



ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
Departamento de Engenharia Mecânica



Estudo comparativo do comportamento mecânico de materiais compósitos à base de polímeros líquido-cristalinos

Manuel Joaquim Caeiro Baúto
(Licenciado em Engenharia Mecânica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Mecânica

Orientadora:

Professora Doutora Catarina Almeida da Rosa Leal

Júri:

Presidente: Professor Doutor João Carlos Quaresma Dias
Vogais: Professor Doutor António Pedro Fernandes Costa
Professora Doutora Catarina Almeida da Rosa Leal

Novembro de 2010

À memória da minha Mãe

Agradecimentos

A realização desta dissertação, como trabalho final de mestrado, não teria sido possível sem a colaboração de algumas pessoas e instituições a quem quero agradecer.

À Professora Catarina Almeida da Rosa Leal, orientadora científica deste trabalho, agradeço pelos ensinamentos, apoio, ajuda, conselhos e disponibilidade que demonstrou ao longo do tempo em que decorreu este trabalho. Reconheço também o seu enorme esforço para que este trabalho tenha chegado a bom porto. Muito obrigado.

Ao DEM (Departamento de Engenharia Mecânica), na pessoa do Professor Matos Guerra Coordenador do protocolo AFA (Academia da Força Aérea) /ISEL-DEM, pelas diligências efectuadas no sentido de proporcionar a realização deste trabalho.

Ao Eng. Paulo Venâncio, da OGMA (Oficinas Gerais de Material Aeronáutico), agradeço os provetes fornecidos para os ensaios mecânicos, a realização dos ensaios de compressão e flexão e respectiva documentação, assim como os conselhos e as sugestões dadas.

À AFA (Academia da Força Aérea), pelas condições concedidas para a realização da parte experimental do trabalho, nomeadamente pela disponibilidade na utilização do seu Laboratório de Ensaios de Materiais, sem o que não teria sido possível realizar os ensaios mecânicos de tracção e fadiga.

Ao Tenente EngAer. Bruno Serrano, do EMFA-DEP (Estado-Maior da Força Aérea - Direcção de Engenharia e Programas), pela sua ajuda, conhecimento, paciência, atenção e amizade durante o período de realização dos ensaios mecânicos.

Ao Coronel Victor Baptista, ao Tenente-Coronel Paiva Neves e ao Tenente Ulisses Freitas, da Academia da Força Aérea, o meu muito obrigado, pela atenção, colaboração e amizade com que fui presenteado durante o período de estadia na AFA para a realização dos ensaios mecânicos.

À KEMET (Kemet Electronics Portugal), na pessoa da Dr.^a Sónia Pinelas pela disponibilidade na utilização do Laboratório de Qualidade e ao Sr. Manuel Crespo pela ajuda na realização das fotos, no microscópio metalográfico, dos provetes do ensaio de compressão e flexão em três pontos.

Quero ainda agradecer à minha mulher Adelina e aos meus filhos, Miguel e João, a tolerância e paciência que tiveram comigo, nas alturas em que não lhes dei a atenção devida por estar a realizar este trabalho.

Finalmente quero agradecer a todos as pessoas que de qualquer modo me ajudaram na realização deste trabalho e que não mencionei expressamente.

Resumo

Os materiais compósitos à base de polímeros líquido-cristalinos sofreram um grande desenvolvimento nas três últimas décadas, com uma vasta utilização pela indústria, nomeadamente a aeronáutica e aeroespacial. Este trabalho, numa primeira fase desenvolveu-se com base numa pesquisa bibliográfica que tinha como principal objectivo conhecer o estado da arte dos polímeros líquido-cristalinos (PLC's) e suas aplicações em materiais compósitos.

Foi realizado um estudo bibliográfico das propriedades mecânicas dos principais sistemas de compósitos termoendurecíveis e termoplásticos de forma a criar um enquadramento do tema a desenvolver. Realizou-se também uma pesquisa sobre os mais recentes desenvolvimentos relativos às aplicações dos PLC's na indústria aeronáutica e aeroespacial, com o estudo a incidir sobre as mais recentes aplicações em projectos desenvolvidos nomeadamente pela NASA. O trabalho foi direccionado para o estudo do Kevlar, desde a sua produção, à caracterização das suas principais propriedades mecânicas e aplicações industriais, com principal interesse nas aplicações em materiais compósitos. Particular atenção foi dada aos problemas que podem afectar o desempenho dos laminados produzidos com reforço de Kevlar. Neste trabalho os compósitos pré-impregnados foram estudados tendo em conta a sua caracterização em função das formas de empilhamento e das suas propriedades mecânicas.

Foram consideradas neste estudo as normas ASTM (American Society for Testing and Materials) relativas aos ensaios a realizar, em particular o seu campo de aplicação e a metodologia dos ensaios para determinação das propriedades mecânicas dos compósitos. Neste trabalho é realizado um estudo comparativo sobre as propriedades mecânicas quando ocorrem, ou não, defeitos nos laminados.

Foram realizados ensaios não destrutivos por ultra-sons de forma a garantir a qualidade do laminado para a produção dos provetes, assim como para a confirmação da correcta localização dos defeitos induzidos.

No trabalho experimental, realizaram-se ensaios à tracção, à fadiga, à compressão e à flexão, com o fim de comparar grupos de provetes, com e sem defeitos, e caracterizar as variações das propriedades mecânicas. São abordados os factores que influenciam o desempenho de um laminado de Kevlar e os factores que desencadeiam a sua deterioração. A delaminação é um grave problema que afecta os laminados e que limita o seu desempenho. O estudo demonstrou que um dos principais problemas nos laminados de compósitos à base de polímeros líquido-cristalinos é a fadiga.

Palavras-chave: cristal líquido, Kevlar, aeronáutica, aeroespacial, propriedades mecânicas, delaminação.

Abstract

Composite materials based on liquid-crystalline polymers have suffered a great development in the last three decades, with widespread use by industry, including aeronautics and aerospace. This work was initially developed based on literature and had as main objective the understanding and knowledge of the state of the art of liquid crystalline polymers (LCP's) and their applications in composite materials.

It has been held a study, on the literature, of the mechanical properties of the major systems of thermosetting and thermoplastic composites in order to frame the area in study. It has also been made a research on the latest developments relating to applications of LCP's in aircraft and aerospace industry, with the study focused on the latest applications in projects developed particularly by NASA. The work was directed towards the study of Kevlar, since its production, characterization of their main mechanical properties and industrial applications with special interest in the composite materials applications. Particular attention was given to problems that can affect the performance of rolled products. In this study the composite prepregs were studied with regard to its characterization in terms of ways of stacking and its mechanical properties.

In this study the ASTM (American Society for Testing and Materials) norms were considered for the tests to be performed, in particular its scope and methodology of the tests for determining the mechanical properties of composites. This work comprises a comparative study on the mechanical properties of the rolled products when occur, or not, defects.

Non-destructive tests were performed by ultrasound to ensure the quality of the laminate to produce the pieces, as well as to confirm the correct location of the defects induced.

In the experimental work, were carry out tensile, fatigue, compression and bending tests, in order to compare groups of samples with and without defects and determine the variations in mechanical properties. We have studied the factors influencing the performance of a laminate of Kevlar and the ways that trigger deterioration. The delamination is a serious problem affecting the laminate and that limits its performance. The study showed that a major problem in laminated composites based on liquid crystalline polymers is fatigue.

Keywords: liquid crystal, Kevlar, aeronautics, aerospace, mechanical properties, delamination.

Prefácio

Este trabalho de investigação tem como objectivo principal o estudo do comportamento mecânico de materiais compósitos à base de polímeros líquido-cristalinos. Serão objecto de estudo vários provetes de um laminado de Kevlar, para a comparação das propriedades mecânicas do laminado sem e com defeitos.

As principais razões que me levaram a desenvolver este trabalho prendem-se com o interesse no estudo de materiais compósitos de matriz polimérica (PLC), ter a possibilidade de aumentar o nível de conhecimento sobre compósitos de matriz polimérica, permitir-me aplicar os conhecimentos adquiridos durante a realização da dissertação na minha actividade profissional e não menos importante, o gosto por novos desafios.

Esta dissertação está dividida em quatro capítulos. Neste primeiro capítulo é feito o enquadramento teórico do tema e o estado da arte sobre os compósitos com polímeros líquido-cristalinos.

No segundo capítulo é referido o procedimento experimental efectuado, com referência aos tipos de compósitos que são objecto de estudo, os equipamentos utilizados na realização dos ensaios, assim como a metodologia usada. São ainda descritas as etapas de preparação das amostras e por fim a forma como foram realizados os ensaios experimentais.

No terceiro capítulo são apresentados os resultados dos testes experimentais e feita a respectiva discussão dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos com vista à determinação e comparação de propriedades mecânicas das diferentes amostras/sistemas.

No quarto capítulo são apresentadas as principais conclusões do trabalho desenvolvido.

Índice de Conteúdos

Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vii
Abstract	ix
Prefácio.....	xi
Índice de Conteúdos	xiii
Lista de Tabelas.....	xv
Lista de Figuras	xvii
Notações e Abreviaturas.....	xxi
Capítulo I	1
1. Introdução.....	1
1.1 Breve descrição histórica sobre o desenvolvimento do cristal líquido	1
1.2 Os cristais líquidos	1
1.2.1 Cristais líquidos liotrópicos	4
1.2.2 Cristais líquidos termotrópicos	5
1.3 Polímeros líquido-cristalinos	8
1.4 Materiais compósitos poliméricos com cristais líquidos	9
2. Materiais Compósitos de Matriz Polimérica.....	10
2.1 Enquadramento histórico	10
2.2 Materiais compósitos de matriz polimérica: termoendurecíveis vs termoplásticos.....	14
2.2.1 Propriedades mecânicas de materiais compósitos de matriz polimérica.....	16
2.3. Os compósitos de polímeros líquido-cristalinos na indústria aeronáutica e aeroespacial	21
2.3.1 Polímeros líquido-cristalinos na aeronáutica.....	23
2.3.2 O Kevlar na indústria aeronáutica e aeroespacial.....	25
Capítulo II	33
1. Materiais Compósitos - Objecto do Estudo.....	33
1.1 Introdução	33
1.2 Tipo de reforço.....	36
1.3 Pré-formas.....	39
1.3.1 Pré-formas impregnadas	39
1.4 Denominação dos laminados	42
1.4.1 Introdução.....	42
1.4.2 Denominação dos laminados conforme a fabricação	42
2. Procedimento Experimental	45
2.1 O compósito pré-impregnado: Kevlar/resina epoxídica	46
2.2 Produção de uma placa de laminado.....	48
2.3 Corte e preparação de provetes para ensaios mecânicos	57

3. Caracterização das Propriedades Mecânicas do Compósito.....	58
3.1 Equipamento experimental.....	59
3.2 Ensaio mecânicos.....	60
3.2.1 Ensaio de tracção	60
3.2.2 Ensaio de fadiga	61
3.2.3 Ensaio de compressão	62
3.2.4 Ensaio de flexão	63
Capítulo III.....	65
1. Discussão de Resultados.....	65
1.1 Análise dos provetes por ultra-sons.....	65
1.2 Análise dos resultados dos ensaios mecânicos.....	66
1.2.1 Ensaio de tracção	66
1.2.2 Ensaio de fadiga	74
1.2.3 Ensaio de compressão	87
1.2.4 Ensaio de flexão	99
Capítulo IV	109
1. Conclusões.....	109
ANEXOS.....	111

Lista de Tabelas

Tabela I.1 – Materiais compósitos de matriz polimérica e principais propriedades mecânicas	16
Tabela I.2 - Propriedades mecânicas de laminados de metal e fibra (FML's).....	26
Tabela II.1 - Algumas propriedades das fibras de aramida – Kevlar.	46
Tabela II.2 - Propriedades da matriz de resina epoxídica [Gay, 2003]	47
Tabela III.1 - Grupos de provetes a ensaiar à tracção	66
Tabela III.2 - Resultados do ensaio à tracção dos provetes segundo a ASTM D3039	69
Tabela III.3 - Grupos de provetes para ensaio de fadiga.....	74
Tabela III.4 - Resultados do ensaio de fadiga em provetes de Kevlar, com e sem defeito, segundo a ASTM D3479.....	76
Tabela III.5 - Dados experimentais obtidos com provetes sem defeito em ensaios de fadiga.....	77
Tabela III.6 - Dados experimentais obtidos com provetes com defeito em ensaios de fadiga	79
Tabela III.7 - Resultados dos ensaios de tracção realizados com os provetes previamente ensaiados à fadiga	83
Tabela III.8 - Distribuição dos provetes a ensaiar à compressão	87
Tabela III.9 - Resultados do ensaio de compressão dos provetes sem defeito.....	90
Tabela III.10 - Resultados do ensaio de compressão dos provetes com defeito	90
Tabela III.11 - Resultados do ensaio de compressão dos provetes em água.....	93
Tabela III.12 - Resultados do ensaio de compressão dos provetes secos	93
Tabela III.13 - Resultados do ensaio de flexão em três pontos com os provetes sem defeitos.....	101
Tabela III.14 - Resultados do ensaio de flexão em três pontos com os provetes com defeitos	101

Lista de Figuras

Figura I.1 - O cristal líquido o quarto estado da matéria [Goodby, 2007]	2
Figura I.2 - Fases das substâncias: sólidas, líquida cristalina, líquida e gasosa [CMMPE,2007].....	3
Figura I.3 - Fases num cristal líquido.....	3
Figura I.4 - Texturas de cristais líquidos vistas no microscópio polarizante (a) fase nemática; (b) fase esmética; (c) fase colunar [Martins, 1991]	4
Figura I.5 - Diagrama temperatura – concentração de anfifílico: fases de um cristal líquido liotrópico	4
Figura I.6 – Representação esquemática da organização molecular nas fases isotrópica e nemática de substâncias com moléculas: a) calamíticas; b) poliméricas. [Martins, 1991]	5
Figura I.7 - Sequência de fases típica de um cristal líquido calamítico termotrópico [Woltman, 2007].....	6
Figura I.8 - (a) Sequência de fases típica de um cristal líquido discótico termotrópico. Uma molécula de cristal líquido discótico que possui uma fase colunar hexagonal, uma fase nemática discótica e uma fase isotrópica. (b) Um diagrama de fases com base num trabalho de McMillan onde α é um parâmetro que é proporcional à dimensão da cadeia da molécula discótica [Woltman, 2007].....	7
Figura I.9 – Fase nemática sanídica composta por estruturas moleculares em forma de tábuas paralelas umas às outras [Woltman, 2007].....	8
Figura I.10- Polímero líquido-cristalino (a) <i>main chain</i> (cadeia principal) (b) <i>side chain</i> (cadeia lateral) [Khoo, 2007]	9
Figura I.11- Registo de patentes, sobre aplicações de misturas de polímeros por região/ano	15
Figura I.12 - Moléculas de polímeros líquido-cristalinos liotrópicos	21
Figura I.13 - Processo de produção do Kevlar [Madehow, 2010]	22
Figura I.14 - Laminado de resina epoxídica/Kevlar.....	26
Figura II.1 - Nomenclatura do rolo de tecido.....	41
Figura II.2 - Espaçamento tipo de marcadores da urdidura e da trama.....	41
Figura II.3 - Representação da configuração de laminação de um compósito simétrico.....	42
Figura II.4 – Representação de laminados conforme a orientação do reforço: a) laminado <i>on-axis</i> , b) laminado <i>off-axis</i> , c) laminado <i>angle-ply</i> , d) laminado <i>cross-ply</i>	43
Figura II.5 - Montagem do laminado	50
Figura II.6 - Colocação do teflon para simulação de defeito	51
Figura II.7 - Caminho dos solventes dentro do saco de vácuo.....	51
Figura II.8 - Estrutura habitual do ensacamento em vácuo.....	52

Figura II.9 - Fecho do saco de vácuo com fita	52
Figura II.10 - Ligação dos portos de vácuo	53
Figura II.11 - Introdução do laminado para cura na autoclave.....	53
Figura II.12 - Estrutura do laminado produzido, balanceado e simétrico	54
Figura II.13 - Estrutura do laminado quasi-isotrópico.....	54
Figura II.14 - Ciclo de cura do laminado.....	55
Figura II.15 - Inspeção visual	55
Figura II.16 – Esquema de execução do ensaio pelo método <i>Tap-test</i>	56
Figura II.17 - Esquema de montagem de <i>pulse-echo</i> num laminado	57
Figura II.18 - Representação tipo de um A-scan	57
Figura II.19 - Máquina de ensaios MTS 810 (do Laboratório de Ensaios de Materiais da AFA) ...	59
Figura II.20 - Curva tipo de um compósito (Kevlar/resina epoxídica).....	61
Figura III.1 – Equipamento utilizado nos testes de ultra-sons.....	65
Figura III.2 - Ecrã do <i>software manager</i>	67
Figura III.3 - Ensaio de tracção num provete de laminado de Kevlar.....	67
Figura III.4 - Gráficos dos ensaios à tracção dos provetes sem defeito: a) força – deslocamento; b) tensão – deformação	70
Figura III.5 - Gráficos dos ensaios à tracção dos provetes com defeito: a) força – deslocamento; b) tensão – deformação	71
Figura III.6 - Provetes após ensaio de tracção: a) sem e b) com defeito	72
Figura III.7 - Pormenor da zona de fractura dos provetes 2B sem defeito (a) e 1A com defeito (b)	72
Figura III.8 - Pormenor lateral do provete 2B (a) e 2C (b) ambos sem defeito.....	73
Figura III.9 - Pormenor lateral do provete 1A (a) e 1F (b) ambos com defeito	73
Figura III.10 - Tensão vs frequência, num ensaio de fadiga	75
Figura III.11 - Os dois grupos de provetes após o ensaio à fadiga: a) sem defeito e b) com defeito	77
Figura III.12 – Representação $\log \sigma_{\max}$ vs $\log N_r$; pontos: dados experimentais, linha: regressão linear, para os provetes sem defeito.....	78
Figura III.13 - Curva S-N dos provetes sem defeito.....	79
Figura III.14 – Representação $\log \sigma_{\max}$ vs $\log N_r$; pontos: dados experimentais, linha: regressão linear, para os provetes com defeito	80
Figura III.15 - Curva S-N dos provetes com defeito	81
Figura III.16 - Curva S-N dos dois grupos de provetes	81
Figura III.17 - Teste ao provete com defeito por ultra-sons	82
Figura III.18 - Gráficos dos ensaios à tracção realizados em provetes previamente sujeitos a ensaio de fadiga: a) força – deslocamento e b) tensão – deformação.....	85

Figura III.19 - Pormenor dos provetes após tracção: a) vista frontal; b) vista lateral.....	86
Figura III.20 – Dispositivo usado na realização dos ensaios à compressão: a) vista lateral e b) vista superior.....	88
Figura III.21 – Grupos de provetes ensaiados à compressão	89
Figura III.22 - Gráfico tensão – deformação do ensaio à compressão dos grupos de provetes: a) sem defeito e b) com defeito.....	91
Figura III.23 - Gráfico tensão – deformação do ensaio à compressão do grupo de provetes sem e com defeito	92
Figura III.24 - Gráfico tensão – deformação, do ensaio à compressão do grupo de provetes: a) em água e b) secos.....	94
Figura III.25 - Gráfico comparativo do ensaio à compressão do grupo de provetes secos e em água	95
Figura III.26 – Microfotografia de provetes ensaiados à compressão: a) provete 1 sem defeito e b) provete 3 com defeito (x60).	96
Figura III.27 – Microfotografia de provetes ensaiados à compressão: a) provete 4 seco e b) provete 2 em água (x60).....	98
Figura III.28 - Diagrama de uma <i>short-beam</i> horizontal	99
Figura III.29 – Dispositivo utilizado no ensaio de flexão em três pontos.....	99
Figura III.30 – Conjunto de provetes ensaiados à flexão sem e com defeito.....	100
Figura III.31 - Gráficos dos ensaios à flexão em três pontos dos provetes: a) sem defeito; b) com defeito.....	103
Figura III.32 - Gráfico comparativo do ensaio à flexão em três pontos do grupo de provetes sem e com defeito	104
Figura III.33 – Microfotografia de provetes ensaiados à flexão em três pontos: a) provete 2 sem defeito e b) provete 7 com defeito (x60).	105

Notações e Abreviaturas

Notações

b	Largura do provete
c	Constante do material
C'	Constante do material
F^{sbs}	<i>Short-beam strength</i>
h	Espessura do provete
N	Número de ciclos
N_r	Número de ciclos realizados até à rotura
P_m	Força máxima observada durante o teste
T_c	Temperatura de clarificação ou de isotropização
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
σ_c	Tensão de cedência
σ_{max}	Tensão de rotura máxima
σ_{min}	Tensão de rotura mínima
σ_r	Tensão de rotura

Abreviaturas

AFA	Academia da Força Aérea
ARALL	Aramid Laminates Reinforced Aluminium
ASTM	American Society for Testing and Materials
CLT	Cristais Líquidos Termotrópicos
CMMPE	Centre of Molecular Materials for Photonics and Electronics
DEP	Direcção de Engenharia e Programas
EMFA	Estado-Maior da Força Aérea
FEM	Finite Element Method
FML	Fibre Metal Laminate
GLARE	GLAss REinforced
HMPA	Fosforamida hexametileno
KFRP	Kevlar Fiber Reinforced Polymer
LC	Liquid Crystal

LCP's	Liquid Crystal Polymer
MA-PP	Maleated polypropylene
MBBA	N-(p-methoxybenzylidene)-p-butylaniline
MEMS	Micro Electro Mechanical Systems
MTS	Material Testing Systems
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NMP	N-metil-2-pirrolidona
PABA	Ácido p-aminobenzóico
PBA	Polibenzamida
PBT	Polibutileno tereftalato
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEEK	Polieter-eter-cetona
PEI	Polieterimida
PES	Polietersulfona
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PHB	Ácido poli(hidroxibutirato)
PLC	Polímero Líquido-Cristalino
PLC's	Polímeros Líquido-Cristalinos
PP	Polipropileno
PPD-T	P-fenileno diamina e ácido tereftálico
PPS	Polisulfeto de fenileno
PPTA	Poli (p-fenileno tereftalamida)
PS	Poliestireno
PSU	Polissulfona
PVC	Poli(cloreto de vinilo)
SACMA	Suppliers of Advanced Composite Materials Association
SRM	SACMA Recommended Method
SMC	Sheet Moulding Compound
TPLC's	Thermotropic Polymer Liquid Crystal
USP	United States Patent Application Publication

Capítulo I

1. Introdução

1.1 Breve descrição histórica sobre o desenvolvimento do cristal líquido

O primeiro cristal líquido foi descoberto em 1888 por Friedrich Richard Reinitzer, durante o estudo das propriedades físico-químicas do colesterol nas plantas [Reinitzer, 1888]. O estudo do comportamento do cristal líquido foi aprofundado com a ajuda do físico alemão Otto Lehmann, que caracterizou o processo de fusão num microscópio de luz polarizada, e constatou que a substância só apresentava um aspecto claro e transparente aos 178,5 °C e que aos 145,5°C transitava para um estado turvo com comportamento de líquido homogéneo, o qual sob luz polarizada tinha propriedades de um cristal.

O trabalho de Lehmann foi aprofundado pelo químico alemão Daniel Vorländer a quem se fica a dever a maior parte do conhecimento que hoje temos do cristal líquido no que respeita à identificação das características que as moléculas devem apresentar para originar fases líquido cristalina, mais tarde caracterizadas e definidas por Georges Friedel [de Gennes, 1975]. Durante mais de oito décadas os trabalhos sobre estas substâncias foram meramente académicos sem tradução em aplicações industriais.

Em 1969, Hans Kelker na Hoechst em Frankfurt, Alemanha, sintetizou uma nova substância denominada *N-(p-methoxybenzylidene)-p-butylaniline* (MBBA), que apresenta uma fase líquida cristalina à temperatura ambiente [Kelker, 1969]. Ficou a dever-se a George Gray a síntese de substâncias estáveis com baixa temperatura de fusão, passíveis de aplicação industrial, em particular, a síntese de polímeros líquido-cristalinos derivados da celulose [Gray, 1973]. É, no entanto, com Pierre-Gilles de Gennes que se chega às aplicações tecnológicas dos cristais líquidos, nomeadamente ao ecrã de LCD, tendo-lhe sido atribuído o prémio Nobel da Física em 1991 "for discovering that methods developed for studying order phenomena in simple systems can be generalized to more complex forms of matter, in particular to liquid crystals and polymers" [de Gennes, 1991].

1.2 Os cristais líquidos

As substâncias encontradas na natureza estão em geral na fase sólida, líquida ou gasosa conforme a temperatura e pressão a que se encontram. É possível promover a mudança de fase fornecendo ou retirando calor.

A passagem da fase sólida para a líquida ocorre à chamada temperatura de fusão, T_f que varia de substância para substância. No entanto, existem substâncias, que transitam para uma fase líquida intermédia com aspecto turvo a uma temperatura, T_f e que depois passam a uma temperatura $T_c > T_f$ para a fase líquida “normal”, com aparência clara ou transparente. Estas substâncias apresentam propriedades anisotrópicas na fase intermédia no intervalo $T_f < T < T_c$, tendo um aspecto turvo mas fluído e propriedades isotrópicas de um fluído comum para $T_c > T_f$. A fase intermédia designa-se por fase líquida cristalina ou cristal líquido, ilustrada na figura I.1. O nome deriva da conjugação das propriedades ópticas, dos cristais, como a birrefringência, com as propriedades mecânicas dos líquidos, como a fluidez [de Gennes, 1975].

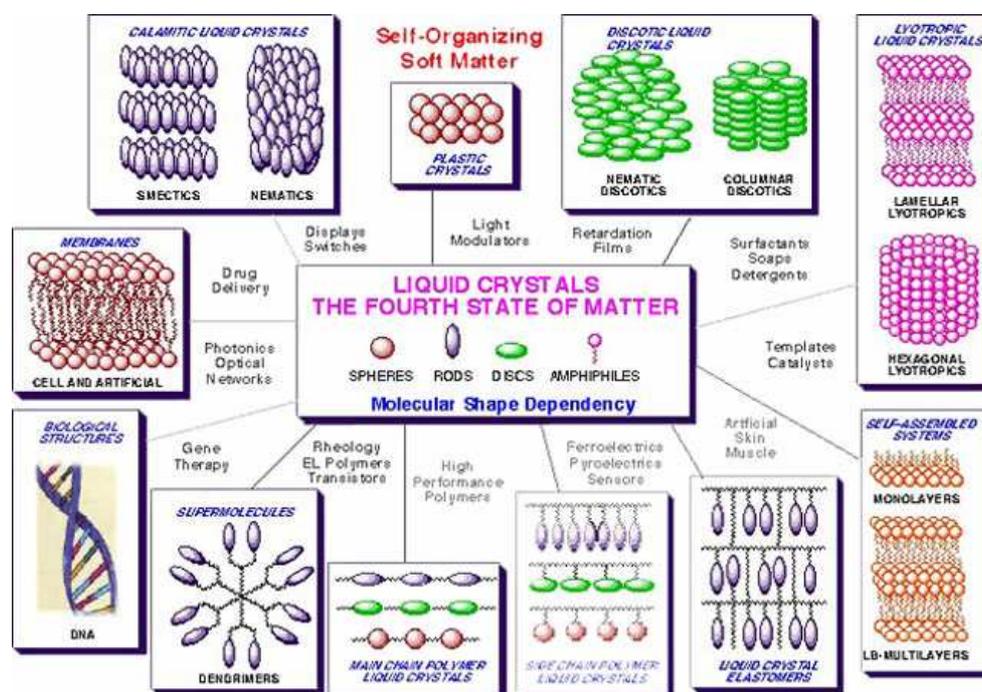


Figura I.1 - O cristal líquido o quarto estado da matéria [Goodby, 2007]

À fase intermédia existente no intervalo entre T_f e T_c é também comum ser designada por mesofase, ou fase líquido-cristalina. Esta zona varia de substância para substância, normalmente a temperatura vai deste a temperatura ambiente e os 200° - 300°C. O diferencial entre as temperaturas T_f e T_c varia entre a dezena de grau e a centena [Martins, 1991].

Os cristais líquidos podem dividir-se em dois grandes grupos: os termotrópicos e os liotrópicos [Martins, 1991].

Nos cristais líquidos termotrópicos as suas propriedades e estrutura dependem da temperatura, sendo obtidos por fusão da fase sólida, tendo a fase do cristal líquido uma elevada viscosidade.

Nos cristais líquidos liotrópicos as propriedades e estrutura são dependentes da dissolução de um soluto num solvente adequado, acima de uma determinada concentração, dita concentração crítica.

Normalmente as substâncias que apresentam mesofases dividem-se entre: calamíticas, discóticas, sanídicas, piramídicas e poliméricas de acordo com a configuração das suas moléculas se assemelhe a um bastão, um disco, uma tábua, uma pirâmide ou uma cadeia polimérica, como ilustrado na figura I.2. As mesofases são normalmente divididas entre: nemáticas (N), esméticas (S), colunares (D) e colestérica, figura I.3. A maneira de distinguir as diferentes mesofases é pela observação ao microscópio polarizante da sua textura, conforme se ilustra na figura I.4 [Martins, 1991].

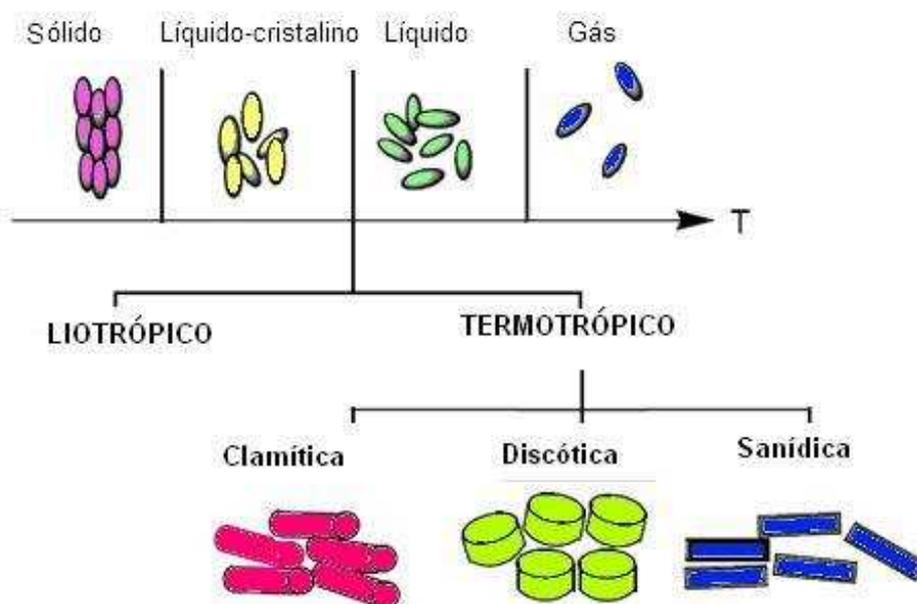


Figura I.2 - Fases das substâncias: sólidas, líquida cristalina, líquida e gasosa [CMMPE,2007]



Figura I.3 - Fases num cristal líquido

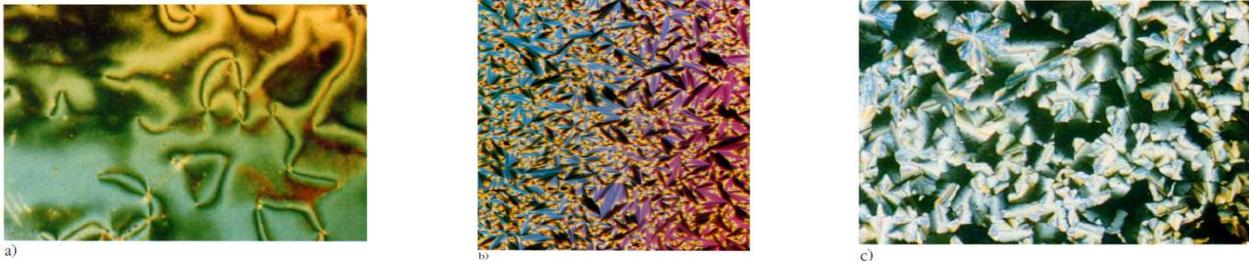


Figura I.4 - Texturas de cristais líquidos vistas no microscópio polarizante (a) fase nemática; (b) fase esméctica; (c) fase colunar [Martins, 1991]

1.2.1 Cristais líquidos liotrópicos

O cristal líquido liotrópico contém pelo menos dois componentes, um dos quais é um solvente e o outro um soluto, p.ex formado por moléculas anfifílicas. Nas misturas liotrópicas de moléculas anfifílicas, acima de uma determinada concentração, formam-se aglomerados de moléculas que podem assumir formas e dimensões diferentes, as quais se denominam de micelas. Nas micelas, as cabeças hidrofílicas estão em permanente contacto com a água, enquanto as caudas hidrofóbicas são mantidas no interior das micelas sem contacto com o solvente. Um diagrama de fase típico contém uma fase isotrópica (molecular, ou micelar bicontinua), e as fases anisotrópicas, por exemplo, lamelar, cúbica, hexagonal, etc., figura I. 5.

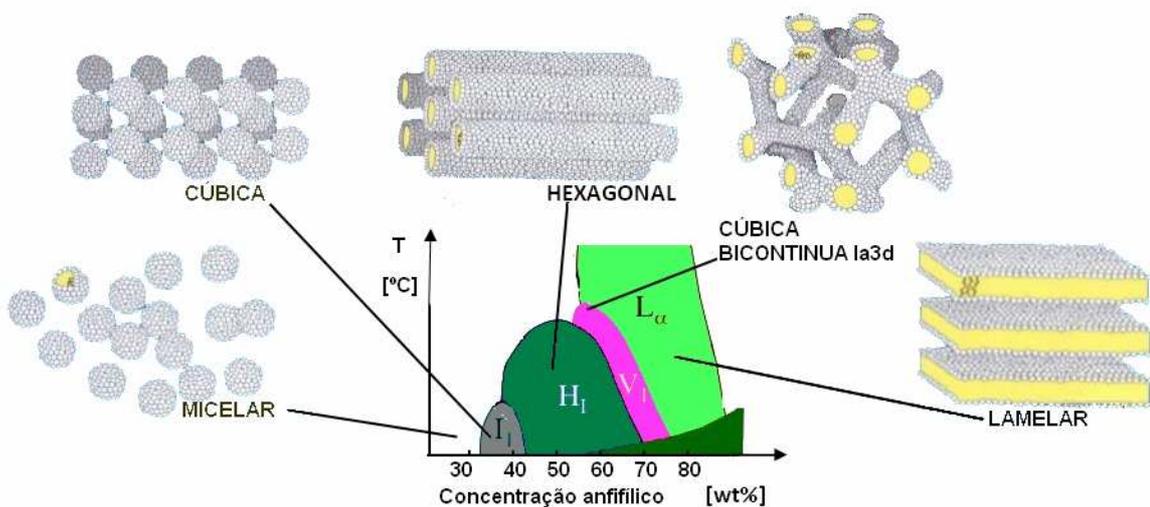


Figura I.5 - Diagrama temperatura – concentração de anfifílico: fases de um cristal líquido liotrópico

Quando o soluto é formado por macromoléculas, i.e., moléculas poliméricas obtém-se um cristal líquido polimérico liotrópico. Um dos polímeros líquido-cristalinos liotrópicos mais

utilizados é o poli(p-fenileno tereftalamida) (PPTA) que é considerado um dos polímeros mais importante em engenharia de elevada performance, pois apresenta uma combinação de excelentes propriedades, tais como alta estabilidade térmica, boa resistência química, baixa inflamabilidade e excelentes propriedades mecânicas.

1.2.2 Cristais líquidos termotrópicos

No caso dos cristais líquidos termotrópicos a mudança de fase é induzida pela temperatura. Os cristais líquidos termotrópicos têm um intervalo de temperatura, em que apresentam uma fase líquida cristalina, que por sua vez pode originar várias fases diferentes no estado líquido-cristalino. Abaixo ou acima, do intervalo de temperatura, o composto está numa fase sólida ou isotrópica, respectivamente conforme figura I.6 [Martins, 1991].

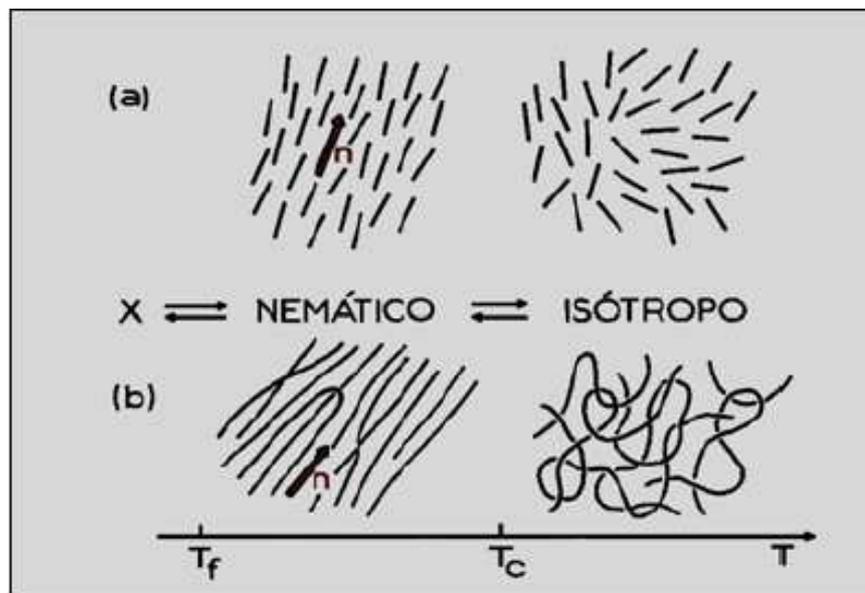


Figura I.6 – Representação esquemática da organização molecular nas fases isotrópica e nemática de substâncias com moléculas: a) calamíticas; b) poliméricas. [Martins, 1991]

Os cristais líquidos termotrópicos podem ser subdivididos em três grupos, tendo em conta a forma e a organização molecular: calamíticos, discóticos e sanídicos, já referido na figura I.2.

No primeiro grupo temos as moléculas que possuem uma forma de bastonete, que geralmente são formadas por uma parte rígida, anisométrica, e que são predominantemente aromáticas, à qual se liga uma parte flexível, contendo dois ou mais anéis de origem alifática [Martins, 1991], que é o caso do *4-n-pentylbenzenethio-4'-ndecyloxybenzoate*, conforme figura I.7 [Woltman, 2007].

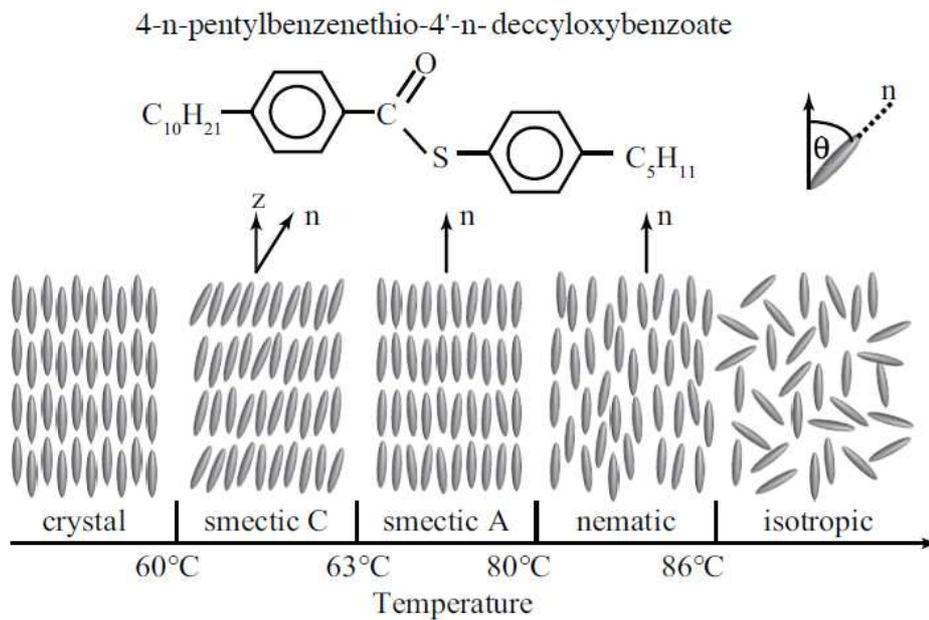


Figura I.7 - Sequência de fases típica de um cristal líquido calamítico termotrópico [Woltman, 2007]

O segundo tipo é o dos termotrópicos discóticos, em que as moléculas se apresentam em forma de disco. Neste tipo de molécula o núcleo é geralmente baseado em grupos aromáticos. A rigidez do núcleo permite o empilhamento das substâncias mesogênicas em colunas, enquanto que os elementos periféricos fornecem uma grande desorganização e liberdade de circulação de forma a evitar a cristalização. Por isso, temos a formação de uma fase líquida cristalina com uma estrutura colunar. Obtém-se o cristal líquido termotrópico discótico p. ex. a partir do composto *2,3,6,7,10,11-triphenylene hexaocetylloxy benzoate*), conforme ilustra a figura I.8.

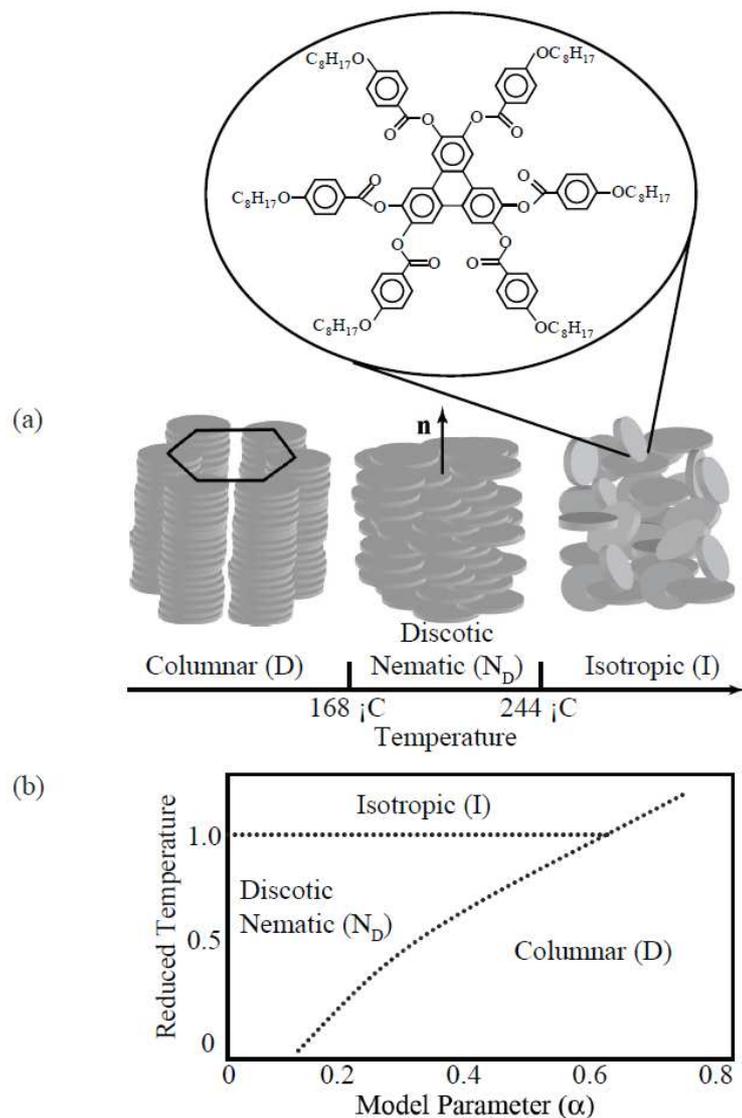


Figura I.8 - (a) Sequência de fases típica de um cristal líquido discótico termotrópico. Uma molécula de cristal líquido discótico que possui uma fase colunar hexagonal, uma fase nemática discótica e uma fase isotrópica. (b) Um diagrama de fases com base num trabalho de McMillan onde α é um parâmetro que é proporcional à dimensão da cadeia da molécula discótica [Woltman, 2007].

O terceiro grupo de cristais líquidos termotrópicos consiste em moléculas em forma de tábua ou régua. São obtidos em geral, a partir de poliésteres aromáticos e das poliamidas que apresentam na cadeia principal unidades discóticas. Apresentam um novo tipo de mesofase, conhecida como nemática sanídica, onde as estruturas moleculares em forma de tábua, se organizam paralelas umas às outras, conforme ilustra a figura I.9.

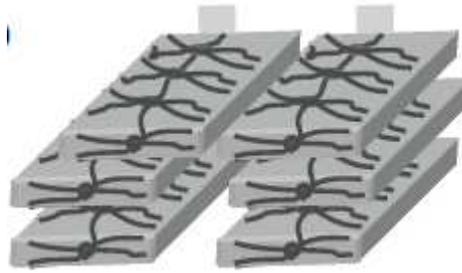


Figura I.9 – Fase nemática sanídica composta por estruturas moleculares em forma de tábuas paralelas umas às outras [Woltman, 2007]

1.3 Polímeros líquido-cristalinos

Os polímeros líquido-cristalinos, PLC's, ou na literatura em inglês, LCP's, são formados por macromoléculas muito longas, comparáveis a fios compridos e flexíveis. Nos PLC's conforme já referido, a unidade repetitiva pode ser de natureza mesogénica ou ter um troço mesogénico da mesma natureza dos que constituem os cristais líquidos de baixo peso molecular [Chapoy, 1985].

Se se representar o troço mesogénico por um bastonete (elemento rígido) e o elemento que se repete através de um fio flexível, a cadeia de um PLC linear pode ser representada por:



se for totalmente rígido, ou por



se o motivo for constituído por um troço rígido do tipo mesogénico (M), e outro flexível (F), não mesogénico. À unidade repetida na cadeia polimérica dá-se o nome de monómero.

A cadeia polimérica pode ser de três tipos, ramificada, linear ou mista, no primeiro caso os elementos mesogénicos estão nos ramos, no segundo caso na cadeia principal e finalmente, nos ramos e cadeia linear, conforme ilustra a figura I.10.

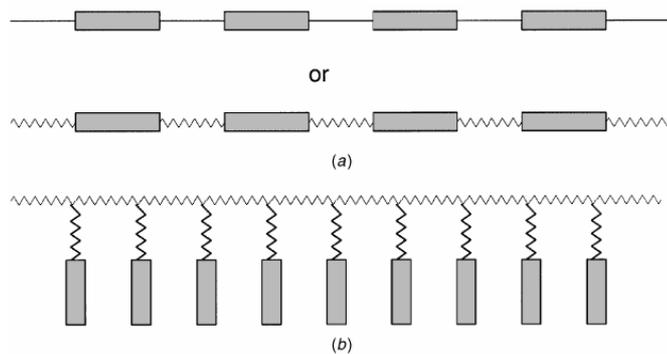


Figura I.10- Polímero líquido-cristalino (a) *main chain* (cadeia principal) (b) *side chain* (cadeia lateral) [Khoo, 2007]

Os PLC's também podem ser obtidos por via térmica, PLC's termotrópicos ou por dissolução num solvente, PLC's liotrópicos, apresentando fases e texturas idênticas às descritas para os cristais líquidos de pequenas moléculas.

1.4 Materiais compósitos poliméricos com cristais líquidos

Cada vez mais são necessários materiais que reúnam as melhores propriedades de cada substância, de forma a obter materiais para aplicações de elevada exigência, como são exemplo a aeronáutica e a indústria aeroespacial.

Os compósitos são constituídos por materiais heterogéneos, em que cada um dos constituintes mantém as suas características. É desejável que ocorra uma sinergia entre o material da matriz, que confere estrutura ao compósito e o material de reforço, que aumenta as propriedades mecânicas, químicas e electromagnéticas [Qin, 1995]. Desta combinação resulta um material compósito com propriedades que os materiais separadamente não apresentavam. Os sistemas compósitos mais comuns são os de matriz polimérica com resinas termoendurecíveis com reforço de polímero líquido cristalino, e compósitos de matriz polimérica termoplástica, também designado por compósito *in-situ* com reforço de polímero líquido cristalino.

O processo de produção destes sistemas implica que a mistura fundida seja sujeita a uma extrusão, onde os dois polímeros se segregam por serem imiscíveis, do que resulta uma dispersão de gotas de PLC, que irá promover o reforço na matriz. O PLC durante a extrusão é sujeito a um esforço de corte provocando o seu alongamento e ficando com a forma de bastonetes ou fibrilas. Durante a solidificação não há alteração de forma e ao arrefecer o PLC forma uma espécie de fibras, originando um aumento nas propriedades mecânicas. Durante a extrusão a presença de PLC diminui

substancialmente a viscosidade, reduzindo o esforço a aplicar, com reflexos no consumo de energia e menor manutenção do equipamento.

2. Materiais Compósitos de Matriz Polimérica

2.1 Enquadramento histórico

Desde os primórdios da humanidade que os recursos naturais, tais como fibras de algodão, linho, ou juta, foram usados na produção dos primeiros compósitos. Os egípcios já usavam materiais como compósitos de fibras naturais, como o papiro, para fazer barcos, velas e cordas desde o ano 4000 a.C, assim como a construção de paredes reforçadas com palha para aumentar a sua integridade estrutural. Os mongóis usaram arcos produzidos com madeira e tendões de vaca e carroças constituídas pela união de paus, ossos e chifres de animais [Fortes, 2003].

Podemos definir compósito como um material em cuja composição entram dois ou mais tipos de materiais diferentes. Os materiais compósitos são constituídos pela matriz e pelo reforço. O material da matriz é o que confere estrutura ao material compósito, ocupando os espaços vazios que ocorrem entre os materiais de reforço e mantendo-os nas suas posições relativas. A matriz serve para distribuir as fibras e também para transferir a carga para as fibras. Os materiais do reforço são os que produzem melhorias nas propriedades mecânicas, químicas e electromagnéticas do produto final. Na maioria dos casos, na produção de materiais compósitos ocorre sinergia entre o material da matriz e o material do reforço, resultando num novo material com novas propriedades não existentes nos materiais de base [Akovali, 2001].

A existência de uma ligação entre as fibras – reforço – e a matriz, que se desenvolve durante a fase de fabrico dos materiais compósitos, tem uma influência fundamental nas propriedades mecânicas do material compósito.

Os polímeros, como anteriormente referido, são macro moléculas caracterizadas pelo tamanho, estrutura química e interacções intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas que são unidas por ligações covalentes, que se repetem ao longo da cadeia. Os polímeros podem ser de origem natural, como a seda, a celulose, as fibras de algodão, etc., ou sintéticos, como o polipropileno (PP), o poli(tereftalato de etileno) (PET), o polietileno (PE), o poli(cloreto de vinilo) (PVC), etc. Os polímeros podem ser classificados como termoplásticos, termoendurecíveis, borrachas e fibras. Pelas propriedades e características descritas são materiais muito interessantes para a produção de materiais compósitos poliméricos.

Os compósitos de matriz termoendurecível são normalmente reforçados por aramida, carbono, polietileno ou vidro, enquanto que os compósitos de matriz termoplástica são reforçados

por fibras curtas, e são usados em produtos de grande consumo. Os compósitos reforçados com fibras longas são utilizados em produtos para a indústria aeronáutica e aeroespacial [Fortes, 2003].

A indústria aeronáutica e aeroespacial na procura de matérias leves e com elevada performance ao nível das propriedades mecânicas tem incentivado o desenvolvimento de novos materiais. Nesta área têm desempenhado um papel fundamental os compósitos de matriz polimérica com reforço de polímeros líquido-cristalinos, onde se realça o Kevlar e os laminados, como é caso do ARALL (Aramid Laminates Reinforced Aluminium) [Akovali, 2001].

Em 1963, os cientistas da DuPont, sintetizaram um PLC liotrópico, a partir da reacção de uma diamina com um ácido dibásico, obtendo uma poliamida, com propriedades líquido-cristalinas. Este PLC possui um elevado peso molecular e apresenta uma cor clara como a água e um ponto de fusão acima dos 300°C. Posteriormente, este sistema foi comercializado com o nome Kevlar [Hill, 1963].

As fibras de Kevlar apresentam uma elevada resistência ao calor e uma resistência à tracção muito superior à do aço - cerca de sete vezes, por unidade de massa - sendo muito mais leve que este, o que promove a sua utilização em aplicações em construção aeronáuticas e automóveis, dispositivos de segurança e protecção e outros produtos de elevado desenvolvimento tecnológico.

Esta invenção é um marco na história da tecnologia dos cristais líquidos. Desde então, muitos polímeros líquido-cristalinos com excelentes propriedades mecânicas foram sintetizados, e diversas áreas de aplicação têm sido exploradas. Na década de 1970, as companhias Carborundum, Eastman Kodak, Amoco, DuPont e Celanese sintetizaram com êxito e comercializaram uma série de PLC's termotrópicos. Os PLC's termotrópicos de cadeia principal têm uma integração única das propriedades dos cristais líquidos e dos polímeros termoplásticos convencionais, tais como: derreter, boa processabilidade, elevadas propriedades mecânicas, baixa absorção de humidade e uma excelente resistência térmica e química [Calundann, 1978a].

Em 1976, na Tennessee Eastman Company, concluíram que copolímeros de alto peso molecular podem ser preparados pela reacção de ácido p-aminobenzóico (PABA) com poli(tereftalato de etileno) (PET). As propriedades mecânicas dos copolímeros injectados contendo 40-90% de ácido poli(hidroxibutirato) (PHB) são altamente anisotrópicas, dependendo do teor de PHB, do peso molecular do poliéster, da temperatura de injeção e da espessura da amostra [Jackson, 1976]. Estes copolímeros são reconhecidos como o primeiro polímero termotrópico de líquido-cristalino.

A anisotropia é uma propriedade destes poliésteres devido à orientação das cadeias poliméricas durante a moldagem e a qual pode ser explicada com base na orientação das fibras do cristal líquido.

A Celanese, em 1979, desenvolve e patenteia diversos poliésteres termotrópicos aromáticos e poli(éster-amida)s sob a marca "Vectra" [Calundann, 1978b, Calundann, 1979, Ide, 1982], um polímero termotrópico com uma fase fundida a uma temperatura que permite o processamento de fibras e produtos injectados. Com uma temperatura de fusão próxima dos 325°C, é normalmente processado entre os 280°C e 300°C. Este polímero é um grande avanço ao permitir o processamento de produtos moldados, a extrusão de fibras e películas. De salientar que este polímero permite também o reforço com fibras aumentando significativamente a tenacidade, flexibilidade e a resiliência.

Anos mais tarde é desenvolvido um processo que melhora o fluxo dos polímeros líquido-cristalinos durante a extrusão, no qual ocorre uma orientação das fibras paralelas à direcção do fluxo. Obtém-se assim, um produto auto-reforçado, com boas propriedades mecânicas, superiores às dos polímeros convencionais extrudidos, comparáveis às dos polímeros isotrópicos reforçados com fibra.

Nos anos oitenta desenvolvem-se soluções construtivas para a aeronáutica, fabrico de pás de helicópteros, utilizando camadas de polímeros impregnados em resinas, com várias orientações relativas entre as camadas, em que algumas das camadas foi usado Kevlar [Reavely, 1986]. Esta solução permitiu a obtenção de estruturas leves, com boas propriedades mecânicas e com geometrias complexas.

Nos anos noventa realizam-se vários estudos para análise de misturas de polímeros, de forma a obter compósitos de matriz polimérica reforçada com um polímero líquido-cristalino. O principal objectivo era melhorar as propriedades mecânicas e o processamento do compósito resultante.

Em meados dos anos noventa surge um elevado número de trabalhos sobre os compósitos de matriz polimérica com reforço de PLC, onde se destacam os desenvolvimentos efectuados pela DuPont. Esses materiais podem ser reforçados com fibras curtas ou por uma estrutura têxtil tridimensional. Em geral a matriz dos materiais termoplásticos é reforçada por fibras curtas, que podem ser de várias origens, tais como fibras de vidro e fibras de carbono, o que origina um aumento da tenacidade, do módulo de elasticidade, assim como a possibilidade de obtenção de peças com tolerâncias apertadas [Tjong, 2003]. No entanto, surgem diversas dificuldades durante a fabricação destes compósitos, nomeadamente um aumento da viscosidade devido à incorporação de fibras de vidro ou carbono, e à sua dispersão não uniforme. Durante o processamento e a extrusão ocorre quebra da fibra, e o contacto das fibras no estado sólido com as paredes do equipamento provoca o seu desgaste levando a um maior dispêndio de energia [García, 2003]. Em algumas aplicações, como moldação por sopro, no fabrico de garrafas, não é possível usar reforço das fibras pelo método convencional [Silva, 2002], por estas serem adicionadas no estado sólido. É de todo o

interesse que o reforço da matriz esteja também no estado líquido ou muito próximo do líquido, durante o processamento, originando a formação de fibras resistentes após a solidificação. Este processo não é possível realizar com fibras de vidro ou de carbono, uma vez que tais fibras fundem a temperaturas muito mais elevadas que a matriz polimérica nos compósitos convencionais.

Estas dificuldades foram superadas com a utilização de compósitos de matriz polimérica reforçada com um polímero líquido-cristalino. Embora o PLC apresente uma estrutura desordenada a larga distância, quando é sujeito a uma tensão de corte ou de cisalhamento, as moléculas alinham-se segundo a direcção do fluxo. Nos PLC's termotrópicos (TPLC's) a mesofase forma-se no material fundido, por isso, pode ser extrudido e moldado por injeção. Através da mistura de TPLC's com polímeros termoplásticos convencionais, é possível a produção de materiais compósitos com o reforço *in situ* de PLC, o qual origina a formação de fibras. Este processo pode evitar os problemas normalmente associados com os compósitos convencionais de fibra sólida e curta.

As vantagens dos TPLC's relativamente aos compósitos convencionais podem ser enumeradas: a baixa viscosidade dos PLC's, o que reduz as forças de extrusão e o desgaste dos equipamentos, o controlo da composição de mistura e morfologia de fase, permitindo ajustar as propriedades da mistura, e reduzindo os custos, a melhor adesão entre a matriz e o reforço e também por possibilitar a reciclagem.

Nos últimos anos, tem havido uma quantidade considerável de trabalhos de investigação em materiais compósitos reforçados *in situ* a partir de misturas de PLC e polímeros convencionais. Um dos objectivos foi fazer materiais compósitos reforçados a um nível molecular, criando o chamado compósito molecular.

Muitos estudos têm abordado as formas de melhorar a processabilidade, bem como melhorar as propriedades mecânicas e térmicas dos TPLC's. Muitos parâmetros têm sido investigados, tais como os efeitos das condições de processamento sobre o tamanho, a forma e distribuição da fase líquida cristalina, e seus efeitos sobre as propriedades mecânicas e térmicas dos produtos finais.

A maioria dos polímeros líquido-cristalinos termotrópicos comercialmente disponíveis tem pontos de fusão superiores a 300°C. Para misturas de PLC e polímeros convencionais, as condições de transformação devem sobrepor-se aos limites de capacidade de processamento dos dois polímeros. Os 300°C representam o limite superior da temperatura de processamento para muitas resinas termoplásticas devido à sua fraca estabilidade térmica acima desta temperatura.

Para a maioria dos estudos onde os PLC's são utilizados como reforço, estes têm pontos de fusão abaixo 300°C, como são exemplos: Vectra A900, Vectra A950 e Vectra B950 da Hoechst Celanese, X7G da Eastman Kodak e os polímeros da série Rodrun da Unitika. Em geral, a maioria dos PLC's termotrópicos são copolímeros aromáticos.

Vários polímeros têm sido usados como matriz nos estudos realizados, sendo exemplo: politereftalato de etileno (PET) [Kim, 1998], polibutileno tereftalato (PBT) [Korbakov, 2002], nylon [Wang, 2004], polipropileno (PP) [Tjong, 1996], poliestireno (PS) [Choi, 1996], policarbonato (PC) [Lin, 1994], polissulfona (PSU) [Häußler, 1997], polieter-eter-cetona (PEEK) [Jung, 1998], polisulfeto de fenileno (PPS) [Rath, 2007], polietersulfona (PES) [Maeda, 2002], polieterimida (PEI) [Bastida, 2000], etc.

Um dos materiais mais usados em engenharia é o Kevlar, que compete com o aço, fibra de vidro, amianto e grafite numa grande variedade de aplicações, incluindo pneus, pastilhas de travão, e compósitos. Outro material também amplamente usado é o Vectra, usado na injeção e extrusão de peças. O êxito no desenvolvimento destes PLC's e o reconhecimento das suas propriedades únicas são o resultado de detalhada pesquisa e desenvolvimento que tem sido realizado por investigadores ligados ao ensino e à indústria ao longo das últimas três décadas.

2.2 Materiais compósitos de matriz polimérica: termoendurecíveis vs termoplásticos

Os compósitos são materiais compostos por dois ou mais elementos com o objectivo de obter um novo material que retira o melhor das propriedades dos seus constituintes [Weiss, 1987]: a matriz e o reforço. A matriz recebe os esforços e transfere-os para o reforço através da superfície de contacto entre ambos.

Os materiais compósitos de matriz polimérica podem dividir-se em termoendurecíveis e termoplásticos. Os polímeros termoendurecíveis constituem a matriz para a maioria dos materiais compósitos estruturais. Uma das maiores vantagens dos compósitos termoendurecíveis é possuírem uma viscosidade muito baixa, permitindo a introdução de fibras a baixas temperaturas e pressões.

Inicialmente as matrizes termoendurecíveis foram usadas em aplicações de aeronáutica e da indústria aeroespacial, como reforço o Kevlar é o mais usado, são fáceis de produzir e apresentam boas propriedades químicas, mecânicas e térmicas.

Nos compósitos termoendurecíveis utilizam-se fibras longas ou contínuas, normalmente em camadas bidimensionais ou tridimensionais, e resinas de baixa viscosidade para a matriz, onde as fibras são impregnadas. Nestes compósitos ocorre um processo de reticulação, no qual se formam ligações químicas, - processo denominado cura - que é irreversível, o que limita a realização da reciclagem destes materiais.

No caso dos materiais compósitos de matriz polimérica termoplástica a injeção no molde não é realizada isotermicamente, ou seja, a injeção da matriz é feita a quente num molde frio. As matrizes termoplásticas fundem para viscosidades entre 500 e 1000 vezes mais do que os termoendurecíveis, e necessitam de altas pressões, provocando problemas na injeção e um

aumento do consumo de energia. É nos anos 60 que se inicia a produção de termoplásticos obtidos por extrusão com a incorporação de fibras no processo de fabrico, com grande sucesso pois o processo é reversível. A reversibilidade do processo permite a produção de produtos semi-acabados, assim como abre caminho à reciclagem.

Vários polímeros termoplásticos são usados como matrizes para compósitos, grandes desenvolvimentos são espectáveis nos próximos anos na produção e utilização dos termoplásticos, principalmente para a indústria aeroespacial [Shibaev, 2009]. Na engenharia de elevada performance destacam-se as aplicações com o poli-éter-imida (PEI), o sulfureto de polifenileno (PPS) e o poli-éter-éter-cetona (PEEK).

As aplicações de misturas de polímeros contendo polímeros líquido-cristalinos tiveram um enorme crescimento a partir da década de oitenta [Economy, 1994] como se ilustra na figura I.11.

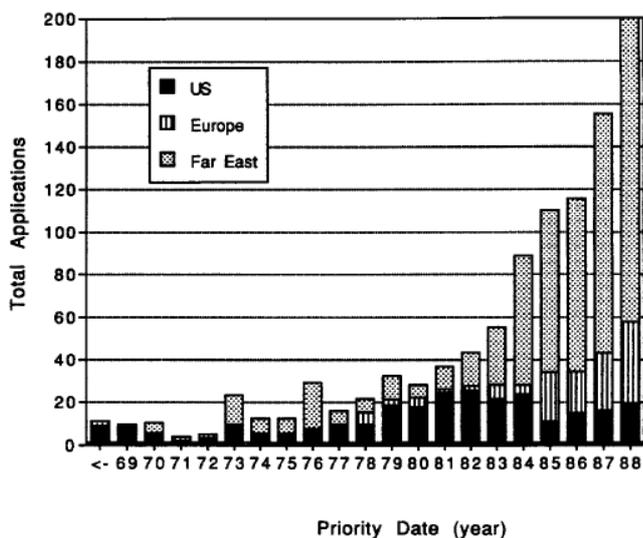


Figura I.11- Registo de patentes, sobre aplicações de misturas de polímeros por região/ano

Estes estudos foram a base de desenvolvimentos posteriores onde a atenção dos investigadores se centrou nas misturas auto-reforçadas, em que o cristal líquido actuava como reforço, podendo-se dividir as misturas que contêm cristal líquido com baixa massa molecular e as com polímero líquido-cristalino com elevada massa molecular [Stuart, 1998].

Vários aspectos sobre o comportamento das misturas com cristal líquido, foram alvo de estudo, designadamente: a termodinâmica, o diagrama de fases, o comportamento térmico, a miscibilidade, a reologia, o processamento, bem como as propriedades mecânicas.

Um dos primeiros objectivos do estudo das misturas de polímero líquido-cristalino com polímeros termoplásticos foi a verificação do grau de reforço introduzido na matriz tendo-se efectuado diversos estudos morfológicos para avaliar este efeito no incremento das propriedades

mecânicas [Tjong, 1996]. A utilização do microscópio electrónico veio permitir determinar o grau de orientação do cristal líquido na matriz, verificando-se que os polímeros eram imiscíveis, e que o tamanho, forma e distribuição do cristal líquido variava com vários factores, tais como: composição, condições de processamento, viscosidade do polímero e comportamento reológico da matriz. Verificou-se também que a temperatura de processamento é determinante na orientação do cristal líquido na matriz polimérica.

2.2.1 Propriedades mecânicas de materiais compósitos de matriz polimérica

De acordo com as necessidades da indústria ao nível do desempenho em aplicações de engenharia várias misturas poliméricas têm sido objecto de estudo.

A tabela I.1 apresenta os sistemas mais utilizados em engenharia de aplicações gerais e em aplicações de elevada performance.

Tabela I.1 – Materiais compósitos de matriz polimérica e principais propriedades mecânicas

Tipos Polímeros	Matriz	Reforço	Temperatura de Processamento [°C]	Resistência à tracção [MPa]	Módulo de Young [GPa]
Termoendurecíveis	Nylon	Kevlar 49	165	205	14
	PP	Kevlar 29	200	26.46	3.5
	Epoxídica	Kevlar 49	130	1800	77
	Fenólica	Kevlar 49	160		
	PPS	Kevlar 29	300		
	PEEK	Kevlar 49	340		
Termoplásticos	PBT	Vectra A130	300	100	12
	PC	Vectra B950	300	315	
	PEEK	Rodrun LC5000	350	84.2	7.6
	PEI	Vectra B950	310	140	8.6
	PES	Rodrun LC5000	330	86	3.8
	PET	Vectra A900	295-310	115	4.8
	PP	Vectra A950	300	130	8
	PPS	Vectra A950	300	250	33
	PS	Vectra A950	295	40	2.1
	PSU	Vectra A750	300	51.02	4.26

A mistura de polipropileno e polímero líquido-cristalino (PP/PLC) é um dos compósitos mais usados em engenharia, pois apresenta boas propriedades mecânicas.

É consensual, que com o aumento do teor de PLC na mistura há um aumento dos valores da tensão e uma diminuição do alongamento à medida que aumenta o teor de PLC [Tjong, 1996].

No ensaio de impacto – IZOD -, o provete é testado com e sem entalhe, sem entalhe a energia de impacto diminui com o teor de PLC, já com entalhe para valores da ordem de 15% de PLC a energia de impacto aumenta. Podemos concluir que, o entalhe tem um efeito de amortecimento.

A mistura de polipropileno (PP) e polímero líquido-cristalino (PLC) é usada na injeção de peças [Handlos, 1996], o reforço é dado pelas gotículas de PLC que se transformam em fibras orientando-se na direcção do fluxo e que se alongam durante o processo de extrusão. A adição de PLC provoca um aumento da tenacidade, da tensão de rotura e uma melhoria da estabilidade dimensional.

A utilização de misturas de termoplásticos, neste caso de polietileno tereftalato (PET) com polímero líquido-cristalino (PLC) é uma forma de diminuir a viscosidade e melhorar as propriedades mecânicas em relação aos termoplásticos convencionais. No entanto, a melhoria, só ocorre se as fibras, de PLC formadas *in situ*, durante a transformação forem mantidas no estado sólido [Cidade, 2008].

Na mistura PET/PLC a dispersão do PLC é muitas vezes heterogénea e leva a uma adesão interface pobre com reflexos nas propriedades mecânicas da mistura. Deve-se controlar a relação entre o processamento da mistura, a sua estrutura, e as propriedades físicas da mistura imiscível de PET/PLC, de forma a melhorar a adesão interface e a compatibilidade por extrusão reactiva [Hong, 1997]. A mistura de PET/PLC apresenta um aumento do módulo de elasticidade à medida que aumenta o teor de PLC, por sua vez a tenacidade diminui a partir de 10% w/w de PLC na mistura.

A variação das propriedades mecânicas da mistura PET/PLC tem origem na geometria do fuso de extrusão. Um fuso cónico é benéfico para gerar maior número de fibras para elevados teores de PLC, devido a um fluxo extensivo na região cónica. Como resultado, obtemos uma maior resistência à rotura das fibras da mistura de PET/PLC [Liang, 1997].

Em virtude das suas excelentes propriedades mecânicas, a mistura de PET/PLC é utilizado em áreas como componentes electrónicos (moldado com excelente estabilidade dimensional, assim como boas propriedades dieléctricas), no ramo automóvel (facilidade de processamento e resistente a elevadas temperaturas) e na embalagem de produtos (impermeabilidade e boa resistência mecânica).

Vários estudos sobre as propriedades mecânicas dos compósitos *in situ* com misturas de policarbonato e polímero líquido-cristalino (PC/PLC) foram realizados nos últimos anos. Os estudos analisaram a variação das propriedades mecânicas da mistura com a variação do teor de PLC. Verificaram, que tanto o módulo de elasticidade, assim como a tenacidade dos compósitos *in*

situ aumenta constantemente com a concentração PLC, enquanto que a tensão de rotura sofre uma diminuição [Lin, 1994].

Há uma relação entre as condições de moldagem por injeção e as propriedades mecânica de compósitos *in situ* de PLC. A temperatura de injeção e a velocidade de injeção têm um efeito profundo sobre o PLC, enquanto reforço da matriz de PC. Para uma temperatura baixa de injeção, próxima do ponto de fusão do PLC obtêm-se as melhores propriedades mecânicas nas misturas de PC/PLC. Se aumentarmos por sua vez a velocidade de injeção pode também melhorar as propriedades mecânicas. Uma velocidade de injeção excessiva, porém, não melhora significativamente a produção de fibras de PLC, nem tem reflexo na tenacidade do compósito. Há sim, uma velocidade óptima de injeção para o compósito de PC/PLC. As misturas de compósito de PC/PLC são usadas na produção de peças injectadas [Chan, 2002].

A mistura do polímero de polibuteno tereftalato e do polímero líquido-cristalino (PBT/PLC) tem boas propriedades físicas, térmicas e mecânicas. Apresentam também boa estabilidade dimensional, facilidade de processamento, elevada resistência química e dielétrica e um elevado grau de orientação das fibras. Podem deformar-se em fibras finas e alongadas numa matriz isotrópica em determinadas condições de processamento. Com o polímero líquido-cristalino podemos reforçar a matriz dos termoplásticos, assim como garantir peças com tolerâncias apertadas. No entanto, verificam-se dificuldades na mistura de polímeros líquido-cristalino com outros de matriz termoplástica de baixa tenacidade e resiliência. Com a adição de compatibilizadores podemos contornar esta situação, porque se ocorre é, introduz um espaçador longo e flexível na cadeia principal do polímero líquido-cristalino, alterando-se a aderência entre o reforço, polímero líquido-cristalino, e a matriz, o polímero termoplástico, conseguindo-se desta forma uma melhoria no processamento da mistura [Li, 2000].

De forma a obviar o problema de aderência, utiliza-se por vezes misturas ternárias, com policarbonato, PC, PBT e PLC, em que PC/PBT é a matriz e o PLC é o reforço, a adição de PC aumenta a compatibilidade entre o PLC e PBT. Verifica-se que as misturas de PC/PBT/PLC comparada com as misturas de PC/PLC um aumento da tenacidade, assim como do módulo de elasticidade [Xu, 1996]. É usado como material estrutural, na construção automóvel, eléctrica e electrónica e na fabricação de peças em geral.

Uma das misturas usadas pela indústria é a de poli-éter-éter-cetona com polímero líquido-cristalino (PEEK/PLC) e um compatibilizante, o *polyphosphazene*. O PEEK é semicristalino, um polímero de engenharia de elevada performance, com T_g de 143°C e T_f de 340°C. Tem boas propriedades mecânicas e elevada estabilidade térmica, assim como uma excelente resistência à hidrólise, por isso é usado em elementos estruturais. Uns dos vários campos de aplicação são a indústria aeroespacial e naval [Stuart, 1998], aplicações na indústria eléctrica e telecomunicações. O

PLC é um polímero copoliéster termotrópico de líquido-cristalino, que apresenta boas características para ser injectado, razão porque se obtêm boas taxas de processamento.

A variação na resistência à tracção e do módulo de elasticidade da mistura depende principalmente do grau de orientação da produção de fibras TPLC, que é incorporado na matriz de PEEK, no momento da transformação [Rath, 2007].

O Poli-éter-imida (PEI) é um termoplástico amorfo de elevado desempenho, com um conjunto de propriedades que permite uma ampla aplicação na indústria. O PEI apresenta boas propriedades mecânicas, nomeadamente elevada tenacidade e módulo de elasticidade, podemos melhorar estas propriedades mecânicas adicionando em proporção adequada PLC. Além disso, o PEI apresenta alta viscosidade e, conseqüentemente, as misturas de PEI/PLC beneficiam de uma melhoria da velocidade de processamento em relação ao PEI usado isoladamente.

As fibras orientam-se na direcção da extrusão formando fibras originando o reforço da matriz do PEI. Relativamente, às propriedades mecânicas da mistura PEI/PLC verifica-se um aumento do módulo de elasticidade, da tenacidade, tensão de rotura e um decréscimo da ductibilidade [Bastida, 1996]. A mistura de PEI/PLC é utilizada principalmente na indústria automóvel e aeroespacial [Isayev, 1989].

O poli-éter-sulfona (PES) é resistente a elevadas temperaturas, é transparente, de cor âmbar e não cristalino e é utilizado em engenharia avançada. À temperatura ambiente, é uma resina dura e rígida semelhante aos plásticos de engenharia convencionais, como o policarbonato.

O PES apresenta boas propriedades a elevada temperatura em relação aos polímeros convencionais. De referir que, o PES mantém-se em condições funcionais a longo prazo sem apresentar alteração dimensional ou deterioração física para temperaturas na ordem dos 200°C. No entanto, é de referir que a resistência a intempéries, resistência química, e absorção de água estão muito aquém do esperado. Uma das desvantagens do PES é a sua alta viscosidade aquando da fusão, o que tem influência no processamento, aumentando o dispêndio de energia.

A tenacidade da mistura de PES/PLC sofre um decréscimo relativamente ao polímero puro, o que é devido à fraca miscibilidade da mistura. Conseguem-se melhorias substanciais com a adição de um compatibilizante, verificando-se uma melhoria da aderência entre os dois polímeros. Uma das aplicações industriais desta mistura é na produção de peças injectadas [USP, 2002/58A1].

Conforme já referido anteriormente, existe um crescente interesse comercial na mistura de dois ou mais polímeros. Com a mistura do sulfureto de polifenileno (PPS) com polímero líquido-cristalino (PPS/PLC), obtêm-se uma modificação das propriedades dos polímeros base, daqui advêm uma mais ampla aplicação industrial. Também já foi afirmado, que da mistura de dois polímeros obtêm-se uma melhoria significativa das propriedades mecânicas quando comparadas com as propriedades do polímero isolado. O PPS e o polímero líquido-cristalino (PLC) são dois

tipos de polímeros cada vez mais interessantes em diversas aplicações, como por exemplo, nas conexões electrónicas de equipamentos, peças de automóveis e revestimentos de electrodomésticos.

Nalgumas misturas é necessário o uso de compatibilizante de forma a melhorar a produção de fibras de PLC, as diferenças morfológicas entre as misturas com e sem compatibilizante, (MA-PP) afecta as propriedades físicas da mistura. O compatibilizante MA-PP reduz o tamanho das gotas PLC e melhora a sua distribuição na matriz. De referir que, existe uma quantidade óptima de compatibilizante, na ordem de 2%, que provoca uma melhoria das propriedades mecânicas, assim como, a dispersão da fase PLC. Verificou-se que, quantidade excessivas de MA-PP coalescem as gotas de PLC. Observou-se a melhoria das propriedades mecânicas, a resistência à tracção e o módulo de elasticidade, quando é adicionado compatibilizante MA-PP, o que permite melhorar a adesão na interface [Rath, 2007].

Um polímero líquido-cristalino termotrópico (TPLC), quando adicionado ao poliestireno (PS), funciona como um auxílio ao processamento e ao mesmo tempo como um reforço.

Quando as misturas PS/PLC são injectadas ou extrudidas, verifica-se uma orientação molecular e ocorre o desenvolvimento de um elevado grau de anisotropia. O módulo de elasticidade aumenta com o aumento da concentração de PLC. A melhoria do módulo de elasticidade é uma consequência da formação da fase de PLC fibrosa microscópica que reforça o polímero da mesma forma como fazem as fibras curtas, por exemplo, vidro ou grafite [Weiss, 1987]. Algumas das aplicações industriais desta mistura são: revestimento de frigoríficos, recipientes para alimentos e equipamento desportivo.

A combinação de algumas propriedades dos polímeros líquido-cristalinos (PLC), por exemplo, a elevada resistência à tracção, o elevado módulo de elasticidade, a boa estabilidade dimensional, um fluxo suave, o baixo coeficiente de expansão e a baixa retracção, com as propriedades favoráveis de outros polímeros, no caso presente, com a polisulfona (PSU) [Pospiech, 1996], permite obter produtos de elevada performance.

As misturas de PSU e PLC (PSU/PLC) são representativas de uma variedade de misturas de polímeros imiscíveis, ou seja, que não sofrem reacções entre si. Neste caso é necessário socorremos de um compatibilizante, de forma a diminuir a tensão interface entre as fases do polímero, com a adição de blocos de copolímero.

As propriedades mecânicas das misturas foram determinadas através de ensaios mecânicos, determinando-se a resistência à tracção, o módulo de elasticidade, resistência à fractura e o alongamento. Como era de esperar, as características mecânicas da mistura diminuíram abaixo do nível dos homopolímeros. Verificou-se que, as misturas PSU/BCP e PLC/BCP mostram um aumento das características mecânicas relativamente à mistura PSU/PLC. Misturas ternárias contendo 5% do BCP têm apenas um ligeiro aumento do módulo de elasticidade e resistência à

rotura em comparação com a mistura PSU/PLC, actuando o BCP como compatibilizante e favorecendo a aderência entre a matriz e o reforço [Häußler, 1997]. Este compósito é utilizado em aplicações eléctricas e electrónicas, assim como na indústria automóvel [García, 2004].

2.3. Os compósitos de polímeros líquido-cristalinos na indústria aeronáutica e aeroespacial

O desenvolvimento do Kevlar é o resultado de anos de experiências a nível laboratorial e a sua concepção, conforme já referido, ficou a dever-se aos cientistas da DuPont liderados por S.L. Kwolek.

Em 1965, S. L. Kwolek estava a investigar dois polímeros, o poli-p-fenileno tereftalato (PPTA) e o polibenzamida (PBA), cujas moléculas estão ilustradas na figura I.12.

Quando foi produzido pela primeira vez, verifica-se que a solução do polímero poli-p-fenileno tereftalato (PPTA) ficava turvo. Devido ao aspecto opaco da solução e por esta não clarificar, quer através de filtragem quer por aquecimento, pensou-se que havia substâncias inertes na solução numa fase dispersa que iriam obstruir os furos da fieira. O problema na extrusão do polímero PPTA, para obter fibras foi resolvido após a descoberta de que o polímero se dissolvia em ácidos fortes, obtendo-se uma solução líquida cristalina, na qual normalmente o solvente utilizado é o ácido sulfúrico.

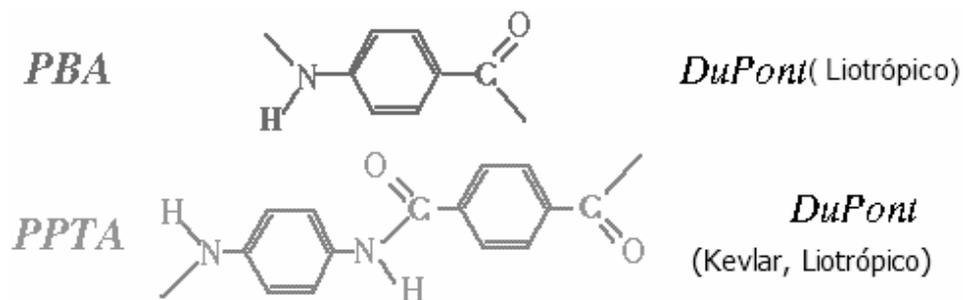


Figura I.12 - Moléculas de polímeros líquido-cristalinos liotrópicos

Concluiu-se que a opacidade foi devida à presença de uma fase líquida cristalina durante o processo de produção destes polímeros, que nunca tinham sido obtidos anteriormente por este processo. O polímero líquido-cristalino pode ser obtido por acção de calor ou por acção de um solvente. No caso do Kevlar, este é obtido por acção de um solvente, e o polímero líquido-cristalino do tipo liotrópico, conforme figura I.13.

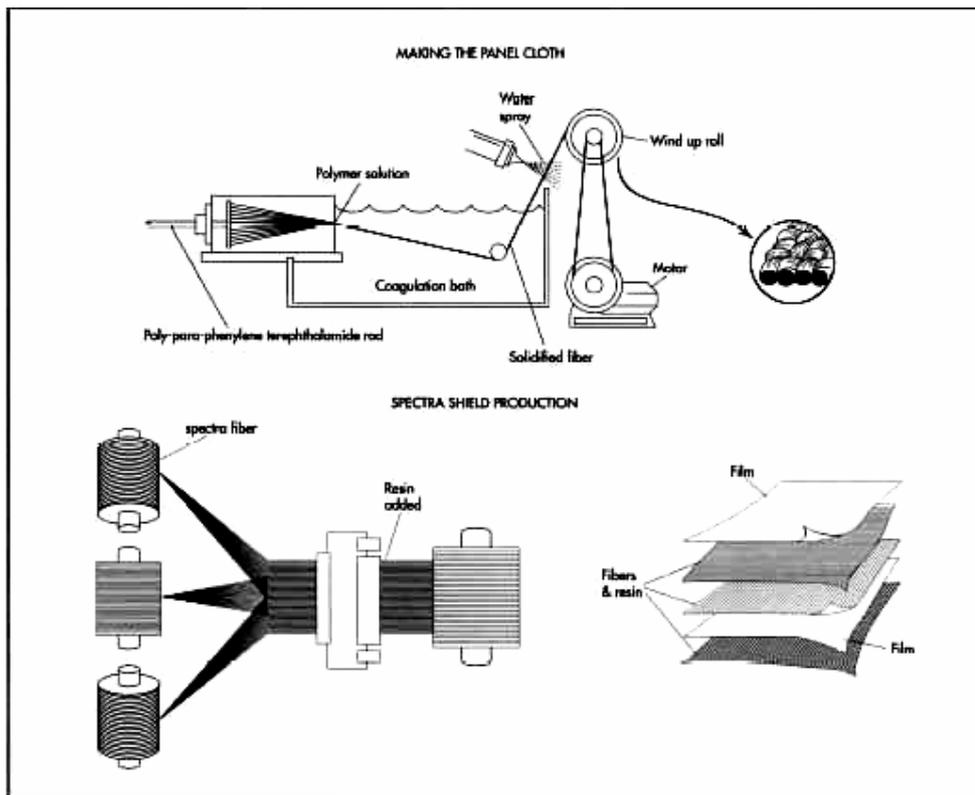


Figura I.13 - Processo de produção do Kevlar [Madehow, 2010]

A produção de Kevlar é dispendiosa, em parte pelas dificuldades da manipulação do ácido sulfúrico concentrado, que é utilizado para manter a solução do polímero na fase líquida cristalina durante a sua síntese e fiação uma vez que o polímero é insolúvel em água. Os cientistas procuraram desenvolver um processo de produção do Kevlar a baixos custos, por isso passaram a usar o polímero líquido-cristalino produzido a partir de p-fenileno diamina e ácido tereftálico (PPD-T). Uma das vantagens foi a maior rigidez e simetria na estrutura em comparação com outros processos [Peters, 1998].

Para a produção de fibras Kevlar, uma solução de concentrado de PPD-T com uma solução ácido sulfúrico, contendo aproximadamente 20% de polímero, é lançada a 90°C num banho de água fria (+/-1 °C). Após a extrusão, a fibra é lavada para remover o ácido residual, é seca, e dependendo das propriedades desejadas pode levar um pós-tratamento.

Em 1970 Herb Blades cientista da DuPont desenvolve o revolucionário processo de fiação do entre ferro que permite a produção em larga escala de fibra da marca KEVLAR.

O Kevlar é um grande sucesso comercial pela ampla aplicação em diversas aplicações de alta tecnologia, exemplos de aplicação do Kevlar, em diferentes áreas de utilização, são:

- as cordas, que prendem os pára-quedas no desembarque da sonda Pathfinder;
- luvas para protecção, das mãos e dos dedos contra os cortes, barras e outras lesões que ocorrem frequentemente em vidro e chapas de metal;

- os caiaques, oferecem maior resistência ao impacto sem aumento de peso;
- os capacetes e raquetes, que ajudam a diminuir o esforço físico dos utilizadores.

No entanto, o grande campo de aplicação devido às suas propriedades mecânicas é na indústria aeronáutica e aeroespacial em materiais compósitos de matriz polimérica. Como matriz do compósito são usadas as resinas epoxídicas enquanto que o Kevlar actua como reforço, obtendo-se um material compósito com elevada resistência à tracção e elevado módulo de elasticidade. É também muito interessante por causa da sua baixa densidade, permitindo reduzir o peso das aeronaves com a consequente diminuição dos consumos energéticos.

Existem três factores principais na determinação da aderência fibra/matriz: (i) ligações covalentes entre as fibras e a matriz (ligação química), (ii) molhabilidade da fibra pela matriz (ligação física), (iii) encravamento micromecânico.

A resistência ao cisalhamento nas interfaces matriz/reforço pode ser afectada pelo tipo de fibra e de matriz, bem como do estado da superfície da fibra. No caso do Kevlar, a superfície das fibras é quimicamente inerte e lisa, levando a que a compatibilidade com a matriz da resina seja fraca, tornando-se necessário alterar a superfície das fibras para que o Kevlar actue como reforço. Muitos cientistas investigaram a influência do tratamento superficial da fibra de Kevlar nas propriedades mecânicas reforçando os polímeros.

2.3.1 Polímeros líquido-cristalinos na aeronáutica

Em áreas muito específicas da engenharia, aeronáutica e indústria aeroespacial, são cada vez mais importantes os materiais de elevado desempenho, caracterizados por elevadas propriedades mecânicas, elevada condutividade térmica, resistência à chama e permitem elevadas temperaturas de trabalho. Nalgumas aplicações, o factor resistência e peso são determinantes, apresentando estes materiais elevados valores de tenacidade e módulo de elasticidade. Para se obter elevados valores nas propriedades mecânicas anteriormente referidas, nem sempre substâncias simples correspondem ao elevado desempenho pedido, por isso, é necessário agregar diferentes materiais de forma a criar um novo material que tenha boas performances [Backer, 2004].

Nas últimas décadas, importantes esforços têm sido feitos para o desenvolvimento de polímeros de elevado desempenho. Entre os termoplásticos, o que melhor tem respondido é o poli-éter-éter-cetona (PEEK), um termoplástico semicristalino aromático com notáveis propriedades a elevada temperatura. O PEEK apresenta um excelente equilíbrio de propriedades, resistência, força e rigidez, e boas propriedades eléctricas, bem como boa resistência química e à radiação [Akovali, 2001]. Assim, o PEEK teve um papel pioneiro em compósitos termoplásticos reforçados com fibras

contínuas, na indústria aeroespacial, automóvel, do petróleo, nuclear e equipamentos da indústria química. Em geral, as misturas de PEEK com um polímero líquido-cristalino apresentam um excelente equilíbrio entre as propriedades mecânicas e a processabilidade, diminuindo a viscosidade da mistura, mas melhorando o desempenho mecânico da matriz termoplástica, obtendo uma estrutura altamente fibrosa e com propriedades anisotrópicas.

Alguns dos recentes desenvolvimentos com compósitos de elevada performance foram devidos aos investigadores do Instituto de Tecnologia da Geórgia que receberam financiamento da NASA/Earth Science Technology Office para avaliar o uso de polímeros líquido-cristalinos (PLC) em aplicações de electrónica no espaço.

Um campo em exploração é a aplicação na construção de antenas flexíveis de PLC, mais leves do que as antenas de hoje em dia. O uso de PLC em circuitos electrónicos injectados nas áreas dos circuitos de comando da nave poderia eliminar as pesadas caixas de metal actuais.

O PLC é resistente ao calor, flexível e tenaz ao mesmo tempo que possui excelente desempenho eléctrico, de referir que o material pode servir como um substrato altamente eficiente para suporte de chips semicondutores [Castillo, 2009].

As películas ultra-finas de filme de plástico, podem incorporar uma variedade de circuitos electrónicos, assim como moldes de várias formas apresentando um bom desempenho a temperaturas extremas e a intensas radiações que são encontradas pela sonda da NASA. O seu baixo peso é o maior benefício do polímero líquido-cristalino.

De referir ainda, que é quase hermético, altamente resistente à humidade e a outras adversas condições ambientais. Poderia ser aplicado como papel de parede para nos veículos espaciais formar grandes antenas de comunicações. Eficaz nos processos de radiofrequências (RF) até 110 GHz, na faixa de ondas utilizadas nos radares de comunicações para fins militares e científicos. O uso de PLC é mais barato do que as tecnologias concorrentes como a cerâmica hermética. As suas propriedades de baixa expansão térmica permitirem a formação de estruturas multi-camadas, isto permite a construção de circuitos tridimensionais que oferecem mais confiabilidade.

A NASA ainda tem obstáculos a eliminar antes da utilização de PLC no espaço, pois embora o polímero líquido-cristalino tenha um bom desempenho a elevadas temperaturas, deve também ser sujeito a testes a baixa temperatura, assim como a testes de radiação. Segundo a NASA, as aplicações serão nos circuitos de comunicações RF e nos radares. Os engenheiros do Geórgia Tech estão a investigar a capacidade do polímero sólido incorporar chips analógicos e digitais, dispositivos em conjunto de MEMS em circuitos de RF formando uma caixa flexível, resistente às intempéries. Outro campo em desenvolvimento é a embalagem de alimentos para o espaço.

A DuPont está a produzir produtos para os componentes electrónicos e materiais compósitos por encomenda da Airbus. Na produção do Airbus A380 houve necessidade de materiais com uma

complexa combinação de propriedades: resistência e durabilidade, leveza, resistência aos ambientes agressivos, resistência à chama e facilidade de fabricação.

O Airbus A380 e o Boeing 787 Dreamliner usam laminados em Kevlar no revestimento interior, produzidos em forma de favos de mel. Esta forma construtiva permite aumentar drasticamente a integridade estrutural da aeronave e uma considerável redução no peso [DuPont, 2007].

Outro campo em desenvolvimento é o dos isolamentos para veículos espaciais, a DuPont assinou um Acordo “Space Act” com a National Aeronautics and Space Administration (NASA) para desenvolverem conjuntamente um isolamento de espuma de poliuretano reforçado com fibra Kevlar para uso nas futuras naves espaciais, incluindo o lançamento do novo veículo a ser concebido para substituir o Space Shuttle.

2.3.2 O Kevlar na indústria aeronáutica e aeroespacial

Os laminados de metal e fibra (FML) são laminados híbridos compostos por finas camadas alternadas de alumínio e fibra de resina epoxídica. Apresentam um comportamento que é uma mistura de metais e compósitos, uma das propriedades mais importantes é a sua elevada resistência à fractura. Foram principalmente desenvolvidos para as aplicações aeroespaciais, onde a apresentação de boas propriedades de fadiga e de elevada tenacidade são determinantes.

A origem dos FML remonta a 1945 nas instalações da Fokker, onde os engenheiros após a II Grande Guerra tiveram que recomeçar a actividade da empresa, decidindo iniciar o estudo de novos produtos para aplicação na indústria aeronáutica. Um dos engenheiros foi Rob Schliekelmann [Vlot, 2001] e o seu trabalho centrou-se nos laminados de metal (alumínio) e fibra de aramida (Kevlar) a que foi dado o nome de Arall (Aramid Laminates Reinforced Aluminium). No seguimento destes estudos, já em 1980, chegaram a produzir-se laminados com camadas de fibras de aramida e camadas de alumínio de 0.3 ou 0.4 mm de espessura.

As duas ligas de alumínio produzidas para utilização nestes laminados são: o tipo 7475, uma liga de alumínio com elevada tenacidade, mas pouco resistente à fadiga, e a tipo 2024, uma liga de alumínio com baixa tenacidade, mas com propriedades de fadiga superior. A variante 7475 necessita de ser traccionada após a cura para obter boas propriedades mecânicas [Vermeeren, 2003].

Os laminados Arall [Khalili, 2005] e Glare (GLAss REinforced) fazem parte da primeira geração de laminados de metal e fibra (FML'S) [Soutis, 2005]. A diferença entre os laminados Arall e Glare são o tipo de reforço, por Kevlar o primeiro e os laminados Glare reforçados por fibras de vidro, encontrando-se as suas principais propriedades mecânicas listadas na tabela I.2.

Tabela I.2 - Propriedades mecânicas de laminados de metal e fibra (FML's)

FML	Glare 1	Arall 2	Arall 3		
Lay-up	3/2	3/2	2/1	3/2	4/3
Tensão de cedência [MPa]	545.0	337.0	524.0	565.0	565.0
Tensão de rotura [MPa]	1282.0	662.0	710.0	765.0	786.0
Módulo Elasticidade [GPa]	15.3	17.2	19.3	17.9	15.8
Densidade	2.52	2.30	2.35	2.30	2.27
Espessura [mm]	1.42	1.35	0.82	1.34	1.83

Uma das principais características do laminado resina epoxídica/Kevlar, fig. I.14, é a baixa taxa de propagação de fissuras, quando se compara com as tradicionais ligas de alumínio usadas na aeronáutica.

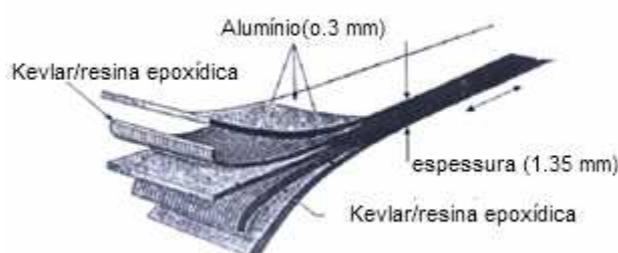


Figura I.14 - Laminado de resina epoxídica/Kevlar

Outras propriedades destes laminados, são também de referir, nomeadamente a resistência à corrosão, à exposição a descargas eléctricas como os relâmpagos e serem retardantes à chama.

A indústria aeronáutica é a principal cliente destes materiais, encontrando-se no Airbus A380 Arall nas portas, *flaps* e coberturas.

O Airbus A380 está equipado com motores Rolls-Royce Trent 900, para o sistema de contenção do motor foi usado um material estruturado. Uma das opções seria um aço muito dúctil, que absorvesse a energia cinética das pás da turbina no caso de fissurar alguma das pás da turbina. Isto é conhecido como *hard wall* de contenção. Mais recentemente, para reduzir o peso, os sistemas de confinamento têm incorporado uma cobertura de fibra de Kevlar. Neste caso, a parede mais fina metálica proporciona alguma contenção, que é apoiada pelo alongamento das fibras de Kevlar. Isto é conhecido como "muro de contenção soft", tem a desvantagem de exigir um grande volume vazio na carcaça de expansão [McMillan, 2008].

REFERÊNCIAS

- [Akovali, 2001], G. Akovali and N. Uyanik, *Handbook of Composite Fabrication*, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire SY4 4NR, UK, Rapra Technology Limited, (2001)
- [Backer, 2004], Alan Baker, Stuart Dutton, Donald Kelly, *Composite Materials for Aircraft*, Reston, Virginia, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc., (2004)
- [Bastida, 1996], S. Bastida, J. I. Eguiazabal, J. Nazabal, *Liquid-Crystal Polymer Fiber Production and Reinforcing in Ribbons of Poly(Ether imide)/Vectra-B Blends*, *Polymer Composites*, Vol. 17, pp. 919-925, (1996)
- [Bastida, 2000], S. Bastida, J. I. Eguiazabal, J. Nazabal, *Structure and properties of injection molded blends of poly(ether imide) and a thermotropic copolyester*, *Journal Of Materials Science*, Vol.35, pp.153– 158, (2000)
- [Calundann, 1978a], Gordon W. Calundann, *Melt processable thermotropic wholly aromatic polyester comprising both para-oxybenzoyl and meta-oxybenzoyl moieties*, US Patent 4130545, Dec.19, (1978)
- [Calundann, 1978b], Gordon W. Calundann, *Melt Processable Thermotropic Wholly aromatic Polyester Containing Polybenzoyl Units*, US Patent 4067852, Jan.10, (1978)
- [Calundann, 1979], Gordon W. Calundann , *Polyester of 6-hydroxy-2-naphthoic acid and para-hydroxy benzoic acid capable of readily undergoing melt processing*, US Patent 4161470, Jul. 17, (1979)
- [Castillo, 2009], Linda Del Castillo, Alina Moussessian, Mohammad Mojarradi, and Elizabeth Kolawa, *Advanced Embedded Active Assemblies for Extreme Space Applications*, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, 4800 Oak Grove Drive, Pasadena, CA 91109, (2009)
- [Chan, 2002] Hong Shing Chan, Yang Leng, Furong Gao, *Processing of PC/PLC in situ composites by closed-loop injection molding*, *Composites Science and Technology*, Vol. 62, pp. 757–765, (2002)
- [Chapoy, 1985], L. L. Chapoy, ed., *Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*, London, Elsevier Applied Science Publ., (1985).
- [Choi, 1996], Gi Dae Choi, Seung Hyun Kim, Won Ho Jo , *Interrelationships between Rheological, Morphological, and Mechanical properties of Polystyrene/Liquid crystalline Polymer Blends*, *Polymer Journal*, Vol. 28, pp. 527-534, (1996)
- [Cidade, 2008], M. T. Cidade, A. R. Menon, C. R. Leal, C. K. S. Pillai, *Experimental Results for the Rheological and Rheo-Optical Behavior of Poly(ethylene terephthalate)/ Liquid-Crystalline Polymer Blends*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107, pp. 1280–1287, (2008)
- [CMMPE, 2007], <http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/lcintro3.html>, Centre of Molecular Materials for Photonics and Electronics, University of Cambridge, (2007)
- [DuPont, 2007], http://www2.dupont.com/Sustainability/en_US/assets/downloads/2007_SG_ award_brochure.pdf, (2007)

- [Economy, 1994], J. Economy and K. Goranov, *Thermotropic Liquid Crystalline Polymers for High Performance Applications*, Advances in Polymer Science, Vol. 117, pp. 221-256, (1994)
- [Fortes, 2003], M. Amaral Fortes e P. J. Ferreira, *Materiais Dois Mil*, Lisboa, IST PRESS, (2003)
- [García, 2003], M. García, J.I. Eguiazábal, J. Nazábal, *Two scale reinforcement in hybrid composites based on poly(ether sulfone), glass fiber and liquid crystalline polymer*, Composites Science and Technology, Vol.63, pp. 2163–2170, (2003)
- [García, 2004], M. García, J.I. Eguiazábal, J. Nazábal, *Structure and mechanical properties of polysulfone-based in situ composites*, Polym Int Vol. 53, pp. 272–278, (2004)
- [de Gennes, 1975], P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford, University Press, (1975).
- [de Gennes, 1991], Pierre-Gilles de Gennes, *Press Realease Nobel Price in Physics 1991*, Royal Swedish Academy of Sciences, (1991)
- [Goodby, 2007], J. W. Goodby, *Editorial – liquid crystals*, Chem. Soc. Rev., Vol. 36, pp. 1855–1856, (2007)
- [Gray, 1973], G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash , *New family of nematic liquid crystals for displays*, Electronics Letters, Vol. 9, pp. 130-131, (1973)
- [Handlos, 1996], A. A. Handlos, D. G. Baird, *Extrusion Blow Molding of Microcomposites Based on Thermotropic Liquid Crystalline Polymers and Polypropylene*, Polymer Engineering And Science, Mid-February 1996, Vol. 36, pp. 378-386, (1996)
- [Häußler, 1997], Liane Häußler, Doris Pospiech, Kathrin Eckstein, Andreas Janke, Roland Vogel, *Effect of Multiblock Copolymers in Polymer Blends*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 66, pp. 2293–2309, (1997)
- [Hill, 1963], Harold Wayne Hill, Jr., Stephanie Louise Kwolek, Wilfred Sweeny, *Wholly Aromatic Polyamides*, US Patent 3094511, June 18, (1963)
- [Hong, 1997], Soon Man Hong, Seung Sang Hwang, Yongsok Seo, In Jae Chung, Kwang Ung Kim, *Reactive Extrusion of In-situ Composite Based on PET and PLC Blends*, Polymer Engineering And Science, March 1997, Vol. 37, pp. 646-652, (1997)
- [Ide, 1982], Yoshiaki Ide, *Process for extruding liquid crystal polymer*, US Patent 4332759, Jun. 1, (1982)
- [Isayev, 1989], Avraam Isayev, Suresh Swaminathan, *Wholly Aromatic Polyester Fiber-Reinforced Polyetherimide Composite and Process for preparing Same*, US Patent 4835047 May 30, (1989)
- [Jackson, 1976], W. J. Jackson, Jr. H. F. Kuhfuss, *Liquid Crystal Polymers. I. Preparation and Properties of p-Hydroxybenzoic Acid Copolyesters*, Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition, Vol. 14, pp. 2043-2058, (1976)
- [Jung, 1998], Hyun Chul Jung, Heon Sang Lee, Yong Sung Chun, Sang-Bum Kim, Woo Nyon Kim, *Blends of a thermotropic liquid crystalline polymer and some flexible chain polymers and the determination of the polymer-polymer interaction parameter of the two polymers*, Polymer Bulletin Vol. 41, pp. 387–394, (1998)

- [Kelker, 1969], Dr. H. Kelker, Dr. B. Scheurle, *A Liquid-crystalline (Nematic) Phase with a Particularly Low Solidification Point*, *Angewandte Chemie International*, Vol. 8, pp. 884 – 885, (1969)
- [Khalili, 2005], S.M.R. Khalili, R.K. Mittal, S. Gharibi Kalibar, *A study of the mechanical properties of steel/aluminium/GRP laminates*, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 412, pp. 137–140, (2005)
- [Khoo, 2007], Iam-Choon Khoo, *Liquid Crystals*, Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., (2007)
- [Kim, 1998], Seong Hun Kim, Sang Wook Park, Eun Seok Gil, *Crystallization Kinetics of Poly(ethylene terephthalate) with Thermotropic Liquid Crystalline Polymer Blends*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 67, pp. 1383–1392, (1998)
- [Korbakov, 2002], Nina Korbakov, Hannah Harel, Yuri Feldman, Gad Marom, *Dielectric Response of Aramid Fiber-Reinforced PEEK*, *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 203, pp. 2267–2272, (2002)
- [Li, 2000], R. K. Y. Li, S. C. Tjong, X. L. Xie, *The Structure and Physical Properties of In Situ Composites Based on Semiflexible Thermotropic Liquid Crystalline Copolyesteramide and Poly(butylene terephthalate)*, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 38, pp. 403–414, (2000)
- [Liang, 1997], Borun Liang, Lihua Pan, Xiaojun He, *Structure and Properties of Blend Fibers from Poly(ethylene terephthalate) and Liquid Crystalline Polymer*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 66, pp. 217–224, (1997)
- [Liang, 2002], Y. C. Liang, A. I. Isayev, *Self-Reinforced Polypropylene/LCP Extruded Strands and Their Moldings*, *Polymer Engineering And Science*, Vol. 42, pp. 994-1018, (2002)
- [Lin, 1994], Qinghuang Lin, Albert F. Yee, *Mechanical properties of in situ composites based on polycarbonate and a liquid crystalline polymer*, *Polymer* Vol. 35, pp. 3463-3469, (1994)
- [Madehow, 2010], <http://www.madehow.com/Volume-1/Bulletproof-Vest.html>
- [Maeda, 2002], Y. Maeda, *Thermoanalytical Studies On Specialty Polymers In Japan*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 70, pp. 669–680, (2002)
- [Martins, 1991], Assis Farinha Martins, *Os cristais líquidos*, *Colóquio/Ciências*, Vol. 7, pp. 3-25, (1991).
- [McMillan, 2008], Dr Alison McMillan, *Material development for Fan Blade Containment Casing*, *Journal of Physics: Conference Series* 105, (2008)
- [Peters, 1998], S. T. Peters, *Handbook of Composites*, 2-6 Boundary Row, London SE18HN, UK, Chapman & Hall, (1998)
- [Pospiech, 1996], D. Pospiech, L. Häubler, H. Komber, D. Voigt, D. Jehnichen, A. Janke, A. Baier, K. Eckstein, F. Bohme, *LC Multiblock Copolymers Containing Polysulfone Segments. I. Synthesis and Morphology*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 62, pp. 1819-1833, (1996)
- [Qin, 1995], Yimin Qin, *A Literature Review on the in situ Generation of Reinforcing Fibers*, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol.7, pp. 151-159,(1995)

- [Rath, 2007], T. Rath, S. Kumar, R. N. Mahaling, C. K. Das, S. B. Yadaw, *Mechanical and Morphological Study of Polyphenylene Sulfide/Liquid Crystalline Polymer Blends Compatibilized with a Maleic Anhydride Grafted Copolymer*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 106, pp. 3721–3728 (2007)
- [Rath, 2007], T. Rath, S. Kumar, R. N. Mahaling, M. Mukherjee, C. K. Das, K. N. Pandey, A. K. Saxena, *Flexible Composite of PEEK and Liquid Crystalline Polymer in Presence of Polyphosphazene*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 104, pp. 3758–3765, (2007)
- [Reavely, 1986], Richard T. Reavely, David N. Schmaling, *Fiber reinforced composite spar for a rotary wing aircraft*, US Patent 4621980, Nov. 11, (1986)
- [Reinitzer, 1888], Friedrich Reinitzer, *Beiträge zur Kenntniss des Gholesterins*, Institute des Prof. Ad. Weiss an der k. k. deutschen Universität in Prag, pp. 421-441, (1888)
- [Shibaev, 2009], V. P. Shibaev, *Liquid–Crystalline Polymers: Past, Present, and Future*, Polymer Science, Ser. A, Vol. 51, pp. 1131–1193, (2009)
- [Silva, 2002], L. B. Da Silva, A. L. Marinelli, A. Rúvolo-Filho, R. E. S. Bretas, *Blends of a Bottle-Grade Polyethylene Terephthalate Copolymer With a Liquid Crystalline Polymer. Part II: Thermal and Transport Properties*, Polymer Engineering and Science, Vol. 42, pp. 1694-1709, (2002)
- [Soutis, 2005], C. Soutis, *Fibre reinforced composites in aircraft construction*, Aerospace Sciences, Vol.41, pp. 143–151, (2005)
- [Stuart, 1998], B. H. Stuart, *Tribological studies of poly(ether ether ketone) blends*, Tribology International, Vol. 31, pp. 647–651, (1998)
- [Tjong, 1996], S. C. Tjong, S. L. Liu, R. K. Y. Li, *Mechanical properties of injection moulded blends of polypropylene with thermotropic liquid crystalline polymer*, Journal Of Materials Science, Vol.31, pp. 479-484, (1996)
- [Tjong, 2003], S.C. Tjong, *Structure, morphology, mechanical and thermal characteristics of the in situ composites based on liquid crystalline polymers and thermoplastics*, Materials Science and Engineering R Vol. 41, pp. 1-60, (2003)
- [USP, 2002/58A1], US Patent Application Publication US2002/0045058A1 Apr. 18, (2002)
- [Vermeeren, 2003], C. A. J. R. Vermeeren, *An Historic Overview of the Development of Fibre Metal Laminates*, Applied Composite Materials, Vol. 10, pp. 189–205, (2003)
- [Vlot, 2001], Ad Vlot, *Glare history of the development of a new aircraft material*, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, Kluwer Academic Publishers, (2001)
- [Wang, 2004], Y. L. Wang, Y. Z. Wan, B. M. He, Z. Q. Zhang, *Comparison of MC nylon-based composites reinforced with two different three-dimensionally braided fabrics*, Journal Of Materials Science, Vol.39, pp. 1491 – 1494, (2004)
- [Weiss, 1987], R. A. Weiss, Wansoo Huh, And L. Nicolais, *Novel Reinforced Polymers Based on Blends of Polystyrene and a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer*, Polymer Engineering And Science, Vol. 27, pp. 684-691, (1987)

[Woltman, 2007], Scott J. Woltman, Gregory P. Crawford, Gregory D. Jay, *LIQUID CRYSTALS Frontiers in Biomedical Applications*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 5 Toh Tuck Link, Singapore, (2007)

[Xu, 1996], Qianwei Xu, Yang Leng, Yiu-Wing Mai, *Injection molding of PC/PBT/PLC ternary in situ composite*, Polymer Engineering And Science, Vol. 36, pp. 769-777, (1996)

Capítulo II

1. Materiais Compósitos - Objecto do Estudo

1.1 Introdução

A utilização de materiais compósitos nas estruturas das aeronaves é um dos principais avanços tecnológicos na indústria aeronáutica. Até ao final dos anos sessenta os compósitos são usados com carácter experimental principalmente nas aeronaves militares em compensadores, *spoilers*, lemes e portas, a utilização de materiais compósitos como materiais estruturante em aplicações aeronáuticas é uma realidade actualmente.

Como a carga que actua sobre o material da matriz tem que ser transferida para o reforço através da interface, as fibras devem ser fortemente ligadas à matriz e a sua elevada resistência e rigidez devem ser transmitidas para o compósito. Existem outras propriedades dos compósitos, como a resistência, a degradação ambiental e fadiga que também são afectadas pelas características da interface. Nestes casos, a relação entre as propriedades e características da interface são geralmente complexas e o estudo analítico/numérico de modelos suportados por evidências experimentais são normalmente necessários.

O material da matriz é o ponto fraco de um compósito e limita a fibra em exhibir todo o seu potencial em termos das propriedades do laminado. A matriz tem por função a estabilização da fibra em compressão, transferindo as propriedades da fibra para o laminado, minimizando os danos devido ao impacto e apresentando uma deformação plástica.

A primeira geração de compósitos introduzidos na construção de aeronaves entre 1960 e 1970 usavam uma resina epoxídica quebradiça conduzindo a estruturas laminadas com fraca tolerância aos impactos causados pelos detritos da pista levantados pelas rodas das aeronaves ou de impactos ocorridos durante o fabrico, assim como nas operações de manutenção.

Um material compósito laminado é composto por várias lâminas coladas umas às outras reforçadas com fibra e com uma determinada orientação. Um material compósito é anisotrópico porque as suas propriedades dependem da orientação das fibras, temos pois propriedades diferentes nas direcções longitudinal e transversal às direcções das fibras, o que define um comportamento ortotrópico de uma lâmina num sistema de eixos. A geometria *lay-up* de um compósito afecta fortemente não só o início de fracturas, mas também a propagação de fissuras. Alguns laminados são muito sensíveis à propagação de fissuras enquanto outros são totalmente insensíveis à presença de concentração de tensões [Soutis, 2005].

A degradação de um laminado é devida à delaminação e degradação intralaminar. A delaminação ocorre devido à falta de adesão entre duas lâminas adjacentes. A propagação da delaminação provoca o descolamento das lâminas e origina perda de rigidez, o que afecta a

resistência do laminado. A delaminação ocorre normalmente pelo aparecimento de tensões interlaminares nas partes livres ou próximas de fissuras ou em furos. A degradação intralaminar consiste na fissuração da matriz, ou seja um descolamento entre fibra e matriz ou ainda uma ruptura da fibra [Aragão Filho, 2001].

Nas aplicações aeronáuticas os compósitos são por vezes sujeitos a condições ambientais severas. As condições ambientais afectam a resistência à fractura assim como os mecanismos de fractura dos compósitos. Criar um ambiente que provoque a degradação dos compósitos é difícil, de modo a aproximar-se das condições reais. Os problemas de degradação com fractura dos compósitos podem registar-se ao nível da matriz, do reforço, da matriz/reforço, da delaminação e do descolamento interface. Alguns compósitos, nomeadamente o Kevlar, degradam-se com a consequente diminuição das suas propriedades mecânicas devido à absorção de água.

Como já referido, as propriedades mecânicas dependem do tipo de matriz, do reforço - fibra contínua ou curta, mas também da interface matriz/fibra.

Outras das possíveis causas da degradação, é o inchaço da resina devido à humidade e o efeito da temperatura sobre o coeficiente de dilatação térmica da fibra e da resina. A resina degrada-se com o aumento da temperatura, é também responsável pela perda de rigidez e resistência dos compósitos. Por causa da absorção de humidade a temperatura de transição vítrea (T_g) da resina baixa, o que provoca a sua degradação.

Nos compósitos reforçados com Kevlar a resina e a fibra são de natureza higroscópica, a absorção de água pelas resinas epoxídicas varia e depende do tipo de resina e do sistema de cura. No entanto é de referir que a absorção de humidade pode melhorar as propriedades mecânicas de materiais compósitos, pois verifica-se que alivia as tensões térmicas geradas pelas diferenças entre os coeficientes de expansão térmica da fibra e da resina quando a matriz esfria desde a temperatura de cura [Akay, 1997].

Tem-se verificado que as fibras de Kevlar reforçando resinas epoxídicas (KFRP), a absorção de água afecta apenas de forma insignificante a resistência à tracção longitudinal, no entanto degrada fortemente a rigidez transversal, as tensões e o alongamento, e diminui a resistência à flexão, assim como a rigidez.

Na indústria aeronáutica são cada vez mais usados compósitos laminados e painéis sanduíche na fabricação de componentes estruturais de aeronaves, que anteriormente eram fabricados em ligas de alumínio e de titânio. No exterior das aeronaves hoje em dia são fabricadas na maioria em estruturas laminadas de materiais pré-impregnados de compósitos poliméricos avançados. No interior das aeronaves encontramos os painéis sanduíche, é um material compósito composto por duas folhas finas e rígidas separadas por um núcleo espesso e leve, o que aumenta a área da superfície do compósito, com a mesma placa rígida, permitindo alcançar uma elevada rigidez de

flexão. O núcleo deve ser tão leve quanto possível, tendo uma adequada rigidez transversal normal e de corte e força para suportar cargas de cisalhamento entre ambas as faces e transversal das cargas normais. Normalmente os núcleos são de espuma, de madeira de balsa, de papelão ondulado ou em favo de mel. Os painéis sanduíche com núcleos em favo de mel são feitos a partir de compósitos fenólicos impregnados de Nomex ou Kevlar e são um dos materiais mais usados nas estruturas interiores de aeronaves. É de referir que a colmeia fechada - favo de mel - das células conduz à condensação de água que fica presa nessas células aumentando o peso e reduzindo as propriedades mecânicas.

Para superar esses inconvenientes, e visando uma maior utilização de compósitos sanduíche em estruturas de aeronaves, uma nova geração de materiais do núcleo foram desenvolvidos nos últimos anos: chamados *foldcores*. A ideia básica desses núcleos é dobrar o material do núcleo para produzir estruturas tridimensionais, as estruturas são criadas a partir de uma folha plana de material por dobragem tipo *origami*. Quase todo o material dobrado pode ser utilizado e a geometria da célula unitária pode ser projectada com respeito às exigências mecânicas específicas, oferecendo um grande espaço de design para a optimização das propriedades mecânicas. Além disso, os *foldcores* possuem canais de ventilação numa direcção, resolvendo o problema de células fechadas. A Airbus tem realizado estudos de desenvolvimento de *foldcores* para usar na próxima geração de fuselagem das aeronaves [Heimbs, 2010].

Hoje em dia, as simulações numéricas com base no método dos elementos finitos (FEM) são triviais, o método tornou-se uma ferramenta padrão no processo de desenvolvimento da indústria aeronáutica, a partir do nível material, passando para o componente até ao avião. Portanto, também é razoável usar essa técnica para a caracterização da estrutura celular quer do laminado, quer do painel sanduíche. A indústria aeronáutica, em vez de fabricar protótipos caros para testar novas estruturas usa modelos de elementos finitos na realização de simulações dinâmicas de ensaios de tracção, compressão, corte, flexão e fadiga que são realizados para avaliar o comportamento da deformação da parede celular e das propriedades mecânicas de diferentes geometrias. Este método de ensaio virtual, que pode ser combinado com a optimização da geometria de base para certos requisitos, é uma abordagem muito eficiente tempo-custo.

Os estudos realizados e publicados na literatura foram baseados em situações ideais, considerando núcleos com modelos hexagonais uniformes do favo de mel, sem imperfeições. Na realidade isto não se passa, pois todas as estruturas celulares mostram imperfeições e irregularidades resultantes do processo de fabricação o que influencia a rigidez do núcleo. Um modelo ideal, sem imperfeições, sobrestima as propriedades mecânicas e leva a resultados não fiáveis. As células hexagonais são utilizadas para painéis sanduíche planos para superfícies planas,

enquanto que as células mais expandidas são normalmente utilizadas para estruturas curvas porque podem ser dobradas ao longo de um eixo sem provocar problemas de curvatura [Heimbs, 2009].

Importante na modelação do compósito é prever a sua vida útil devido à fadiga. Em contraste com materiais homogêneos, em que a falha por fadiga geralmente ocorre com o início e propagação de uma fenda única, o processo de fadiga em materiais compósitos é bastante complexo e envolve vários modos de dano, incluindo a ligação fibra/matriz, laminação e fractura da fibra. Através de uma combinação desses processos, os danos são generalizados e ocorrem em todo o volume do compósito levando a uma degradação total das propriedades mecânicas, nomeadamente da rigidez e da resistência residual do laminado [Soutis, 2005].

O desenvolvimento de modelos para simulações de testes virtuais das estruturas com compósitos inclui a definição das fases de implementação de um modelo de simulação FEM: o núcleo de geração da malha da estrutura de elementos finitos, a atribuição de leis da física dos materiais, a aplicação de imperfeições e a definição de limites e condições de carga. Uma das várias vantagens destes modelos é permitir a modificação de um ou mais parâmetros sem a necessidade de alteração de todo o modelo. Após o modelo se encontrar totalmente definido é possível resolver o problema. Finalmente, tem-se a fase de pós-processamento, proceder-se-á à análise e à verificação da coerência dos resultados obtidos.

1.2 Tipo de reforço

Existem diversos tipos de reforço de materiais compósitos tendo em conta o modo como se apresentam as fibras; o processo de produção e a aplicação final do produto.

Podem encontrar-se os seguintes tipos de reforços com crescente grau de complexidade: fibras, filamentos, fios, entrelaçados ou cortados, mechas, esteiras, mechas tecidas e tecidos. Comercialmente já existem reforços na forma de pré-impregnados para posterior produção de material compósito em geral por processos de moldação.

As fibras são adicionadas à matriz polimérica de várias formas, sendo que a forma de adição depende do método e das propriedades desejadas para o compósito. Podem usar-se na produção de compósitos fibras contínuas ou cortadas em pequenos pedaços. As fibras contínuas com filamentos individuais estão geralmente disponíveis como fio entrançado. Um conjunto de fios entrançados paralelo forma as mechas que contêm normalmente de 12 a 120 filamentos.

Chama-se fio a um conjunto de filamentos torcidos. As mechas contínuas são utilizadas em vários processos de compósitos poliméricos, incluindo o enrolamento de filamentos e a pultrusão. As fibras contínuas são tecidas em mechas e fios para tecido, dando origem a tecidos de mechas e tecidos de fios com vários padrões. De forma a obter-se vários tipos de padrões dos tecidos, pode-se

entrelaçar as mechas e os fios para produzir tranças, ou então tecer os fios para obter-se as malhas. As fibras também podem ser usadas para formar uma esteira. A esteira é constituída por pequenos troços de fibras curtas, dispostas aleatoriamente, e unidas frouxamente por um aglutinante. As esteiras estão disponíveis comercialmente em rolos de vários pesos, espessura e largura. As esteiras podem ser cortadas e adaptadas para utilização como pré-formados em alguns processos por moldação [Akovali, 2001].

As mechas de fibras, referem-se a um conjunto de filamentos essencialmente paralelos que foram reunidos numa fita e enrolados num tubo cilíndrico. As mechas de fibras de aramida têm normalmente entre 25 e 5000 filamentos.

As mechas são usadas em várias aplicações, nomeadamente no processo de fabricação por “spray-up”, onde os filamentos de fibra de vidro são picados e projectados com uma pistola de ar comprimido num molde, simultaneamente é também aplicada uma resina e catalisador. Este processo é utilizado na fabricação de banheiras, chuveiros, e em aplicações náuticas. É de referir outro importante processo, a produção de compósitos por folha de moldagem, *sheet moulding compound* (SMC), aos filamentos picados são colocados num molde revestido de resina de poliéster e compactada numa folha. São posteriormente prensadas e moldadas em peças. Por sua vez, o enrolamento de filamentos e a pultrusão são processos que usam mechas de forma contínua. Podemos obter por este processo, tubos, tanques, feixes de molas e outros materiais compósitos, normalmente estruturais. O processo de fabrico é realizado através da impregnação de rolos de mechas num banho de resina líquida e, posteriormente, moldados em parte pelo enrolamento das mechas num mandril ou puxando-os através de uma matriz aquecida [Hearle, 2000].

Os fios são obtidos pela combinação de filamentos por torção simples e dobrados, ou também, pela junção e torção de duas ou mais mechas. No fundo, os filamentos previamente juntos e torcidos, são novamente torcidos para aumentar a sua resistência. Os filamentos de fibra são agrupados em fios para serem usados na conformação de peças, devendo ser secos ao ar e enrolados em tubos para assegurar a integridade suficiente para os submeter a uma operação de torção. Ao torcer os fios há um aumento da sua integridade, antes de serem novamente submetidos ao processo de tecelagem, a torção consiste em dar duas voltas por cada 5 cm de fio. As operações de torção e dobragem aumentam a resistência do fio, o seu diâmetro e a sua flexibilidade.

As mechas ou filamentos contínuos podem ser cortadas em comprimentos curtos, normalmente entre 3 a 50 mm de comprimento. Os fios cortados estão disponíveis no mercado com vários tamanhos. O tipo de fio, influencia a compatibilidade ou não com vários polímeros, assim

como a quantidade necessária, o tamanho, a sua integridade, antes e depois de picados. Os fios cortados podem ser usados no processo por *spray-up*. As fibras picadas são muito usadas como reforço na indústria de moldagem por injeção. O caso mais usado na indústria é a fibra de vidro picada. A resina utilizada pode apresentar-se seca ou mista. Os compósitos de fibra de vidro podem também ser obtidos por extrusão, onde a fibra e a resina são injectadas na máquina de injeção com o fim de obter peças [Schwartz, 1997].

A esteira é uma manta de fibras picadas ou de cordões contínuos formando uma folha fina contínua e plana. As fibras são distribuídas de forma uniforme, com um padrão aleatório, e mantêm-se juntas por resinas aglutinantes ou ligadas de forma mecânica. A esteira é formada de maneira semelhante às mantas, mas sem ser cortada, por isso usa-se menos aglutinante, principalmente devido ao emaranhamento mecânico, que dá integridade à esteira.

A esteira pode ser reforçada com fios contínuos ou cortados, mas tem diferentes características de manipulação e moldagem. A esteira contínua permite ser moldada de formas mais complexas sem rasgar. Por sua vez, as esteiras, que têm algumas fibras também orientadas verticalmente, são mais suaves e mais drapeáveis, e, por isso, são usadas quando o reforço de conformação é importante.

As esteiras com um aglutinante de elevada solubilidade são utilizadas em processos de *lay-up* ou quando é necessário que a molhagem da esteira esteja garantida. As esteiras com baixa solubilidade da resina são usadas na prensagem por moldagem ou quando o fluxo de resina líquida da matriz pode lavar ou perturbar os fios, deixando áreas com demasiada resina, e com os problemas inerentes ao excesso. As esteiras são usadas na fabricação manual, *lay-up*, na prensagem moldagem em saco, na moldagem em autoclave, e em vários processos de impregnação contínua.

Os fios tecidos são fabricados por entrelaçamento dos fios da urdidura (comprimento) com os fios de enchimento (transversal) em teares convencionais. São tecidos com uma grande variedade de estilos, que permitem o controlo exacto sobre a espessura, peso e tensão. Os principais factores que definem um determinado estilo de tecidos de fios são a contagem do tecido, os fios de teia, a trama do fio, e o tipo de tecelagem. Conforme o fio que se pretende, pode usar-se mais filamentos, se necessário para aumentar a espessura do tecido. No mercado encontram-se uma grande variedade de tecidos para produção de compósitos [Hearle, 2000].

A trança é um processo têxtil mecanizado em que as fibras são móveis e a máquina trança os fios sobre um mandril num ângulo pré-determinado. A máquina funciona como um mastro de barco, com os rolos de fios que trabalham em pares para realizar a trança final.

Uma vez que uma máquina de trança tem muitos fios, a cobertura completa do mandril pode ser atingida durante uma passagem. As técnicas de entrançado convencional foram desenvolvidas para os produtos têxteis, não existindo uma técnica padrão para a aplicação da resina, como há no enrolamento filamentar. Pode ser aplicado após uma camada de trançado ser concluída no mandril, embora esse passo diminua a rentabilidade do processo.

Um método alternativo de aplicação de resina envolve a passagem das fibras ao longo de um anel poroso, que oferece uma quantidade necessária de resina. A vantagem é a obtenção de uma boa molhagem da fibra e a uniformidade na distribuição de resina. É um processo rápido de formação de reforço do fio que produzindo tranças fortes, entrelaçadas de estrutura tubular ou plana de vidro, carbono ou aramida.

A malha é obtida num processo de *interlooping* de cadeias de mechas e fios. Os tecidos de malha são fáceis de manusear e podem ser cortadas sem se desintegrar. Os tecidos de fibras de malhas são os mais comumente usados para reforçar as secções planas ou folhas de materiais compósitos, mas pré-formados a 3 dimensões, foram produzidos usando fios de pré-impregnados. Estes materiais têm as fibras contínuas orientadas axialmente na direcção desejada. As múltiplas camadas dessas fibras nas direcções xy são costuradas na direcção z para atingir o equilíbrio de drapeabilidade e as propriedades de reforço desejado no processamento e na performance das peças acabadas [Groover, 1996].

1.3 Pré-formas

As pré-formas são cortadas e moldados em formas de fibra de reforço. Em trabalhos de *preforming*, materiais bidimensionais p.ex. tapetes, tecidos de fios, impregnados, etc, são convertidos em formas tridimensionais prontas para serem usadas em processos de moldagem.

1.3.1 Pré-formas impregnadas

As pré-formas impregnadas são constituídas de material contínuo unidireccional ou tecido de fibras revestidas com uma quantidade controlada de um material de resina catalisado formando a matriz.

São fornecidos em rolos ou na forma de folha, pronto para uso imediato em um compósito de fácil fabricação, e são amplamente utilizados na indústria aeroespacial e outras indústrias para aplicações de alto desempenho estrutural. As peças de compósitos são fabricadas a partir de pré-impregnados por etapas básicas de *lay-up*, cura e acabamento.

As principais matrizes usadas são a resina epóxídica, a fenólica e poliimida, e como reforço fibras de aramida. Os métodos de pré-impregnado de produção predominante são através de um *hot-melt* ou um solvente de impregnação. No método *hot melt*, um filme (ou filmes), de resina formulada em um ambiente controlado a peso está impregnada em forma de fibra usando calor e pressão.

Para a impregnação do solvente, as fibras são passadas através de uma solução de resina, calandrado para produzir o conteúdo de resina desejado, e posteriormente é introduzido num forno de aquecimento para remover o solvente [Tong, 2002].

As características dos principais tipos de pré-impregnados, disponíveis para a indústria comercial são as seguintes:

- as fitas pré-impregnadas unidireccionais, estão disponíveis com larguras entre os 25 e os 1500 mm, com acabamento curado e espessuras variando de 0.05 a 0.5 mm. O custo da peça resultante da cura é maior, pois há um custo da mão-de-obra, que aumentou associado ao procedimento *lay-up* em relação ao tecido. Devido a isso, há um aumento da utilização de métodos robóticos para *lay-up* de fita para tentar reduzir a mão-de-obra.

- os tecidos pré-impregnados, normalmente são fornecidos como rolos com larguras de até 1800 milímetros e curado com espessura de 0.01 a 0.8 mm. Os estilos de tecelagem podem ser variados para se adequar particularmente a aplicações específicas, o estilo equilibrado temos o tecido a 45 °, ou viés tecido a 90 ° unidireccional. As propriedades mecânicas e a resistência das fibras dependem do tipo de tecelagem, uma tecelagem quadrada dá menor resistência, do que cetim 8HS, porque a distância de entrelaçamento entre as fibras é maior.

- os pré-impregnados ‘Tows’, são fornecidos como feixes individuais de fibras pré-impregnadas em bobinas. Os pré-impregnados são utilizados para enrolamento filamentar, e usados na produção de baixo custo, utilizando-se como matriz resinas. Eles também são utilizados como reforços locais ou para preencher as partes *layed-up*, como no caso de vigas.

Os pré-impregnados são largamente utilizadas na indústria aeroespacial, militar e indústria aeronáutica, satélites e mísseis nas quais o peso e o desempenho são factores determinantes. A maioria dos interiores das aeronaves é produzida com pré-impregnados de vidro e aramida, e há uma maior utilização de componentes estruturais onde o metal é substituído pelo compósito de carbono.

Os tecidos podem ainda ser classificados de acordo como são tecidos, em: o Five-Harness Satin (5 HS) em que o entrelaçamento é 4 por 1. É ligeiramente mais drapeável que o *crowfoot*. Por

sua vez, o Eighth-Harness Satin (8 HS) é similar ao 5 HS, excepto que o entrelaçamento é 7 por 1. É de referir, que este tecido é muito fácil de drapear e adapta-se bem a superfícies compostas. É mais caro que todos os tecidos anteriormente referidos [Tong, 2002].

O tecido *crowfoot* é mais fácil de drapear que o tafetá e logo mais fácil de adaptar a formas curvas. Neste tecido existe um entrelaçamento 3 por 1, ou seja um fio passa por cima de 3 e por baixo de 1. Como forma de orientação temos fios colocados no tecido para identificar a direcção e superfície do *warp* e *fill*, como ilustrado na figura II.1. Na superfície *warp*, os fios são habitualmente espaçados de 2 polegadas e correm na direcção do *warp*. Na superfície do *fill* estão habitualmente espaçados de 6 polegadas e correm no sentido do *fill*. Os *tracers* são habitualmente não *standard*, e requerem uma ordem especial do vendedor, ilustrado na figura II.2.

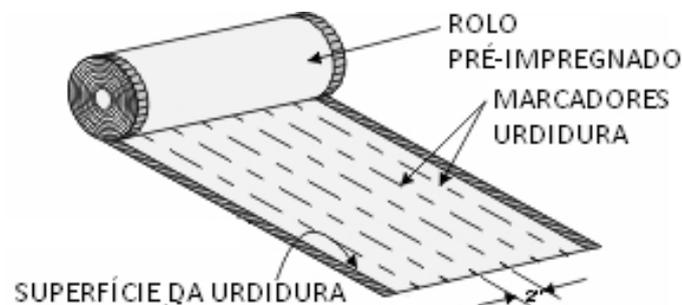


Figura II.1 - Nomenclatura do rolo de tecido

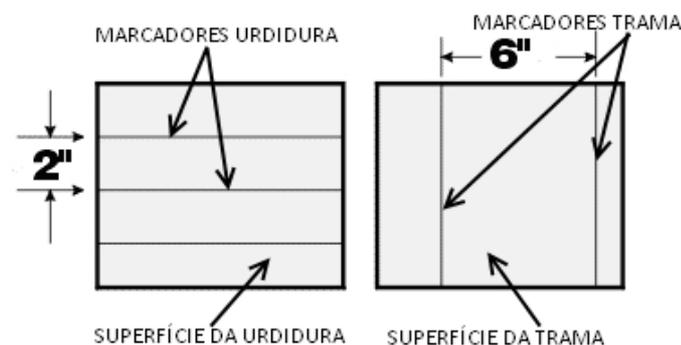


Figura II.2 - Espaçamento tipo de marcadores da urdidura e da trama

1.4 Denominação dos laminados

1.4.1 Introdução

Os laminados de materiais compósitos recebem uma denominação específica para que sejam identificados adequadamente. A identificação da configuração de laminação ou de bobinagem de um compósito é feita de modo que a orientação e a quantidade de lâminas (camadas) e os materiais de cada lâmina, normalmente colocado apenas o tipo de reforço, sejam claramente interpretados. A figura II.3 exemplifica uma sequência de lâminas com os possíveis códigos de identificação. A primeira camada corresponde àquela indicada pelo ângulo junto ao colchete da esquerda, com os ângulos subsequentes indicando o restante das camadas. O subscrito "S" ou "T", abaixo do colchete, da direita representa a indicação de simétrico ou total, sendo que no caso de "S" apenas metade das camadas são mostradas. Abaixo de cada ângulo é colocado um subscrito que quando representado por uma letra, geralmente "C" de fibra de carbono, "G" de fibra de vidro e "K" de fibra aramida, indica o material do elemento de reforço e quando representado por um número indica o número de camadas adjacentes com o ângulo e material assinalado [Adams, 2003].

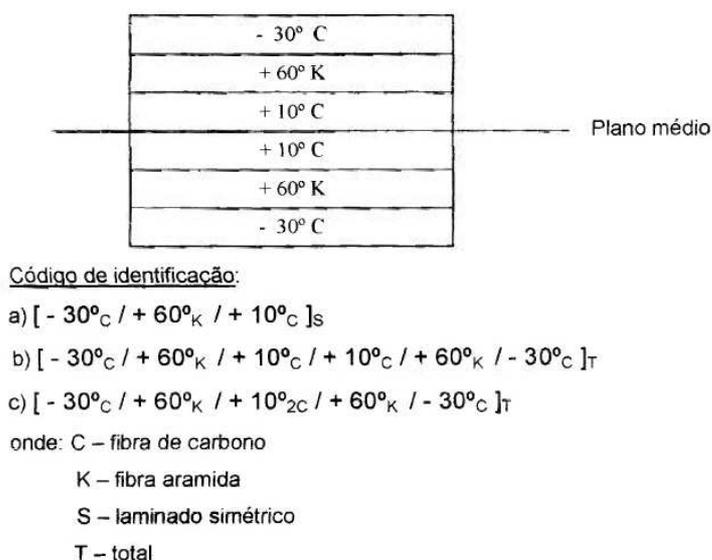


Figura II.3 - Representação da configuração de laminação de um compósito simétrico.

1.4.2 Denominação dos laminados conforme a fabricação

O compósito, que dependendo do método de fabricação pode ser denominado de laminado ou bobinado, é constituído por uma quantidade de camadas ou lâminas super postas uma às outras. O reforço de cada uma das lâminas constituintes do compósito pode ser bobinado numa mesma orientação ou em orientações distintas, recebendo deste modo, denominações apropriadas que o identifiquem [Gay, 2002].

Os laminados podem ser classificados em: unidireccionais *on-axis*, *off-axis*, *angle-ply* e *cross-ply*.

No primeiro tipo de laminados, a orientação das fibras é a mesma em todas as lâminas e a direcção local na lâmina, indicada por 1-2, coincide com a direcção global do compósito, indicada por x-y, conforme ilustrado no exemplo da figura II.4 a). Este laminado é o que propicia maior resistência ao compósito, uma vez que as fibras estariam alinhadas nas direcções principais do carregamento. No entanto, isto na prática tornar-se-ia inviável, visto que há necessidade de resistência também em outras direcções, lembrando que na direcção transversal as lâminas têm pouca contribuição na resistência do compósito.

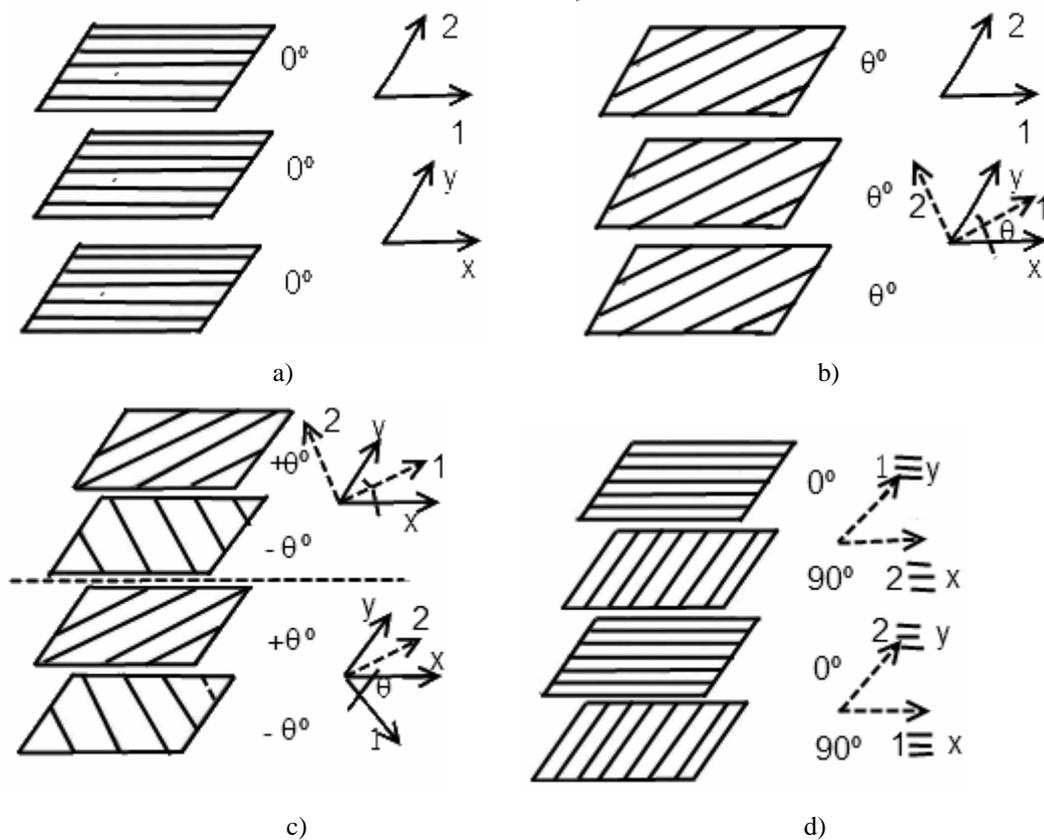


Figura II.4 – Representação de laminados conforme a orientação do reforço: a) laminado *on-axis*, b) laminado *off-axis*, c) laminado *angle-ply*, d) laminado *cross-ply*

No laminado *off-axis*, o ângulo de orientação das fibras está deslocado de um determinado valor entre os eixos do sistema local e do sistema global, conforme ilustrado no exemplo da figura II.4, b). Diferente dos laminados unidireccionais *on-axis*, a resistência do laminado na direcção transversal do eixo global pode ser melhorada, uma vez que as fibras conseguem dar certa contribuição na resistência nesta direcção. Na direcção longitudinal do eixo global, a resistência do

laminado é menor do que a alcançada pelo laminado *on-axis*, já que as fibras não estão totalmente alinhadas com esta direcção, neste caso formando um ângulo $+\theta$.

Os laminados *angle-ply* são laminados balanceados consistindo de camadas posicionadas acima e abaixo do plano médio do laminado, sendo que o ângulo do reforço em cada lâmina apresenta a mesma magnitude, porém de sinal trocado, ou seja, $+\theta / -\theta$, onde θ é diferente de 0° ou 90° . A figura II.4 c), ilustra este tipo de laminado, o termo balanceado expressa que o laminado que possui uma camada a $-\theta$ em relação à linha do plano médio, deve possuir uma camada idêntica, ou seja, de mesmo material, porém posicionada à $+\theta$ em relação a essa mesma linha do plano médio.

Nos laminados *cross-ply*, o ângulo do reforço de cada lâmina alterna entre 0° e 90° , geralmente sendo utilizados reforços na forma de tecido, nas mais variadas gramagens. Dependendo do tipo de carga, há a possibilidade de se utilizar tecidos com reforços diferentes na trama e na urdidura, que seriam os tecidos denominados de híbridos. Por exemplo, se numa determinada direcção são exigidas propriedades diferentes do que na outra, seria possível empregar tecidos fabricados com fibra de carbono, para a direcção de maior solicitação, e fibra de vidro na outra. Da mesma maneira, existe a possibilidade de se utilizar tecidos de fibra de vidro e fibra aramida ou fibra de carbono e fibra aramida. A figura II.4 d) ilustra um laminado do tipo *cross-ply* [Powell, 1993].

Pode-se ainda, classificar os laminados conforme a orientação das camadas no laminado em relação ao plano médio [Staab, 1999]. Assim temos, os simétricos, cada lâmina com determinada orientação do reforço é simétrica em relação ao plano médio do laminado. Isto significa dizer que para cada lâmina acima do plano médio do laminado existe uma lâmina idêntica (mesmo material, espessura e ângulo de orientação do reforço) a uma mesma distância abaixo do plano médio, consistindo em uma imagem de espelho. Um tecido com um padrão simétrico tem habitualmente o mesmo número de fios entrançados por polegada, na direcção do *warp* e do *fill*. Este tecido tem uma resistência igual em ambas as direcções.

Por sua vez, nos anti-simétricos cada lâmina com orientação do reforço a um ângulo qualquer θ acima do plano médio do laminado, existe uma lâmina de mesmo material e espessura, mas com o reforço orientado num ângulo $-\theta$ numa distância igual e abaixo do plano médio do laminado. Um tecido assimétrico poderá ter um número diferente de fios por polegada, na direcção do *warp* e do *fill*, fios de dimensões diferentes nas duas direcções, ou de tipos diferentes, resultando numa resistência diferente em ambas as direcções.

Quando não existe simetria e nem anti-simetria entre as lâminas existentes no laminado, estamos na presença de laminados assimétricos.

Finalmente, quando o laminado é formado por lâminas de diferentes materiais de reforço, é denominado de híbrido. Portanto, quando o compósito é constituído por pelo menos dois tipos de reforços como, por exemplo, lâminas formadas por fibra de carbono e lâminas formadas por fibra de vidro, é designado de laminado híbrido.

2. Procedimento Experimental

Um compósito é formado pela junção de dois materiais de diferente natureza, resultando num novo material com performance superior à dos elementos constituintes individualmente. Regra geral, o novo material é obtido pela impregnação de fibras numa matriz. As fibras são os elementos constituintes que dão ao compósito as suas principais propriedades mecânicas, nomeadamente a resistência à rotura e a rigidez.

As fibras estudadas no presente trabalho são produzidas a partir do polímero aramida, com vários nomes comerciais, sendo mais conhecido o de Kevlar. O reforço pode ser constituído por fibras unidireccionais ou bidimensionais tendo em conta a direcção em que se encontrem dispostas. No caso dos tecidos, as fibras são distribuídas segundo duas direcções, pode falar-se, das esteiras quando as fibras se encontram disseminadas aleatoriamente e de tecidos tridimensionais em trama de fibras em 3D.

As matrizes responsáveis por promover a transferência dos esforços mecânicos exercidos sobre o compósito para as fibras, podem ser de resina epoxídica, considerada no presente estudo, de resinas fenólicas ou de poliéster.

A selecção da fibra e da resina depende de vários factores, a saber:

- propriedades mecânicas que o compósito deve apresentar após produção;
- o custo da aquisição dos materiais constituintes e do grau de complexidade da produção do compósito;
- a resistência que o compósito deve apresentar às condições ambientais a que vai ser sujeito;
- a importância do peso final das peças produzidas com o material compósito;
- a importância das performances globais do compósito para o produto a desenvolver.

Se as fibras estão impregnadas na matriz obtém-se uma única camada, chama-se lâmina, se são várias lâminas sobrepostas impregnadas, obtém-se um compósito laminado.

2.1 O compósito pré-impregnado: Kevlar/resina epoxídica

As fibras de aramida são fornecidas em diversas formas, tais como fios, segmentos curtos, polpa, tecidos e não tecidos. Os tecidos são utilizados na produção de equipamentos resistentes aos impactos, coletes à prova de bala, equipamento protecção para os bombeiros e equipamento de protecção individual na indústria da fundição. Os tecidos também são usados, como no caso em estudo, na produção de laminados utilizados em estruturas para a indústria aeronáutica e em protecções exteriores das naves espaciais.

As fibras de aramida apresentam uma pequena retracção para temperaturas elevadas, e na presença de fogo são auto-extinguíveis. Na tabela II.1, encontram-se alguns valores das propriedades mais importantes de série Kevlar [Akovali, 2001].

Tabela II.1 - Algumas propriedades das fibras de aramida – Kevlar.

Tipo de fibra	Massa volúmica [kg/m ³]	Módulo de Young [GPa]	Tensão de rotura [GPa]	Extensão [%]
Kevlar 29 (Elevada tenacidade)	1440	85	3.0-3.6	4.0
Kevlar 49 (Elevado módulo de elasticidade)	1440	131	3.6-4.1	2.8
Kevlar 149 (Muito elevado módulo de elasticidade)	1470	186	3.5	2.0

Um dos problemas das fibras de aramida é que são higroscópicas, ou seja, podem absorver água, facto que será explorado no presente trabalho. Verifica-se que nos laminados cortados por jacto de água, pode ocorrer o inchamento das fibras, quando não se procede à secagem após o corte, provocando problemas ao nível da aderência entre as fibras e a matriz, assim como a deterioração precoce do compósito.

A absorção de água depende de vários factores: a forma como o laminado foi produzido, a aderência interface fibra/matriz, a presença de impurezas ou imperfeições no laminado, as condições ambientais do local de produção do laminado e a forma de tecelagem do tecido do qual se produziu o laminado [Akovali, 2001].

No caso em estudo, a resina utilizada como matriz é uma resina epoxídica que tem como principais funções pré-impregnar as fibras de reforço, transferir os esforços para as fibras, proteger as fibras do meio envolvente, evitar os deslocamentos das fibras em relação à matriz e colar as várias camadas do laminado.

A resina epoxídica revela-se como determinante no comportamento do compósito ao corte e à compressão mas tem pouca importância na resistência à tracção do laminado.

As resinas devem apresentar como principais características:

- serem compatíveis com as fibras e apresentar uma boa aderência às mesmas;
- boa resistência às condições ambientais em que o laminado vai ser utilizado;
- ter as propriedades mecânicas adequadas ao laminado a produzir;
- apresentar boa resistência química e térmica aos elementos envolventes;
- conferir boa estabilidade dimensional ao laminado.

No mercado estão disponíveis vários tipos de resina epoxídica, sendo a mais utilizada a que resulta da reacção entre o bisfenol A e a epíclorohidrina, denominada de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA- *DiGlycidyl Ether of Bisphenol A*). Como características principais as resinas obtidas a partir do bisfenol A, têm: uma boa rigidez, uma boa resistência mecânica, assim como boa resistência química. Por sua vez, os grupos hidroxilo e epoxi conferem as propriedades de aderência e de reacção com os agentes de cura.

Tabela II.2 - Propriedades da matriz de resina epoxídica [Gay, 2003]

Matriz	Tensão de rotura [MPa]	Módulo de Young [GPa]	Extensão [%]
Resina epoxídica	130	4.5	2

A passagem da resina epoxídica do estado líquido ao sólido, deve-se a mecanismos de formação de ligações cruzadas no chamado processo de cura. Ocorrem durante o processo de cura fenómenos macroscópicos que se denominam de gelificação e vitrificação.

A gelificação, ou seja a transformação de um líquido num gel sólido, é uma transformação que ocorre num determinado momento por reacção química e é acompanhado por uma variação drástica da viscosidade. A transformação é bastante rápida e ao momento em que ocorre a transformação do líquido em gel sólido é denominado como ponto de gel. Por sua vez, a vitrificação pode ocorrer, ou não, depois da gelificação e é a transformação do gel sólido em sólido vítreo. Durante o processo de cura verifica-se uma densificação macro molecular que ocorre devido ao aumento do número das ligações cruzadas obtendo-se um sólido que não se funde e não se dissolve [Peters, 1998].

As propriedades de gramagem do tecido, a percentagem de resina e de voláteis, o tempo de gelificação e fluxo podem influir na forma de manuseamento do material, nas suas propriedades mecânicas, bem como na formação de poros no compósito final.

No presente estudo, o pré-impregnado usado para a produção do painel laminado é da empresa GURIT, com a referência EHA-250-33-55 (Anexo I), fornecido em rolos de 50m de comprimento e 1.27 m de largura. Pode ser armazenado durante seis meses a uma temperatura de -18°C e 5 dias à temperatura da sala de produção. O pré-impregnado é reforçado com fibra de aramida, um tecido com referência 8HS, impregnado com uma resina epoxídica com a referência EH250. É um tecido em que as fibras de reforço estão orientadas a 0° ou 90°. A direcção, a 0°, tem a urdidura e na direcção, a 90°, encontra-se a trama. A referência do tecido 8HS, significa que um fio de fibra na direcção da urdidura passa por cima de 7 fios.

A resina epoxídica apresenta como principal característica ser auto-adesiva permitindo ser usada em variados processos de produção. Além disso, esta resina possibilita o controlo do fluxo durante a cura, tem uma elevada tensão de corte interlaminar, assim como boa capacidade adesiva a núcleos e a laminados metálicos, usados na produção de painéis sanduíche. É de referir ainda, as boas características do pré-impregnado para a produção de estruturas leves, do tipo sanduíche e em favo de mel, a sua elevada resistência ao impacto e o elevado poder de colagem.

A resina epoxídica cura entre os 120°C e 130°C, e permite diferentes níveis de aderência de acordo com as exigências da fabricação dos laminados, nomeadamente na realização de formas curvas e superfícies com formas complexas. A cura do laminado é realizada em prensa de pratos quentes, saco de vácuo ou em autoclave, a pressões de pelo menos 0.07 MPa, ver Anexo I.

As estruturas produzidas por este pré-impregnado podem ser sujeitas a variações de condições ambientais, com temperaturas entre os -55°C e os 80°C. O pré-impregnado cumpre com as especificações da AIRBUS.

2.2 Produção de uma placa de laminado

Um pré-impregnado consiste na combinação de uma matriz em resina e do reforço em fibra. Está pronto para ser usado no processo de produção de um laminado e pode encontrar-se dois tipos: unidireccionais, quando as fibras estão dispostas longitudinalmente, e os tecidos com as fibras dispostas em várias direcções [Adams, 2003].

O tipo de matriz, permite saber qual a resistência ao ambiente e determina a temperatura de serviço do pré-impregnado.

A selecção do pré-impregnado deve ter em linha de conta o custo e as performances exigidas ao laminado. São também factores determinantes a facilidade de processamento, onde se inclui o

custo de fabricação, o consumo de energia, o número reduzido de constituintes e o controlo da fibra. É também determinante, a razão entre o peso e as performances exigidas, onde se salienta a resistência à fadiga, a resistência à rotura, a rigidez, a resistência à corrosão e ao envelhecimento e permitir finalmente a possibilidade de efectuar reparações no laminado quando ocorrem danos.

Devido ao pré-impregnado já ter a resina misturada, este tem de ser armazenado à temperatura de -18°C para evitar que a resina cure. Os fabricantes estão a desenvolver novos tipos de resina que permitam que o pré-impregnado fique armazenado à temperatura ambiente da sala de produção durante um ano. A produção do pré-impregnado requer uma cura a alta temperatura, que podem variar entre 121°C e 176°C .

No manuseamento de pré-impregnados é importante o conceito de *Out time* que se pode definir como o tempo acumulado à temperatura ambiente, com a temperatura máxima e humidade especificadas, durante o qual o pré-impregnado pode ser utilizado para fabricar peças de qualidade. Normalmente, o tempo fora das condições de armazenamento varia entre alguns dias a um mês.

A humidade excessiva, é um dos mais graves problemas dos pré-impregnados com resina epoxídica, que pode ser provocado aquando da abertura do pré-impregnado, armazenado no frio, permitindo a deposição de humidade no material. A presença de humidade no pré-impregnado é irreversível, tanto no manuseamento do rolo quer na cura, pois a humidade transforma-se em vapor provocando o aparecimento de poros e de vazios.

Se o aquecimento do pré-impregnado se realizar muito rapidamente, não se mantendo a viscosidade o tempo necessário com um valor suficientemente baixo, não será realizada a completa extracção de humidade, voláteis e solventes. Nestas condições a peça com elevada porosidade, diminui as propriedades mecânicas, sendo mais notório na resistência à compressão. É usual, para evitar este problema realizar a cura em dois degraus, com uma temperatura intermédia permitindo que a resina se mantenha tempo suficiente na zona de “baixa viscosidade”. Se o pré-impregnado for aquecido muito lentamente a viscosidade poderá nunca descer para valores suficientemente baixos para que a extracção da humidade e voláteis aconteça. O resultado é novamente uma peça com uma elevada porosidade.

Para a obtenção dos provetes para os ensaios mecânicos é então fabricada uma placa de laminado compósito que será posteriormente cortada para as dimensões finais dos provetes.

O painel laminado de compósito foi laminado manualmente num plano utilizado para preparação de provetes numa sala limpa com temperatura controlada de $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$, com uma humidade relativa de 50%. O plano foi limpo de resíduos e pincelado com um desmoldante de forma a facilitar a remoção do painel após o processo de cura.

A fabricação de uma placa de material compósito segue, em geral, os seguintes passos:

1. Retirar o rolo do pré-impregnado, compósito de Kevlar com resina epoxídica, 8HS, do armazenamento a baixa temperatura ($T=-18^{\circ}\text{C}$), deixando-o estabilizar durante 24 horas à temperatura ambiente, de maneira a não haver condensação de água no tecido pelas razões já invocadas anteriormente.

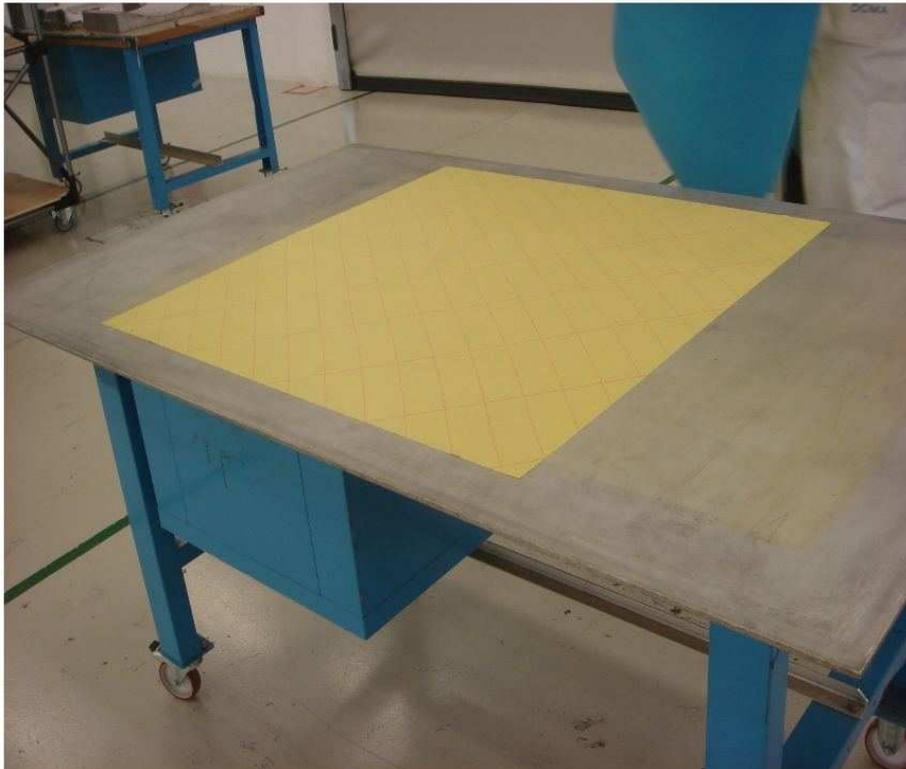


Figura II.5 - Montagem do laminado

2. Cortar na máquina de corte de tecidos as camadas de Kevlar-epóxido (800x800 mm) para produzir o laminado com as orientações pretendidas. No presente caso, a sequência de empilhamento de todas as camadas é de $[45/90/0_2/90/45]$, ver figura II.5.

3. Colocação manual de defeitos, estes foram fabricados a partir de teflon com um instrumento específico que garante um defeito com 10 mm de diâmetro. O teflon devido às suas propriedades desmoldantes vai simular uma delaminação entre as camadas onde o defeito foi colocado que foi no eixo neutro entre as camadas a 0° , ver figura II.6.

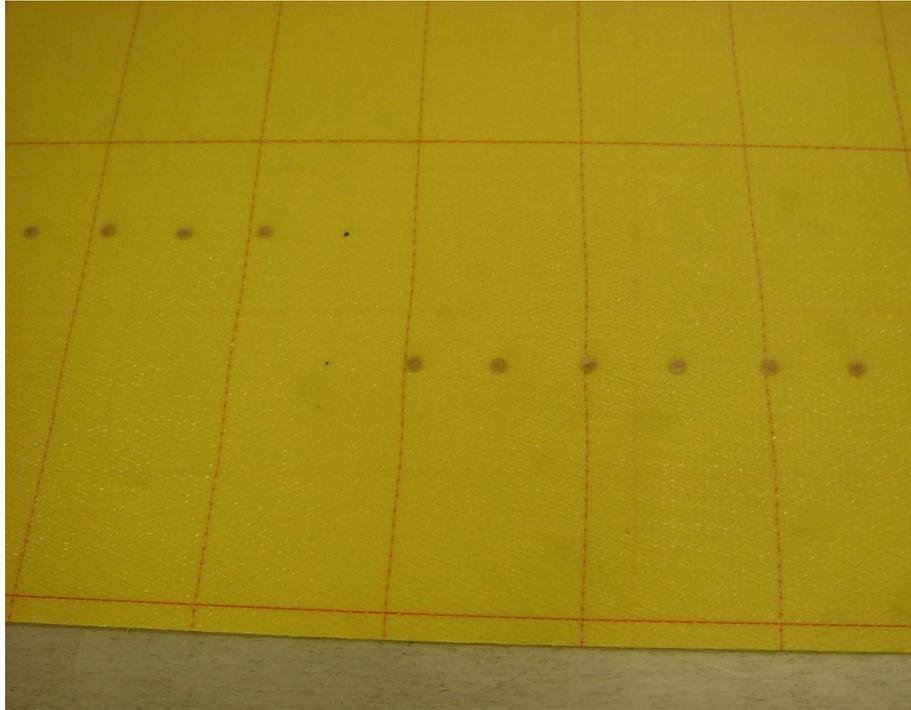


Figura II.6 - Colocação do teflon para simulação de defeito

4. Empilhamento das várias camadas, respeitando a sequência pré-estabelecida. Após a colocação de cada camada é aplicada pressão ao conjunto com a ajuda de uma espátula para facilitar a adesão entre as camadas.

5. Ensacamento do laminado fabricado em saco de vácuo, que tem duas funções: extrair humidade, solventes e voláteis, conforme se ilustra nas figuras II.7 e 8; aplicar uma pressão de compactação para consolidar os tecidos.

A pressão máxima de compactação possível ao nível do mar com um saco de vácuo perfeito é 1.013527 bar [Tong, 2002].

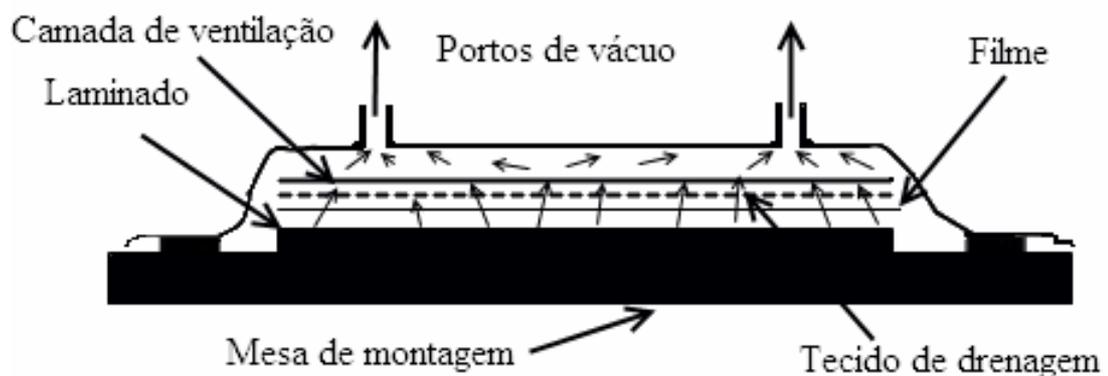


Figura II.7 - Caminho dos solventes dentro do saco de vácuo

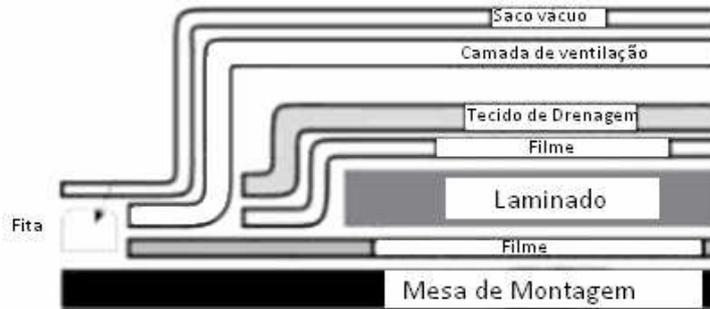


Figura II.8 - Estrutura habitual do ensacamento em vácuo

A pressão de compactação que é provocada pelo saco de vácuo é importante para a boa qualidade das peças quando curadas apenas no saco de vácuo. O laminado é introduzido no saco de vácuo e é colocada uma primeira camada que está em contacto com o laminado mas que não é curado é um filme, que é utilizado como uma barreira entre o laminado e subseqüente tecido de drenagem utilizado para absorver a resina do laminado. Para extrair uma quantidade elevada de resina pode-se utilizar vários tecidos. O tecido de drenagem estende-se além da zona do *lay-up* e foi selado e seguro com Fita FB (Flashbreaker), conforme ilustra a figura II.9.

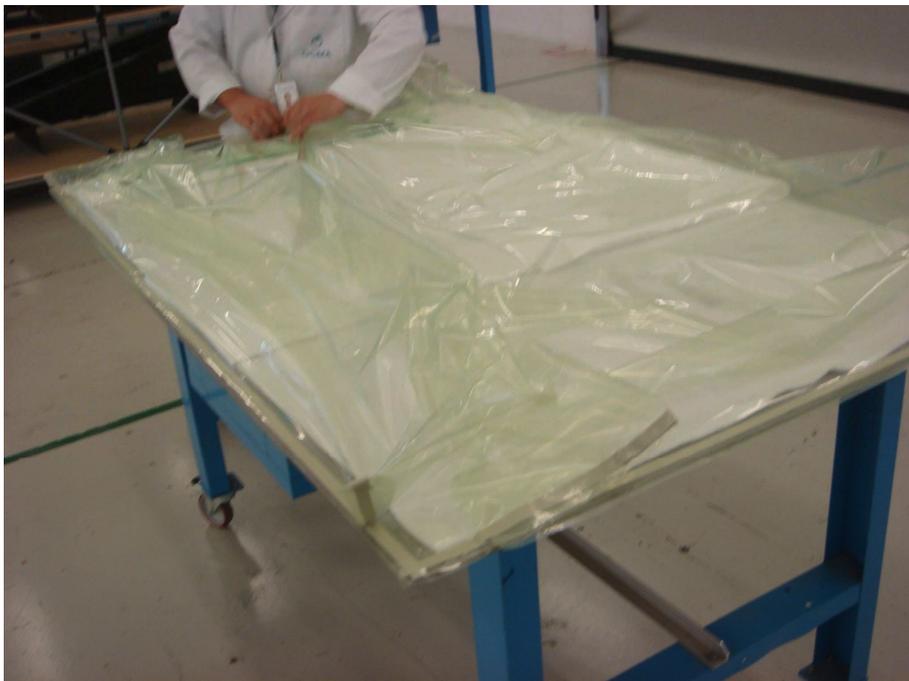


Figura II.9 - Fecho do saco de vácuo com fita

Finalmente é usada uma camada de ventilação que é utilizada para manter um percurso de fuga dos voláteis através do saco até à fonte do vácuo, para que o ar e substâncias voláteis possam ser retirados e continue a ser aplicada a pressão pretendida ao laminado. Esta camada estende-se além do *lay-up* para que esteja em contacto com o tecido de drenagem ultrapassando o filme

separador. Os portos de vácuo estão ligados à camada de ventilação, directamente ou através de tiras de tecido [Akovali,2001], de acordo com a figura II.10.

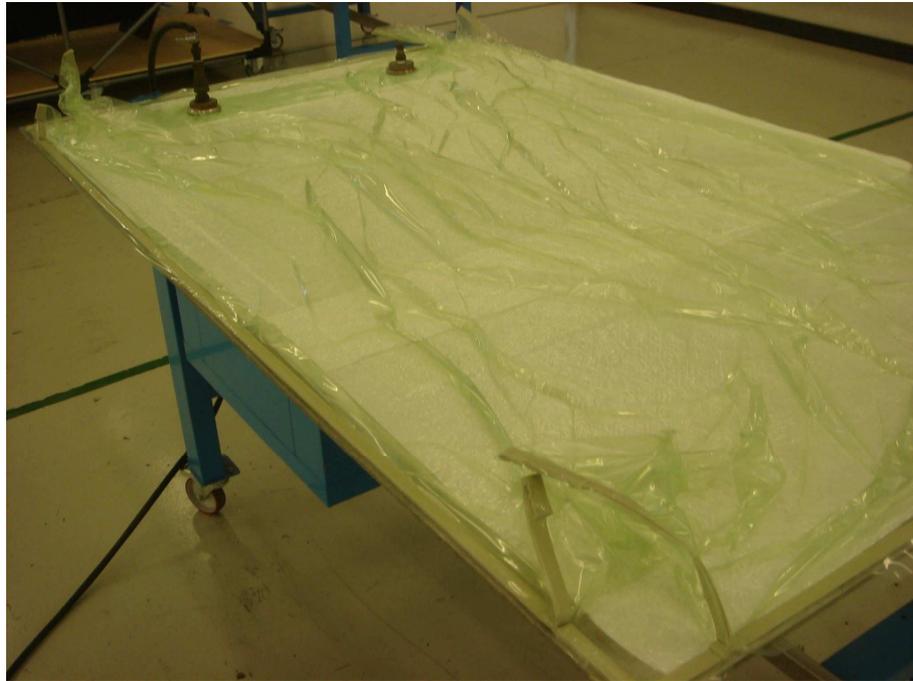


Figura II.10 - Ligação dos portos de vácuo

6. Cura em autoclave, conforme figura II.11, do laminado ensacado, à pressão de 4 bar, para mais eficazmente extrair os gases e reduzir a porosidade.

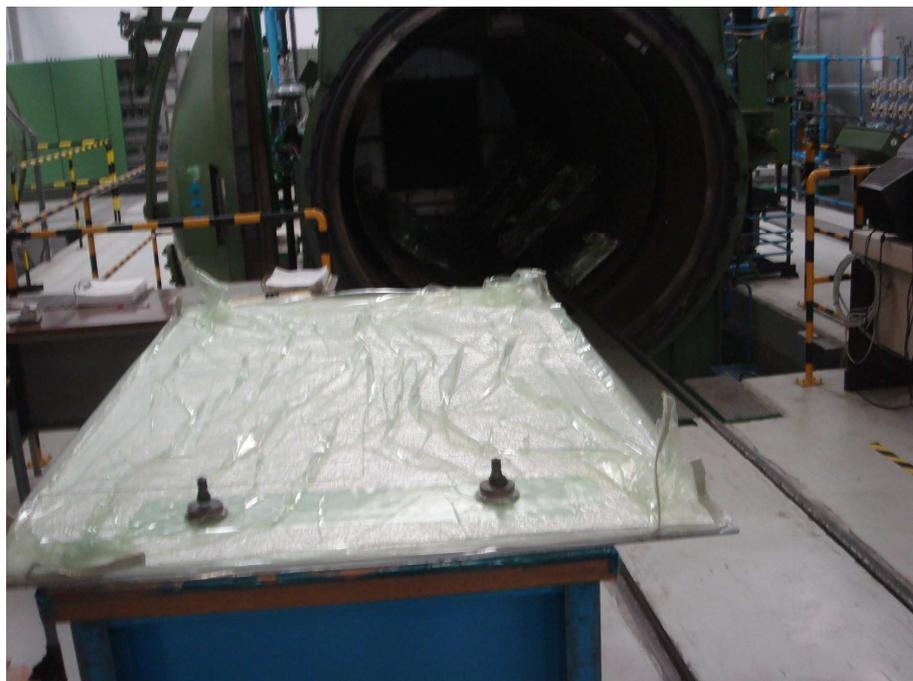


Figura II.11 - Introdução do laminado para cura na autoclave

Diversos tipos de laminados podem ser produzidos, em função da orientação do empilhamento dos tecidos. Diz-se que:

- o laminado é simétrico, quando todas as orientações dos tecidos são simétricas em relação ao plano do meio do laminado; a simetria ajuda a evitar deformação térmica durante o arrefecimento da peça no ciclo de cura, conforme figura II.12;

-o laminado é “balanceado” quando tem um número igual de tecidos com orientação + e -. Este empilhamento ajuda a evitar deformação quando aplicada uma carga, figura II.13.

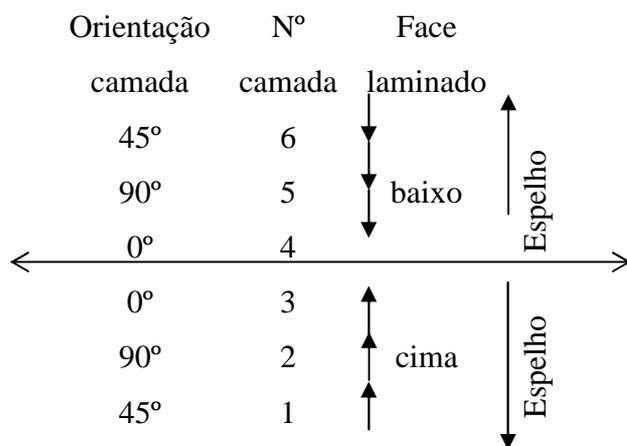


Figura II.12 - Estrutura do laminado produzido, balanceado e simétrico

O empilhamento do pré-impregnado para produzir o laminado foi efectuado nas direcções necessárias para permitir que a peça tenha uma resistência igual em todos os planos.

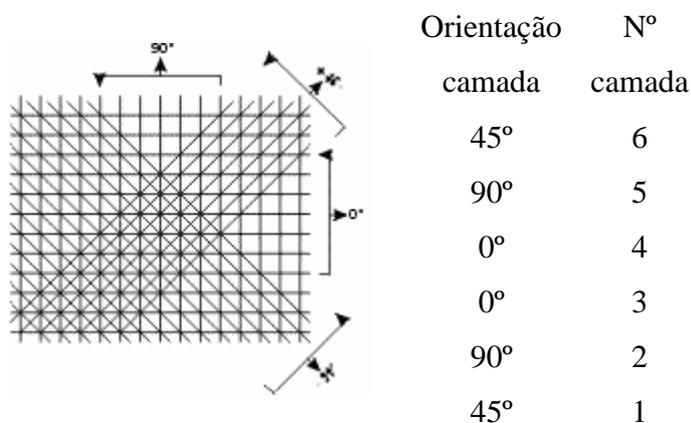


Figura II.13 - Estrutura do laminado quasi-isotrópico

O objectivo da produção do laminado é o seu posterior corte para a produção de provetes para serem ensaiados destrutivamente, efectuando testes de tensão, compressão, flexão e fadiga.

Um ciclo de cura pode apresentar a seguinte forma: de subida da temperatura à taxa de 2.5°C /min; ao atingir o 130° C, a temperatura foi estabilizada e mantida durante 2 horas para a cura do laminado; seguindo-se, o arrefecimento à taxa de 2.5°C/min até ao 50° C, conforme figura II.14.

Ciclo de Cura do laminado

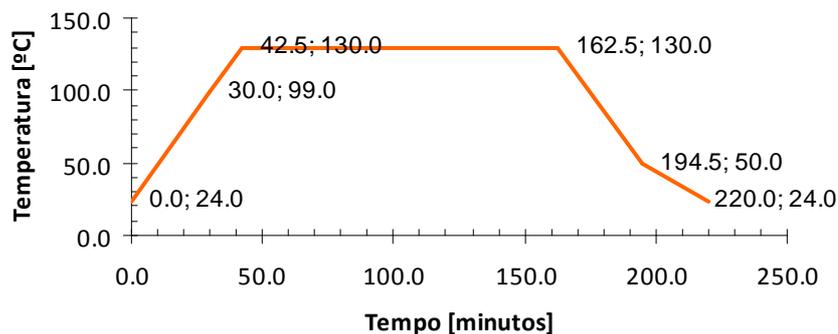


Figura II.14 - Ciclo de cura do laminado

Na produção de materiais compósitos laminados podem ocorrer danos não observáveis, tais como delaminação, fractura de fibras ou da matriz, inclusões, porosidade e fissuras [Adams, 2003].

Após a produção do laminado, o mesmo é sujeito a alguns testes, um dos primeiros a executar é uma inspecção visual. Esta técnica tem como vantagens ser barata e rápida, mas é limitada no tipo de dano que consegue detectar.

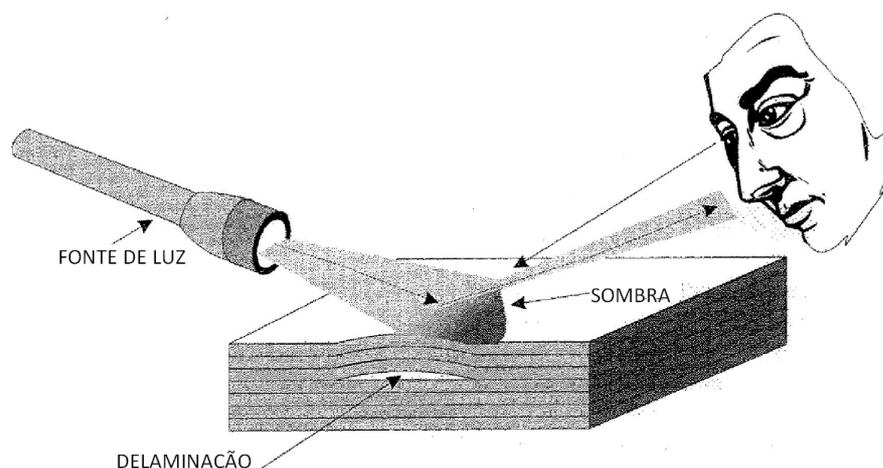


Figura II.15 - Inspeção visual

Foi utilizado o método de ângulo plano ou luz tangente ao laminado que consiste na utilização de uma fonte de luz procurando sombras provocadas por pequenas imperfeições na superfície, por este método é possível encontrar delaminações, inclusões e descolamentos, no caso em estudo não foram detectados, como ilustrado na figura II.15. Foi também usado o método conhecido como *Tap Test*, figura II.16, que consiste em bater com uma moeda ou com um martelo próprio no laminado e de acordo com o som emitido pode-se detectar delaminações superficiais, confirmou-se que os defeitos estavam posicionados correctamente.

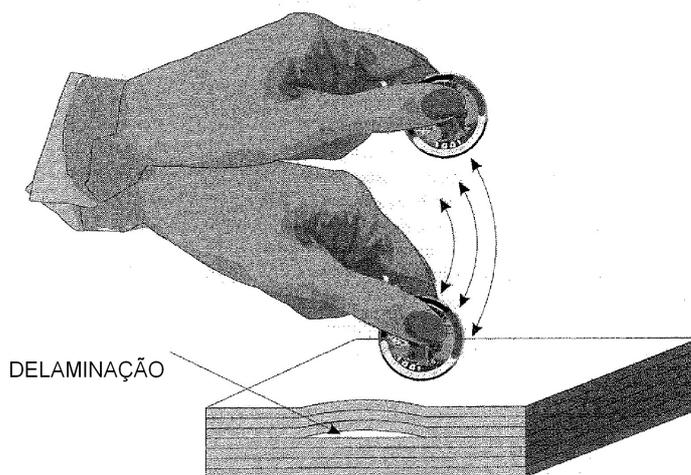


Figura II.16 – Esquema de execução do ensaio pelo método *Tap-test*

No controlo de qualidade do laminado é usada a técnica por ultra-sons, o compósito é atravessado pelas ondas ultra-sonoras que permite detectar defeitos quer no interior do laminado assim como na superfície. Um dano ou defeito não é mais do que uma descontinuidade no laminado provocando por sua vez uma alteração na reflexão da onda.

Um dos métodos de inspeção ultra-sónica é o *pulse-echo*, trata-se de um método de inspeção não destrutiva bastante eficiente no terreno já que pode ser efectuado mesmo que não exista acesso a ambos os lados do laminado, permite a detecção de delaminações mais profundas, não detectáveis por *tap-test*, permitindo definir em que camada do laminado se existe delaminação. No entanto este método é dispendioso, pois temos que ter em conta: o custo do equipamento, a formação do pessoal e só permitir inspeccionar pequenas superfícies de cada vez. Na inspeção por ultra-sons é usado um equipamento portátil que permite uma inspeção *pulse-echo* em laminados, quer após produção quer nos já instalados.

O método típico de visionamento que este tipo de equipamento tem para tratar os dados é denominado por “A-Scan”, como ilustra a figura II.17. O equipamento permite determinar a profundidade quer a localização do defeito. Existem várias representações de resultados, a saber: A-scan, B-scan e C-scan [Peters, 1998].

No caso da produção do laminado para fabrico dos provetes foi usada a representação A-Scan, a amplitude do sinal recebido do transdutor é representada como um deslocamento no eixo dos yy, sendo no eixo dos xx representado o tempo decorrido para o impulso ultra sónico.

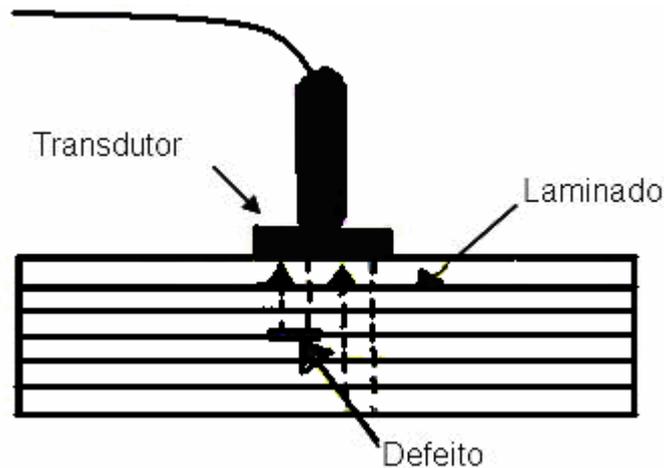


Figura II.17 - Esquema de montagem de *pulse-echo* num laminado

Esta representação permite visualizar a relação entre os ecos e as profundidades a que se encontram os reflectores, a amplitude do eco indica com algum rigor o tipo de defeito, assim como o seu tamanho, conforme a figura II.18 [Shah, 2007].

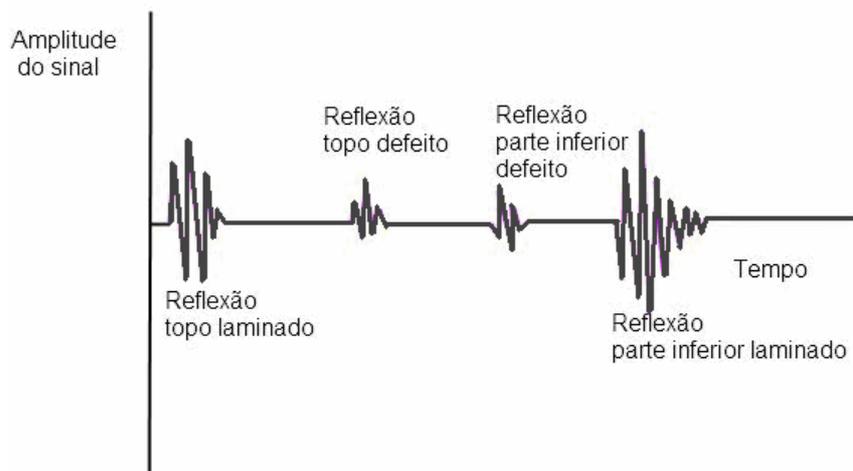


Figura II.18 - Representação tipo de um A-scan

2.3 Corte e preparação de provetes para ensaios mecânicos

O objectivo da produção dos provetes é o seu uso nos ensaios mecânicos, para comparar os resultados obtidos em provetes com e sem defeito, e em provetes com e sem humidade.

Os provetes foram traçados no painel laminado, respeitando a orientação das fibras, e considerando um acréscimo de 12.5 mm, nos comprimentos onde o encastramento teria lugar, de acordo com a recomendação ASTM. Em seguida foram cortados numa máquina de jacto de água.

O procedimento de corte foi baseado num programa já existente para o corte de provetes de Kevlar. A velocidade de avanço do corte dos provetes foi de 330 mm/min.

Para se ter a garantia de que todos os provetes tinham a mesma espessura foi eliminado a toda a volta do painel laminado uma faixa de 6 cm. Os provetes foram ligeiramente lixados nas extremidades com lixa grossa e foi dado um acabamento com uma lixa mais fina.

Os provetes para tracção e fadiga não têm *tabs* (mesmo material do provete, são colados na zona que é presa pela garras da máquina de ensaios, evita o esmagamento do provete) porque a norma ASTM, não o exige e também porque não é normal o seu uso nestes ensaios mecânicos na indústria aeronáutica em que o laminado é reforçado com o Kevlar. Desde que se lixe ligeiramente a superfície dos provetes de Kevlar, não apresentam problemas de aderência, nas garras da máquina de ensaio, os provetes para ensaio de compressão ficaram com 80 mm de comprimento, a mesma dimensão que o teste da Lockheed para calcular o módulo de resistência à compressão, esta norma é um misto com a ASTM D3410.

3. Caracterização das Propriedades Mecânicas do Compósito

Os ensaios mecânicos a realizar sobre os provetes têm como objectivo a determinação das propriedades mecânicas do laminado, em boas condições estruturais, e com dano, permitindo avaliar os efeitos que defeitos localizados produzem nas propriedades mecânicas do laminado.

Para os ensaios mecânicos de tracção e fadiga foram produzidos seis provetes com danos e seis em boas condições estruturais. Para o ensaio de compressão foram produzidos 20 provetes e finalmente para o ensaio de flexão 13 provetes.

Os defeitos introduzidos pretendem simular as condições em que podem ocorrer os danos em laminados. As principais consequências dos danos no laminado, levam quase sempre à redução da capacidade do laminado em suportar as cargas aplicadas, assim como a uma diminuição da rigidez. A simulação pretende aproximar-se dos factores que podem desencadear a degradação dos laminados: o tipo de laminado, as propriedades da fibra e da matriz, a forma como é produzido, a carga que será aplicada ao mesmo e não menos importante as condições ambientais.

Como principais efeitos da deterioração do laminado, temos a delaminação, o descolar interface matriz/fibra, a rotura da fibra e a microflambagem, que ocorre quando o laminado é sujeito à compressão e à absorção de humidade.

3.1 Equipamento experimental

Os ensaios mecânicos para estudo do laminado balanceado e quasi-isotrópico vão ser realizados numa máquina de ensaios MTS 810 (NNA 6910-01-145-3798), (AFA e OGMA), como ilustra a figura II.19, a MTS 810 permite a realização de uma ampla variedade de ensaios mecânicos: tracção, compressão, flexão e fadiga; tendo como partes principais que a constituem os seguintes sistemas:

- Sistema de refrigeração;
- Grupo hidráulico;
- Sistema de controlo;
- Máquina MTS 810.



Figura II.19 - Máquina de ensaios MTS 810 (do Laboratório de Ensaios de Materiais da AFA)

O grupo hidráulico é composto por um reservatório de óleo, um filtro de óleo, uma bomba hidráulica e um quadro eléctrico. O grupo hidráulico é o responsável pelo fornecimento de pressão aos hidráulicos da máquina e está montado numa sala anexa à sala onde se encontra a máquina de ensaios. A pressão à saída da bomba hidráulica em baixa pressão é de 1 MPa (150 psi) enquanto que em alta pressão é de 21 MPa (3000 psi).

Considerando que a realização de ensaios mecânicos envolvem um considerável número de horas de operação contínua, o grupo hidráulico dispõe de um sistema de refrigeração a ar que se encontra instalado no topo do edifício onde está instalada a máquina de ensaios mecânicos. O sistema de refrigeração do óleo é constituído por um radiador ao qual está acoplada uma ventoinha

accionada por um motor eléctrico, que força o ar a passar através das alhetas, trocando calor com o exterior, que por sua vez refrigera o óleo hidráulico.

O sistema de controlo da máquina de ensaios é constituído pela unidade de controlo e por um computador. A unidade de controlo é a responsável por fornecer as instruções à máquina de ensaios mecânicos, introduzidas antecipadamente pelo operador no computador onde se encontra instalado o *software* da MTS.

A máquina de ensaios mecânicos MTS 810 possui duas servo-válvulas que controlam o deslocamento do pistão principal onde está montada a amarra inferior, já a amarra superior está ligada a uma célula de carga que permite a monitorização das cargas.

A máquina tem amarras hidráulicas que facilitam a montagem de provetes. É também possível deslocar o cabeçote, de acordo com o ensaio que se pretende realizar.

A máquina permite ser operada com controlo de força ou de deslocamento quer por software quer na própria máquina, que se realiza através de um dispositivo hidráulico. Os principais softwares de operação da máquina podem ser accionados a partir do menu das Aplicações (Applications) do Station Manager, software próprio do fabricante da MTS, ou do ambiente de trabalho do computador que controla a máquina MTS. As amarras de fixação dos provetes também são accionadas hidraulicamente, de maneira que se pode variar a pressão nas mesmas, utilizando um controlador na base da própria máquina. Possui uma célula de carga, que mede a força aplicada aos corpos de prova, com erro inferior a 1%, em uma faixa de 1 kN a 100 kN.

Fazem ainda parte do equipamento acessórios específicos para os vários ensaios mecânicos a efectuar.

3.2 Ensaio mecânicos

A seguir descreve-se, resumidamente, os diferentes ensaios mecânicos, segundo as normas ASTM, a que se submetem os provetes: tracção, compressão, flexão em três pontos e de fadiga. A norma ASTM D4762-04 *Guide for Testing Polymer Matrix Composite Materials*, permite seleccionar a norma a seguir para cada um dos ensaios, a realizar em compósitos para aplicações aeronáuticas.

3.2.1 Ensaio de tracção

É um dos ensaios mecânicos de tensão - deformação mais comuns, executado sob tracção. O ensaio de tracção pode ser usado para avaliar diversas propriedades mecânicas dos materiais que são importantes em projectos. Uma amostra é deformada, até à sua fractura, mediante uma carga de

tracção progressivamente crescente que é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo maior do provete.

Os ensaios para a determinação da resistência à tracção foram realizados segundo a norma ASTM D3039_D3039M-00E02 *Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials* [ASTM, 2004] com equipamento de ensaios mecânicos universais do fabricante MTS, modelo MTS810, com capacidade até 100 kN. A norma estabelece as condições para determinação das propriedades do compósito laminado. O laminado deve ser balanceado e simétrico na direcção da força aplicada durante a realização do teste. O teste de ensaio à tracção permite calcular: a tensão de rotura, a deformação total até à rotura, o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson. A velocidade aplicada durante o ensaio foi de 2 mm/min e a célula de carga utilizada foi de 100 kN. Os provetes analisados foram cortados da placa do laminado e os dados obtidos neste ensaio foram: a resistência a tracção, a tensão de cedência, a deformação total até à rotura e o módulo de elasticidade, conforme a figura II.20

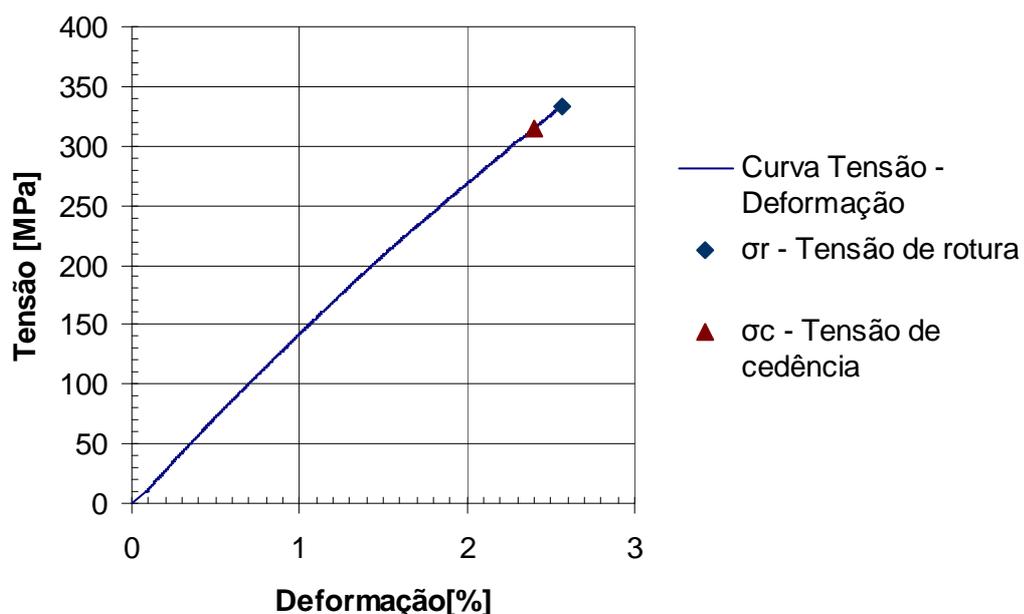


Figura II.20 - Curva tipo de um compósito (Kevlar/resina epoxídica)

3.2.2 Ensaio de fadiga

Os materiais sujeitos a ciclos repetitivos de cargas de flexão, compressão, alongamento ou torção dizem-se que estão sujeitos à fadiga. As cargas cíclicas provocam a deterioração progressiva até à completa falha do laminado. Define-se fadiga de um compósito laminado como o número de ciclos de deformação necessários até à falha de acordo com condições normalizadas. A falha ocorre devido a repetidos ciclos de tensão – deformação a que o material é sujeito. Também podemos

sujeitar o laminado ao teste de fadiga à flexão, de forma a determinar o número de ciclos a que ocorre a rotura. Na maior parte dos compósitos a resistência à fadiga encontra-se entre os 25 e os 30 por cento da tensão à rotura. Pode-se sujeitar os compósitos a ensaios de fadiga à flexão, tracção/compressão ou a ciclos de torção.

No caso do compósito laminado em estudo, os provetes irão ser testados de acordo com a ASTM D3479_D3479M-96R02E01 *Test Method for Tension-Tension Fatigue of Polymer Matrix Composite Materials* [ASTM, 2004]. A norma estabelece as condições de realização do teste de fadiga sobre compósitos laminados, sujeitos a cargas cíclicas, para determinar a resposta do mesmo, quando em condições reais de trabalho. É também usado na investigação e desenvolvimento de novos laminados, no controlo de qualidade e na análise e design dos laminados.

3.2.3 Ensaio de compressão

As normas mais usadas para ensaiar à compressão os compósitos laminados são: a ASTM D3410, a ASTM D695, a SACMA SRM 1R (modificado D695), e a ASTM D6641 (CLC).

A norma ASTM D3410 estabelece os procedimentos para a determinação da tensão à compressão. Inicialmente a norma estabelece o chamado método Celanese, que tinha algumas limitações nomeadamente, uma demorada preparação do provete, limitações na geometria do provete e procedimentos complexos. Devido às suas insuficiências é desenvolvido pelo Instituto de Pesquisa e Tecnologia de Illinois, um novo método normalizado em 1987 e fazendo parte integrante da norma ASTM D3410. São desenvolvidos esforços para encontrar um método fiável, mas simples, é então que com base na norma ASTM D695 é desenvolvida a ASTM D695-02a que passa a ser usada também para compósitos laminados de elevada resistência. Os fabricantes de compósito de levada performance, Suppliers of Advanced Composite Materials Association (SACMA) criam uma versão modificada da ASTM D695 denominada SACMA SRM- 1R-94. Esta associação é dissolvida em 1 de Junho de 2000 e por isso este método nunca mais foi revisto. O método modified D695 é um método relativamente simples, usa um acessório simples e produz resultados comparáveis com a norma ASTM D3410.

Na procura de métodos que apresentem resultados válidos, a empresa Wyoming desenvolveu um método conhecido por Combined Loading Compression (CLC). Este método é normalizado em 2001, como ASTM D6641-01 – *Standard Test Method for Determining the Compressive Properties of Polymer Matrix Composite Laminates Using a Combined Loading Compression (CLC) Test Fixture*. O método CLC, é uma combinação da ASTM D695 que é um método puro de *end-loading* e de *shear-loading*, como a norma ASTM D3410 que usa o método IITRI, ou seja, tira partido do melhor de cada um dos anteriores métodos.

Neste trabalho é usado um dispositivo desenhado originalmente pela Lockheed Martin com base na Modified ASTM D695.

Os ensaios de compressão a realizar de acordo com a norma ASTM D695-02a *Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics* [ASTM, 2004] referente à determinação das propriedades em compressão na direcção paralela às lâminas do painel laminado. A norma estabelece as condições de realização do ensaio, para determinação das propriedades do laminado. Pode-se determinar pelo ensaio, a tensão limite à compressão, a deformação total antes da rotura do laminado, o módulo de elasticidade à compressão e o coeficiente de Poisson.

A norma recomenda a utilização de provetes de secção transversal rectangular com uma largura de 10 mm e 2 mm de espessura do provete.

Cinco dos provetes são colocados durante 2 horas em água para simular o corte por jacto de água, sem ciclo de secagem.

O ensaio a realizar com controlo do deslocamento, com a carga a ser aplicada com uma velocidade de 1.5 mm/min até à fractura do provete.

3.2.4 Ensaio de flexão

Neste ensaio os provetes, em formato de barras, são apoiados nas extremidades e uma força é aplicada no centro, submetendo o provete a esforços de tracção e compressão.

No presente trabalho, os ensaios para a determinação da resistência à flexão são efectuados segundo a norma ASTM D2344_D2344M-00E01 *Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates* [ASTM, 2004]. A norma estabelece que o laminado é balanceado, simétrico e é aplicada a força em três pontos. Este teste é usado normalmente para verificar o tipo de danos que o laminado apresenta após a sua fabricação e para a comparação entre laminados em que as falhas ocorrem na utilização de forma similar. A velocidade aplicada durante o ensaio é de 1 mm/min e a célula de carga a utilizar é de 100 kN. Os dados a obter com este ensaio são a resistência à flexão e a deformação.

REFERÊNCIAS

- [Adams, 2003], Donald F. Adams, Leif A. Carlsson, R. Byron Pipes, *Experimental Characterization of Advanced Composite Materials*, Boca Raton London New York Washington, D.C., CRC Press LLC, (2003)
- [Akay, 1997], M. Akay, S. Kong Ah Mud, A. Stanley, *Influence Of Moisture On The Thermal And Mechanical Properties Of Autoclaved And Oven-Cured Kevlar-49/Epoxy Laminates*, *Composites Science and Technology*, Vol.51, pp. 565-571,(1997)
- [Akovali, 2001], G. Akovali and N. Uyanik, *Handbook of Composite Fabrication*, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire SY4 4NR, UK, Rapra Technology Limited, (2001)
- [Aragão Filho, 2001], Iran S. Aragão Filho, Marcelo A. Savi, *Análise Da Delaminação Em Placas Compósitas Através do Método dos Elementos Finitos*, (*Science & Engineering Journal*), Vol.10, pp. 155-164, (2001)
- [ASTM, 2004], ASTM, *ASTM Standards 2004*, ASTM International, USA, (2004)
- [Gay, 2003], Daniel Gay, Suong V. Hoa, Stephen W. Tsai, *Composite Materials Design and Applications*, Boca, Raton, London, New York, Washington, D.C., CRC PRESS, (2003)
- [Groover, 1996], M.P. Groover, *Fundamentals of Modern Manufacturing*, Prentice Hall, New Jersey, USA, (1996).
- [Hearle, 2000], J. W. S. Hearle, *High-performance fibres*, NW Boca Raton FL 33431, USA, Published in North and South America by CRC Press LLC, Corporate Blvd, (2000)
- [Heimbs, 2009], Sebastian Heimbs, *Virtual testing of sandwich core structures using dynamic finite element simulations*, *Computational Materials Science*, Vol.45, pp. 205–216, (2009)
- [Heimbs, 2010], S. Heimbs, J. Cichosz, M. Klaus, S. Kilchert, A.F. Johnson, *Sandwich structures with textile-reinforced composite foldcores under impact loads*, *Composite Structures*, Vol.92, pp. 1485–1497, (2010)
- [Peters, 1998], S.T. Peters, *Handbook of Composites*, London - Weinheim - New York - Tokyo - Melbourne - Madras, Chapman & Hall, (1998)
- [Powell, 1993], Peter C. Powell, *Engineering with fibre-polymer laminates*, USA, Springer, (1993)
- [Schwartz, 1997], M.M. Schwartz, *Composite Materials*, Volume 2, Prentice Hall, New Jersey, USA, (1997).
- [Shah, 2007], Vishu Shah, *Handbook Of Plastics Testing And Failure Analysis*, Wiley-Interscience A John Wiley & Sons, Inc., Publication, Usa, (2007)
- [Soutis, 2005] , C. Soutis, *Fibre reinforced composites in aircraft construction*, *Progress in Aerospace Sciences*, Vol.41, pp. 143–151, (2005)
- [Staab, 1999], George H. Staab, *Laminar composites*, USA, Elsevier, (1999)
- [Tong, 2002], L. Tong, A.P. Mouritz and M.K. Bannister, *3D Fibre Reinforced Polymer Composites*, Amsterdam - Boston - London -New York - Oxford – Paris, San Diego - San Francisco - Singapore - Sydney – Tokyo, Elsevier, (2002)

Capítulo III

1. Discussão de Resultados

Neste capítulo procede-se à apresentação e discussão dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos efectuados: à tracção, de fadiga, à compressão e de flexão.

Serão comparados os resultados dos vários ensaios realizados sobre os provetes, de forma a confirmar ou não a importância dos defeitos, na forma como são fabricados e processados os laminados, tendo em vista a sua aplicação na indústria aeronáutica e aeroespacial.

Os provetes são também analisados por ultra-sons de forma a garantir que os defeitos introduzidos se encontram efectivamente na posição previamente definida.

Finalmente serão realizados os ensaios mecânicos nos provetes (com e sem dano, num total de 57 provetes ensaiados) e recolhidos os dados para posterior análise e discussão.

1.1 Análise dos provetes por ultra-sons

Os provetes foram sujeitos a ultra-sons com controlo por eco-pulsado no Laboratório de Ensaios Não Destrutivos da AFA. O equipamento utilizado foi um Olympus sonic1000s, conforme a figura III.1.



Figura III.1 – Equipamento utilizado nos testes de ultra-sons

Os compósitos de matriz polimérica - neste caso laminado de Kevlar - apresentam um sinal muito diferente de outros laminados, como por exemplo com fibras de carbono. O teste por ultra-sons consiste na emissão de um sinal (onda) que se propaga no provete, segundo a direcção

transversal, a qual é recepcionado por uma sonda. A alteração do sinal reflecte a existência /tipo/localização de eventuais defeitos. Realizaram-se alguns testes prévios para determinar que sonda utilizar. Foram testadas uma sonda transversal a 45° e uma sonda longitudinal. Foi seleccionada a longitudinal, pois foi a que melhor fez a separação entre a onda na entrada e a zona do defeito. Nos provetes testados verificou-se que não existiam delaminações, e confirmou-se a presença do disco de teflon no grupo de provetes com defeito, o qual também é visível a contra luz.

1.2 Análise dos resultados dos ensaios mecânicos

1.2.1 Ensaio de tracção

No cálculo da dimensão necessária para a produção do laminado de Kevlar foi tido em conta que seriam ensaiados à tracção 12 provetes, divididos em dois grupos, um com seis provetes sem defeito e o outro com seis provetes com defeito, nos quais foi colocado um disco de teflon com 10 mm. Os provetes têm inscrito um código, conforme tabela III.1.

Tabela III.1 - Grupos de provetes a ensaiar à tracção

Com defeito	Sem defeito
1A	2A
1B	2B
1C	2C
1D	2D
1E	2E
1F	2F

O objectivo do teste de tracção é comparar as propriedades mecânicas de laminados com e sem delaminações, sendo que neste caso o disco de teflon simula a presença de uma delaminação entre as camadas zero do laminado.

Na realização dos ensaios seguiu-se a norma ASTM D3039 usada no ensaio à tracção em compósitos de matriz polimérica para determinação das suas propriedades mecânicas. Os provetes têm 250 mm de comprimento e são de secção rectangular com 24.9 mm de largura e 2 mm de espessura. Os provetes têm 6 camadas de tecido com a sequência [45/90/0₂/90/45].

A máquina de ensaios é uma MTS 810, equipada com o software da MTS Station Manager, conforme a figura III.2.

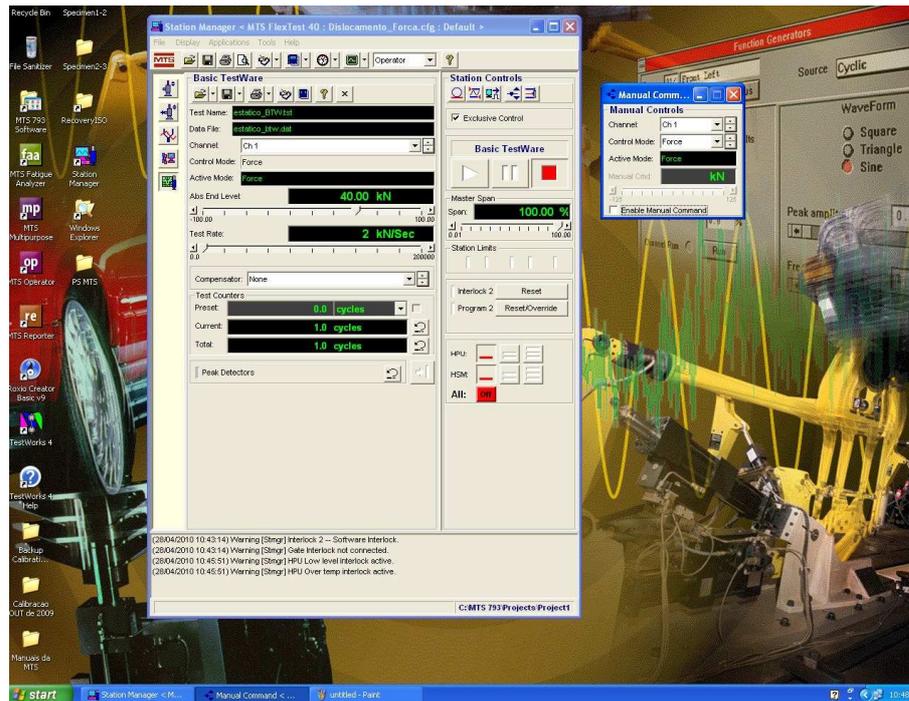


Figura III.2 - Ecrã do *software manager*

O ensaio foi realizado com controlo de deslocamentos, a carga foi aplicada com uma velocidade de deslocamento de 2 mm/min, conforme determina a norma. As amarras da máquina são hidráulicas com uma distância entre amarras de 170 mm. Os provetes foram colocados entre a amarra superior e a inferior da máquina de ensaio, a amarra inferior desloca-se enquanto que a superior mantém-se fixa, conforme a figura III.3.



Figura III.3 - Ensaio de tracção num provete de laminado de Kevlar

O laboratório foi mantido a uma temperatura de 23° C durante a realização dos ensaios.

Iniciou-se o trabalho pelo grupo de provetes sem defeitos e em seguida pelos com defeito. O software da máquina faz a aquisição dos dados que se apresentam na tabela III.2, os resultados gráficos dos ensaios de tracção encontram-se na figura III.4.

Comparando as propriedades mecânicas do grupo de provetes com defeito com o grupo sem defeito verifica-se que a tensão de rotura é maior nos provetes sem defeito, sendo o seu valor médio superior a 3%. Está de acordo com o que seria de esperar, pois a delaminação induzida diminui a resistência à tracção do laminado. É também de referir que se compararmos os provetes que fracturaram aproximadamente no seu ponto médio dos provetes sem defeito com os com defeito, verifica-se que a tensão de rotura é superior nos sem defeito relativamente aos com defeito, reflexo da delaminação provocada.

Os valores médios da tensão de cedência são muito próximos em ambos os grupos, o que pode indicar que as delaminações induzidas não têm influência significativa na tensão de cedência.

Ambos os grupos de provetes apresentam um elevado deslocamento na rotura, com um desvio padrão em ambos os conjuntos muito pequenos.

Analisando os gráficos dos vários ensaios realizados, verifica-se que o Kevlar apresenta um comportamento próximo da linearidade, mais acentuada na fase inicial, e com um comportamento não linear próximo da rotura [Bunsell , 1975].

Pela análise dos gráficos da figura III.4 e os resultados da tabela III.2 pode-se concluir que os provetes sem defeito produzidos do laminado de Kevlar apresentam uma variação no deslocamento de 13% entre um mínimo de 4.69 mm e um máximo de 5.29 mm. Pode-se considerar que é uma variação do deslocamento baixa e dentro do esperado.

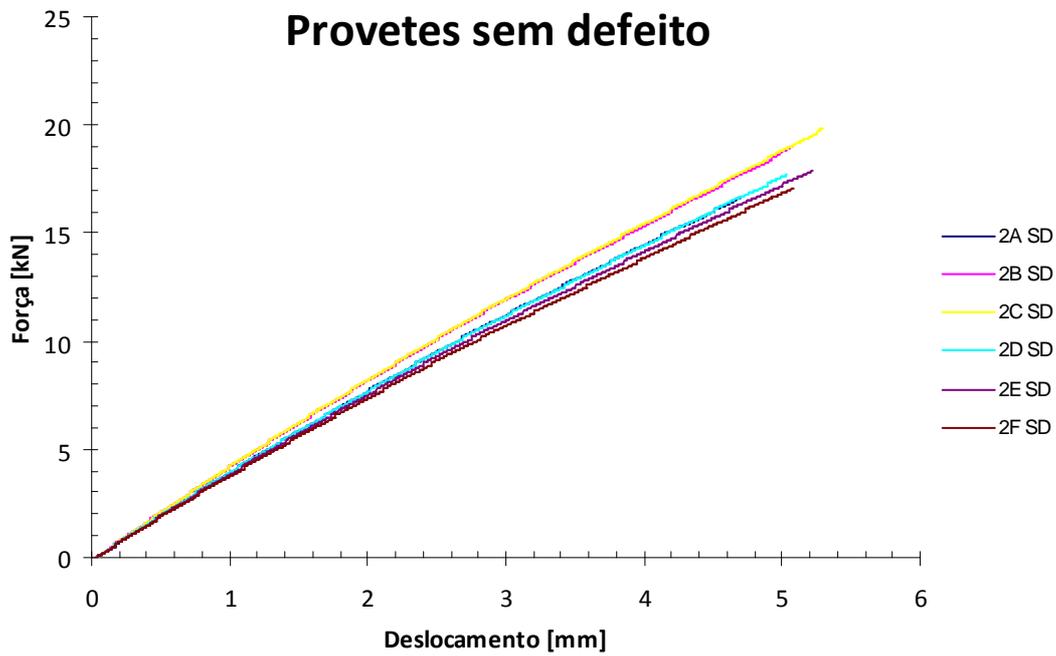
Pela análise dos gráficos da figura III.5 e os da tabela III.2 verifica-se que os provetes com defeito variam o deslocamento entre um mínimo de 4.62 mm e um máximo de 5.05 mm, apresentando uma variação de 9%. Esta diminuição dos deslocamentos verificados nos provetes com defeito, face aos sem defeito, deve-se à presença do disco de teflon que provoca uma diminuição da elasticidade do compósito.

Tabela III.2 - Resultados do ensaio à tracção dos provetes segundo a ASTM D3039

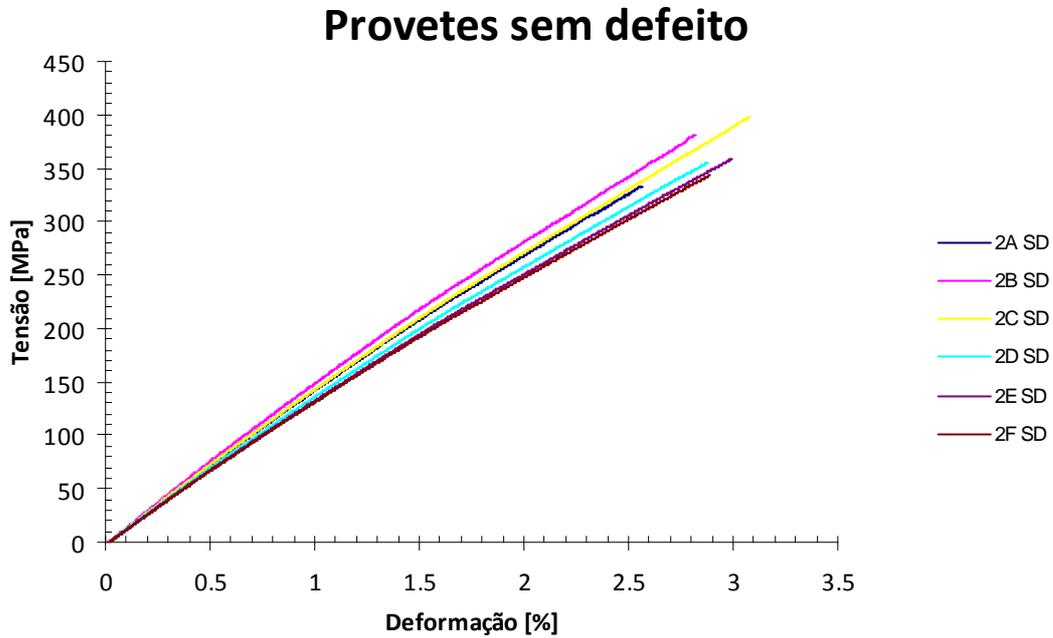
PROVETES SEM DEFEITO									
Nº Provette	Módulo de Elasticidade [GPa]	Força cedência [N]	Tensão cedência [MPa]	Força Máx. [N]	Tempo [min]	Deslocamento [mm]	Extensão [%]	Força máxima [kN]	Tensão de rotura (MPa)
2A	13.511	15676.168	314.782	16595.736	2.3	4.692	2.564	16.6	333.247
2B	14.354	16896.892	339.295	18995.188	2.5	5.072	2.818	19	381.429
2C	14.409	17151.028	344.398	19799.639	2.7	5.293	3.077	19.8	397.583
2D	13.519	15921.429	319.707	17686.531	2.5	5.030	2.874	17.7	355.151
2E	13.215	15700.269	315.266	17857.699	2.6	5.209	2.993	17.9	358.588
2F	12.940	15262.234	306.470	17096.701	2.6	5.080	2.886	17.1	343.347
Média	13.658	16101.337	323.320	18005.249	2.533	5.063	2.869	18.016	361.557
Desvio Padrão	0.548	684.695	13.748	1090.516	0.124	0.188	0.160	1.088	21.892

69

PROVETES COM DEFEITO									
Nº Provette	Módulo de Elasticidade [GPa]	Força cedência [N]	Tensão cedência [MPa]	Força Máx. [N]	Tempo [min]	Deslocamento [mm]	Extensão [%]	Força Máxima [kN]	Tensão de rotura [MPa]
1A	13.531	16294.771	327.204	17731.606	2.3	4.692	2.564	16.6	356.056
1B	14.310	17097.381	343.320	17420.335	2.3	4.618	2.669	17.4	349.805
1C	14.483	17514.506	351.696	19119.736	2.5	5.052	2.886	19.1	383.930
1D	13.437	16416.486	329.648	17109.811	2.4	4.843	2.767	17.1	343.570
1E	13.333	15764.929	316.564	16684.147	2.4	4.778	2.762	16.7	335.023
1F	12.886	15644.018	314.136	16278.016	2.4	4.803	2.760	16.3	326.867
Média	13.663	16455.348	330.428	17390.609	2.383	4.798	2.735	17.200	349.209
Desvio Padrão	0.558	670.354	13.460	905.800	0.068	0.135	0.099	0.920	18.188

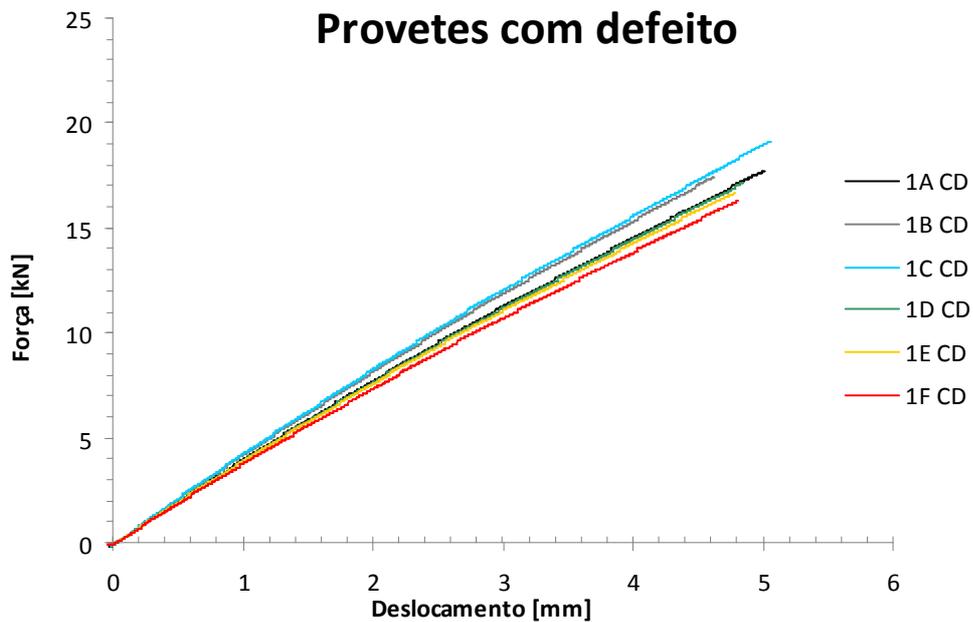


a)

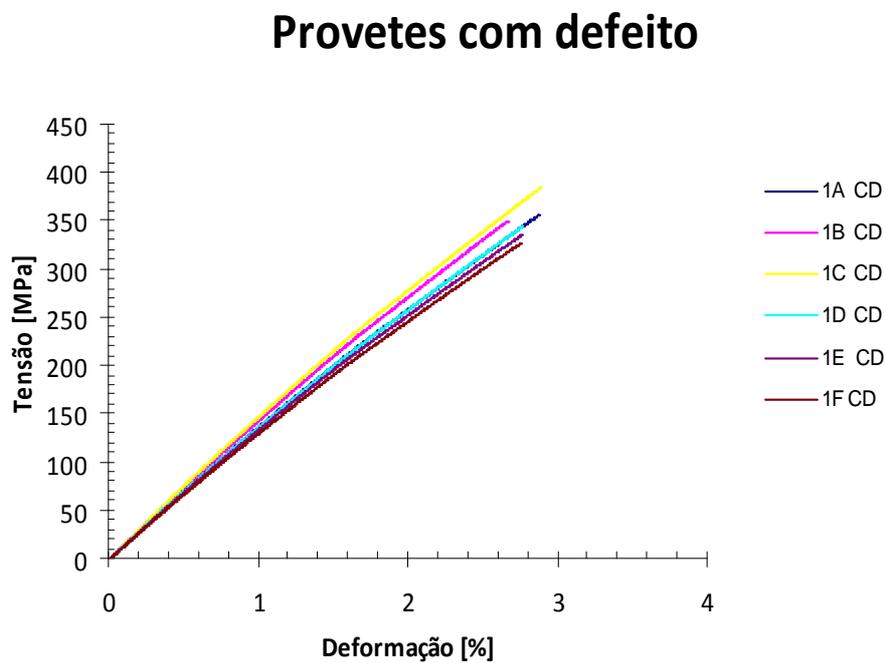


b)

Figura III.4 - Gráficos dos ensaios à tracção dos provetes sem defeito: a) força – deslocamento; b) tensão – deformação



a)



b)

Figura III.5 - Gráficos dos ensaios à tracção dos provetes com defeito: a) força – deslocamento; b) tensão – deformação

Verificou-se que nem todos os provetes quebraram no seu ponto médio, situação admitida pela ASTM D3039, e que se ilustra na figura III.6.



Figura III.6 - Provetes após ensaio de tracção: a) sem e b) com defeito

A rotura é frágil e perpendicular ao eixo vertical da carga aplicada ao provete. Verifica-se que a rotura se dá inicialmente por descolamento das fibras da matriz da resina epoxídica, propagando-se até à rotura total do provete. Durante a realização do ensaio é audível o quebrar das primeiras fibras, interiores, sinal que o provete irá quebrar de seguida. A figura III.7 ilustra a fractura ocorrida num provete sem defeito e num com defeito. É visível em ambos a existência de rotura transversal e contínua nas fibras e na matriz.



Figura III.7 - Pormenor da zona de fractura dos provetes 2B sem defeito (a) e 1A com defeito (b)

Na figura III.8 pode observar-se a zona lateral da rotura, em dois provetes sem defeito após a realização do ensaio de tracção. Verifica-se em ambos a existência de acentuada delaminação na zona de rotura. A rotura inicia-se internamente pela separação entre a matriz e a fibra e propaga-se até romper as fibras das camadas superficiais, ambos os provetes apresentam as mais elevadas tensões de rotura.

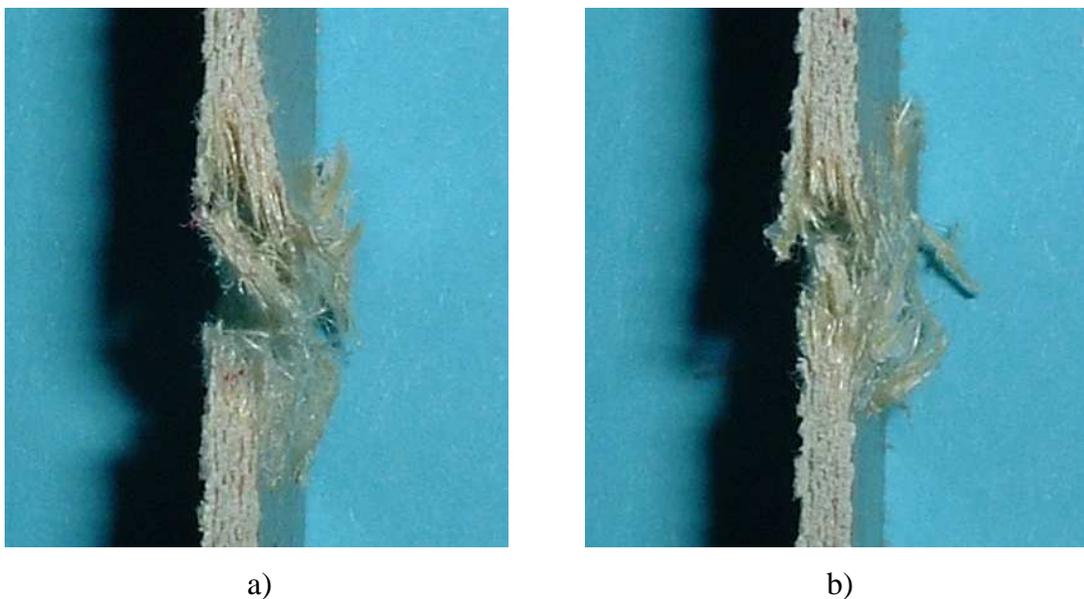


Figura III.8 - Pormenor lateral do provete 2B (a) e 2C (b) ambos sem defeito

No caso dos provetes com defeito, conforme figura III.9, verifica-se que o 1A e 1F fracturaram na zona onde foi introduzido o teflon para simular a delaminação, e que é mais acentuada a delaminação no 1F.

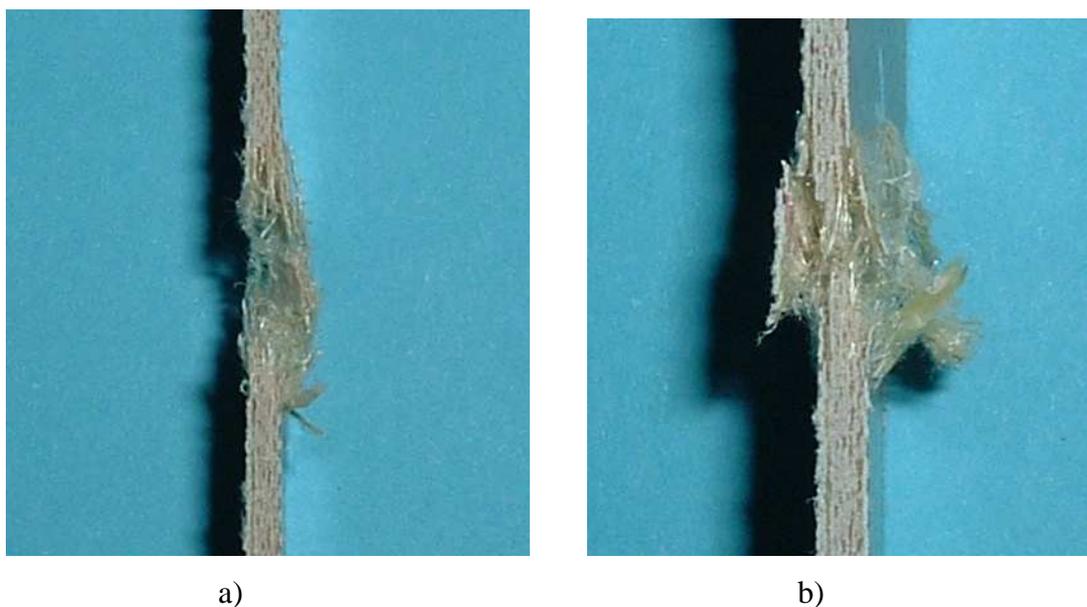


Figura III.9 - Pormenor lateral do provete 1A (a) e 1F (b) ambos com defeito

Comparando os quatro provetes, verifica-se que o provete 1F é o que apresenta maior delaminação e menor tensão de rotura, dever-se-á tal facto à rotura se verificar no defeito.

Da análise dos 12 provetes todos eles apresentam uma rotura transversal, sem variações nas regiões afastadas da zona de fractura, em 50% de cada conjunto a fractura ocorreu a meio do provete.

1.2.2 Ensaio de fadiga

Os provetes sujeitos à fadiga foram divididos em dois grupos. Ambos os grupos eram constituídos por seis provetes, com 250 mm de comprimento, 24.9 mm de largura e 2 mm de espessura, distribuídos em dois grupos de acordo com a tabela III.3.

Tabela III.3 - Grupos de provetes para ensaio de fadiga

Com defeito	Sem defeito
3A	4A
3B	4B
3C	4C
3D	4D
3E	4E
3F	4F

Tomou-se como valor da tensão máxima de rotura o valor da tensão média da rotura dos provetes sem defeito de acordo com a norma ASTM D3039, ou seja um valor de 361,6 MPa.

Os dois grupos de provetes foram ensaiados a 87.5%, 82.5%, 80.0%, 77.5% e 67.5% da tensão de rotura máxima. O Kevlar, abaixo de 80.0% da tensão de rotura, não fractura à fadiga, mas sofre importantes delaminações internas. Para o comprovar, optou-se por ensaiar 4 provetes abaixo do limite de 80.0%, dois provetes com defeito e dois provetes sem defeito. Considera-se para a frequência o valor de 4 Hz. Os resultados experimentais obtidos podem ser consultados na tabela III.4.

Um dos objectivos de sujeitar o compósito a um ensaio de fadiga é traçar a curvas S-N, (tensão - nº de ciclos), também conhecida como curva Wöhler [Branco, 1995]. As curvas são obtidas sujeitando os provetes a ciclos com amplitude a tensão constante até à sua rotura, como ilustra figura III.10.

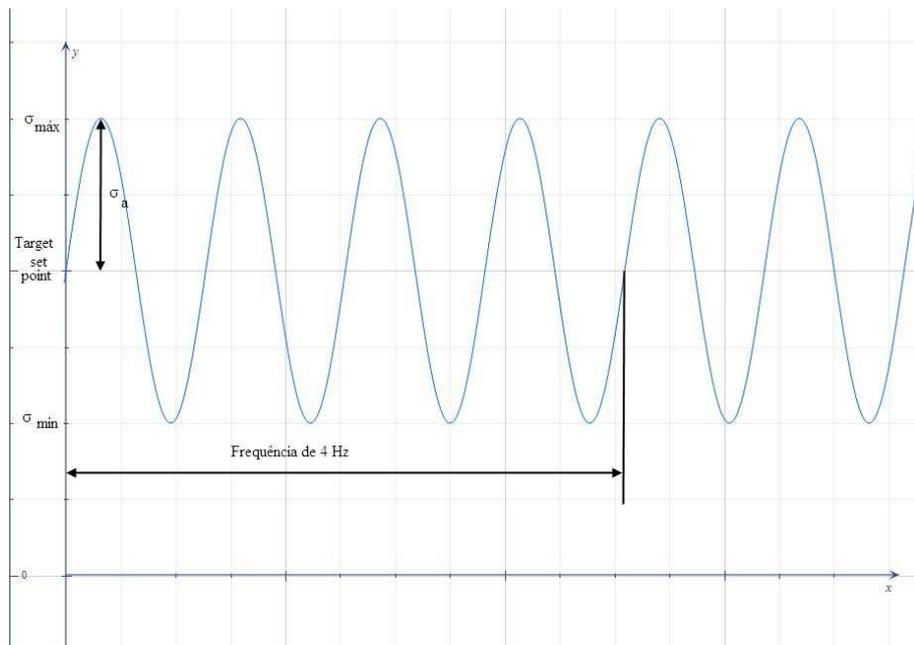


Figura III.10 - Tensão vs frequência, num ensaio de fadiga

A razão entre a tensão mínima (σ_{\min}) e tensão máxima (σ_{\max}) e para o Kevlar, traduzida por R, é de 0.1 , [Harris, 2003] ou seja

$$R = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}} = 0.1$$

O teste foi realizado de acordo com o procedimento A da ASTM 3479, tendo-se definido o tempo de ensaio em 24 horas e o nº ciclos entre 10^6 e 10^8 . A figura III.11, ilustra os dois lotes de provetes após terem sido sujeitos à fadiga.

Tabela III.4 - Resultados do ensaio de fadiga em provetes de Kevlar, com e sem defeito, segundo a ASTM D3479

PROVETES SEM DEFEITO															
Nº provete	Tensão Rotura [MPa]	%	Tensão Min [Pa]	Tensão Max [Pa]	Área provete [m ²]	Fmax [kN]	Fmin [kN]	Amplitude [kN]	Target Setpoint [kN]	Fmax Efect [kN]	Fmin Efect [kN]	f [Hz]	Nº ciclos	Tempo [horas]	Estado Provete ao fim 24 horas
4A	361.56	0.825	29828535.00	298285350.00	0.000048	14.32	1.43	6.44	7.87	14.36	1.36	4	111502	7.7	Fracturou
4B	361.56	0.825	29828535.00	298285350.00	0.000048	14.32	1.43	6.44	7.87	14.59	1.22	4	61335	4.3	Fracturou
4C	361.56	0.675	24405165.00	244051650.00	0.000048	11.71	1.17	5.27	6.44	11.80	1.18	4	345000	24.0	Não Fracturou
4D	361.56	0.800	28924640.00	289246400.00	0.000048	13.88	1.39	6.25	7.64	13.90	1.31	4	62124	4.3	Fracturou
4E	361.56	0.875	31636325.00	316363250.00	0.000048	15.19	1.52	6.83	8.35	15.02	6.80	4	24	0.0	Fracturou
4F	361.56	0.775	28020745.00	280207450.00	0.000048	13.45	1.34	6.05	7.40	13.48	1.24	4	345121	24.0	Não Fracturou

76

PROVETES COM DEFEITO															
Nº provete	Tensão Rotura [MPa]	%	Tensão Min [Pa]	Tensão Max [Pa]	Área provete [m ²]	Fmax [kN]	Fmin [kN]	Amplitude [kN]	Target Setpoint [kN]	Fmax Efect [kN]	Fmin Efect [kN]	f [Hz]	Nº ciclos	Tempo [horas]	Estado Provete ao fim 24 horas
3A	361.56	0.825	29828535.00	298285350.00	0.000048	14.32	1.43	6.44	7.87	14.68	1.08	4	19414	1.3	Fracturou
3B	361.56	0.825	29828535.00	298285350.00	0.000048	14.32	1.43	6.44	7.87	14.68	1.08	4	29893	2.1	Fracturou
3C	361.56	0.675	24405165.00	244051650.00	0.000048	11.71	1.17	5.27	6.44	11.77	1.20	4	345051	24.0	Não Fracturou
3D	361.56	0.800	28924640.00	289246400.00	0.000048	13.88	1.39	6.25	7.64	13.90	1.34	4	24483	1.7	Fracturou
3E	361.56	0.875	31636325.00	316363250.00	0.000048	15.19	1.52	6.83	8.35	15.17	1.47	4	9552	0.7	Fracturou
3F	361.56	0.775	28020745.00	280207450.00	0.000048	13.45	1.34	6.05	7.40	13.51	1.31	4	120007	8.3	Fracturou

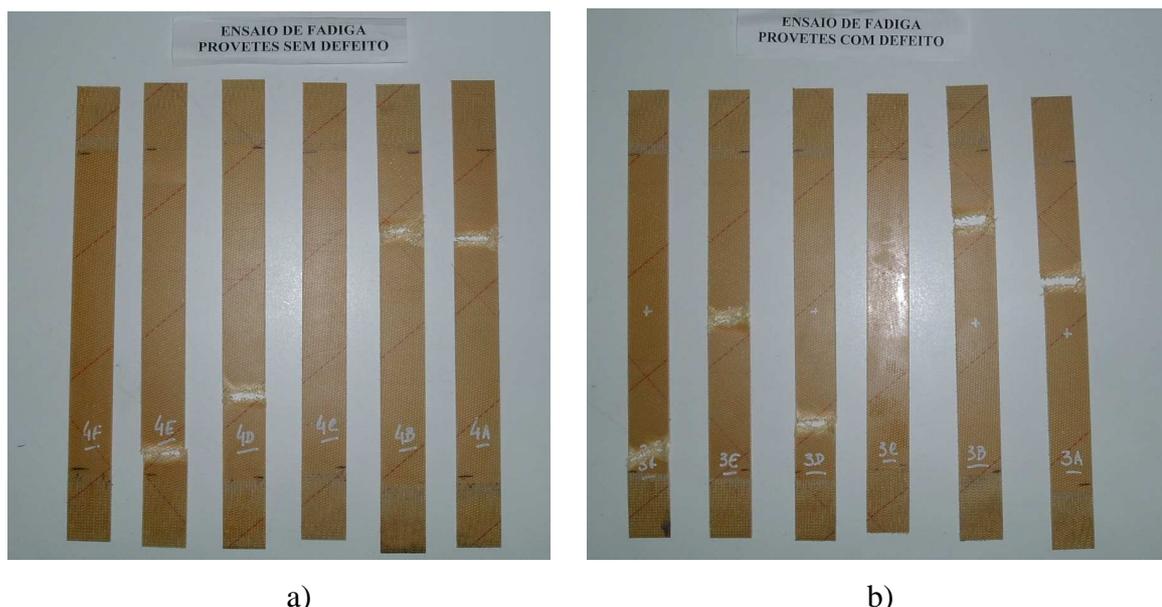


Figura III.11 - Os dois grupos de provetes após o ensaio à fadiga: a) sem defeito e b) com defeito

Pode observar-se, na figura III.11, que os provetes 4C e 4F que não tinham defeitos e o 3C que possuía um delaminação provocada, não fracturam após as 24 horas do ensaio. Nesta situação é usual dizer que o provete, para esta tensão, tem vida infinita.

Usando os dados experimentais, da tabela III.4, é possível gerar a curva S-N para cada grupo de provetes, com e sem defeito, após terem sido submetidos a ensaio de fadiga. Na tabela III.5 encontram-se resumidos os valores experimentais de tensão e nº de ciclos, e respectivos valores logarítmicos, para os provetes sem defeitos respectivamente, e a sua representação gráfica nas figuras III.12.

Tabela III.5 - Dados experimentais obtidos com provetes sem defeito em ensaios de fadiga

PROVETES SEM DEFEITO					
Nº provete	σ_{\max} [MPa]	Nr [nº ciclos]	$\log \sigma_{\max}$ [MPa]	\log Nr [nº ciclos]	Estado do Provete
4A	298.285	111502	2.474	5.047	Fracturou
4B	298.285	61335	2.474	4.787	Fracturou
4C	244.052	10000000	2.387	7.000	Não fracturou
4D	289.246	62124	2.461	4.793	Fracturou
4E	316.363	24	2.500	1.380	Fracturou
4F	280.207	10000000	2.447	7.000	Não fracturou

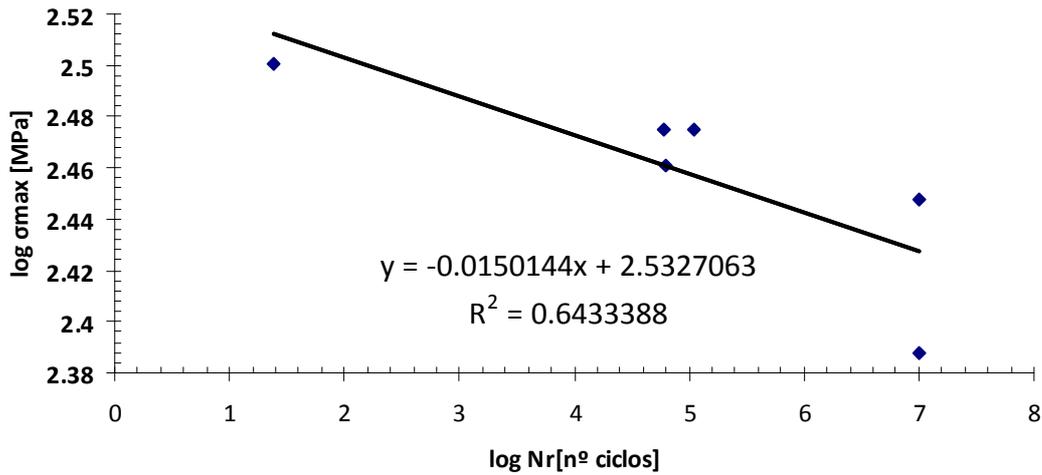


Figura III.12 – Representação $\log \sigma_{\max}$ vs $\log N_r$; pontos: dados experimentais, linha: regressão linear, para os provetes sem defeito

A equação da curva S-N é dada pela equação [Branco, 1985]

$$\log \sigma_{\max} = \log C' - c \log N$$

de onde é possível calcular σ_{\max} , através da relação:

$$\sigma_{\max} = \frac{C'}{N_r^c}$$

Em que $S \equiv \sigma_{\max}$, $N \equiv N_r$, C' e c são constantes do material.

Da regressão linear efectuada, é possível obter os seguintes parâmetros:

$$\log \sigma_{\max} = \underbrace{\log C'}_{2.5327} - \underbrace{c}_{0.0150} \log N_r$$

e que:

$$\sigma_{\max} = \frac{10^{2.5327}}{N_r^{0.0150}}$$

que traduz a curva S-N para o laminado de Kevlar ensaiado.

Na figura III.13, representa-se a curva S-N, obtida da equação S-N, bem como os pontos experimentais

Provetes sem defeito

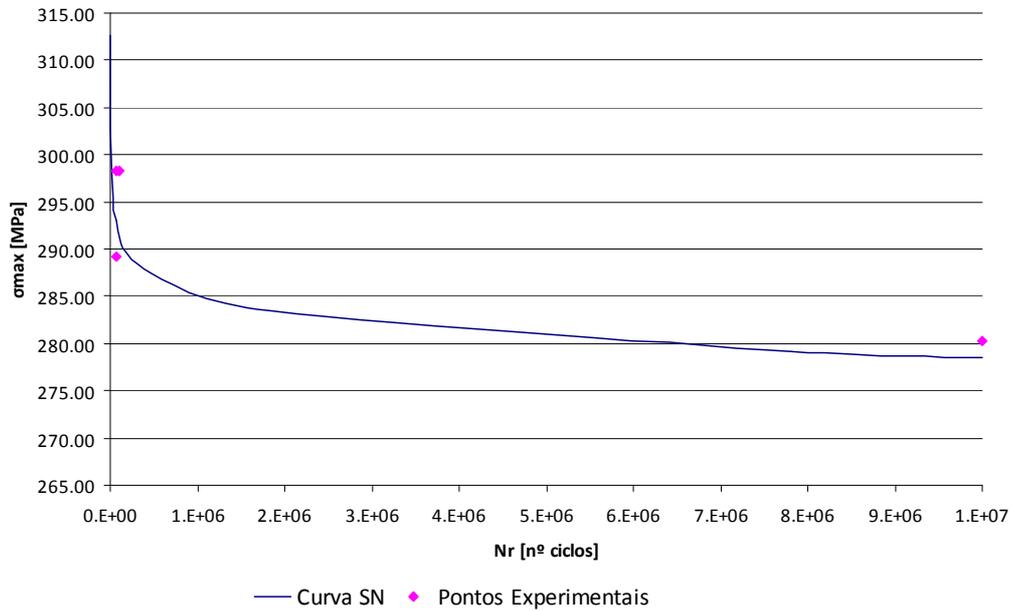


Figura III.13 - Curva S-N dos provetes sem defeito

Para o grupo de provetes com defeito, e aplicando o mesmo método, ver tabela III.6 e figura III.14 da regressão linear, é possível construir a curva S-N com base nos seguintes parâmetros:

Tabela III.6 - Dados experimentais obtidos com provetes com defeito em ensaios de fadiga

PROVETES COM DEFEITO					
Nº provete	σ_{max} [MPa]	Nr [nº ciclos]	$\log \sigma_{max}$ [MPa]	$\log Nr$ [nº ciclos]	Estado do Provete
3A	298.285	19414	2.475	4.288	Fracturou
3B	298.285	29893	2.475	4.476	Fracturou
3C	244.052	10000000	2.387	7.000	Não fracturou
3D	289.246	24483	2.461	4.389	Fracturou
3E	316.363	9552	2.500	3.980	Fracturou
3F	280.207	120007	2.447	5.079	Fracturou

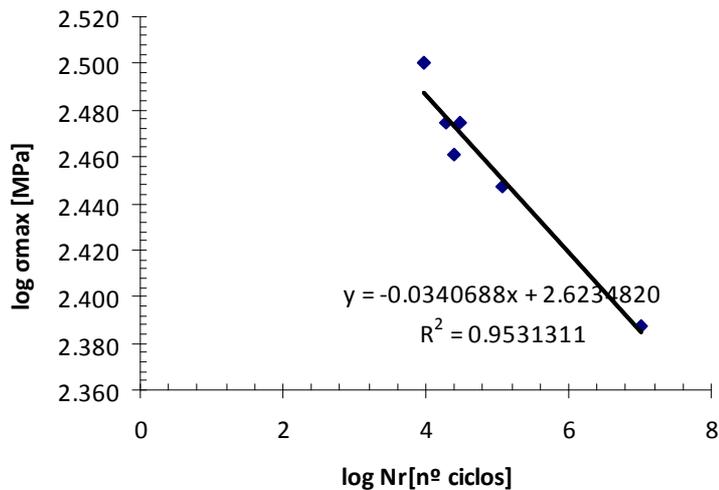


Figura III.14 – Representação $\log \sigma_{\max}$ vs $\log N_r$; pontos: dados experimentais, linha: regressão linear, para os provetes com defeito

$$\log \sigma_{\max} = \underbrace{\log C'}_{2.6234} - \underbrace{c}_{0.0340} \log N_r$$

e que:

$$\sigma_{\max} = \frac{10^{2.6234}}{N_r^{0.0340}}$$

relação que traduz a curva S-N para o laminado de Kevlar, com defeito, ensaiado.

Na figura III.15, representa-se a curva S-N, obtida da equação S-N, bem como os pontos experimentais dos provetes com defeito,

Ao representar-se no mesmo gráfico ambas as curvas S-N e os pontos experimentais, para o grupo de provetes sem defeito e com defeito, obtém-se o gráfico ilustrado na figura III.16.

Da análise das curvas S-N dos dois grupos de provetes, verifica-se que para o grupo com defeito se obtém uma curva com valores mais baixos de tensão à fadiga, como era de esperar, pois a presença do disco de teflon provoca uma delaminação no laminado.

Os provetes que sofrem fractura, a mesma é transversal à força aplicada. Verifica-se que só um dos provetes com defeito fractura na zona da delaminação, sinal que não foi suficiente o disco colocado para provocar uma descolagem entre as camadas do laminado de forma a provocar uma zona mais frágil.

Provetes com defeito

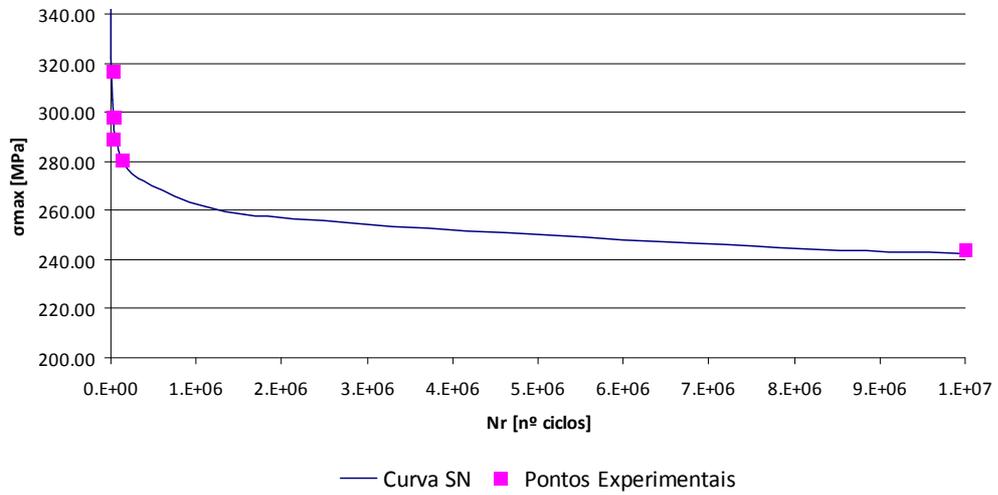


Figura III.15 - Curva S-N dos provetes com defeito

Provetes com defeito vs sem defeito

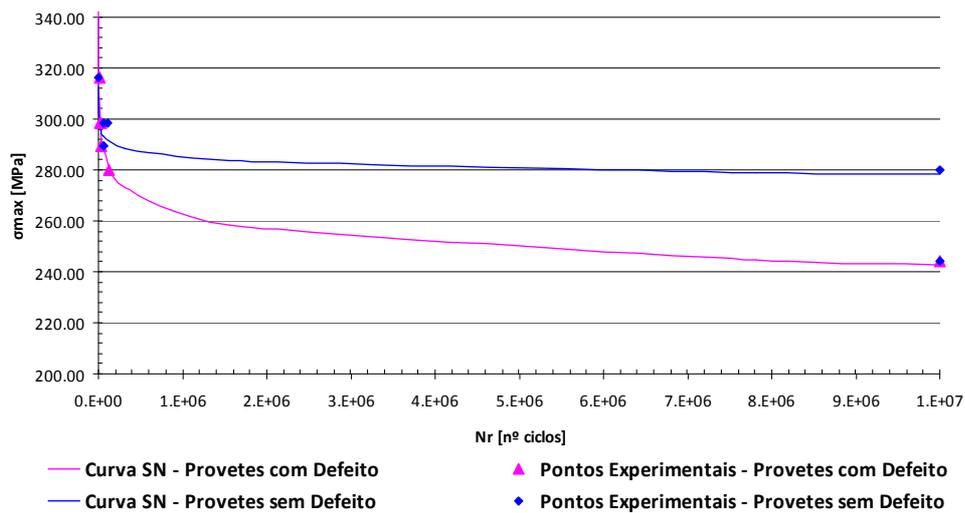


Figura III.16 - Curva S-N dos dois grupos de provetes

De referir que durante a execução do ensaio à fadiga todos os provetes se apresentaram com uma característica bastante elástica - é possível sentir por apalpação – no período de realização do ensaio do laminado. A rotura ocorre pela fractura das fibras internas com a correspondente descolagem da matriz, propagando-se instantaneamente com a consequente fractura do provete.

Foram realizados testes não destrutivos por ultra-sons sobre os três provetes que não fracturaram, tabela III.4, para verificar a existência, ou não, de delaminações provocadas pelo ensaio de fadiga.

Os resultados não foram conclusivos acerca da existência de delaminações, (pois a sonda transversal a 45° disponível não tinha os acessórios necessários ao correcto funcionamento), no entanto era possível confirmar a existência do disco de teflon nos provetes com defeito, conforme figura III.17.



Figura III.17 - Teste ao provete com defeito por ultra-sons

Posteriormente os provetes foram sujeitos a ensaio de tracção para verificar se há alteração nas propriedades do compósito após ter sido sujeito a um ensaio de fadiga.

Os resultados do ensaio de tracção de acordo com ASTM D3039 são apresentados na tabela III.7, e os gráficos força – deslocamento e tensão – deformação apresentados na figura III.18.

Tabela III.7 - Resultados dos ensaios de tracção realizados com os provetes previamente ensaiados à fadiga

ENSAIO TRACÇÃO D3039 (APÓS ENSAIO DE FADIGA)										
Nº provete	Condição	Módulo de Elasticidade [GPa]	Força cedência [N]	Tensão de cedência [MPa]	Força Máx. [N]	Tempo [min]	Deslocamento [mm]	Extensão [%]	Força máxima [kN]	Tensão de rotura [MPa]
3C	Com defeito	9.662	-----	-----	15783.381	1.9	3.752	2.168	15.8	206.480
4C	Sem Defeito	9.455	16154.33	12.776	15840.566	1.9	3.780	2.223	15.8	207.228
4F	Sem Defeito	9.514	-----	-----	16154.330	1.9	3.809	2.227	16.2	211.333
MÉDIA		9.544			15926.092	1.9	3.780	2.206	15.933	208.347
DESVPAD		0.086			163.06815		0.023	0.026	0.188	2.133

Verifica-se que não é significativa a diferença da tensão de rotura entre o provete com defeito e os dois sem defeito, o que comprova que os danos na fibra e na matriz foram produzidos pela fadiga.

Comparando o valor médio da tensão de rotura do grupo de provetes sujeitos previamente à fadiga durante 24 horas com a tensão de rotura média dos provetes sem defeito verifica-se uma diminuição de 57%. Este resultado é a prova de que a fadiga é um problema grave nos compósitos, pois afecta as suas propriedades mecânicas. Só com a realização periódica de ensaios não destrutivos é possível prevenir as delaminações que não são visíveis a olho nu.

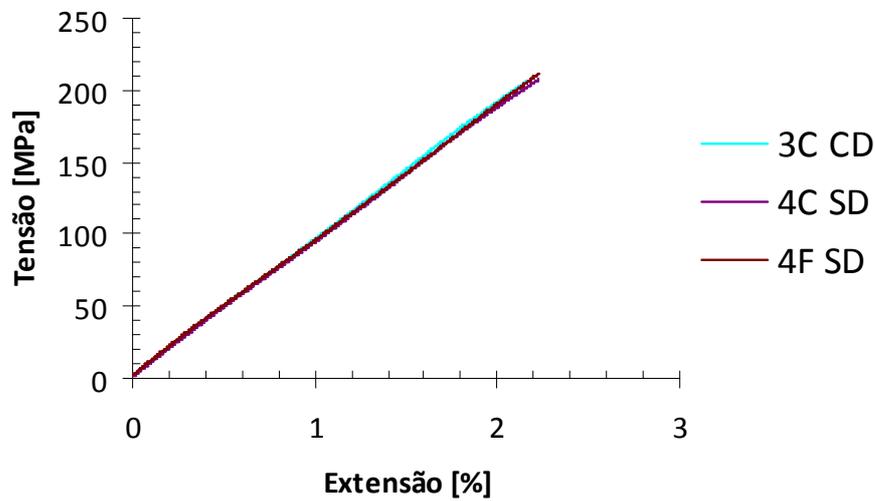
Verifica-se em todos os parâmetros recolhidos do ensaio de tracção uma redução, nomeadamente no módulo de elasticidade, no deslocamento e na extensão.

Foram também traçados os gráficos de tensão - deformação e tensão - deslocamento, conforme se pode ver na figura III.18.

Assim, pode confirmar-se que os provetes sujeitos previamente à fadiga, durante 24 horas, apresentam valores inferiores de tensão de rotura, como era expectável.

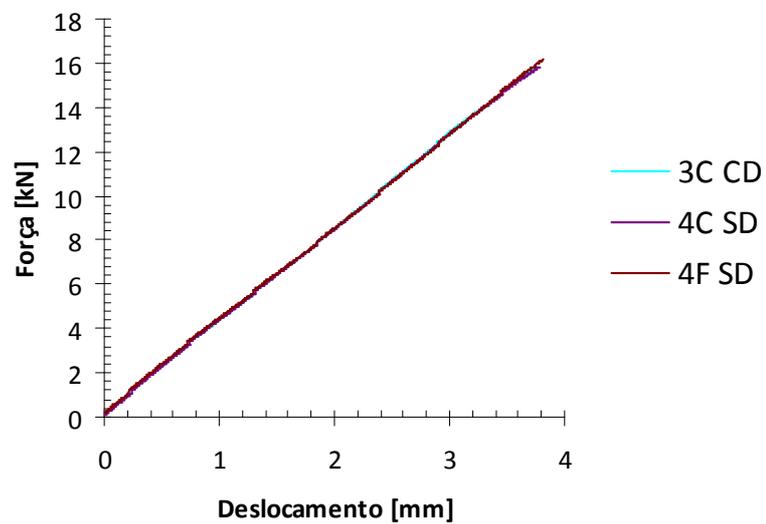
Na figura III.18 podemos observar que os três provetes apresentam valores idênticos de tensão - deslocamento e tensão - extensão e que embora um tenha uma delaminação provocada não é suficiente para apresentar resultados diferentes. Os danos internos nos provetes com rotura entre a fibra e a matriz são provocados pela fadiga do material.

Provetes Fadiga/Tracção



a)

Provetes Fadiga/Tracção



b)

Figura III.18 - Gráficos dos ensaios à tracção realizados em provetes previamente sujeitos a ensaio de fadiga: a) força – deslocamento e b) tensão – deformação.

Verifica-se também, que a rotura é frágil e perpendicular ao eixo vertical da carga aplicada ao provete, que a delaminação é mais acentuada, conforme se pode observar na figura III.19.

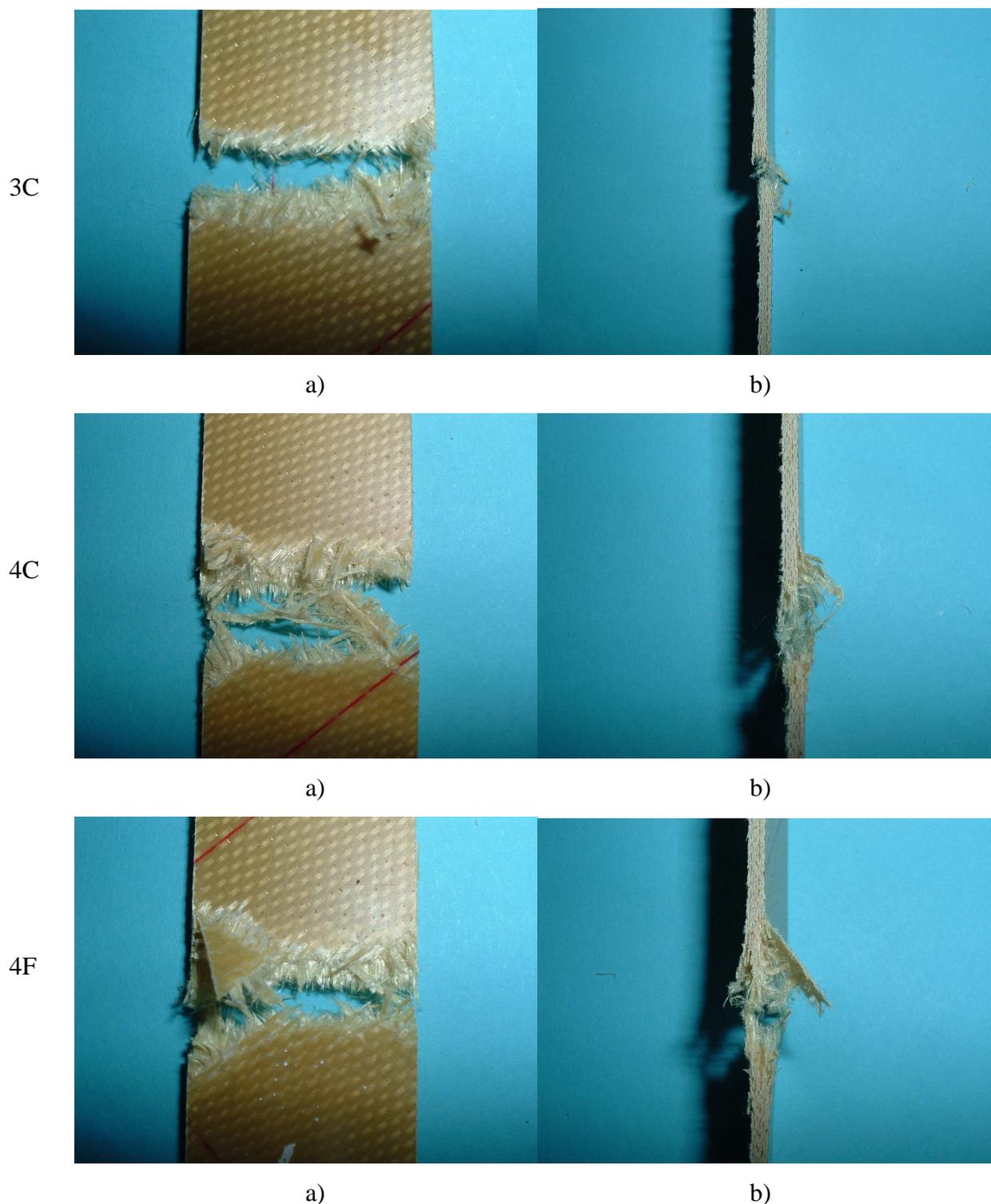


Figura III.19 - Pormenor dos provetes após tracção: a) vista frontal; b) vista lateral

Comparando com os provetes só sujeitos ao ensaio de tracção, pode-se observar que as fibras e a matriz sofreram sérios danos durante o ensaio de fadiga, pois na zona de rotura as fibras encontram-se mais soltas. É bem visível o dano no laminado na figura III.19, relativa ao provete 4F.

Os resultados confirmam que para valores inferiores a 80% da tensão de rotura e quando sujeito à fadiga os danos internos são consideráveis e devem ser levados em conta, uma vez que, se o laminado for sujeito, mesmo que pontualmente, a uma tensão inferior à de rotura pode fracturar.

1.2.3 Ensaio de compressão

Os testes do ensaio de compressão foram realizados de acordo com a ASTM-D695-02a, com 4 grupos de provetes, cada grupo contendo 5 provetes a serem ensaiados.

Os grupos são constituídos de acordo com as designações indicadas na tabela III.8.

Tabela III.8 - Distribuição dos provetes a ensaiar à compressão

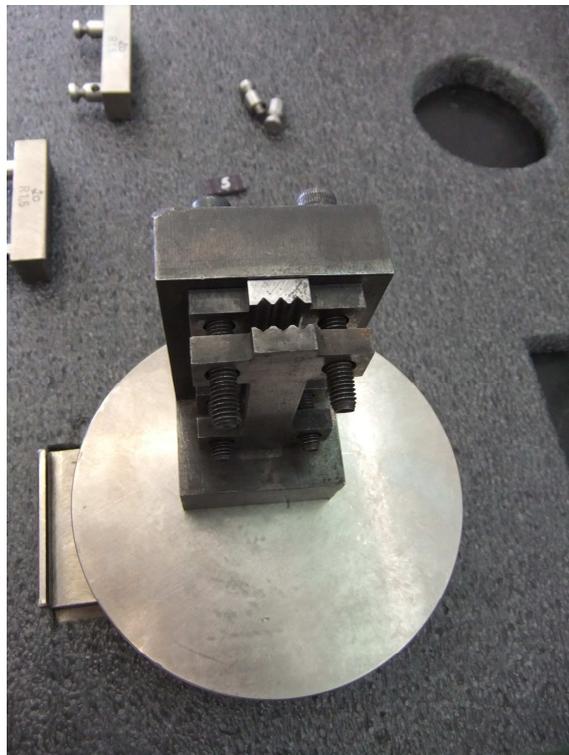
Nº Provete	Estado do provete	Nº Provete	Estado do provete
1 SD	Sem defeito	1	Secos
2 SD		2	
3 SD		3	
4 SD		4	
5 SD		5	
1 CD	Com defeito	1	Em água
2 CD		2	
3 CD		3	
4 CD		4	
5 CD		5	

Cinco provetes foram colocados durante 2 horas em água e sem posterior secagem, de forma a simular o corte em jacto de água. Um dos problemas do Kevlar é ser higroscópico, a água absorvida pelas fibras provoca o seu inchamento, que em situações extremas, induz a descolagem entre a matriz e o reforço, com a correspondente degradação do laminado.

Para a realização dos ensaios à compressão foi utilizado um dispositivo de fixação para os provetes denominado *Lockheed fixture*, tem esta designação por ter sido criado pela Lockheed Martin. O dispositivo para o ensaio à compressão foi colocado sobre a amarra inferior da máquina universal de ensaios MTS com uma célula de carga de 100 kN. O provete é colocado sobre a cruzeta e posteriormente é aparafusada uma segunda cruzeta que segura o provete. A força é aplicada na parte superior do provete, é de extrema importância que o provete esteja alinhado com o suporte. Na figura III.20 são apresentadas duas vistas do dispositivo utilizado no ensaio à compressão.



a)



b)

Figura III.20 – Dispositivo usado na realização dos ensaios à compressão: a) vista lateral e b) vista superior

O ensaio foi realizado com controlo do deslocamento, com a carga a ser aplicada com uma velocidade de 1.5 mm/min sobre o provete.

Na figura III.21, podemos observar os grupos de provetes após a realização dos ensaios de compressão.

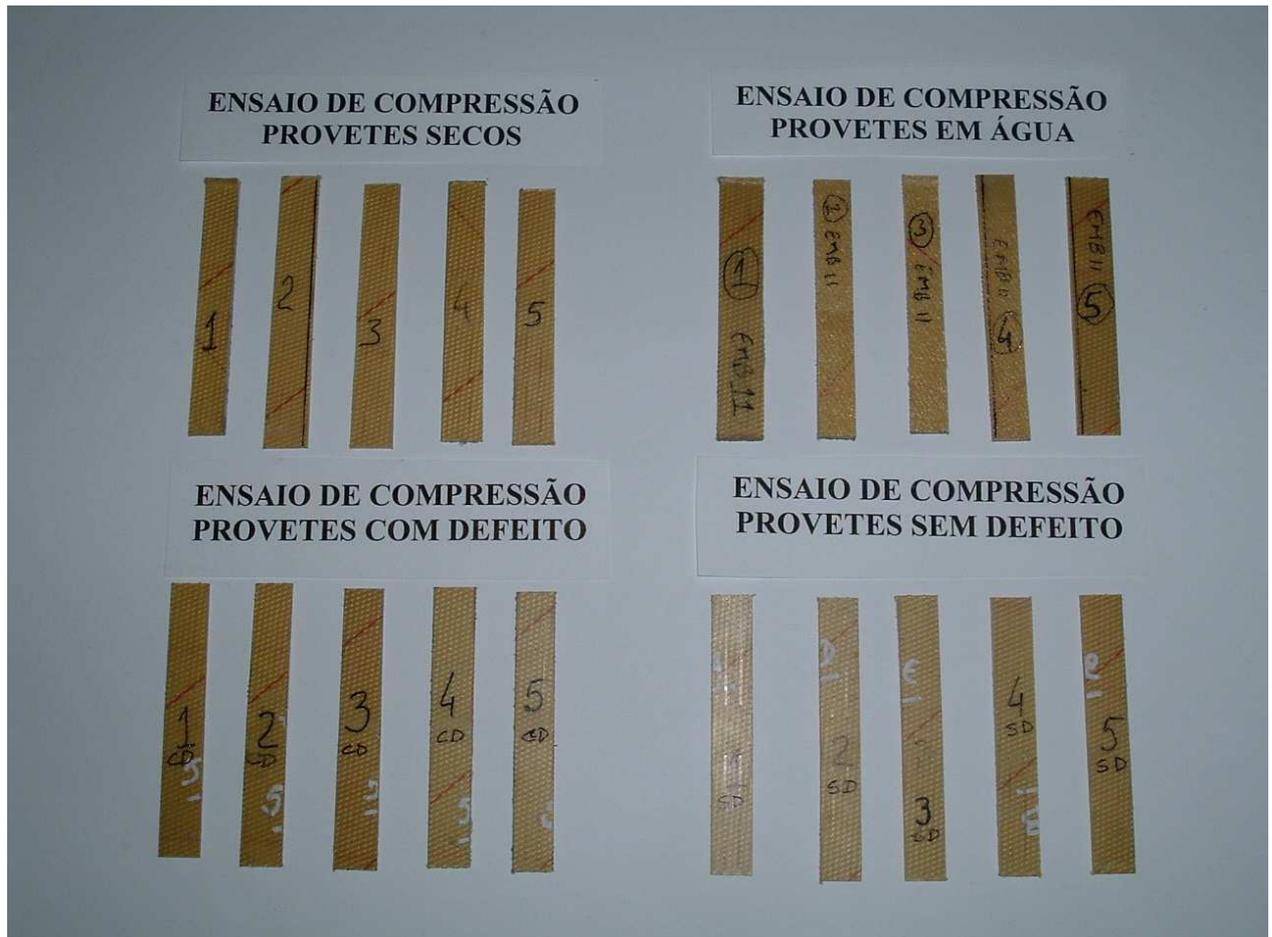


Figura III.21 – Grupos de provetes ensaiados à compressão

A máquina de ensaios faz a aquisição dos resultados, sendo os mesmos apresentados na tabela III.9.

Tabela III.9 - Resultados do ensaio de compressão dos provetes sem defeito

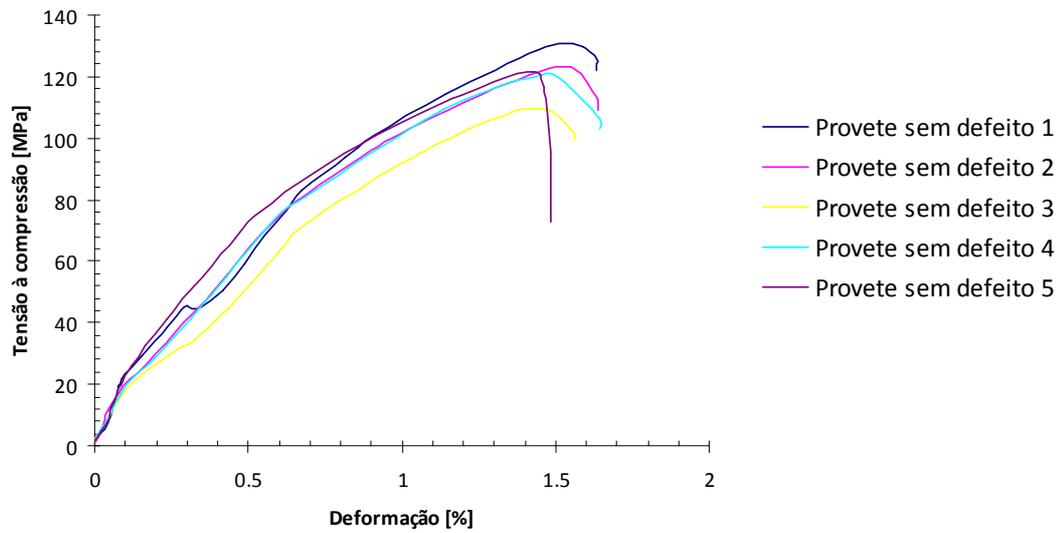
PROVETES SEM DEFEITO					
Nº Provede	Espessura [mm]	Largura [mm]	Fr [N]	Módulo de Elasticidade [kN/mm ²]	Resistência à compressão [MPa]
1	1.9	10.8	2687.915	9.49	130.99
2	1.9	10.6	2484.068	11.06	123.34
3	1.9	10.7	2227.355	8.39	109.56
4	1.9	10.7	2458.710	10.54	120.94
5	1.9	11.2	2587.435	12.41	121.59
Média	1.9	10.8	2489.097	10.378	121.284
Desvio Padrão	0.000	0.235	172.233	1.530	7.683

Na tabela III.10 são apresentados os resultados obtidos do ensaio à compressão do grupo de provetes com defeito.

Tabela III.10 - Resultados do ensaio de compressão dos provetes com defeito

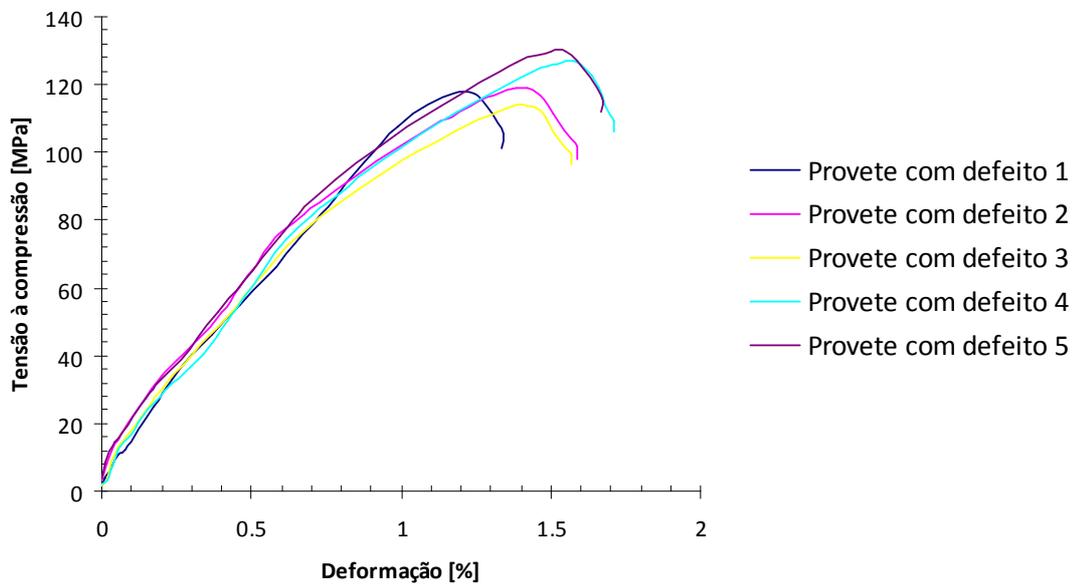
PROVETES COM DEFEITO					
Nº Provede	Espessura [mm]	Largura [mm]	Fr [N]	Módulo de Elasticidade [kN/mm ²]	Resistência à compressão [MPa]
1	1.9	10.5	2347.517	10.95	117.67
2	1.9	10.5	2375.048	10.89	119.05
3	1.9	11.1	2409.533	10.42	114.25
4	1.9	11	2653.673	10.74	126.97
5	1.9	10.6	2621.422	10.75	130.16
Média	1.9	10.74	2481.438	10.75	121.62
Desvio Padrão	0.000	0.288	144.642	0.205	6.672

Provetes sem defeitos



a)

Provetes com defeito



b)

Figura III.22 - Gráfico tensão – deformação do ensaio à compressão dos grupos de provetes: a) sem defeito e b) com defeito

Provetes sem defeitos vs com defeitos

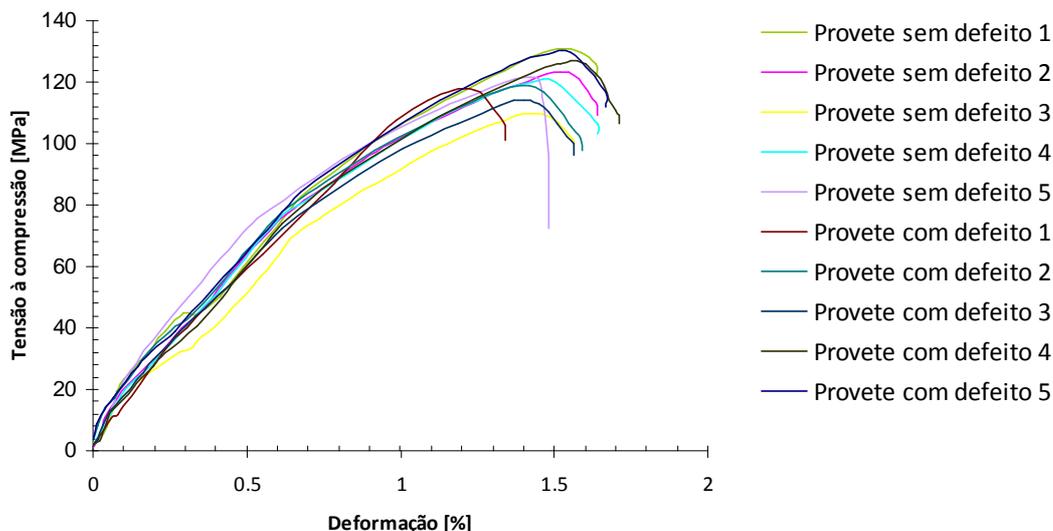


Figura III.23 - Gráfico tensão – deformação do ensaio à compressão do grupo de provetes sem e com defeito

Da análise da tabela e do gráfico do grupo de provetes sem defeito, verifica-se uma variação máxima na resistência à compressão de 18%, entre o valor mais baixo e o mais elevado da resistência à compressão, enquanto que para os provetes com defeito este valor é de 13%. O andamento das curvas tensão – deformação é muito próximo nos vários provetes ensaiados, verificando-se reprodutibilidade nos resultados. A diferença entre o valor máximo e mínimo da tensão à compressão no grupo de provetes ensaiados sem defeito é de 21.43 [MPa], sendo a diferença nos provetes com defeito de 15.91 [MPa]. Embora o valor médio da resistência à compressão seja praticamente igual nos dois grupos de provetes ensaiados, se excluirmos os valores extremos da tensão à compressão de ambos os grupos de provetes, sem e com defeito, o valor médio da tensão à compressão é superior no grupo sem defeito. Este facto, comprova que a delaminação induzida provoca uma diminuição da tensão à compressão. Daqui poder-se concluir que a delaminação é um grave problema nos laminados.

Como já referido anteriormente, foram colocados em água pelo período de 2 horas um grupo de 5 provetes, com o objectivo de estudar o efeito do corte por jacto de água sobre o Kevlar.

A tabela III.11 apresenta os resultados obtidos no ensaio à compressão.

Tabela III.11 - Resultados do ensaio de compressão dos provetes em água

PROVETES EM ÁGUA					
Nº Provede	Espessura [mm]	Largura [mm]	Fr [N]	Módulo de Elasticidade [kN/mm ²]	Resistência à compressão [MPa]
1	1.9	12.34	3963.546	18.58	169.05
2	1.9	10.1	2125.868	9.83	110.78
3	1.9	9.9	2673.653	17.13	142.14
4	1.9	10.2	1744.006	9.18	89.99
5	1.9	12.1	1896.675	10.71	82.5
Média	1.9	10.928	2480.75	13.086	118.892
Desvio Padrão	0.000	1.187	900.801	4.417	36.338

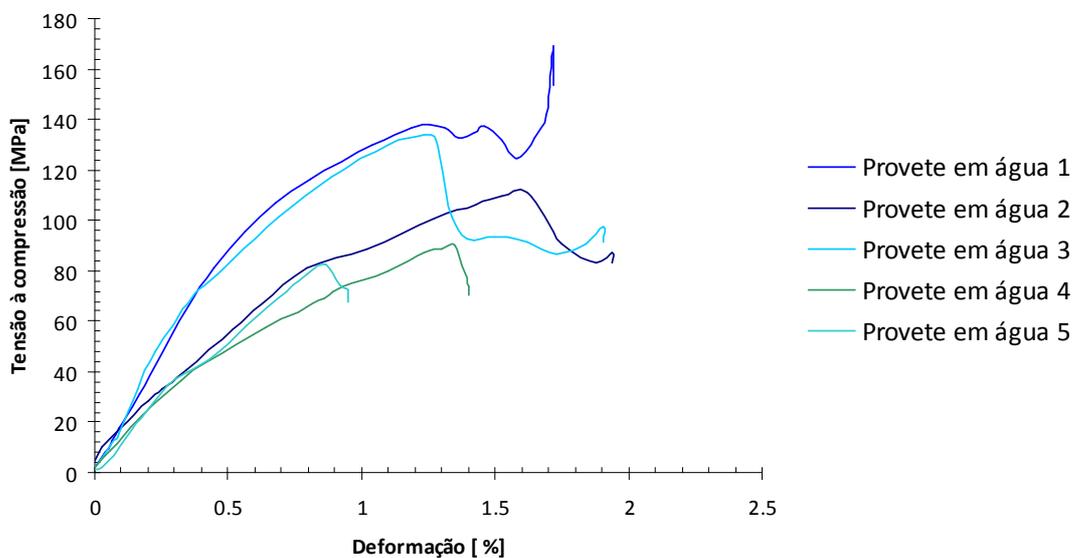
A tabela III.12 apresenta os resultados do ensaio à compressão realizado com os 5 provetes secos.

Tabela III.12 - Resultados do ensaio de compressão dos provetes secos

PROVETES SECOS					
Nº Provede	Espessura [mm]	Largura [mm]	Fr [N]	Módulo de Elasticidade [kN/mm ²]	Resistência à compressão [MPa]
1	1.9	9.6	2508.365	9.71	137.52
2	1.9	11.5	2781.287	10.64	127.29
3	1.9	10.7	2397.110	12.72	117.91
4	1.9	11	2598.497	9.74	124.33
5	1.9	10.7	2859.415	11.09	140.65
Média	1.9	10.7	2628.935	10.78	129.54
Desvio Padrão	0.000	0.696	190.747	1.235	9.415

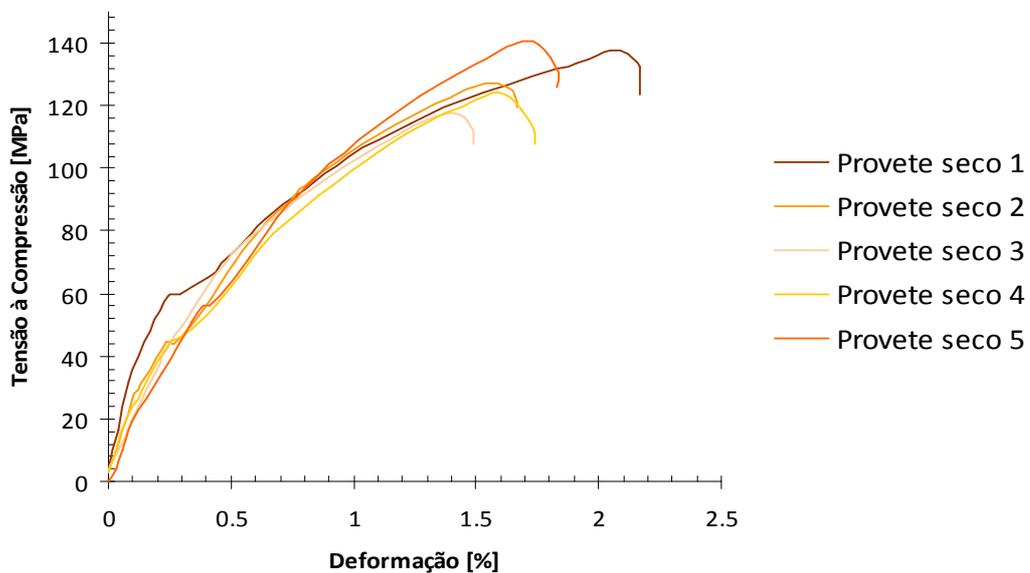
No que respeita aos provetes ensaiados após terem estado 2 horas em água, as curvas são muito erráticas, figura III.24 a), com um andamento muito diferente de umas para as outras, sinal que a água provoca alterações no compósito com reflexos na resistência à compressão.

Provetes em Água



a)

Provetes Secos



b)

Figura III.24 - Gráfico tensão – deformação, do ensaio à compressão do grupo de provetes: a) em água e b) secos.

Provetes em Água vs Secos

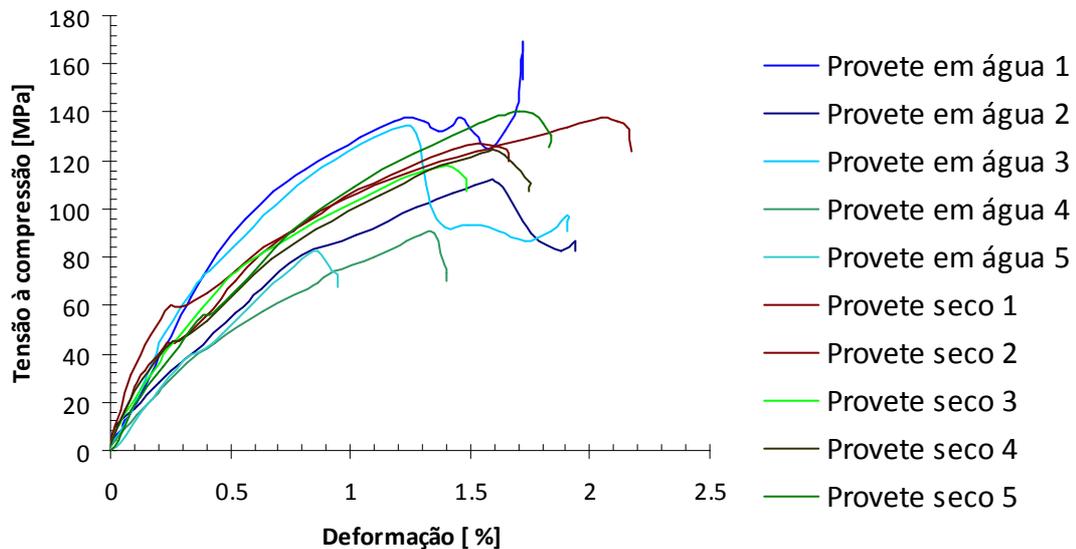
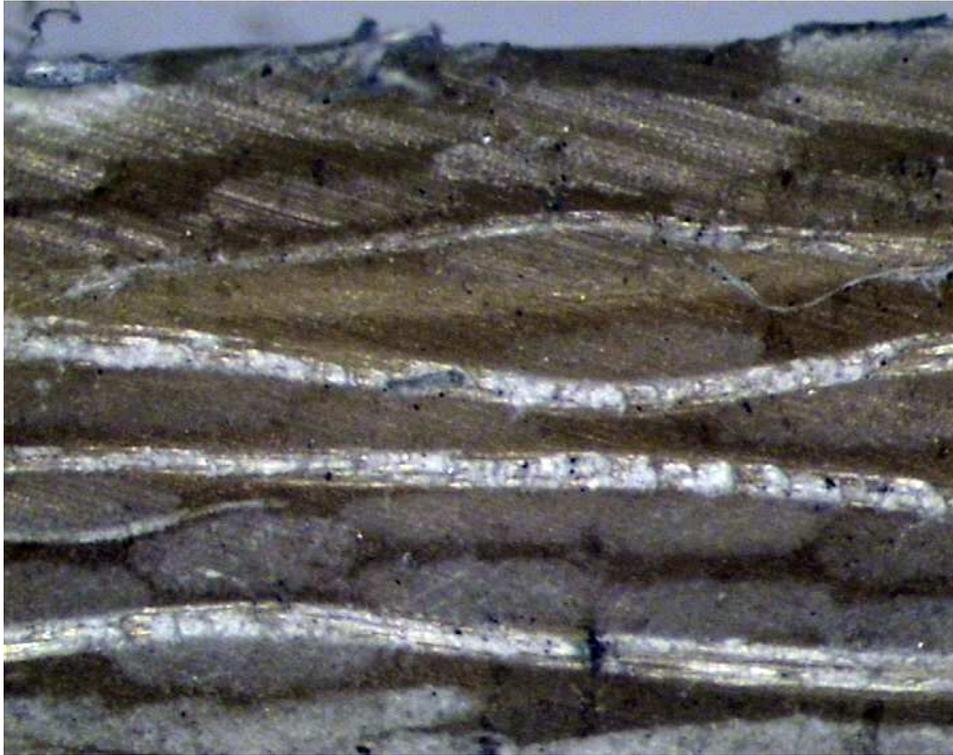


Figura III.25 - Gráfico comparativo do ensaio à compressão do grupo de provetes secos e em água

Nestes provetes o valor da resistência à compressão baixou significativamente apresentando também uma maior variação. Não é possível prever o comportamento do laminado quando sujeito simultaneamente a esforços de compressão e à acção da água, só após vários ensaios será possível determinar com algum rigor o comportamento à compressão do Kevlar.

Os resultados do ensaio à compressão realizado com os 5 provetes secos, são apresentados na tabela III.12. Pela análise dos valores da resistência à compressão podemos afirmar que os provetes ensaiados apresentam uma regularidade de valores da resistência à compressão, como se pode ver pela consulta da tabela III.12 e da figura III.24 b). A variação entre o valor da tensão à compressão do grupo de provetes secos mais baixa e o valor mais elevado é de 17%. Na análise ao grupo de provetes secos, verifica-se uma uniformidade nos resultados, com as curvas tensão – deformação a terem um andamento muito uniforme. Dos ensaios à compressão realizados, conclui-se que há uma variação acentuada no comportamento quando os provetes são sujeitos à acção da água.

Os provetes ensaiados à compressão foram observados num microscópio metalográfico com o objectivo de estudar a zona de fractura dos provetes.



a)



b)

Figura III.26 – Microfotografia de provetes ensaiados à compressão: a) provete 1 sem defeito e b) provete 3 com defeito (x60).

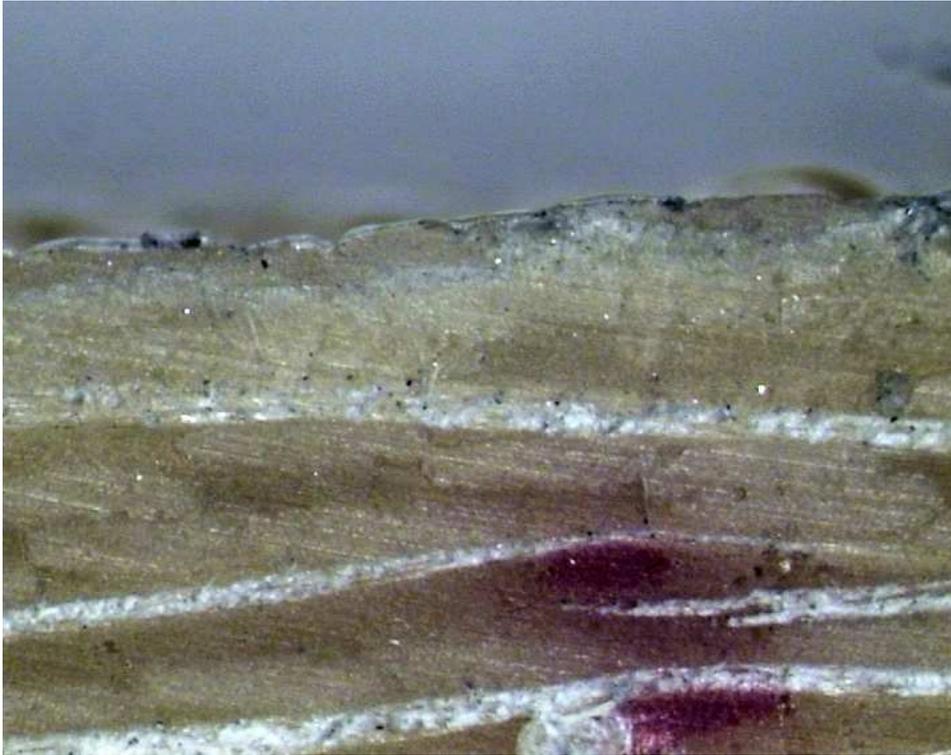
Iniciou-se a observação pelos provetes sem defeito, foi observado em todos eles um desalinhamento do reforço, conforme é visível na figura III.26 a). Com a ampliação disponível, 60 vezes, não é possível observar se existem micro fissuras entre o reforço e a matriz. No entanto, pode-se afirmar que o conjunto dos provetes sem defeitos apresentou um bom desempenho, não sendo visíveis delaminações nas camadas do laminado. Isto fica a dever-se ao tipo de empilhamento escolhido que permite uma boa distribuição dos esforços entre as camadas do laminado e também entre o reforço e a matriz.

Por sua vez, nos provetes com defeito além do desalinhamento do reforço já são visíveis fissuras na matriz. Neste tipo de laminado a rotura dá-se primeiramente na matriz, pois a sua resistência à compressão é menor, não conseguindo já transferir as cargas para o reforço. Na figura III.26 b), relativa ao provete 3 com defeito são visíveis as fissuras longitudinais na matriz, paralelas à carga, assim como, o defeito induzido de teflon entre as camadas 0° do laminado. As fissuras são visíveis na zona de fractura, nas camadas exteriores do provete e como já referido anteriormente na direcção longitudinal do mesmo. No entanto, ao optar-se pela máxima ampliação permitida pelo microscópio metalográfico da zona de fractura não é possível apresentar a totalidade da zona transversal do provete.

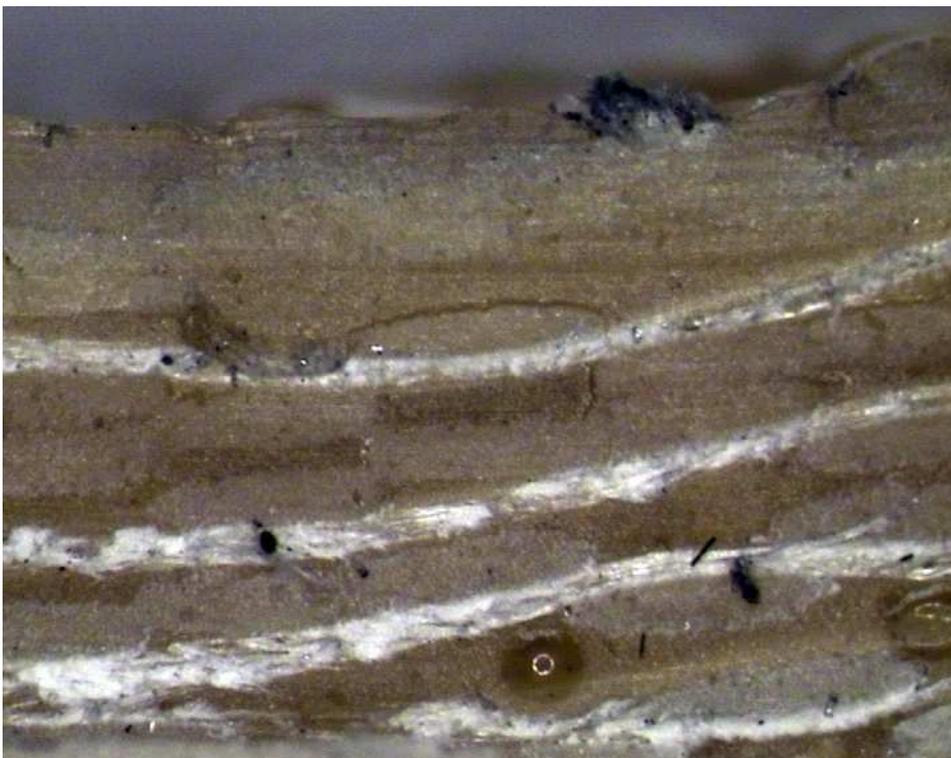
Nos provetes secos ensaiados à compressão é visível em todos os provetes o desalinhamento do reforço na zona sujeita ao esforço de compressão, ilustrado na figura III.27 a). Não são visíveis fissuras nem delaminações no laminado sinal de que o mesmo foi bem fabricado. No conjunto de provetes colocados durante duas horas em água são visíveis fissuras longitudinalmente e já aparecem fissuras transversais, conforme figura III.27 b). Não há delaminações no laminado, pode-se então afirmar que devido ao tipo de empilhamento escolhido há uma boa transferência de cargas entre o reforço e a matriz.

Nos laminados sujeitos à compressão começam por aparecer inicialmente fissuras longitudinais na matriz e só posteriormente as transversais. O rompimento das fibras do reforço só – se dá - numa fase final, em que ocorre já uma fractura total do laminado.

Uma das razões de no caso dos provetes em água a deterioração ser mais rápida deve-se à absorção de água pelo reforço com o conseqüente inchamento das fibras e posterior diminuição da aderência entre a matriz e o reforço.



a)



b)

Figura III.27 – Microfotografia de provetes ensaiados à compressão: a) provete 4 seco e b) provete 2 em água (x60).

1.2.4 Ensaio de flexão

O ensaio de flexão em três pontos, permite calcular, entre outros valores, a resistência ao cisalhamento interlaminar, *interlaminar shear strength* (ILSS). O provete é uma viga curta, *short-beam*, produzida a partir do laminado com uma espessura de 2 mm. A velocidade aplicada durante o ensaio foi de 1 mm/min e a célula de carga utilizada foi de 100 kN.

A máquina de ensaio aplica a força no meio do provete através de um cilindro acoplado na amarra superior da máquina, com um diâmetro de 6 mm, e com dureza entre 60 e 62 HRC. Para que o ensaio forneça valores válidos, a superfície do provete não deve ter irregularidades e todos os cantos do provete devem ser lixados com uma lixa fina. Os apoios são dois cilindros de 3 mm de diâmetro, sobre os quais é colocado o provete, conforme ilustra a figura III.28.

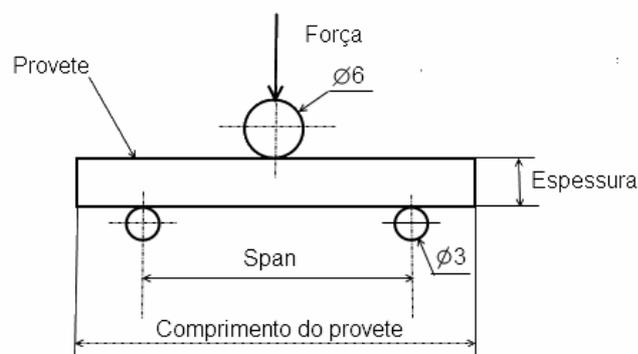


Figura III.28 - Diagrama de uma *short-beam* horizontal

O *span* é definido como a distância entre os centros dos apoios do dispositivo de ensaio. Para o Kevlar a razão entre o *span* e a espessura é de 5 [Varelidis, 2000]. Na figura III.29 pode observar-se o dispositivo para colocação do provete a ensaiar à flexão.

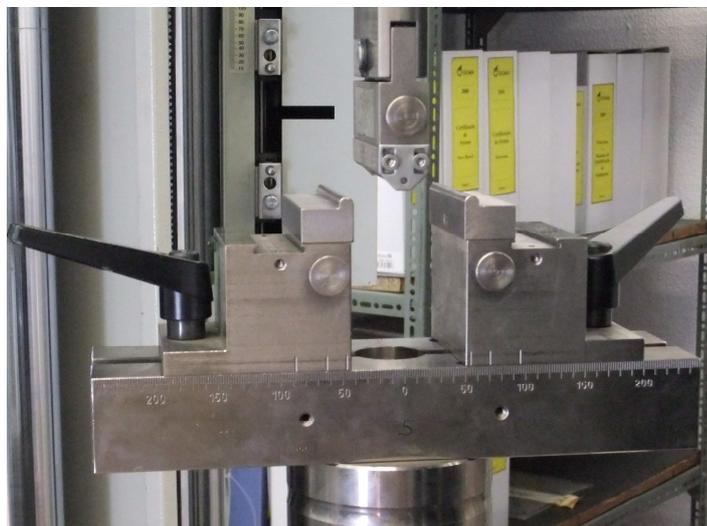


Figura III.29 – Dispositivo utilizado no ensaio de flexão em três pontos

Os provetes têm um comprimento de 20 mm e uma espessura média de 2 mm, o que dá um *span* de 10 mm.

Os provetes a ensaiar à flexão estão divididos em dois grupos, sem e com defeitos, conforme a figura III.30. Na marca do meio do provete, será aplicada a carga que irá flectir o provete.



Figura III.30 – Conjunto de provetes ensaiados à flexão sem e com defeito

No ensaio de flexão em três pontos, as camadas superiores do laminado estão a trabalhar à compressão, enquanto que as camadas abaixo do plano médio estão a sofrer esforços de tracção.

O valor mais importante que é obtido do ensaio de flexão em três pontos é a ILSS, que pode ser calculada pela equação [ASTM, 2004],

$$F^{sbs} = 0.75 \frac{P_m}{bh}$$

em que:

F^{sbs} = *short-beam strength* (ILSS), [MPa]

P_m = Força máxima observada durante o teste, [N]

b = Largura do provete, [mm]

h = Espessura do provete, [mm];

Nas tabelas III.13 e III.14, são apresentados os valores para os provetes ensaiados.

Tabela III.13 - Resultados do ensaio de flexão em três pontos com os provetes sem defeitos

PROVETES SEM DEFEITO					
Nº Provete	Espessura [mm]	Largura [mm]	Área [mm ²]	Fr [N]	ILSS [MPa]
1	1.86	9.94	18.49	933.56	37.87
2	1.88	10.00	18.80	727.15	29.01
3	1.86	9.88	18.38	740.36	30.22
4	1.88	9.98	18.76	776.40	31.04
10	1.90	9.98	18.96	816.20	32.88
11	1.86	10.00	18.60	703.13	28.35
12	1.90	9.98	18.96	769.36	30.43
13	1.84	9.96	18.33	698.33	28.58
Média	1.87	9.97	18.66	770.56	31.05
Desvio Padrão	0.02	0.04	0.23	71.81	2.93

Tabela III.14 - Resultados do ensaio de flexão em três pontos com os provetes com defeitos

PROVETES COM DEFEITO					
Nº Provete	Espessura [mm]	Largura [mm]	Área [mm ²]	Fr [N]	ILSS [MPa]
5	1.90	9.94	18.89	707.94	28.11
6	1.90	9.90	18.81	711.88	28.38
7	1.90	9.94	18.89	703.30	27.93
8	1.90	9.94	18.89	864.59	34.33
9	1.88	9.90	18.61	627.29	25.28
Média	1.90	9.92	18.82	723.00	28.81
Desvio Padrão	0.01	0.02	0.11	77.39	2.98

Da análise da tabela III.13 podemos concluir, que os resultados estão de acordo com o esperado, a tensão de cisalhamento interlaminar apresenta um valor médio de 31.05 MPa. A tensão de cisalhamento interlaminar tem uma variação de 33.5% entre o valor máximo e o mínimo. No entanto, se eliminarmos da análise o provete 1 sem defeito, a curva apresenta um andamento que se afasta das restantes, já obtemos uma variação de só 15%.

No caso do grupo de provetes sem defeito, valores na tabela III.14, temos um valor médio de 28.81 MPa e uma variação da tensão de cisalhamento interlaminar de 35.8% entre o valor máximo e mínimo. Se seguirmos o critério anterior, de não considerar o valor que sai fora da norma de andamento das restantes curvas, já só temos uma variação de 2% entre o valor máximo e mínimo.

Se não considerarmos os dois valores extremos da tensão de cisalhamento interlaminar nos dois grupos de provetes ensaiados, sem e com defeito, verifica-se que os provetes não apresentam uma variação significativa, sinal de que o laminado está homogêneo.

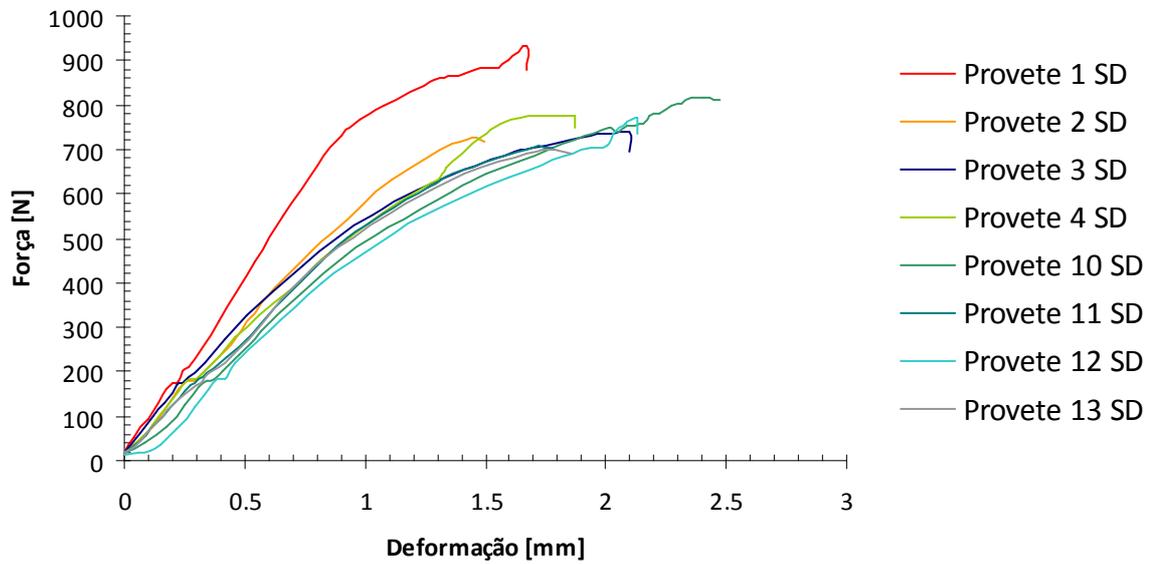
Analisando o gráfico da figura III.31 a), verifica-se que os provetes sem defeito apresentam curvas com o mesmo andamento, exceção do provete 1 onde não é totalmente distinta a zona onde se dá o início da rotura no laminado. Para uma força de aproximadamente os 180 N os provetes sem defeito sofrem um deslocamento sem aumento da força, é o início da rotura entre a matriz e o reforço, até à rotura do provete. Também na figura III.31 b) o provete 8 com defeito apresenta uma curva com alguma irregularidade, saindo fora do andamento dos restantes provetes.

Pela análise comparativa do andamento das curvas dos dois grupos de provetes, ilustradas na figura III.32, verifica-se que o andamento das curvas é igual, com exceção dos provetes 1 e 8 que apresentam valores que não deverão ser considerados válidos.

Verifica-se que a delaminação provocada tem influência nos resultados de tensão de cisalhamento interlaminar, pois o grupo de provetes com defeito apresenta valores inferiores relativamente aos sem defeito, se não considerarmos os valores máximos de ambos os grupos, conforme figura III.31.

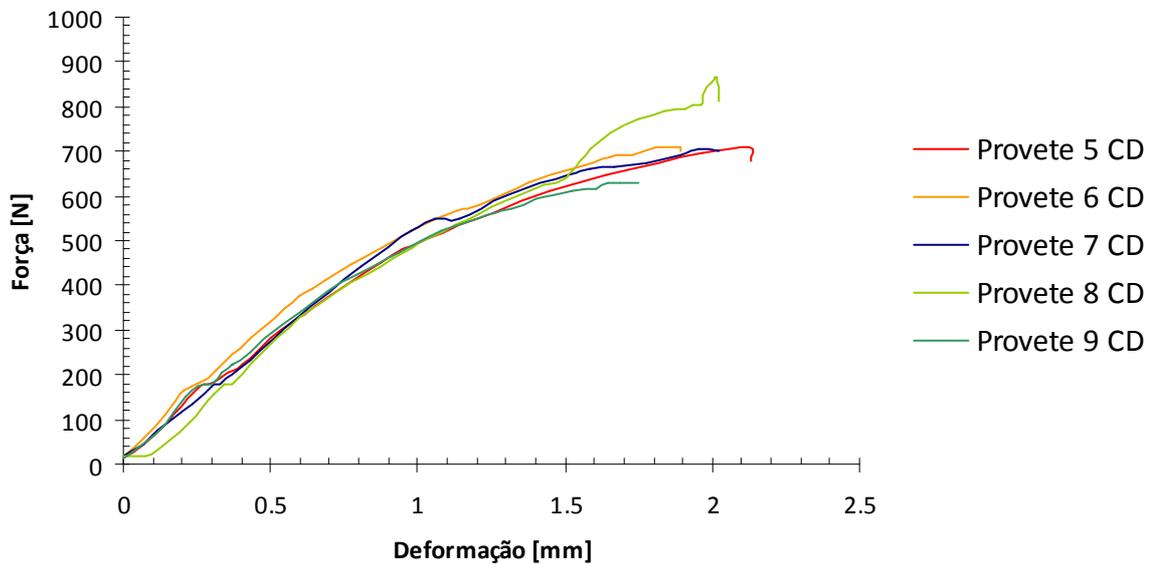
Fica provado que um dos problemas que pode ocorrer nos laminados é a delaminação com consequências no desempenho do laminado.

Provetes sem defeito



a)

Provetes com defeito



b)

Figura III.31 - Gráficos dos ensaios à flexão em três pontos dos provetes: a) sem defeito; b) com defeito.

Provetes sem vs com defeito

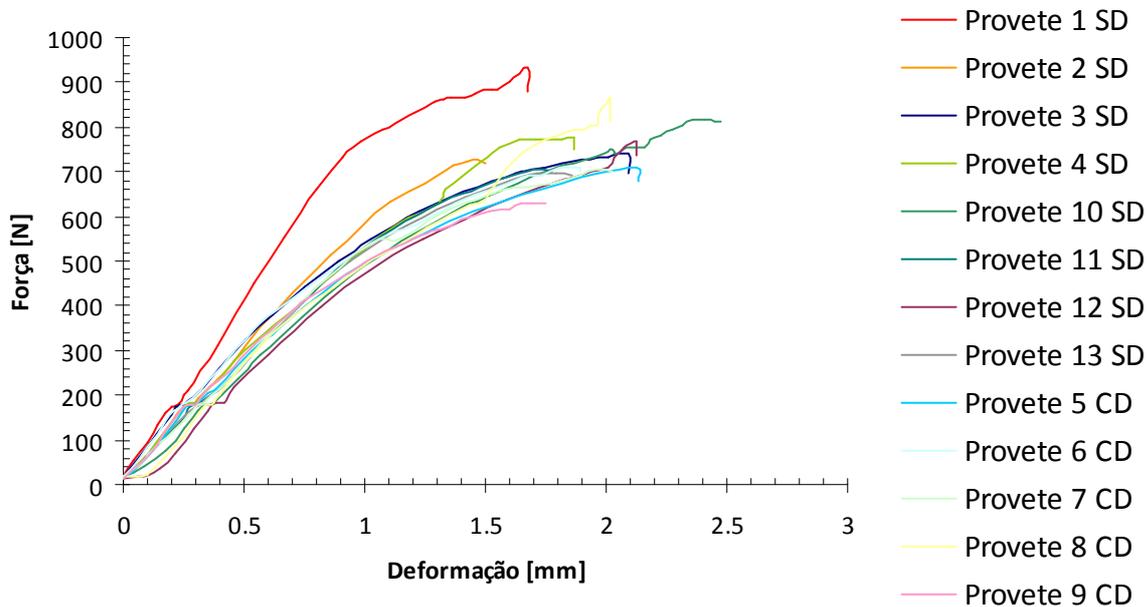


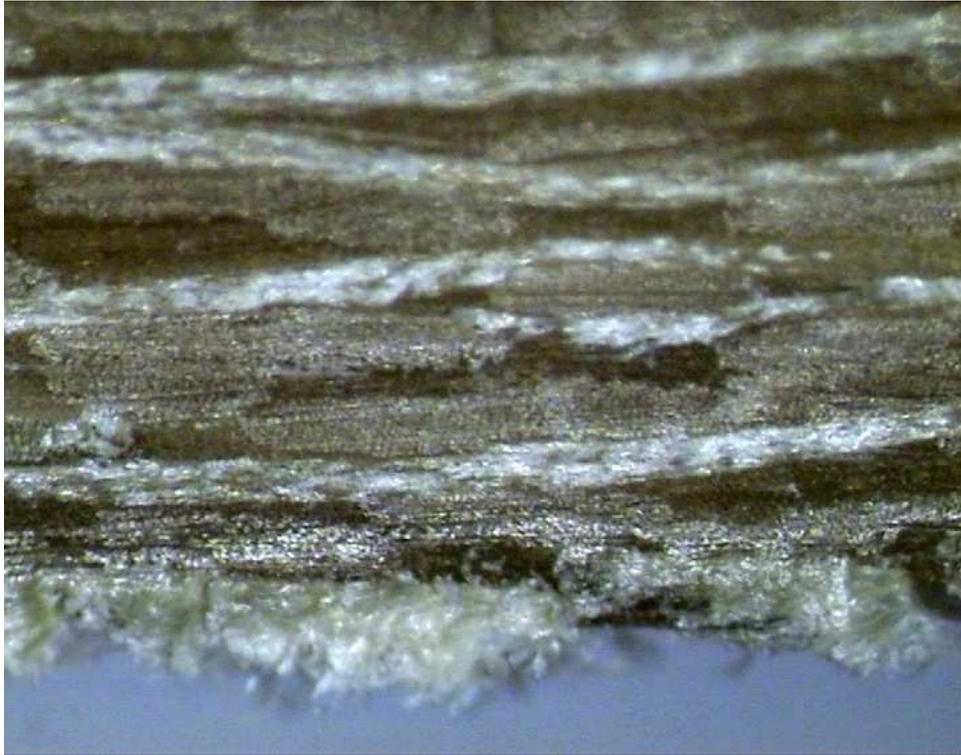
Figura III.32 - Gráfico comparativo do ensaio à flexão em três pontos do grupo de provetes sem e com defeito

Foram observados ao microscópio metalográfico os 13 provetes ensaiados à flexão em três pontos com o objectivo de avaliar a existência de fracturas no laminado. Numa primeira observação dos provetes verificou-se que os mesmos apresentavam um emaranhado de fibras na zona de corte inviabilizando a observação de qualquer tipo de defeito.

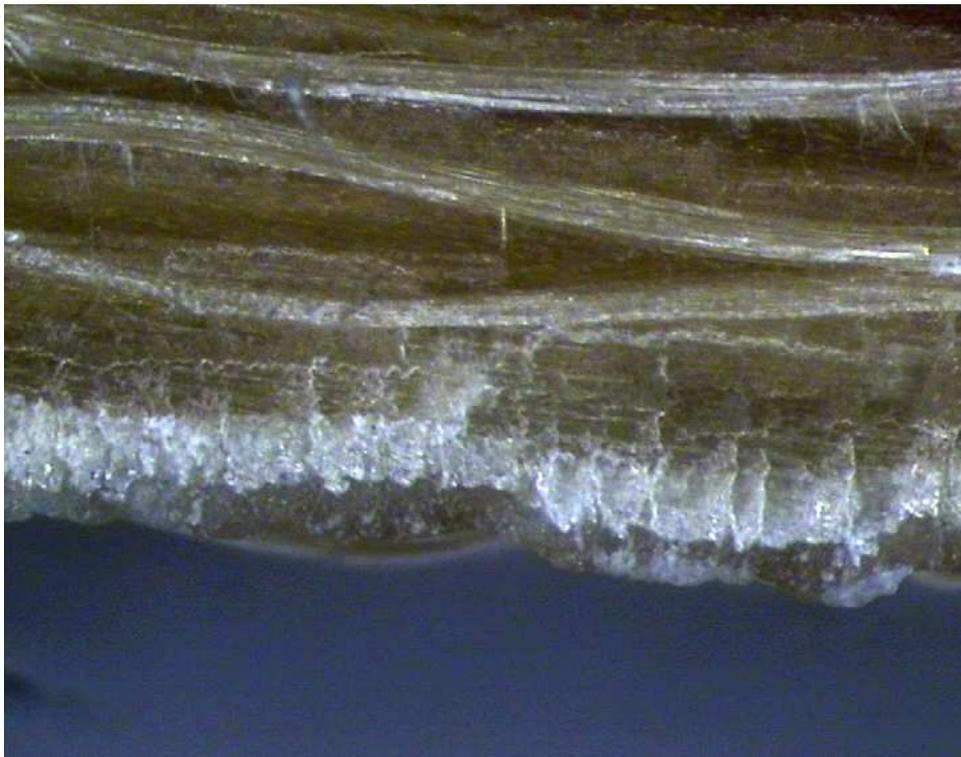
Foi decidido que a zona a ser objecto de observação dos provetes teria que ser lixada. Os provetes ensaiados à flexão foram lixados numa polideira/lixadeira BUEHLER de dois pratos. Os provetes foram primeiramente lixados com uma lixa de grão 1200 e posteriormente com uma lixa de grão 2000, embora o Kevlar seja higroscópico foi usada água no lixamento, na zona lixada os provetes foram limpos com ar comprimido.

Da análise das microfotografias se obtém uma caracterização qualitativa do estado do provete dadas as explicações anteriores.

No ensaio à flexão em três pontos o laminado está sujeito na sua parte superior a um esforço de compressão e na parte inferior a um esforço de tracção. Com este ensaio pode avaliar-se a qualidade de um laminado, assim como comparar diferentes formas de empilhamento de laminados.



a)



b)

Figura III.33 – Microfotografia de provetes ensaiados à flexão em três pontos: a) provete 2 sem defeito e b) provete 7 com defeito (x60).

Os provetes sem defeito, 1 a 4 e 10 a 13 não apresentam fissuras na zona sujeita a esforços, quer de tracção quer de compressão. Verifica-se, como era de esperar, um desalinhamento do reforço com a sua conseqüente curvatura também não há delaminações visíveis no laminado. Pode-se afirmar que os provetes do laminado sem defeito apresentam um bom desempenho, e também, que o empilhamento escolhido responde de forma adequada aos esforços aplicados.

No provete 2 sem defeito não apresenta fissuras verificando-se só um ligeiro desalinhamento das fibras do reforço, conforme figura III.33 a).

Já o mesmo não se passa com os provetes em que foi colocado um defeito, provetes 5 a 9, em que são visíveis fissuras quer na matriz quer no reforço, conforme ilustra a figura III.33 b). Verifica-se que os danos no laminado são mais acentuados na zona inferior, zona sujeita a um esforço de tracção, do que na zona superior que está a ser comprimida.

Nos laminados com reforço de Kevlar os danos são maiores na zona traccionada, pois dá-se inicialmente a descolagem entre a matriz e o reforço, com o conseqüente aparecimento de pequenas fissuras na matriz. Posteriormente o reforço já não suporta as cargas aplicadas e rompe aparecendo então fissuras que partem da parte inferior do laminado até às camadas 0°. No caso particular do provete 7 com defeito, figura III.33 b), são visíveis fissuras longitudinais e transversais na matriz e no reforço na zona sujeita a esforços de tracção.

REFERÊNCIAS

[ASTM, 2004], ASTM, *ASTM Standards 2004*, ASTM International, USA, (2004)

[Branco, 1985], Carlos A. G. de Moura Branco, *Mecânica dos Materiais*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, (1985)

[Bunsell, 1975], A. R. Bunsell, *The Tensile And Fatigue Behaviour Of Kevlar-49 (Prd-49) Fibre*, Journal of Materials Science, Vol. 10, pp. 1300-1308, (1975)

[Harris, 2003], Bryan Harris, *Fatigue in Composites*, Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, England, (2003).

[Varelidis, 2000], P.C. Varelidis, D.G. Papakostopoulos, C.I. Pandazis, C.D. Papaspyrides , *Polyamide coated Kevlar fabric in epoxy resin: mechanical properties and moisture absorption studies*, Composites: Part A 31, pp. 549–558, (2000)

Capítulo IV

1. Conclusões

O objectivo deste trabalho era comparar as propriedades mecânicas de laminados de compósitos à base de polímeros líquido-cristalinos, quando os mesmos eram sujeitos a alterações estruturais e de fabrico.

A pesquisa bibliográfica tornou possível um maior conhecimento das aplicações dos polímeros líquido-cristalinos na indústria. Permitiu também conhecer a evolução histórica do desenvolvimento destes polímeros usados em aplicações avançadas de engenharia.

Os danos nos laminados são dos problemas mais graves que podem ocorrer, pois grande parte das vezes não é visível a olho nu a deterioração do laminado. Os danos podem ocorrer por descolagem entre a fibra e a matriz, por delaminação, por rotura de fibras, por inclusões, por poros, por problemas de fabricação e devido às condições ambientais.

De forma a atingir os objectivos traçados para este trabalho experimental foi decidido que o trabalho se iria desenvolver entre um conjunto de provetes sem defeitos de produção e um outro grupo em que lhes era introduzido um defeito.

Conclui-se que a presença do defeito provoca uma diminuição da tensão de rotura no grupo de provetes com defeito, como era de esperar. O defeito produz uma diminuição da resistência do Kevlar à tracção. O defeito não altera por sua vez a tensão de cedência em ambos os grupos, sinal de que a delaminação provocada não tem influência nesta propriedade.

Conclui-se também que os provetes que fracturaram no ponto médio, sem e com defeito, a tensão de rotura é inferior nos com defeito devido à delaminação provocada pelo disco de teflon. Ambos os grupos de provetes sofrem elevados deslocamentos na rotura, sinal da elevada elasticidade do Kevlar. Por sua vez, a presença do teflon provoca uma diminuição da elasticidade dos provetes com defeito, como os resultados do ensaio comprovam. Todos os provetes sofrem uma rotura frágil e perpendicular à carga. A rotura dá-se inicialmente por descolamento entre o reforço e a matriz propagando-se rapidamente até à rotura do provete. Pela análise das zonas de rotura dos provetes conclui-se que há uma acentuada delaminação nos provetes provocando uma diminuição da resistência à rotura com a consequente fractura do provete.

Os provetes não apresentam alterações estruturais fora da zona de rotura e 50% dos provetes fracturam aproximadamente no ponto médio.

A fadiga é um dos problemas mais graves que pode afectar um laminado, pois a evolução dos danos é silenciosa. Só com ensaios não destrutivos é possível a avaliação da evolução temporal

das delaminações. Confirmou-se que o Kevlar quando sujeito à fadiga e abaixo de 80% da tensão de rotura não fractura.

Conclui-se da análise das curvas S-N (tensão vs nº de ciclos) que o grupo de provetes sem defeito apresenta uma curva com valores mais elevados de tensão à fadiga para o mesmo número de ciclos, relativamente ao grupo de provetes com defeito. Sinal de que a presença do disco de teflon provoca uma diminuição da resistência à fadiga, com a consequente fractura dos provetes com defeito, para valores de número de ciclos inferior.

Embora os provetes sujeitos à fadiga não fracturem para valores inferiores a 80% da tensão de rotura, os danos internos induzidos por este tipo de solitação são graves. Verificou-se que a tensão de rotura, para os provetes previamente sujeitos a ensaios de fadiga, baixa significativamente em ambos os grupos de provetes, sem e com defeito, o que traduz a presença de danos internos devidos à fadiga do laminado, com rotura de fibras e descolagem entre a fibra e a matriz.

Nos ensaios de compressão o laminado de Kevlar não responde linearmente. As curvas tensão – deformação dos vários provetes ensaiados apresentam valores distintos de resistência à compressão. O Kevlar comporta-se mal quando sujeito a forças de compressão, pois é mais rápida a descolagem das fibras da matriz do que quando o laminado trabalha à tracção.

A água é um elemento que provoca a deterioração dos laminados. Quando as fibras entram em contacto com este elemento, ocorre o seu inchamento provocando a descolagem entre a matriz e o reforço.

Os laminados deterioram-se normalmente quando há descolagem entre a matriz e o reforço, o que pode ser induzido, p. ex., quando é sujeito a esforços de flexão. Neste caso pode ocorrer a descolagem entre as camadas constituintes do laminado. Por isso é muito importante a realização de ensaios de flexão para o estudo da zona de rotura de forma a prever o comportamento mecânico do laminado. Pela análise da zona de rotura é possível saber como se propagam as fissuras e como ocorrem as delaminações nos laminados.

ANEXOS



EHA250-33-55

(EP112-A33-55)

- Fiber reinforced thermosetting preimpregnated materials for aircraft parts (e.g. secondary structures).
- Woven fabric of aramide filament yarn, max.170 g/m², 8H satin(Atlas 1/7), preimpregnated with 58% epoxy resin EH250 (125°C).
- Highly toughened and self-extinguishing resin system
- Self-adhesive resin formulation with outstanding adhesion to core materials
- Excellent mechanical properties
- Adjustable tackiness

Description

EHA250-33-55 consists of an aramide fabric Style 8H Satin, impregnated with the epoxy resin EH250. This resin is a self-adhesive epoxy system designed for wide variety of manufacturing processes, controlled flow during curing, high interlaminar shear strength and outstanding adhesion to cores and metallic substrates.

This prepreg material is very suitable for the manufacturing of high performance composite structures and light-weight sandwich components with high specific mechanical properties, excellent impact properties and very strong adhesion to honeycomb cores as demanded by aircraft secondary structures like radomes, fairing and leading edges.

The resin matrix EH250 is a so-called 125°C system, which can be cured at a temperature range between 120°C and 130°C and is offered in different tack levels to meet fabrication requirements of curved and complex shaped components.

Both monolithic and sandwich structures can be easily manufactured with this prepreg. The curing can be performed by press, vacuum and autoclave moulding with a pressure of at least 0.07 MPa.

Such composite structures can be exposed easily to temperatures in the range of -55°C up to +80°C.

This prepreg meets the following AIRBUS material performance specification:

- WL 8.2321.2

Cured laminates fulfil the flame-retardant specifications:

- FAR 25.853 Flame Test (self-extinguishing)
- LFT 1500-850, BV 111

The prepreg material is suitable for:

- Aviation and aerospace industries
- Machine industries
- Marine and automotive applications
- Sporting goods

Prepreg Properties

	Test method	Value
Resin		Epoxy
Prepreg Weight	QVA-Z10-46-08	405 +20 g/m ²
Volatile	QVA-Z10-46-11 (130°C/10min)	< 3 %
Resin Flow	QVA-Z10-46-33 (4 plies, 130°C, 15min, 3,5 bar)	> 12 %
Tackiness		T2
Fibre Material		aramide
Fabric Weight	WL 5.2233	165g/m ² +5 g
Weave Style		8H satin (Atlas 1/7)
Service Temperature (Cured State)		-55°C to +80°C
Resin Content	QVA-Z10-46-20	58,0 +-3%

Delivery Form and Storage

Prepreg sizes	Roll length / Roll width	50 / 1.27 m
Storage Life (from delivery date)	Days at RT / Month at -18°C	5 / 6

Curing Conditions

		Standard Cycle
Temperature		130°C
Cure Time		90 min
Spec. Pressure		0.07 – 0.7 MPa
Heat-up		2.5 – 5 K/min from 50°C
Cool-down		2.5 – 5 K/min to 50°C
Remove material at		Max. 50°C
Recommended curing process		Press, Autoclave, Vacuum-bag

Mechanical Properties (Typical Values)

	Temp. [°C]	Standard	Results	
Flexural Strength (warp)	RT 80	ISO 178	320	MPa
Flexural Modulus (warp)	RT 80	ISO 178	12	GPa
Tensile Strength (warp)	RT 80	ISO 527-4		MPa
Tensile Modulus (warp)	RT	ISO 527-4		GPa
Compressive Strength (warp)	RT 80	EN 2850		MPa
Compressive Modulus (warp)	RT	EN 2850		GPa
Interlaminar Tensile Shear Strength (warp)	RT 80	AITM 1.0019		MPa
Climbing Drum Peel †	RT 80	EN 2243-3		N/75 mm
Bending Load (4-P.) †	RT 80	AITM 1.0018		N
Tg				°C

Burning Behaviour

		Test method	Max. mean values	
Flammability vertical, 60s flaming	burn length after flame time after flame time of drips	AITM 2.0002A		mm s s
Flammability vertical, 12s flaming				
Max. specific optical smoke density within 4 min	flaming mode	AITM 2.0007A		Ds
Heat release		AITM 2.0006		$\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$
Heat release rate		AITM 2.0006		$\frac{\text{kW} \cdot \text{min}}{\text{m}^2}$



Notice

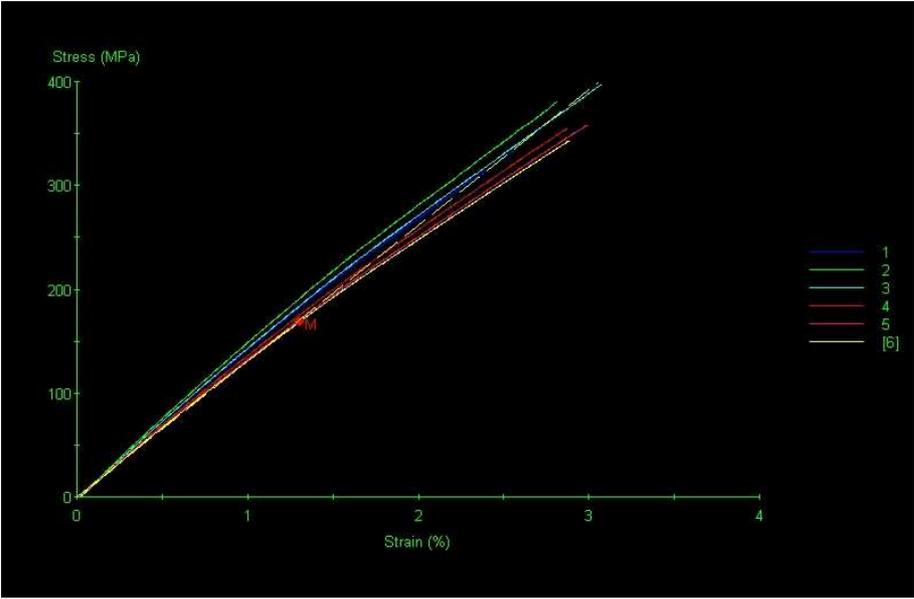
The data have been obtained from representative sample specimens. Because the properties depend strongly on the fabrication and testing conditions, Gurit cannot guarantee that the data listed above will be achieved with other processes and equipment.

Gurit (Zullwil) AG
Fabrikweg 54
CH-4234 Zullwil
Switzerland
T +41 (0) 61 795 06 01
F +41 (0) 61 795 06 04

Gurit (Kassel) GmbH
Otto-Hahn-Str. 5
D-34123 Kassel
Germany
T +49 (0) 561 99 85 63 0
F +49 (0) 561 99 85 63 22

E info@gurit.com
W www.gurit.com

ANEXO II - Print Screen dos ensaios de tracção



Provetes ensaiados à tracção sem defeito

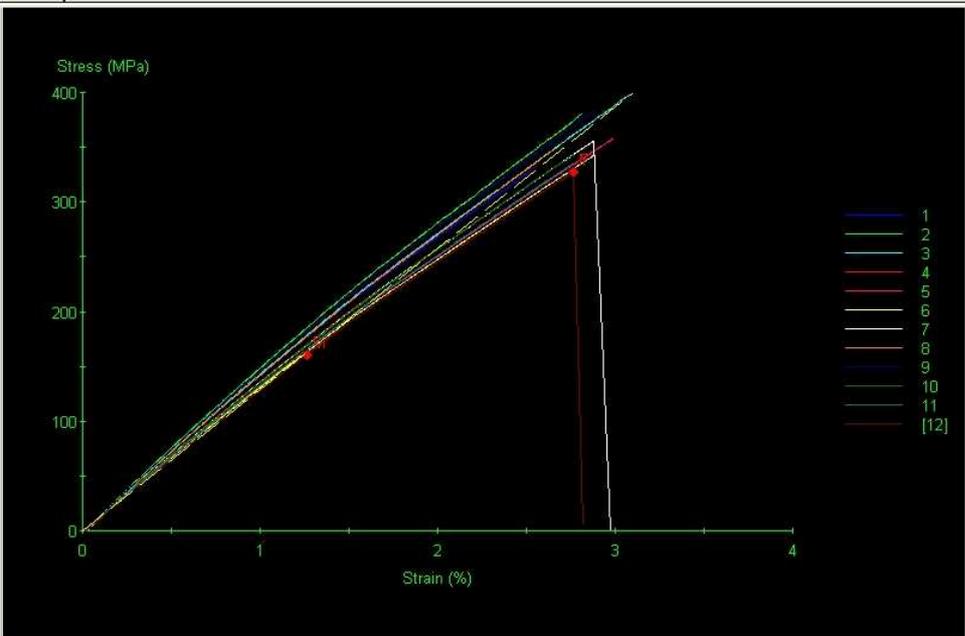


Gráfico com os 12 provetes ensaiados à tracção