

EDUARDO GOUVEIA MARTINS ROMÃO

**ESTUDO DA ADESIVIDADE (*TACK*) DE PRÉ-IMPREGNADOS DE
RESINA EPÓXI REFORÇADA COM FIBRAS DE CARBONO**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,
Universidade Estadual Paulista, para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia Mecânica na
área de Projetos e Materiais.

Orientadora: Profa. Dra Michelle Leali Costa
Co-orientador: Prof. Dr Edson Cocchieri Botelho

Guaratinguetá
2012

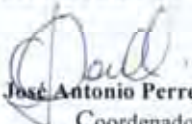
R828e	<p>Romão, Eduardo Gouveia Martins</p> <p>Estudo da adesividade (tack) de pré-impregnados de resina epóxi reforçada com fibras de carbono / Eduardo Gouveia Martins Romão – Guaratinguetá : [s.n], 2012.</p> <p>105 f : il.</p> <p>Bibliografia: f. 68-73</p> <p>Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012.</p> <p>Orientador: Profa.Dra Michelle Leali Costa</p> <p>Coorientador: Prof. Dr Edson Cocchieri Botelho</p> <p>1. Compósitos poliméricos I. Título</p> <p>CDU 541.6(043)</p>
-------	---

EDUARDO GOUVEIA MARTINS ROMÃO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. MICHELLE LEALI COSTA
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. VALDIR ALVES GUIMARÃES
Unesp-Feg


Prof. Dr. MIRABEL CERQUEIRA REZENDE
AMR/IAE/DCTA

Junho de 2012

DADOS CURRICULARES

EDUARDO GOUVEIA MARTINS ROMÃO

NASCIMENTO	16.10.1980 – Jacareí / SP
FILIAÇÃO	João Martins Romão Elza Maria Gouveia Martins
2000 / 2004	Curso de Graduação em Engenharia de Materiais Faculdade de Engenharia de Química de Lorena
2006 / 2008	Pós Graduação em Administração Industrial Instituto Nacional de Pós-Graduação, São José dos Campos
2008 / 2010	Pós Graduação em Engenharia da Qualidade Universidade de Taubaté

Para minha esposa que com sua compreensão e amor foram alicerces
deste trabalho

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por estar ao meu lado.

À orientadora, Profa. Dra Michelle Leali Costa por proporcionar debates sadios, incentivo e amizade.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho, pela paciência, atenção, dedicação e companheirismo.

Ao Prof. Valdir Alves Guimarães pelas discussões e sugestões durante o desenvolvimento dos dispositivos de ensaio desta dissertação.

À UNESP, Campus de Guaratinguetá, que me acolheu como aluno, e deu-me subsídios para alcançar mais uma etapa em minha vida.

Aos técnicos e demais funcionários do Departamento de Materiais e Tecnologia, pelos serviços prestados.

Aos colegas do Grupo de Materiais Compósitos e Carbonosos da Unesp pela prontidão em me ajudar quando necessário.

Ao Lucas do Laboratório de Análises Térmicas da Unesp pelas análises de DSC e DMA

Aos meus professores e colegas do programa de Pós-Graduação.

À empresa Alltec Composites, pelo fornecimento do material compósito estudado neste trabalho.

À empresa Vectra Usinagem pela confecção dos dispositivos utilizados nessa dissertação.

À empresa Shimadzu do Brasil Comércio Ltda. a qual possibilitou o acesso às aulas e deu-me subsídios tecnológicos para realização deste trabalho.

Aos meus pais, João e Elza, que foram os primeiros a acreditar nos meus passos.

Às minhas irmãs Regiane e Cristiane e minhas primas Stephanie e Luiza por sempre contagiar com amor nossa família.

À minha eterna namorada e esposa Mabrisa Pereira Vieira que testemunhou nossa dedicação a esta Dissertação

A todos aqueles que me auxiliaram direta ou indiretamente neste trabalho, muito obrigado.

ROMÃO. E.G.M. **Estudo da Adesividade (*Tack*) de Pré-Impregnados de Resina Epóxi Reforçada com Fibras de Carbono**. 2012. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

RESUMO

Os ensaios para a avaliação de adesividade (*tack*) em pré-impregnados são de grande importância para o setor aeronáutico, uma vez que, o conhecimento prévio desta propriedade pode resultar em grande economia e segurança para a obtenção de peças estruturais. No entanto, não existe na literatura uma padronização de um ensaio específico para esse tipo de material, sendo muitas vezes necessário recorrer a normas aplicadas a outros tipos de produtos, podendo obter resultados pouco confiáveis. Além da metodologia de ensaios, as condições de armazenamento podem interferir diretamente na condição de adesão entre camadas e, desta forma, na qualidade de peças fabricadas por lâminas de pré-impregnados. Dessa forma, a presente dissertação tem como objetivo desenvolver uma metodologia de ensaios para a avaliação da adesividade em pré-impregnados de matriz epóxi reforçados por fibras de carbono, criando um dispositivo especialmente projetado para este fim. Além disso, de posse do dispositivo e da metodologia desenvolvida, um estudo da influência do tempo de armazenamento em freezer do pré-impregnado de fibra de carbono/resina epóxi foi também realizado. Como técnicas auxiliares a este estudo avaliaram-se, ainda, a cura do pré-impregnado por calorimetria exploratória diferencial (DSC), a temperatura de transição vítrea e o módulo de elasticidade por análise dinâmico-mecânica (DMA). O dispositivo desenvolvido mostrou-se eficaz na medida de energia de separação tanto para o pré-impregnado fresco como para os armazenados por um ano.

Palavras Chave: adesividade, *tack*, pré-impregnados, ensaios mecânicos, análises térmicas, compósitos poliméricos.

ROMÃO, E.G.M. **Tack Study in Prepregs of Epoxy Resin Reinforced with Carbon Fiber**. 2012. 105p. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

ABSTRACT

Tests to prepreg tack evaluation are very important in aeronautic field due to the previous knowledge of this property can result in great economy and safety in the manufacturing of aeronautical structural components. However, there is no standardization in the literature of a specific test for this type material, it is often necessary to use standards applied to other types of products may get unreliable results. Besides the methodology for tests, the storage conditions could affect directly the condition of adhesion between layers and thereby the quality of manufactured parts made by prepreg. Then, this dissertation aims to develop a methodology for evaluating the tack in prepregs of epoxy matrix reinforced with carbon fibers building a device specially designed for this purpose. Furthermore, with this device and the proposed method, a study of the freezer storage time influence in the prepreg carbon fiber/epoxy resin was also performed. As auxiliary techniques for this study, the curing the prepreg by differential scanning calorimetry (DSC), the glass transition temperature and elastic modulus by dynamic mechanical analysis (DMA) were evaluated. The device developed shown to be effective to measure the separation energy for the both fresh prepreg as storage for one year.

Keywords: tack, prepreg, mechanical testing, thermal analysis and polymeric composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comparação do desempenho em relação ao volume de produção dos pré-impregnados com outros materiais (HEXCEL CORPORATION, 2009).....	10
Figura 2 – Formas disponíveis de pré-impregnados no mercado: unidirecional (a) e tecido (b) (NETO e PARDINI; 2006 e REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011).....	12
Figura 3– Representação da produção de fitas de pré-impregnados usando matrizes termorrígidas (NETO e PARDINI, 2006).....	13
Figura 4– Estrutura química de uma resina epóxi de DGEBA (COSTA, REZENDE e PARDINI, 2000).....	15
Figura 5– Representação da estrutura molecular do polímero de poliácrlonitrila (MACROGALLERIA, 2011).....	17
Figura 6 - Representação esquemática da rota de processamento da fibra de poliácrlonitrila para a obtenção de fibra de carbono (NETO e PARDINI, 2006).....	18
Figura 7 – Esquema dos ensaios utilizados para determinação de adesão: (a) ASTM D3121; (b) ASTM D6195; (c) ASTM D2979 e (d) ASTM D3167.....	22
Figura 8 – Instrumentação utilizada para o ensaio de adesão proposto por Dubois, Le Cam e Béakou (a) e detalhamento da ponta utilizada (b) (2010).....	26
Figura 9 – Execução do ensaio de adesão do pré-impregnado de resina F161, utilizada nesta Dissertação, reforçada com fibra de vidro (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2010).....	27
Figura 10 – Exemplos de curvas de ensaios de adesão na região de tração a qual foram realizados três ciclos de compressão com os respectivos valores de tensão para cada ciclo (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2010).....	28
Figura 11 – Representação do ensaio para determinação da adesão em pré-impregnado sugerido conforme literatura (HAYES e SEFERIS, 1998;VERDIER e PIAU, 2003).....	29
Figura 12 – Representação da curva tensão x deformação típica para pré-impregnados, onde A-B: compressão até a carga máxima; B-C: manutenção da carga aplicada em um intervalo de tempo; C-D: alívio da compressão; D-E: tração até a máxima carga (adaptado de (BUEHLER e SEFERIS, 1998).....	31

Figura 13 – Representação da curva tensão x deformação durante o ensaio de tração dos pré-impregnados: (a) comportamento com pouca deformação; (b) comportamento viscoelástico com deformação plástica (DUBOI, LE CAM, BÉAKOU, 2010; VERDIER e PIAU, 2003; COSTA et al., 2006; IRAM e POH, 2011).....	31
Figura 14 – Processo de formação de fibrilas: (a) aparecimento de cavitações; (b) crescimento das fibrilas e (c) separação (ZOSEL, 1998).....	33
Figura 15 – Curva tensão x deformação para ensaios de adesão prevista em materiais viscoelásticos e em concordância com as Equações 5, 6 e 7 (VERDIER e PIAU, 2003)...	34
Figura 16 – Fluxograma de execução da presente dissertação de mestrado.....	35
Figura 17 – Curva de DSC para um material polimérico (BANDEIRA, 2011; COSTA, 1998; PRIME, 1981).....	37
Figura 18– Representação esquemática de picos exo (a) e endotérmicos (b) obtidos por DSC (ASTM D3418, 2008; WINGARD, 2000).....	38
Figura 19 – Equipamento de DSC da SII Nanotechnology -Seiko, modelo 6220.....	39
Figura20 – Equipamento de DMA da SII Nanotechnology, modelo 6100.....	40
Figura 21 – Determinação da Tg em DMA de acordo com a norma ASTM D 7028 (ASTM D 7028, 2010).....	41
Figura 22 – Representação da montagem do pré-impregnado (preto) entre as duas partes constituintes da base inferior. As setas em vermelho indicam a direção da força quando da fixação dos parafusos, enquanto que a seta em azul indica o movimento de deslocamento parte inferior, o qual empurra o pré-impregnado para cavidade apresentada.....	43
Figura 23 - Esquema de montagem das amostras de pré-impregnado no dispositivo confeccionado, desde o corte do tecido (a), empilhamento de camadas (b), ajuste sobre a região central do dispositivo (c), fixação de parafusos (d) e montagem final pronta para ensaio (e).....	45

Figura 24 - Dispositivo de adesão desenvolvido no presente trabalho. O círculo em vermelho mostra a região do pré-impregnado a ser ensaiada. A figura a apresenta a parte superior e a figura b a parte inferior respectivamente.....	46
Figura 25 – Apresentação do dispositivo: placas superior e inferior (Fig. 25a) com amostras de pré-impregnados de matriz epóxi reforçados com fibras de carbono expostas em um diâmetro de contato de 10 mm; célula de carga de 5 kN classe 1 e equipamento utilizado (Fig. 25b), além de apresentar na mesma figura a máquina utilizada assim como o dispositivo montado.....	46
Figura 26 - Curva de DSC do processo de cura do pré-impregnado de resina epóxi/tecido de fibra de carbono como recebido (tempo zero) (sinal exotérmico para cima).....	48
Figura 27 - Representação gráfica dos valores de ΔH (a) e T_{pico} (b) em função do tempo de armazenamento.....	50
Figura 29 - Descrição simplificada do empilhamento de camadas de pré-impregnados mostrando a distribuição uniforme de fibras e vazios antes (a) e (b) após a compressão (REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).....	54
Figura 30 - Curva típica do ensaio de adesão realizado com o dispositivo desenvolvido para ensaios em uma amostra de pré-impregnado como recebido. A figura menor apresenta a ampliação da região de tração.....	60
Figura 31 – Separação de camadas de uma amostra de pré-impregnado de compósito de matriz epóxi reforçado com fibra de carbono com o efeito de adesão.....	60
Figura 32 – Curva característica do tempo de armazenamento versus 90% da tensão de separação ($\sigma_{90\%}$) e sua respectiva função de decaimento exponencial.....	61
Figura 34 – Curva característica do tempo de armazenamento versus o módulo de elasticidade obtido pelos ensaios de adesão e sua respectiva função de decaimento exponencial.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fibras de reforço comumente utilizadas em aplicações aeronáuticas (MANGALGIRI, 1999).....	6
Tabela 2 – Algumas matrizes poliméricas termorrígidas comumente utilizadas no setor aeronáutico (MANGALGIRI, 1999).....	7
Tabela 3 – Parâmetros de ensaio utilizados por Dubois, Le Cam e Béakou (2010).....	25
Tabela 4 – Parâmetros utilizados para o ensaio de adesão em pré-impregnados.....	44
Tabela 5 - Principais eventos térmicos obtidos das curvas de DSC da cura do pré-impregnado estudado armazenado por diferentes períodos de tempo.....	49
Tabela 6 - Principais eventos térmicos obtidos das curvas de DMA do pré-impregnado estudado e armazenado por diferentes períodos de tempo.....	51
Tabela 7– Resultados dos ensaios de adesão de pré-impregnado para os diversos intervalos de armazenamento estudados.....	59
Tabela 8 – Valores dos módulos de elasticidade para os ensaios de adesão ao longo dos tempos de armazenamento.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM	American Society of Testing of Materials
DGEBA	Diglicidil éter do bisfenol A
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
GPa	Giga Pascal
HPLC	Cromatografia líquida de alto desempenho
Hz	Hertz
kPa	Quilo Pascal
LVDT	Linear Variable Differential Transformer
min	Minutos
mm	milímetros
mN	miliNewton
MPa	Mega Pascal
N	Newton
N ₂	Nitrogênio
°C	Graus Celsius
PAN	Poliacrilonitrila
PANox	Poliacrilonitrila convertida com a incorporação de oxigênio
Prepreg	Pré-impregnado

LISTA DE SÍMBOLOS

β	Estágio beta
$\sigma_{\text{máx}}$	Tensão Máxima
E	Módulo de elasticidade
E'	Módulo de armazenamento
T_A	Primeira linha tangente
T_B	Segunda linha tangente
T_{endset}	Temperatura <i>endset</i> (final extrapolado)
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{onset}	Temperatura <i>onset</i> (início extrapolado)
T_{pico}	Temperatura de pico
V	Velocidade durante o ensaio
V_0	Velocidade inicial do ensaio
ΔH	Entalpia
ε_0	Deformação inicial
ε_1	Deformação final

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Considerações Iniciais.....	1
1.2	Motivação.....	3
1.3	Objetivos	3
1.4	Apresentação do trabalho.....	3
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1	Materiais compósitos e sua aplicação no setor aeronáutico.....	5
2.2	Sistemas pré-impregnados.....	9
2.3	Matriz epóxi.....	15
2.4	Fibras de carbono.....	16
2.5	Adesão.....	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1	Materiais utilizados.....	36
3.2	Caracterização dos pré-impregnados.....	36
3.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial –DSC	36
3.2.2	Análise dinâmico-mecânica –DMA	39
3.3	Determinação da força de adesão	41
3.3.1	Dispositivo de ensaios de adesão.....	41
3.3.2	Equipamento e sistema de aquisição de dados	43
3.3.3	Metodologia de ensaio de adesão.....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	Análise térmica.....	47
4.1.1	Calorimetria exploratória diferencial.....	47
4.1.2	Análise dinâmico-mecânica.....	51
4.2	Ensaio de adesão.....	53
4.2.1	Determinação dos parâmetros de ensaio.....	53
4.2.2	Determinação da força de adesão de pré-impregnados.....	56
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	66
5.1	Conclusões.....	66
5.2	Trabalhos futuros.....	66
5.3	Produção Técnico-Científica gerada (congressos).....	67
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
	ANEXO A	74
	APÊNDICE A	79

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

A utilização de compósitos poliméricos nas indústrias aeronáutica e espacial obrigou que os requisitos de qualidade e desempenho se tornassem cada vez mais exigentes na produção de tais compósitos (HEXCEL CORPORATION, 2010).

Em termos de assegurar a resistência mecânica do compósito, o controle da fração volumétrica de fibras tornou-se um dos pontos mais importantes em todo processo da fabricação, mesmo em detrimento à orientação da fibra, de forma que valores máximos de resistência mecânica possam ser alcançados. Tudo isto determinou o desenvolvimento de um processo para impregnar fibras da forma precisa e homogênea, surgindo um produto semimanufaturado que é o pré-impregnado (HEXCEL CORPORATION, 2010).

Desde a década de 1940 existem registros da utilização de pré-impregnados, mas, nos últimos trinta anos, esses se apresentaram mais promissores e reconhecidos em termos de utilização, devido ao desenvolvimento de fibras de alto desempenho, como as de Kevlar® e de carbono (CALLISTER JR, 2008; HEXCEL CORPORATION, 2010).

Genericamente, o pré-impregnado é um produto intermediário, pronto para moldagem, e pode ser definido como sendo uma mistura (ou composição) de fibras de reforço com um determinado polímero termorrígido formulado ou termoplástico, em uma fração específica em volume (PUTMAN, HAYNES e SEFERIS, 1996).

Na avaliação das propriedades mecânicas, os pré-impregnados são dependentes das propriedades de superfície (como por exemplo, a rugosidade) e os tratamentos que essa superfície recebeu (químicos, plasma, etc). Além disso, as propriedades de interface, ou seja, o contato entre as camadas, pois por ser um sistema heterogêneo, ou seja, a composição fibra-matriz é composta das propriedades elásticas da fibra de

reforço, bem como das propriedades viscosas da matriz polimérica (MOLYNEUX, 1983; GILLANDERS, KERR E MARTIN, 1981).

Uma das formas de avaliação das propriedades mecânicas de pré-impregnados é a partir do conhecimento das propriedades de adesão (*tack*), em que a intensidade das ligações das camadas adjacentes é medida, e dessa forma, uma avaliação da combinação das propriedades elásticas da fibra com as propriedades viscosas da matriz é realizada indiretamente (MOLYNEUX, 1983).

Porém, o estudo de adesão em pré-impregnados vem sendo pouco estudado na literatura e não existe um ensaio normatizado para indústria aeronáutica para a sua medida. Nos últimos anos, algumas publicações técnicas e científicas (COSTA et al., 2006, DUBOIS, LE CAM e BÉAKOU, 2010; ASTM D2979, 2009; ASTM D3121-06, 2006) apresentaram alternativas para a avaliação de adesão de pré-impregnados, com a utilização das mais variadas metodologias as quais tornaram-se base para a presente dissertação.

No entanto, das referências já citadas assim como de outras que serão discutidas, todas as técnicas ou apresentam uma análise qualitativa dos resultados (ASTM D3121-06, 2006) em que não se pode exprimir um valor numérico do quanto da adesão entre as camadas, ou, os efeitos de forças de coesão são mais pronunciados do que as forças de adesão (COSTA et al., 2006) ou, ainda, mostram a não existência de um contato entre duas superfícies de mesmo material (ASTM D2979, 2009; DUBOIS, LE CAM e BÉAKOU, 2010).

Assim, devido à falta de normatização do ensaio de adesividade na indústria aeronáutica e da pouca literatura disponível, surgiu a oportunidade de desenvolver o presente trabalho com uma abordagem diferente dos demais apresentados na literatura (ASTM D3121, 2006; ASTM D2979, 2009; DUBOIS, LE CAM e BÉAKOU, 2010; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011). O presente trabalho dá ênfase aos estudos de adesividade de pré-impregnados com um novo dispositivo de ensaio proposto; avaliação da adesividade de pré-impregnados envelhecidos em freezer; ensaios de adesividade focados em falhas adesivas; quantificação dos resultados de força; e

visualização do comportamento da força de adesão quando em contato de duas superfícies do mesmo material.

1.2 Motivação

Justificam-se a seguir as principais razões para execução deste trabalho:

- Pouca literatura e normatização disponível para avaliação de adesão de pré-impregnados;
- Atender às necessidades da indústria aeronáutica quanto à eficácia da avaliação das propriedades mecânicas de adesão ;
- Padronização de ensaios de pré-impregnados com o dispositivo criado.

1.3 Objetivos

O presente trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento de um dispositivo para avaliação de adesão de pré-impregnados. Além disso, de posse do dispositivo e da metodologia desenvolvida, um estudo da influência do tempo de armazenamento em freezer do pré-impregnado de fibra de carbono/resina epóxi foi também realizado. Como técnicas auxiliares a este estudo, avaliou-se a cura do pré-impregnado por calorimetria exploratória diferencial (DSC), a temperatura de transição vítrea e o módulo de elasticidade por análise dinâmico-mecânica (DMA).

1.4 Apresentação do trabalho

Incluindo-se este Capítulo (Introdução), outros cinco capítulos um apêndice (A) e um anexo (A) são apresentados nos parágrafos seguintes.

O Capítulo 2, Revisão da Literatura, aborda os conceitos básicos sobre os materiais compósitos, fabricação de pré-impregnados, utilização de pré-impregnados de matriz epóxi reforçada com fibra de carbono, assim como, a caracterização por

ensaios mecânicos de adesão disponível na literatura. Neste capítulo um breve estudo das relações do comportamento viscoelástico do material é também discutido.

O Capítulo 3, Materiais e Métodos, apresenta a metodologia utilizada no desenvolvimento do presente trabalho, sendo:

- Análises térmicas por DSC e DMA para avaliação das variações das propriedades do pré-impregnado em diferentes tempos de armazenamento de freezer;
- Explicação do desenvolvimento para o dispositivo de ensaio de adesão;
- Preparação de amostras para ensaios;
- Execução dos ensaios de adesão para tempos distintos de armazenamento do material em freezer.

No Capítulo 4, os resultados obtidos pela sistemática do Capítulo 3 são apresentados e discutidos.

As considerações finais e sugestões para trabalhos futuros são encontradas no Capítulo 5.

A bibliografia utilizada, para consulta em ordem alfabética, conforme norma ABNT NBR 10520 de 2007, encontra-se no Capítulo 6.

No Anexo A encontram-se as especificações técnicas do material utilizado e no Apêndice A todos os ensaios de adesão realizados para os diferentes tempos de armazenamento respectivamente.

CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais compósitos e sua aplicação no setor aeronáutico

Um material é denominado compósito quando esse resulta da combinação de dois ou mais materiais distintos, sendo um dos materiais constituído por fibras de reforço, com orientação definida ou não, dispersos em uma matriz metálica, cerâmica ou polimérica. Suas propriedades variam em função de suas fases constituintes, de suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa, isto é, de sua forma, tamanho, distribuição e orientação (MOURA, MORAIS e MAGALHÃES, 2005; McCARTHY, HAINES e NEWLEY, 1994, FORD, 1997).

Para estes materiais, tanto o reforço quanto a matriz retêm suas identidades individuais, podendo ser fisicamente identificados apresentando, porém, uma interface entre eles, o que lhes confere uma atuação em conjunto na aplicação final do compósito. Quando a combinação do reforço e da matriz polimérica confere ao compósito obtido menores valores de massa específica, associados à elevada resistência mecânica e rigidez, esses materiais são denominados compósitos poliméricos avançados (MOURA, MORAIS, MAGALHÃES, 2005; McCARTHY, HAINES, NEWLEY, 1994).

Desde a antiguidade havia relatos da utilização de materiais compósitos, podendo ser exemplificado a utilização de tijolos de argila reforçados com fibras de palha. Atualmente, há uma grande variedade de materiais compósitos disponíveis que vão desde o concreto armado aos compósitos de alto desempenho, à base de resina epóxi com fibras contínuas de carbono (MOURA, MORAIS e MAGALHÃES, 2005).

A utilização de fibras mais resistentes como as fibras de carbono e aramida, associada com a pesquisa de obtenção de novos polímeros para a produção de matrizes de alto desempenho, tem auxiliado a encontrar novos desafios dentro da complexidade de produção de estruturas aeroembarcadas (MANGALGIRI, 1999).

No setor aeronáutico, os materiais compósitos atualmente utilizados são baseados em fibras contínuas como reforço e matrizes poliméricas como apresentado nas Tabelas 1 e 2, respectivamente (MANGALGIRI, 1999).

Tabela 1 – Fibras de reforço comumente utilizadas em aplicações aeronáuticas (MANGALGIRI, 1999).

Fibra	Massa Específica (g/cm ³)	Módulo (GPa)	Resistência (GPa)	Áreas de aplicação
Vidro				
E-glass	2,55	65 - 75	2,2 – 2,6	Acentos de passageiros, interiores de aeronaves.
S-glass	2,47	85 - 95	4,4 – 4,8	Partes com elevada carga suportada
Aramida				
Baixo Módulo	1,44	80-85	2,7 – 2,8	Capotas
Módulo intermediário	1,44	120 - 128	2,7 – 2,8	Partes estruturais
Alto Módulo	1,48	160 - 170	2,3 – 2,4	Partes com elevada carga suportada
Carbono				
Alta resistência	1,77 – 1,80	220 - 240	3,0 – 3,5	Partes estruturais em geral
Módulo intermediário	1,77 – 1,81	270 - 300	5,4 – 5,7	Partes estruturais primárias
Módulo elevado	1,77 – 1,80	390 - 450	2,8 – 3,0 4,0 – 4,5	Superfícies de controle e estruturas
Módulo ultra elevado	1,80 – 1,82	290 - 310	7,0 – 7,5	Partes estruturais primárias de aeronaves de combate

Tabela 2 – Algumas matrizes poliméricas termorrígidas comumente utilizadas no setor aeronáutico
(MANGALGIRI, 1999).

Resina	Característica	Propriedades Físicas	
Epóxi	Baixa contração (2-3%)		
	Muito popular; 80% do uso em compósitos; Aplicação moderada em alta temperatura; Comparativamente caro	Sem liberação de voláteis durante a cura Pode ser polimerizado de muitas formas de estruturas, morfologia e grande faixa de propriedades. Boa estabilidade no armazenamento para fabricação de pré-impregnados	Massa específica: 1,1 – 1,4 g/cm ³ Módulo de em tensão: 2,7 – 5,5 GPa Resistência a tração: 40 – 85 MPa
Fenólica	Baixo custo; Baixa viscosidade; Fácil uso; Uso em altas temperaturas; Dificuldade de obter compósitos de boa qualidade	Liberação de voláteis durante a cura Inerente estabilidade para oxidação térmica; Bom retardante de chama; Mais frágil que os epóxis Baixa estabilidade na fabricação de pré-impregnados	Massa Específica: 1,2 – 1,4 g/cm ³ Módulo de em tensão: 2,7–4,1 GPa Resistência a tração: 35 – 60 MPa
Poliéster	Alta contração (7-8%)		
	Baixo custo; Fácil uso; Popular para uso em temperatura ambiente	Boa resistência química; Extensa faixa de propriedades, no entanto inferiores aos epóxis; Frágil; Baixa temperatura vítrea	Densidade: 1,1 – 1,4 g/cm ³ Módulo de em tensão: 1,3–4,1 GPa Resistência a tração: 40 – 85 MPa
	Difícil obtenção de pré-impregnado		

Na indústria aeronáutica, os desafios tecnológicos são permanentes e as especificações devem atender à demanda de produção, em que os custos de fabricação podem ser compensados por menores custos operacionais. Em particular, os avanços da utilização de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibra de carbono e

aramida oferecem as seguintes vantagens (MOURA, MORAIS e MAGALHÃES, 2005; MANGALGIRI, 1999; McCARTHY, HAINES e NEWLEY, 1994):

- Baixa massa específica associada a elevados valores de resistência e rigidez (desempenho mecânico específico);
- Elevadas resistências à fadiga e à corrosão;
- Capacidade de moldagem em formatos complexos em pequenos ciclos de produção, reduzindo tempos de montagem;

No entanto, existem algumas desvantagens para a utilização de compósitos no setor aeronáutico, quando comparados aos materiais metálicos (MANGALGIRI, 1999):

- Estrutura laminar com interfaces fracas: a resistência é muito pobre em planos fora daquele o qual a tensão é aplicada;
- Baixa tenacidade à fratura;
- Degradação quando de sua utilização em elevadas temperaturas (acima de 200°C);
- Possibilidade de defeitos de fabricação e variação nas propriedades do material.

Mesmo apresentando essas desvantagens, os desafios da utilização de compósitos em larga escala são muitos. Desde o anos 60, tiveram as primeiras aplicações em aeronaves de uso militar tais como partes dos caças F-14A e conseguinte outros modelos, até alcançar seu uso em aeronaves comerciais, tais como o Boeing 757 e 767 (MOURA, MORAIS e MAGALHÃES, 2005; MANGALGIRI, 1999).

Muitos desses materiais são utilizados na forma de pré-impregnados uma vez que desta forma é possível à realização de seu processamento a partir de técnicas como cura em autoclave, por exemplo, de forma controlada (MANGALGIRI, 1999).

2.2. Sistemas pré-impregnados

Quando foram primeiramente desenvolvidos, por volta dos anos cinquenta, o termo pré-impregnados era utilizado apenas para os materiais obtidos a partir do entrelaçamento de tecidos embebidos em resina epóxi. Atualmente, o termo pré-impregnado é aplicado a todo produto intermediário para a produção de um material compósito, pronto para moldagem, podendo este ser definido como uma mistura (ou composição) de fibras de reforço, ou até mesmo de celulose, com um determinado polímero, podendo este ser termorrígido ou termoplástico, em uma particular fração em peso ou em volume (PARDINI e PERES, 1996; LUBING, 1982; COSTA 1998; REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011).

Desta forma, uma das mais importantes aplicações destinadas aos pré-impregnados é a de servir como matéria-prima básica para a manufatura de compósitos estruturais na indústria aeronáutica.

Uma das principais peculiaridades desses materiais é que, durante o processamento de compósitos, ao mesmo tempo em que se faz o material em si (utilizando-se de sistemas pré-impregnados) realiza-se, também, a operação de manufatura da peça acabada, na qual o pré-impregnado é ajustado a uma determinada superfície ou molde.

Portanto, a produção de uma determinada peça com pré-impregnado não necessita de usinagem após sua fabricação, ao contrário do que acontece em peças processadas em material metálico (PARDINI e PERES, 1996; LUBING, 1982; COSTA, 1998; REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011).

O termo pré-impregnado será tratado neste texto apenas como correspondente à fibra de reforço (utilizada de forma contínua) impregnada com uma determinada matriz polimérica, em uma fase intermediária de polimerização (PARDINI e PERES, 1996; LUBING, 1982; COSTA, 1998; REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011). De forma coloquial, este material é conhecido como *prepreg*, que é a abreviação de pré-impregnado em inglês, mas nesta dissertação, será utilizado o termo pré-impregnado.

A Figura 1 compara o desempenho de compósitos obtidos a partir pré-impregnados quando comparado com compósitos obtidos a partir de outras matérias-primas e técnicas de processamento. Neste caso, verifica-se que apesar do volume de

produção de pré-impregnados ser baixo, o seu desempenho é um dos maiores, o que os torna atrativo em diversas aplicações no mercado, principalmente aeroespacial (HEXCEL CORPORATION, 2010).

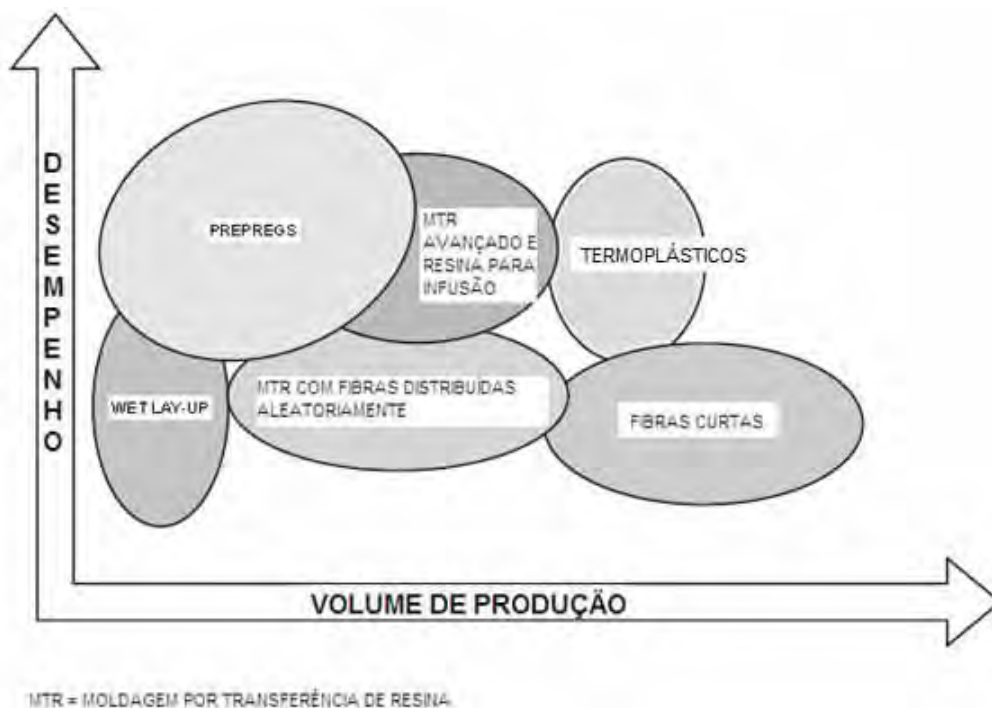


Figura 1 – Comparação do desempenho em relação ao volume de produção dos pré-impregnados com outros materiais (HEXCEL CORPORATION, 2010).

Entre os anos de 2002 a 2007, houve um crescimento global na produção de pré-impregnados, sendo este superior a 10%, o que condiz com a demanda no mesmo período, haja vista que o número de aplicações industriais com materiais compósitos apresentou também um crescimento, tanto em aplicações no setor aeroespacial quanto para artigos esportivos e pás para a produção de energia eólica (*REINFORCED PLASTICS*, 2002 e 2009).

As duas matérias-primas básicas para a produção de pré-impregnados são a matriz polimérica e as fibras de reforço na forma de tecido ou mechas unidirecionais. Atualmente, existem vários processos de fabricação de pré-impregnados que podem ser combinados entre si. Dentre esses processos destacam-se os métodos em que a matriz polimérica encontra-se em solução ou no estado fundido, e os métodos de polímero em emulsão, polimerização superficial, filme polimérico, pó seco e

tecelagem híbrida (PARDINI e PERES, 1996; COSTA, 1998). Como mencionado anteriormente, o processo que converte o pré-impregnado manufaturado com matriz termorrígida em uma peça infusível é conhecido como “cura”. Um compósito totalmente curado passa por um processo em que, teoricamente, foram consumidos todos os grupos químicos disponíveis para a transformação do pré-impregnado em um material sólido infusível (WIEDEMANN e ROTHER, 1986).

O conjunto matriz polimérica/fibra de reforço (pré-impregnado) é fornecido ao moldador com proteção contra eventuais contaminações, constituída por camadas de filmes separadores, geralmente sendo este constituído de polietileno. Os pré-impregnados têm as seguintes vantagens em relação aos demais métodos de produção de peças de compósitos (HEXCEL COMPOSITES, 2009; REZENDE,COSTA e BOTELHO, 2011; MOLYNEUX, 1983; WIEDEMANN e ROTHER, 1986; GILHAM, 1986):

- Mantém a integridade física durante o manuseio e fácil controle do conteúdo de resina ou matriz polimérica no produto final;
- Os tempos de utilização e armazenagem chegam há vários meses e, dependendo da temperatura de estocagem e da matriz polimérica utilizada, tais tempos podem ser prolongados;
- A viscosidade é previamente conhecida para facilitar o processamento;
- Os ciclos de cura e as propriedades mecânicas podem ser ajustados de acordo com a necessidade;
- A toxicidade do produto final é reduzida, já que não é necessário impregnar o reforço com a resina no estado viscoso;
- É possível um maior controle da quantidade de fibras nos compósitos finais (laminados);
- Possibilidade de empilhamentos de acordo com a orientação e propriedades mecânicas finais desejadas;
- Possibilidade de realização de reparos de estruturas danificadas;
- A garantia da qualidade do desempenho do conjunto matriz polimérica / fibra de reforço, pode ser avaliada mediante testes de controle da qualidade após a fabricação dos componentes.

O pré-impregnado geralmente está disponível em duas formas sendo estas: unidirecional (1D) ou tecido (diversas direções de reforço), como apresentado na Figura 2.

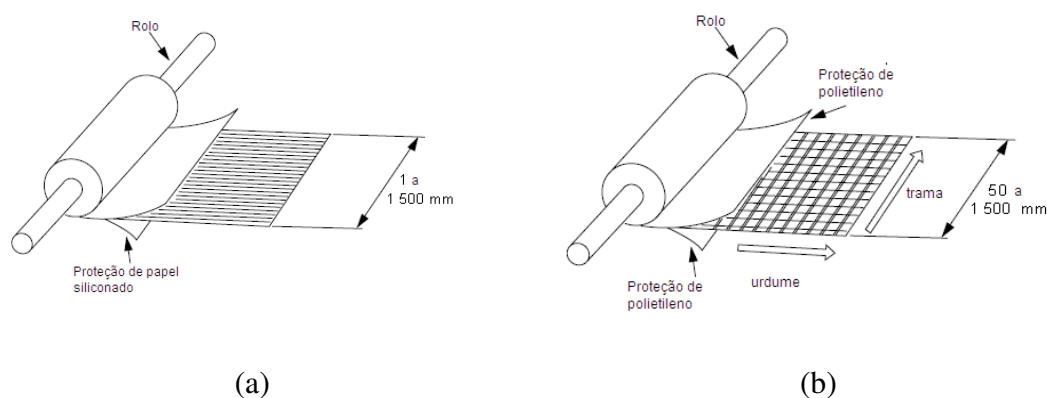


Figura 2 – Formas disponíveis de pré-impregnados no mercado: unidirecional (a) e tecido (b) (NETO e PARDINI; 2006 e REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011).

A produção de pré-impregnados, utilizando polímeros termorrígidos como matriz, inicia-se pela colimação de uma série de mechas de fibras contínuas, previamente enroladas em bobinas. Essas mechas são colocadas entre filmes de desmoldagem e suportes e, em seguida, estas são prensadas com o emprego de rolos aquecidos pelo processo de calandragem. O filme de desmoldagem é revestido com uma fina película de uma solução aquecida de resina de viscosidade relativamente baixa, de forma a proporcionar a completa imersão ou molhabilidade das fibras. Uma espátula espalha a resina formando um filme com espessura e larguras uniformes (NETO e PARDINI, 2006; NEWELL, 1996; CALLISTER, 2008). A Figura 3 representa a produção de fitas de pré-impregnado utilizando matrizes termorrígidas.

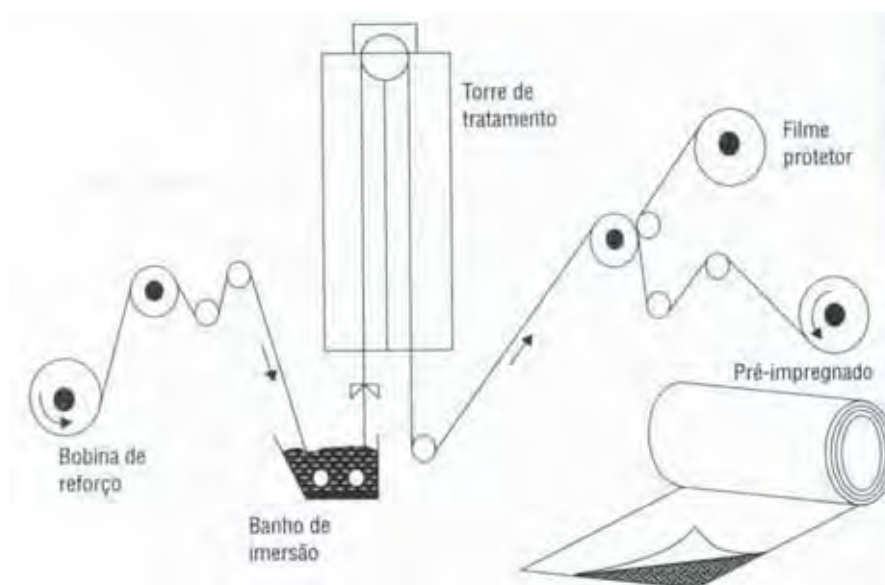


Figura 3– Representação da produção de fitas de pré-impregnados usando matrizes termorrígidas (NETO e PARDINI, 2006).

As resinas utilizadas como matriz nos pré-impregnados encontram-se, normalmente, parcialmente curadas (estágio β) durante o processo de pré-impregnação promovendo moderada adesão e sustentabilidade do pré-impregnado (HEXCEL COMPOSITES, 2009; NETO e PARDINI, 2006; CALISTER, 2008). O estágio β corresponde ao estado em que parte de ligações cruzadas encontra-se disponível na composição da formulação efetuada. Segundo estudos de Wiedemann (1986) foi verificado que, quando a matriz termorrígida utilizada no pré-impregnado for resina epóxi, a quantidade adequada de ligações cruzadas a ser efetuada para a obtenção do estágio β situa-se entre 25 e 30% do total de grupos epóxi disponíveis para o processo de cura total. Nessa situação, o pré-impregnado obtido tem propriedades de fluxo, adesividade e conformabilidade ao molde, possibilitando a obtenção de um compósito estrutural com qualidade adequada para aplicações aeroespaciais (COSTA, 1998).

A viscosidade das resinas presentes nos sistemas pré-impregnados pode afetar as propriedades de processamento, podendo essas serem afetadas pela variação de temperatura. À temperatura ambiente, a resina de pré-impregnado apresenta um comportamento quase sólido. Durante o aquecimento, a viscosidade da resina diminui

consideravelmente, permitindo que esta flua ao redor das fibras, dando a flexibilidade necessária para a adequada conformação do compósito em um determinado molde (NETO e PARDINI, 2006; CALLISTER, 2008).

Dentre os diversos métodos disponíveis para a moldagem de pré-impregnados, dois vêm se destacando, sendo estes: moldagem por compressão a quente e cura em autoclave. Cada um desses métodos apresentam particularidades de processo, que irão objetivar a obtenção de uma fração volumétrica de fibras no compósito, sendo esta de aproximadamente 60%, quando se deseja compósitos com aplicações estruturais. Considerando-se compósitos aplicados na área aeroespacial, é desejável que este apresente não mais que 2% em volume de vazios. Desta forma, a cura da peça deve ser realizada de modo a garantir um grau de cura maior que 98%, assegurando, assim, que a peça esteja totalmente consolidada (PARDINI e PERES, 1996).

A cura dos laminados de pré-impregnados é alcançada pelo aquecimento em temperaturas elevadas e pressão de acordo com as especificações do fabricante. Os pré-impregnados convencionais são formulados para a cura em autoclave, enquanto os pré-impregnados utilizados em baixas temperaturas são completamente curados a partir do uso de bolsas de vácuo. Para o uso convencional, os pré-impregnados são armazenados em temperaturas subambientais com o intuito de prolongar sua utilização (HEXCEL COMPOSITES, 2009; NETO e PARDINI, 2006).

Com o aquecimento do pré-impregnado até sua temperatura de ativação, se dá o início do processo de catálise, uma vez que a partir deste momento ocorre um aumento da densificação das ligações cruzadas das moléculas da resina. Com o início da reação de polimerização, ocorre o aumento da viscosidade da resina no pré-impregnado até ultrapassar o ponto onde não haverá mais fluxo e a partir daí, a reação prossegue até a cura completa do material (HEXCEL COMPOSITES, 2009).

Quando empilhadas, algumas camadas apresentam cura parcial, ou seja, apresentam, entre as lâminas, interações físico-químicas diferenciadas que, por sua vez, poderão influenciar as propriedades mecânicas do compósito resultante. Assim, os pré-impregnados são dependentes das propriedades de superfície (como por exemplo, rugosidade) e dos tratamentos que esta superfície recebeu (químicos, plasma, etc.). Além disso, as propriedades de interface, ou seja, o contato entre as camadas

apresentam grande influência da composição fibra-matriz que é a combinação das propriedades elásticas da fibra de reforço (responsável pelo desempenho mecânico) bem como das propriedades viscosas da matriz polimérica (distribuição dos esforços ao longo do laminado) (MOLYNEUX, 1983).

Para os sistemas epóxis, utilizados em larga escala na produção de pré-impregnados, a cura pode ser separada em dois estágios e o processo de pré-impregnação é finalizado em um desses, diferentemente do que ocorre em outros sistemas, tais como poliésteres e poliimidas em que necessitam de outros meios (tais como adição de borrachas ou resinas) para alcançar a cura e, conseqüentemente, um estado de autoadesão (HEXCEL COMPOSITES, 2009; NETO e PARDINI, 2006).

2.3. Matriz epóxi

A resina epóxi é uma resina termorrígida de alto desempenho que contém pelo menos dois grupos epóxis terminais, conhecidos como grupos oxirano ou etoxilina, por molécula. Essas resinas são utilizadas como matérias-primas em vários setores industriais, podendo ser citada sua utilização nas indústrias eletroeletrônica, de embalagem, construção civil e transporte (NETO E PARDINI, 2006).

As resinas epóxis mais utilizadas possuem como base o diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA), a qual a estrutura é apresentada na Figura 4. Esta pode ser sintetizada a partir de uma reação entre a epíclorohidrina e o bisfenol-A.

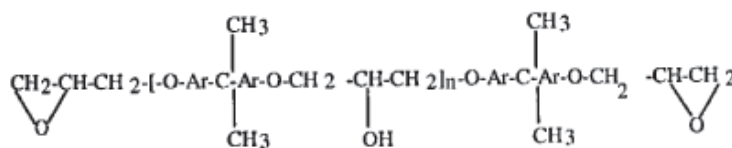


Figura 4– Estrutura química de uma resina epóxide DGEBA(COSTA, REZENDE e PARDINI, 2000).

Segundo a literatura, a relação molar epíclorohidrina / bisfenol A pode variar de 10:1 até 1,2:1o que pode produzir desde resinas líquidas até resinas sólidas na forma de oligômeros ou pré-polímeros. Sua estrutura consiste de grupos epóxis terminais e uma unidade repetitiva que, devido à incorporação destas unidades de repetição à

molécula, podem ocorrer variações nas propriedades da resina (NETO e PARDINI, 2006).

Comercialmente, as resinas epóxis do tipo DGEBA, que de fato são misturas de oligômeros e unidades de repetição (n), podem variar de 0 a 25, com sua obtenção por meio de resinas líquidas de baixa viscosidade ($0 < n < 1$) até resinas sólidas ($n > 1$). Análises por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) demonstram que para uma resina epóxi com massa aproximada de 300 g/mol, as frações de oligômeros correspondentes aos componentes com unidade de repetição $n = 0$, $n = 1$ e $n = 2$ representam cerca de 83,2%, 10,0% e 1,0% da massa total, respectivamente, para um valor médio de $n = 0,15$ (NETO e PARDINI, 2006).

2.4 Fibras de carbono

As fibras de carbono utilizadas como reforço são manufaturadas pela pirólise controlada de precursores orgânicos em forma de fibras. O primeiro registro da existência de fibras de carbono foi no ano de 1880 quando Thomas Edson conseguiu a patente para sua fabricação de filamentos em carbono para lâmpadas elétricas (NETO e PARDINI, 2006; REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011).

Na década de 1960 houve o início da produção comercial de fibras de carbono para aplicações na indústria aeroespacial em estruturas de baixa massa específica e alta resistência (NETO e PARDINI, 2006; REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011).

Os precursores mais comuns para a obtenção de fibras de carbono são a poliácridonitrila (PAN), fibras de celulose (viscose *rayon* e algodão) e piches de petróleo e alcatrão de hulha. As fibras de carbono podem ser classificadas quanto ao tipo de precursor, ao módulo de elasticidade, à resistência mecânica e quanto à temperatura final de tratamento térmico (NETO e PARDINI, 2006). Devido ao baixo custo de obtenção, além do módulo de elasticidade elevado, as fibras de carbono provenientes da poliácridonitrila são as mais populares e as que possuem maior comercialização, quando comparadas às fibras obtidas a partir do piche e da celulose (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011).

A fibra de poliácridonitrila (PAN) é um polímero atático, linear que contém grupos constituídos da estrutura nitrila, altamente polares atrelados à estrutura

principal de carbonos, conforme apresentado na Figura 5 (NETO e PARDINI, 2006; REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011).

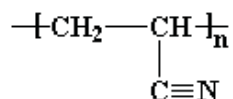


Figura 5– Representação da estrutura molecular do polímero de poliacrilonitrila (MACROGALLERIA, 2011).

Existem dois processos básicos para a obtenção da fibra de poliacrilonitrila, sendo estes o seco e o úmido. No processo a seco, o precursor é fundido e extrudado através de uma fieira que contém um determinado número de pequenos capilares. Ao sair da fieira, ocorre o resfriamento do polímero. Para o caso do processo a úmido, uma solução com viscosidade adequada ao processo de fiação é extrudada através de uma fieira em um banho de coagulação. O solvente é mais solúvel na solução de coagulação do que no precursor e, desta forma, a solução do polímero, que emerge dos capilares, coagula na forma de fibras. O processo de fiação a úmido dá origem, geralmente, a fibras com seção transversal circular ou com formato bilobial, enquanto que o processo a úmido proporciona o aparecimento de fibras com seção transversal no formato de feijão (NETO e PARDINI, 2006; REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011).

As fibras de poliacrilonitrila possuem estabilidade térmica até 115°C e, para que se tornem fibras de carbono, é necessário submetê-las a três estágios de processamento. O primeiro estágio inicia-se com a estabilização oxidativa do precursor da poliacrilonitrila, que é estirado e simultaneamente oxidado entre 200 e 300°C. Esse tratamento permite que a fibra de poliacrilonitrila seja convertida de uma cadeia termoplástica para uma cadeia termorrígida cíclica com a incorporação de oxigênio em sua estrutura, o que dá ao nome da fibra de PANox, a qual lhe confere resistência a tratamentos térmicos na faixa de 1000°C – 1500°C, sob atmosfera inerte (normalmente nitrogênio), definido como carbonização (NETO e PARDINI, 2006; REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011).

Nessa etapa, o ácido cianídrico, o metano e o monóxido de carbono dentre outros, com exceção do carbono, são removidos como voláteis, o que, nesse caso, apresenta um rendimento de cerca de 50% da massa original do polímero de poliacrilonitrila. Com a incorporação de oxigênio no processo de estabilização/oxidação pode-se obter uma estrutura predominantemente constituída em carbono em temperatura acima de 1000°C, com crescimento monotônico da massa específica de 1,19 g/cm³ (policacrilonitrila) até 1,78 g/cm³ na temperatura mencionada (NETO e PARDINI, 2006).

A Figura 6 apresenta, de forma esquemática, o processo de obtenção de fibras de carbono via processamento de fibras de poliacrilonitrila.

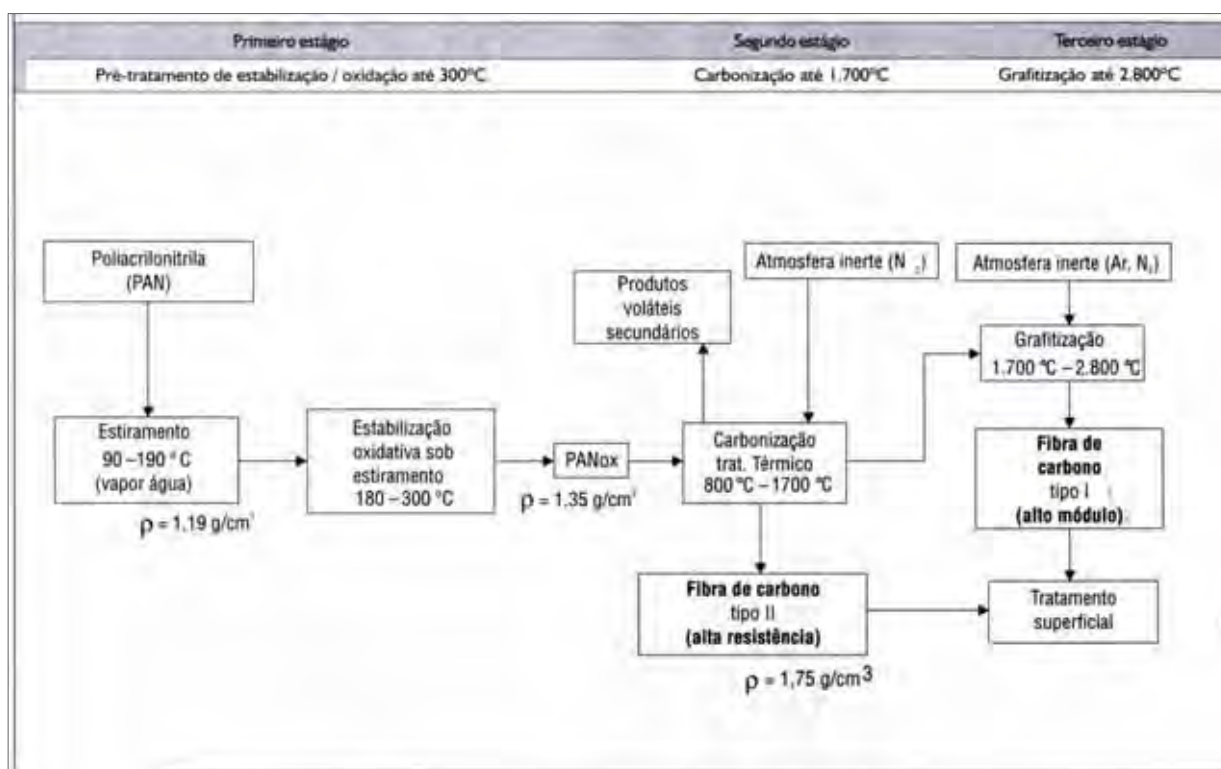


Figura 6 - Representação esquemática da rota de processamento da fibra de poliacrilonitrila para a obtenção de fibra de carbono (NETO e PARDINI, 2006).

2.5 Adesão

Ao longo dos últimos anos, os pré-impregnados vêm sendo usados como precursores na manufatura de compósitos de alto desempenho. Isto se deve, principalmente, ao fácil manuseio do mesmo e ao controle adequado do conteúdo de resina ou matriz polimérica no produto final. Além disso, as características do pré-impregnado estão relacionadas diretamente com o conjunto de propriedades mecânicas esperadas e desejadas nos laminados. Especificamente, os pré-impregnados de matrizes termorrígidas devem ter uma adesão adequada para permitir que as mais complexas formas geométricas possam ser laminadas e não somente no formato de placas planas (ZOSEL, 1998).

Em geral, a adesão pode ser definida como uma ligação incompleta formada com baixa pressão de contato durante um curto período de tempo (ZOSEL, 1998). Porém, o adesão tem diferentes significados de acordo com as diversas aplicações do material, e, portanto, a definição de adesão deve ser adotada de acordo com a área em estudo.

A adesão de pré-impregnado é diferente da adesão usado em tintas, borrachas e indústrias de adesivos de contato. A adesão em tintas refere-se à resistência a falha coesiva em um líquido viscoso; a adesão da borracha refere-se à ligação da borracha e, finalmente, a adesão de adesivos de contato está relacionado com a capacidade do adesivo em formar imediatamente uma ligação forte quando colocado em contato com uma superfície sólida (AHN et al., 1992; SEFERIS, 1989; AHN, et al., 1992; GILLANDERS et al., 1981; AHN, et al., 1992).

Na área de pré-impregnados, a adesão é requerida para produzir uma ligação entre camadas adjacentes do prepreg. Entretanto, a adesão não deve ser extremamente forte, pois deve permitir que quando uma camada de *prepreg* é laminada de forma incorreta, esta possa ser removida e rearranjada (AHN, et al., 1992; SEFERIS, 1989; AHN, et al., 1992; GILLANDERS, et al., 1981; AHN, et al., 1992).

Conclusivamente, os métodos de ensaios devem ser escolhidos de acordo com a área em estudo, pois cada um deles exhibe propriedades finais diferentes (AHN et al., 1992).

A definição de adesão para adesivos de contato é similar à definição para pré-impregnados. Porém, a adesão de pré-impregnados é mais complicado que a de

adesivos. A existência de fibras de reforço em um pré-impregnado impede um contato íntimo da matriz em toda a espessura do compósito. Isto pode promover rugosidades e interfaces incompletas entre as camadas de pré-impregnados adjacentes, durante a operação de laminação (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011).

A adesão do pré-impregnados é influenciada por propriedades únicas dos pré-impregnados como a heterogeneidade, a anisotropia e a viscoelasticidade. Especificamente, o comportamento viscoelástico de uma lâmina de pré-impregnados relacionado com sua adesão advém das propriedades elásticas da fibra de reforço bem como das propriedades viscosas da matriz polimérica (AHN et al., 1992).

Assim, pode-se afirmar que a adesão do pré-impregnado é considerado um conjunto de propriedades e não somente uma propriedade de superfície, dependendo tanto das características viscoelásticas como das características de superfícies de cada lâmina individual do pré-impregnado. Do ponto de vista prático, a adesão é definido como uma propriedade que permite que lâminas individuais possam aderir umas nas outras formando camadas múltiplas empilhadas e mantidas na orientação desejada (AHN, et al., 1992; SEFERIS, 1989; AHN et al., 1992; GILLANDERS et al., 1981; AHN et al., 1992).

No entanto, as medidas de adesão apresentam um problema em aberto que consiste na determinação quantitativa e precisa do mesmo. De fato, entende-se que a adesão do material pode ser definida como a remoção de um material em contato com outro que possui uma característica de adesão. Além disso, esses dois fatores quantitativos não necessariamente se desenvolvem da mesma forma quando os parâmetros são alterados (GILLANDERS, KERR e MARTIN, 1981).

De acordo com a literatura, as principais variáveis relevantes que afetam a resistência da adesão em pré-impregnados são (GILLANDERS, KERR e MARTIN, 1981):

- a) Tempo de contato entre a ponta e o adesivo sobre carga;
- b) Carga de contato;
- c) Taxa de separação da junção formada;
- d) Temperatura da junção;
- e) Composição da superfície da ponta;

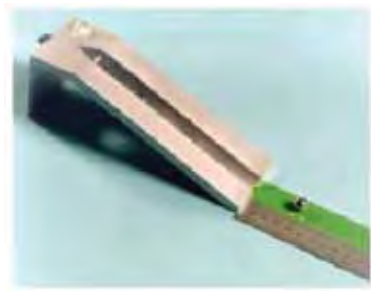
- f) Rugosidade e estado físico da ponta da superfície;
- g) Área de contato da ponta;
- h) Natureza do adesivo;
- i) Rugosidade da superfície e homogeneidade do adesivo;
- j) Espessura do adesivo.

As variáveis de (a) a (g) são extrínsecas, ou seja, são controladas pelos aparatos e condições para a realização do ensaio, enquanto que de (h) a (j) são inerentes à condição do pré-impregnado durante o ensaio (GILLANDERS, KERR e MARTIN, 1981).

No entanto, a variação da adesão geralmente surge a partir da variação existente entre a área de contato das lâminas do compósito e a ligação formada durante tal contato. A morfologia dessa área de contato em um material como o pré-impregnado, torna-se crítica, pois depende da uniformidade da resina, bem como da disposição das fibras (BUEHLER e SEFERIS, 1998).

Para a comunidade envolvida no estudo de compósitos, adesão é a propriedade necessária para produzir uma ligação suficiente entre dois pré-impregnados adjacentes, porém, estas não devem ser suficientemente elevadas para que não ocorra o deslocamento. Essa definição é similar à aplicada para adesivos sensíveis à pressão (PSA – *Pressure Sensitive Adhesives*), o que, entretanto, torna-se mais complicado à adesão de pré-impregnados, devido à existência de fibras de reforço (DUBOIS et al, 2010).

A determinação do valor da adesão não é fácil de encontrar ou se entender, pois depende das propriedades físicas e químicas do adesivo, do tipo de metodologia (tempo de contato, velocidade) e dos dispositivos utilizados para sua avaliação. Com a necessidade de se mensurar essa adesividade, nos últimos anos algumas metodologias foram desenvolvidas e adaptadas, permitindo atender às necessidades de cada usuário. Dentro deste conceito, os testes mais comuns são os ensaios de acordo com as normas ASTM D3121 (*Rolling Ball*), ASTM D6195 (*Loop Tack*), ASTM D2979 (*Probe tack*) e ASTM D3167 (*Floating Roller*) (BANKS et al., 2004), embora existam outros mais específicos. A Figura 7 ilustra os dispositivos das normas citadas anteriormente.



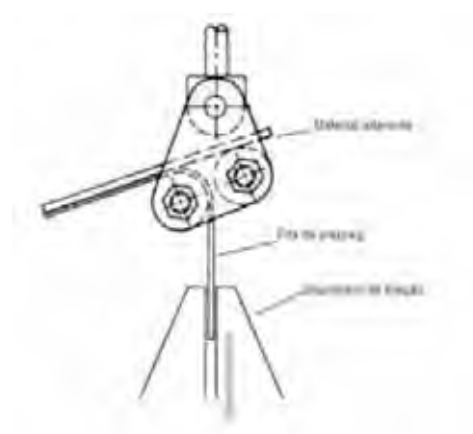
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 7 – Esquema dos ensaios utilizados para determinação de adesão: (a) ASTM D3121; (b) ASTM D6195; (c) ASTM D2979 e (d) ASTM D3167.

A seguir, segue um descritivo para os ensaios mencionados e demais outros de referência.

a) ASTM D3121-06

Refere-se à execução do ensaio sua aplicação em sistemas de baixa adesão. É um ensaio de baixo custo e pouca instrução para quem irá executar. O ensaio consiste em uma esfera de aço solta em um plano inclinado, a qual irá acelerar sobre o plano horizontal e com isso, gerar uma pressão sobre a superfície do adesivo.

A adesão é determinada pela medida da distância que a esfera percorre até sua parada no adesivo, existindo duas forças de ação: uma que é a de contato entre a esfera

e o adesivo e a outra que seria a força a qual o adesivo soltar-se durante a passagem da esfera.

O ensaio em si é influenciado por três pontos: (1) espessura do adesivo; (2) o apoio utilizado pelo adesivo e (3) a rigidez desse apoio. Além disso, esse ensaio possui boa reprodutibilidade com facilidade de detecção de variação de lotes de amostras.

No entanto, esse tipo de ensaio é limitado para um controle da qualidade preliminar de amostras, assim como não é extenso para investigação a muitos tipos de adesivos e muito menos correlacionar seus resultados com as exigências e aplicações para adesão.

b) ASTM D6195-03

Esse método contempla a aplicação em adesivos que durante um contato rápido com um substrato é gerada uma ligação a qual é medida resistência à separação gerada. A metodologia aplicada para esse ensaio dependerá do tamanho a fita adesiva utilizada (175 mm ou 125 mm). É aplicado para controle da qualidade ou pesquisa em adesão.

O procedimento para ensaio caracteriza-se por três ciclos de compressão e separação de um material adesivo sobre um substrato de aço inoxidável limpo e seco o qual é obtida para um dos ciclos a força de separação entre adesivo e substrato. A temperatura e umidade poderão afetar os resultados do ensaio.

Para esse método, assim como os demais comentados, é avaliação da força de adesão entre dois materiais diferentes, o que torna limitado para sua utilização para a avaliação de pré-impregnados. Além disso, as velocidades de pressão (300 mm/min.) e tensão (50 mm/min) são muito elevadas, o que acarretaria problemas de baixa adesão entre substrato e adesivo, o que prejudicaria o valor final da força de separação.

c) ASTM D2979-01

A norma refere-se a ensaios de adesão em adesivos, em que a força de separação medida é a que ocorre entre a separação do adesivo e do aderente, a uma força, temperatura e tempo de contato especificados.

O ensaio é executado envolvendo uma ponta limpa e de rugosidade definida que entra em contato com os adesivos a uma velocidade e força de pressão, ambos controlados a determinada temperatura com a subsequente separação das ligações de contato formadas entre a ponta e o adesivo com a medida da força máxima de adesão. Tanto a velocidade de contato quanto a separação possuem o mesmo valor: 10 mm/min.

A utilização deste tipo de ensaio em pré-impregnados limita-se a interação dos materiais da ponta e o adesivo: como são diferentes, em que a ponta é de aço inoxidável (normalmente, 304L rugosidade entre 250 nm a 500 nm) é a indicada, a força de adesão gerada é referente à adesão entre dois materiais diferentes, não havendo, portanto, um comprometimento de avaliação da interação de adesão do mesmo material.

d) ASTM D3167-10

O objetivo deste ensaio é determinar a resistência à adesão de adesivos entre duas lâminas de um material rígido, e outro aderente, ligados por outro que realize essa adesão. Normalmente, esse tipo de ensaio apresenta uma boa reprodutibilidade, assim como é utilizado em duas superfícies de metal interligadas por um material que promova à adesão de ambas. Essa metodologia é aplicada em ensaios com o objetivo de controle de processo

As seguintes variáveis que influenciam no ensaio são as seguintes: (1) preparação das superfícies, como limpeza e secagem; (2) direção de aplicação do material adesivo; (3) condições do adesivo; (4) condições antes da aplicação do adesivo, tais como temperatura e tempo de aplicação; (5) condições de cura, desde o

tempo de aplicação, assim como pressão e temperatura e (6) procedimentos e cuidados antes do ensaio.

Outros fatores a serem considerados são as espessuras dos materiais flexível e rígido, os quais, respectivamente, são limitados a 0,63 mm e 1,63 mm, assim como o ângulo de separação. A velocidade de separação aplicada para a separação das lâminas é igual a 152 mm/min.

Para a metodologia proposta, a limitação seria a interação existente com até três materiais distintos, o que não viabilizaria um estudo direto da influência do material adesivo e a interação do mesmo com o substrato, bem como o ângulo de separação, pois para altos valores, o ensaio torna-se bastante sensível e a velocidade de separação ser muito elevada.

e) Dubois, Le Cam e Béakou (2010)

O método proposto (DUBOIS, LE CAM e BÉAKOU, 2010) consiste ser próximo ao utilizado conforme a norma ASTM D2979-01 (item c), no entanto, houve variação no tempo de envelhecimento do material, bem como variações das velocidades de separação, força aplicada, tempo de contato, umidade e temperatura da ponta de contato com o pré-impregnado, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de ensaio utilizados por Dubois, Le Cam e Béakou(2010).

Parâmetros de ensaio	Faixa utilizada
Umidade relativa	20 - 80%
Tempo de envelhecimento	0 – 2000 min
Força de contato	1 – 30 N
Tempo de contato	1 – 60 s
Velocidade de separação	0.5 – 500 mm/min.
Faixa de temperatura da ponta	21 – 66%

A Figura 8 apresenta o dispositivo proposto para o ensaio de Dubois, Le Cam e Béakou (2010).

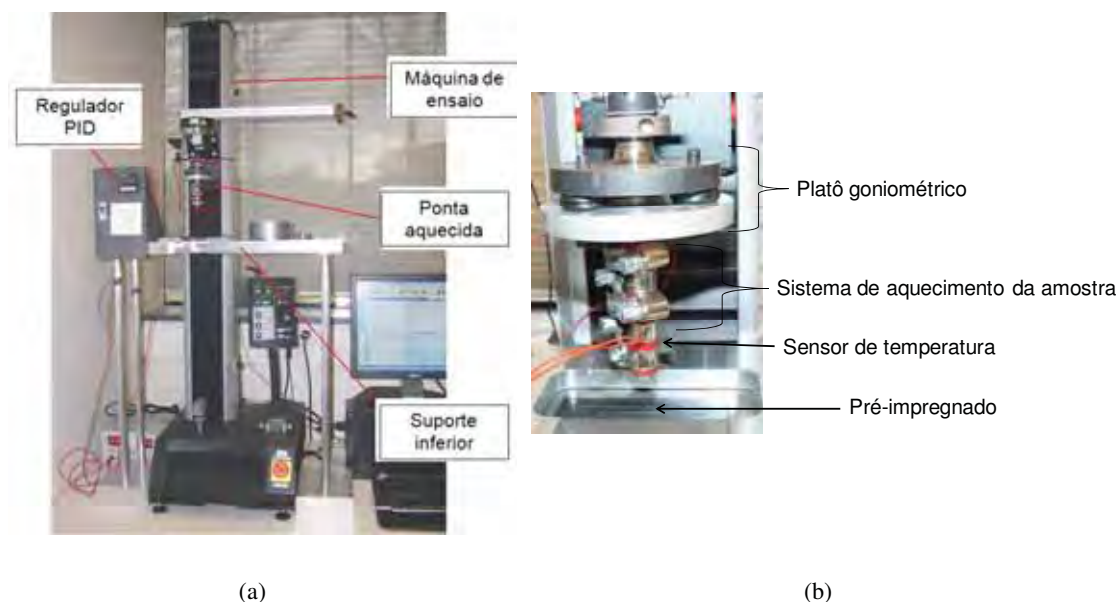


Figura 8 – Instrumentação utilizada para o ensaio de adesão proposto por Dubois, Le Cam e Béakou (a) e detalhamento da ponta utilizada (b) (2010).

A proposta do referido trabalho teve como base a análise de ensaios de adesão com a resina pura e depois com variações dos parâmetros de ensaio de forma a identificar a formação ou não de fibrilas quando da separação. A temperatura de ponta apresentou grande influência devido às mudanças na propriedade da resina.

O trabalho dos autores citados é uma referência na utilização de ensaios desta dissertação, quando abordado o tempo de armazenamento: quanto maiores foram os tempos de envelhecimento, menor é a força de separação. Outro parâmetro a ser considerado é a dependência do tempo de contato sobre os resultados: quanto maior o tempo de contato, maior a força de separação, pois aumenta a reprodutibilidade, bem como a interação das duas superfícies de contato.

Uma referência para trabalhos futuros poderia se basear na influência da temperatura comparada à força: quanto maior a temperatura, menor a força de separação da ponta e pré-impregnado.

f) Rezende, Costa e Botelho (2011).

A metodologia proposta nesse trabalho fora apresentado em trabalhos anteriores (COSTA et al., 2006) em que cinco camadas de pré-impregnado eram fixadas em cada um dos pratos do sistema de ensaios, mostra a Figura 9, em que apesar do reforço ser de fibra de carbono, a resina epóxi utilizada (F161) ser a mesma nesta dissertação.



Figura 9 – Execução do ensaio de adesão do pré-impregnado de resina F161, utilizada nessa Dissertação, reforçada com fibra de vidro (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2010).

Foram propostos 3 ciclos de compressão – tração para a mesma amostra em que se evidenciou uma queda no valor das tensões de separação de um ciclo para o outro, conforme visto na Figura 10 para cinco amostras, o que pode se tornar uma referência em trabalhos futuros com base naquilo que é proposto nesta dissertação.

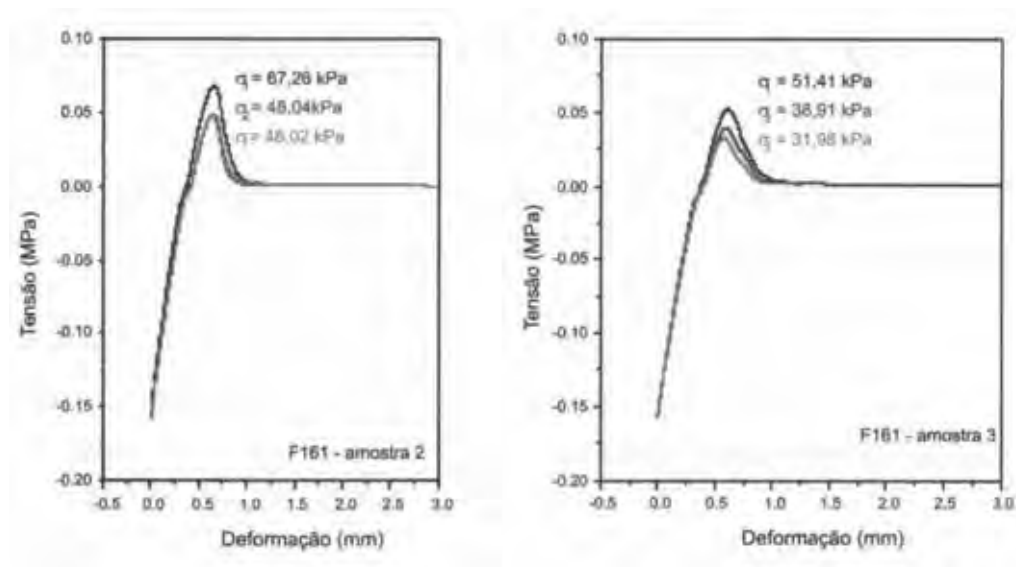


Figura 10 – Exemplos de curvas de ensaios de adesão na região de tração a qual foram realizados três ciclos de compressão com os respectivos valores de tensão para cada ciclo (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2010).

Segundo a literatura (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; DUBOIS, LE CAM e BÉAKOU, 2010; VERDIER e PIAU, 2003; ASTM D3167-10), um dos métodos mais adequados para a quantificação da adesão, consiste em um ensaio com um ciclo de compressão e tensão em cinco folhas de pré-impregnados empilhados, como apresentado na Figura 8, com o qual o resultado é um perfil de tensão-deformação em que a energia de compressão e a energia de fratura são fatores importantes para avaliação da adesão, assim como a impregnação, que é necessária para puxar fibras e resinas, e a energia de compressão que é relacionada com a tensão de compressão e o tempo de contato necessário para manter as duas faces em contato (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; DUBOIS, LE CAM e BERKEALOU, 2010; VERDIER e PIAU, 2003; ASTM D3167-10).

A Figura 9 apresenta o perfil de tensão em função da deformação para o ensaio de adesão descrito anteriormente (BUEHLER e SEFERIS, 1998).

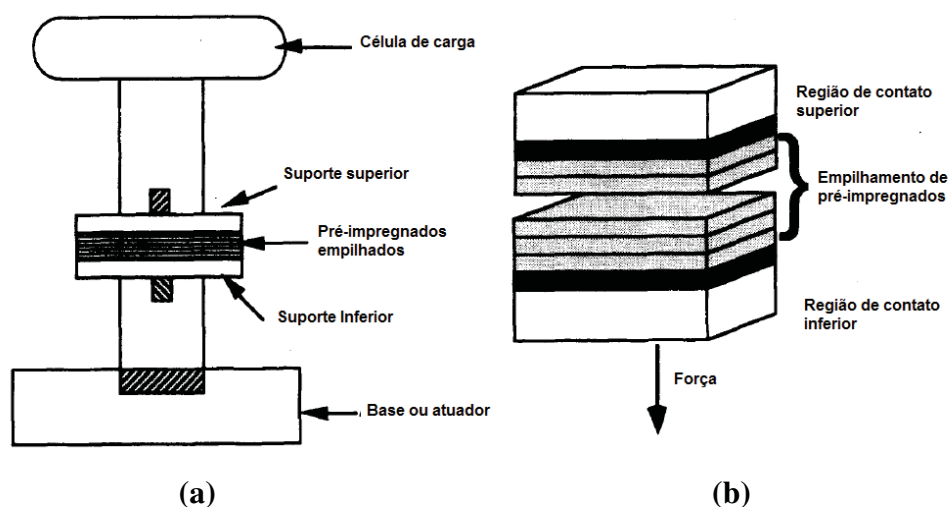


Figura 11– Representação do ensaio para determinação da adesão em pré-impregnado sugerido conforme literatura (HAYES e SEFERIS, 1998; VERDIER e PIAU, 2003).

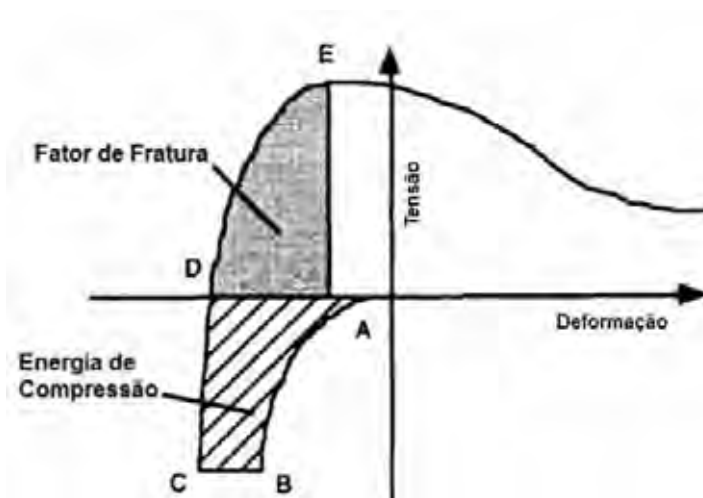


Figura 12– Representação da curva tensão x deformação típica para pré-impregnados, onde A-B: compressão até a carga máxima; B-C: manutenção da carga aplicada em um intervalo de tempo; C-D: alívio da compressão; D-E: tração até a máxima carga (adaptado de BUEHLER e SEFERIS, 1998).

O fator de fratura(Equação 1) é definido como sendo a quantidade de energia na região de tensão na curva tensão em função da deformação até a máxima carga(BANKS et al., 2004).

$$\text{Fator de fratura} = \int_{\varepsilon_{0\% \text{ tensão}}}^{\varepsilon_{\text{max}}} \sigma \cdot \varepsilon \, d\varepsilon \quad (1)$$

Onde,

ε_{max} = deformação máxima

$\varepsilon_{0\% \text{ tensão}}$ = deformação quando a tensão for igual a zero

A energia de compressão (Equação 2) é a energia total da parte compressiva da curva de tensão em função da deformação, incluindo a etapa de compressão, a etapa de permanência da carga e da tensão até a carga zero(HAYES e SEFERIS, 1996).

$$\text{Energia de compressão} = \int_{\varepsilon_{0\%}}^{\varepsilon_{\text{min}}} \sigma \cdot \varepsilon \, d\varepsilon + \int_{\varepsilon_{\text{min}}}^{\varepsilon_{\text{min,hold}}} \sigma \cdot \varepsilon \, d\varepsilon + \int_{\varepsilon_{\text{min,hold}}}^{\varepsilon_{0\% \text{ tensão}}} \sigma \cdot \varepsilon \, d\varepsilon \quad (2)$$

onde:

$\varepsilon_{0\%}$ = deformação zero

ε_{\min} = deformação mínima quando em compressão

$\varepsilon_{\min\text{hold}}$ = deformação quando permanecida em compressão

$\varepsilon_{0\% \text{ tensão}}$ = deformação quando a tensão em tração for zero

O fator de fratura representa a energia necessária para separar lâminas do pré-impregnado, enquanto a energia da compressão fornece a quantidade da energia necessária para comprimir as lâminas a uma determinada carga (HAYES e SEFERIS, 1996).

No intuito de se obter um elevado valor de resistência à adesão, um material polimérico deve dissipar uma grande quantidade de energia de deformação durante a separação a qual é associada com a formação e crescimento de fibrilas durante a separação de camadas (HAYES e SEFERIS, 1996).

Na investigação de um grande número de compósitos poliméricos, existem dois comportamentos que podem existir: um relacionado a tensão máxima de separação em baixas deformações, o que é característico de materiais poliméricos frágeis e que possuem baixa adesão em que a fratura interfacial ocorre antes do início da cavidade; o outro ocorre quando alcançada a máxima tensão, proporcionando o aparecimento de um ombro pronunciado. Este último comportamento é bastante similar aos polímeros com características de tensão-deformação que apresentam escoamento e deformação plástica. Dessa forma, a adesão é predominantemente relatado com o comportamento mecânico em uma faixa do platô com o comportamento viscoelástico (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; VERDIER e PIAU, 2003; HAYES e SEFERIS, 1996). Ambos os casos encontram-se esquematizados na Figura 10.

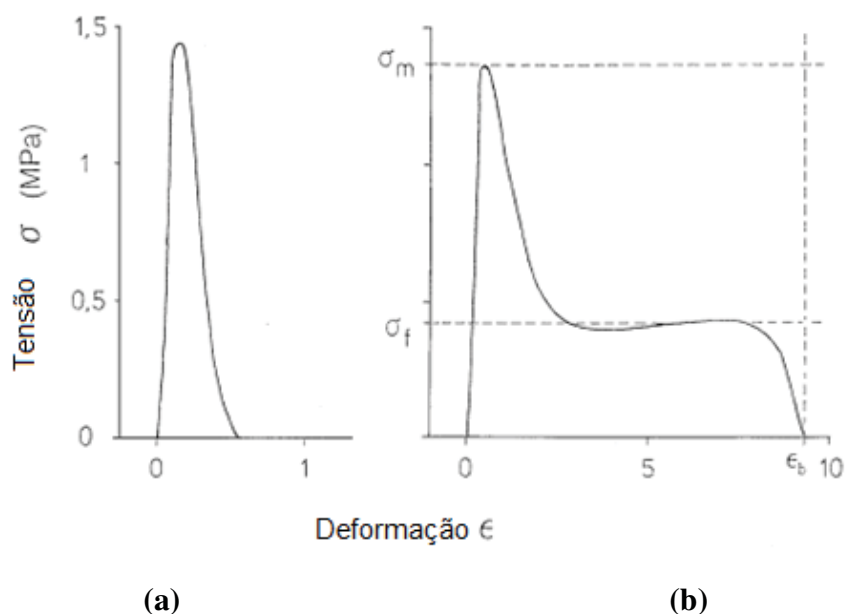


Figura 13 – Representação da curva tensão x deformação durante o ensaio de tração dos pré-impregnados: (a) comportamento com pouca deformação; (b) comportamento viscoelástico com deformação plástica (DUBOI, LE CAM, BÉAKOU, 2010; VERDIER e PIAU, 2003; COSTA et al., 2006; IRAM e POH, 2011).

Em ensaios de pré-impregnados, a energia de compressão é extremamente baixa quando o grau de impregnação é tanto alto quanto baixo. Este comportamento é devido à ação elástica em ambos os casos e, portanto, tem-se uma pequena energia da deformação para comprimir o pré-impregnado a uma determinada carga (BANKS et al., 2004).

Para as condições de temperatura e pressão constantes, a energia de fratura interfacial aumenta quando o tempo de contato entre o material e o substrato também aumenta. A dependência da energia de fratura interfacial e o tempo de contato são acreditados pela existência de uma lei natural em que são consideradas duas hipóteses sendo estas (BUEHLER e SEFERIS, 1998; CHAU e SWEI, 2004):

- a) Existência da interface adesiva / ar / substrato;
- b) Existência da interface adesiva / substrato.

Para (a) a energia de ruptura é bem inferior a (b) evidenciando que adesão gerada entre um polímero e um substrato nas condições de temperatura e pressão constantes pode ser explicada pela nucleação em pontos aleatórios no substrato de regiões, que poderiam nuclear durante o fluxo do polímero, quando na direção de tração e que, para dado o modo de separação existente, a energia da fratura é diretamente proporcional à área de contato (DUBOIS, LE CAM e BERKEALOU, 2010; CHAU e SWEI, 2004).

Usualmente, o tempo de contato pode ser rápido ou não o que, de certa forma, poderá afetar a difusão bem como a contaminação da superfície. Entretanto, a molhabilidade é limitada ao longo do ensaio, devido a esses materiais apresenta relevados valores de viscosidade e/ou módulo de elasticidade (VERDIER e PIAU, 2003).

Como resultado do ar e/ou da água ambos provenientes da umidade presente no ar, estes podem gerar poros na superfície do material, podendo levar ao aparecimento de pequenas cavidades na interface aparecem e crescem até que ocorra a elongação com o aparecimento de fibrilas (VERDIER e PIAU, 2003; HAYES e SEFERIS, 1996; GLASSMAKER, HUI, YAMAGUCHI e CRETON, 2008).

A tensão de engenharia $\sigma_e = F(t)/A_0$ (Equação 3) onde $F(t)$ é a força dependente do tempo e A_0 a área inicial, é usualmente apresentada como função da deformação (ou alongamento) em cada experimento, que é conveniente. Tais parcelas para diferentes regimes podem ser obtidas a partir de variações da temperatura durante o ensaio, tempo de contato, velocidade da ponta ou densidade de ligações cruzadas (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; VERDIER e PIAU, 2003; GLASSMAKER et al., 2008).

As deformações envolvidas durante a adesão, que é definido como sendo $\varepsilon_e = V \cdot t/e$ (Equação 4) sendo V a velocidade de deslocamento, e espessura e t o tempo de contato, não são fáceis de serem entendidas. Durante o primeiro instante, o cisalhamento é dominante, bem como a cavidade. Portanto, a deformação é importante devido à formação de fibrilas em tempos longos (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; VERDIER e PIAU, 2003; GLASSMAKER et al., 2008).

Para o comportamento existente para o conjunto resina epóxi e fibra de carbono, a curva de adesão apresenta um modelo viscoelástico de forma a evidenciar que a força apresenta um nítido aumento em que o máximo é alcançado e novamente cai com a formação de uma região de platô. Neste caso, ocorre o início da fibrilação após o pico de carga e, em seguida, ocorre a deformação das fibrilas na região do platô, que é seguido de um leve aumento na força, que é atribuído pelo aumento da resistência mecânica das fibrilas (VERDIER e PIAU, 2003).

O processo de fibrilação pode ser esquematizado em três etapas sendo estas: formação das fibrilas (Figura 14a); deformação (Figura 14b) e separação (Figura 14c).

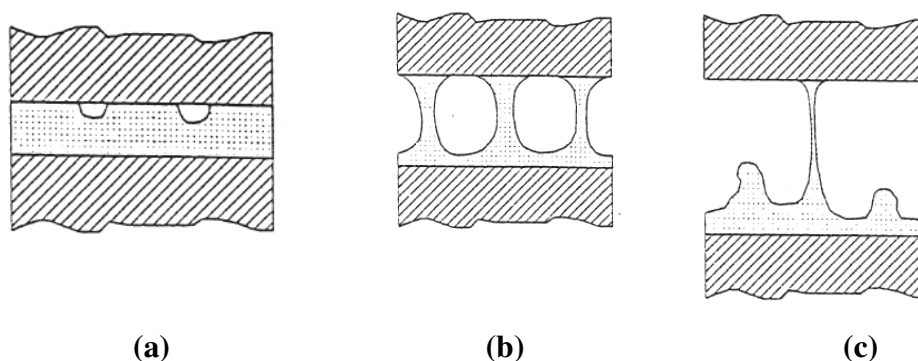


Figura 14 – Processo de formação de fibrilas: (a) aparecimento de cavitações; (b) crescimento das fibrilas e (c) separação(ZOSEL, 1998).

Outro problema envolvido dentro deste contexto é o entendimento de como ocorre à ruptura entre a interface (adesiva) ou no material (coesiva), o que para sistemas viscoelásticos, não é claro para se determinar, pois a falha pode ocorrer tanto no material quanto na interface, devido a vários fatores, tais como: propagação de falhas nas regiões de borda; propagação interna de falhas e cavidades. Devido ao aparecimento de cavitações é necessária a observação de como ocorre o processo de crescimento destas, propagação entre a interface adesivo-substrato ou interface ponta-adesivo (DUBOIS, LE CAM e BÉAKOU, 2010; VERDIER e PIAU, 2003).

Durante o carregamento por tração em ensaios de adesão, é notado um comportamento viscoelástico em alguns materiais adesivos em que a tensão é

inicialmente aliviada pelo aparecimento de cavitações, o que torna característico o aparecimento de um platô de força, devido ao aparecimento da cavidade.

Para esse caso, existem três comportamentos da curva tensão em função da deformação para sistemas viscoelásticos, os quais são dependentes do módulo de elasticidade (E), da deformação inicial (ε_0), da deformação final, (ε_1), da velocidade inicial do ensaio (V_0) e da velocidade durante o ensaio (V) (Equações 5, 6 e 7) (VERDIER e PIAU, 2003):

$$\varepsilon < \varepsilon_0 \quad \sigma(\varepsilon) = E \cdot \varepsilon \quad (5)$$

$$\varepsilon_0 < \varepsilon < \varepsilon_1 \quad \sigma(\varepsilon) = \sigma_0 \exp(\varepsilon_0 - \varepsilon) \quad \text{onde } \sigma_0 = E \cdot \varepsilon_0 \quad (6)$$

$$\varepsilon > \varepsilon_1 \quad \sigma(\varepsilon) = \sigma_0 \exp(\varepsilon_0 - \varepsilon_1) \exp\{V/V_0 \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon_1)\} = \alpha \exp\{V/V_0 \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon_1)\} \quad (7)$$

Para o ensaio proposto nesta dissertação, é adotado $V = V_0$.

A Figura 15 ilustra o modelo de curva esperada para o comportamento viscoelástico para o pré-impregnado a ser estudado.

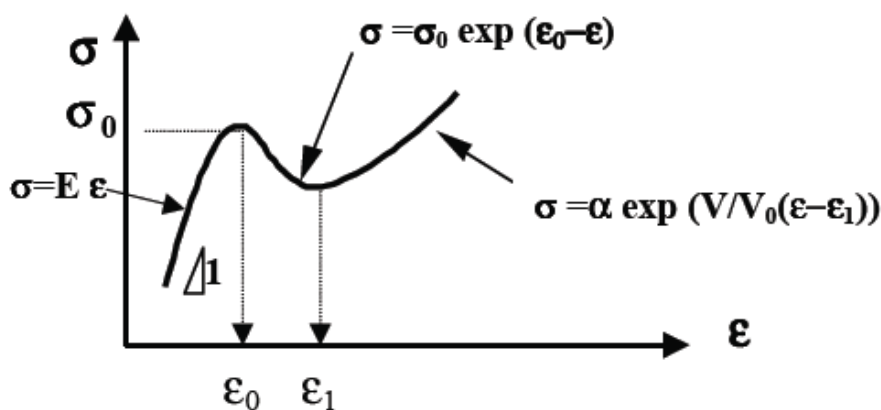


Figura 15– Curva tensão x deformação para ensaios de adesão prevista em materiais viscoelásticos e em concordância com as Equações 5, 6 e 7(VERDIER e PIAU, 2003).

Sendo assim, o presente trabalho visa propor uma metodologia para ensaios de adesão em pré-impregnados de matriz epóxi com reforço de fibras de carbono com

diferentes tempos de armazenamento em freezer, assim como, viabilizar um novo dispositivo de ensaio que possa garantir a confiabilidade e consistência dos resultados obtidos.

CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo visa apresentar os materiais avaliados, bem como as diversas técnicas experimentais utilizadas para o estudo das propriedades dos pré-impregnados e desenvolvimento do dispositivo para o ensaio de adesão para o presente trabalho. A Figura 16 apresenta, de maneira sistemática, a metodologia adotada, abordando as principais etapas relacionadas a este trabalho.

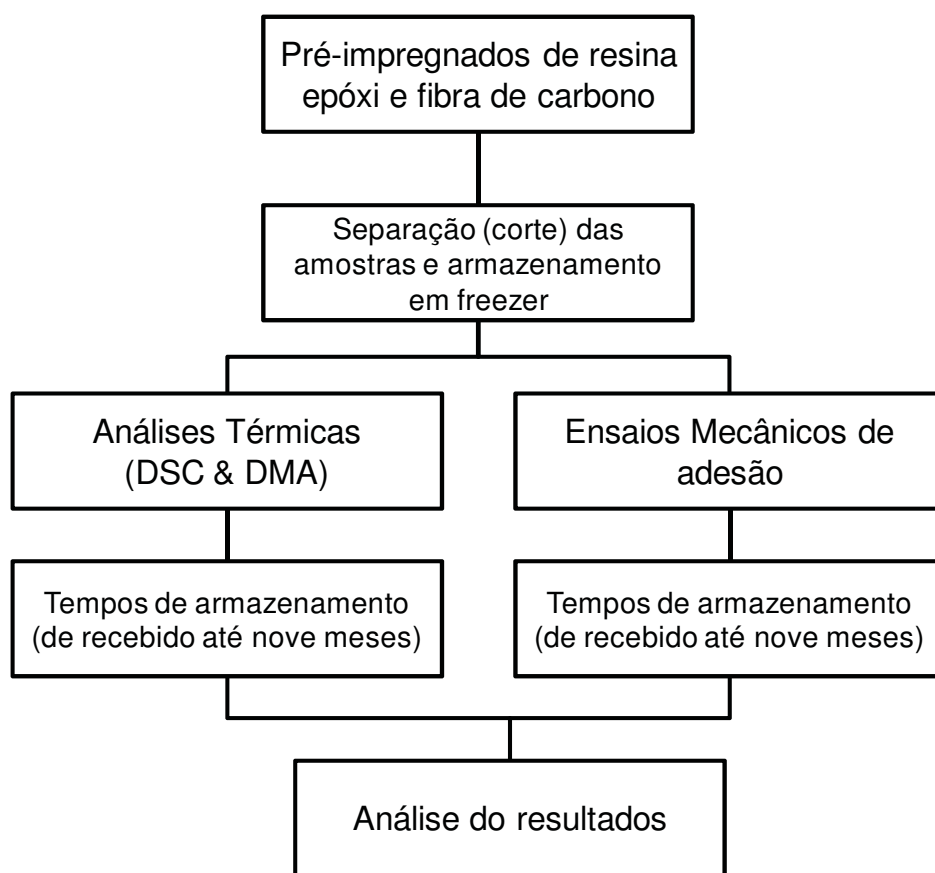


Figura 16 – Fluxograma de execução da presente dissertação de mestrado

3.1 Materiais utilizados

Para o desenvolvimento do presente trabalho, foram utilizados pré-impregnados poliméricos fabricados com tecido bidirecional (0/90) de fibras de carbono impregnadas com matriz de resina epóxi do tipo F161 (Anexo A). Estes materiais foram cedidos gentilmente pela empresa brasileira Alltec Indústria de Componentes

em Materiais Compostos Ltda., localizada em São José dos Campos, SP. Por ser um material perecível o mesmo foi armazenado, durante todo o estudo, em freezer a temperatura de -18°C reduzindo, assim, a taxa de reação de cura do pré-impregnado. O Anexo A apresenta a ficha informativa (*Data Sheet*) do material utilizado neste trabalho.

3.2. Caracterização dos pré-impregnados

Com o objetivo de se caracterizar e de conhecer todo o comportamento físico-químico dos pré-impregnados armazenados em temperaturas baixas por longos períodos de tempo, foram realizadas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e dinâmico-mecânicas (DMA) mensalmente durante 1 ano.

3.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

A técnica de análise térmica denominada de DSC tem como princípio a avaliação da diferença da energia absorvida ou liberada por uma substância em relação a um material de referência em função da temperatura ou tempo, quando ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura (BANDEIRA, 2011; COSTA, 1998; PRIME, 1981).

Basicamente, esta análise mede a ocorrência de reações endotérmicas e exotérmicas pela variação de energia entre a amostra e a referência, ambas detectadas por termopares localizados próximos às panelas ou cápsulas, que contêm os materiais sob análise (BANDEIRA, 2011; COSTA, 1998; PRIME, 1981).

A Figura 17 exemplifica uma curva padrão de DSC para um material polimérico. Se o polímero for amorfo ou semicristalino, este passa por uma transição vítrea (T_g), sendo a abcissa proporcional à variação de dH/dt . A convenção dos picos ou concavidades para representar reações endotérmicas e exotérmicas varia dependendo da norma utilizada para a construção do equipamento (BANDEIRA, 2011; COSTA, 1998; PRIME, 1981).

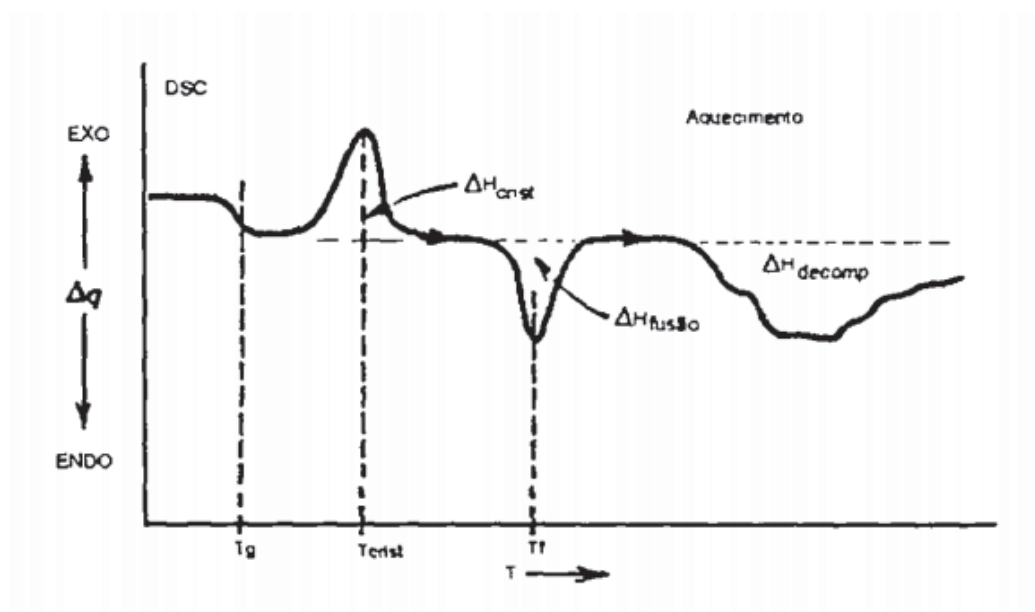


Figura 17– Curva de DSC para um material polimérico (BANDEIRA, 2011; COSTA, 1998; PRIME, 1981).

O pico exotérmico (Figura 18 a) representa uma reação que envolve liberação de calor, como a cura por exemplo. Após a reação de cura, a curva tende a voltar à sua linha de base, devido à necessidade de absorver calor para equilibrar o sistema. O inverso ocorre para as temperaturas de fusão e de liberação de água e/ou solventes de um sistema (evento endotérmico) (Figura 18 b) (BANDEIRA, 2011; COSTA, 1998; PRIME, 1981).

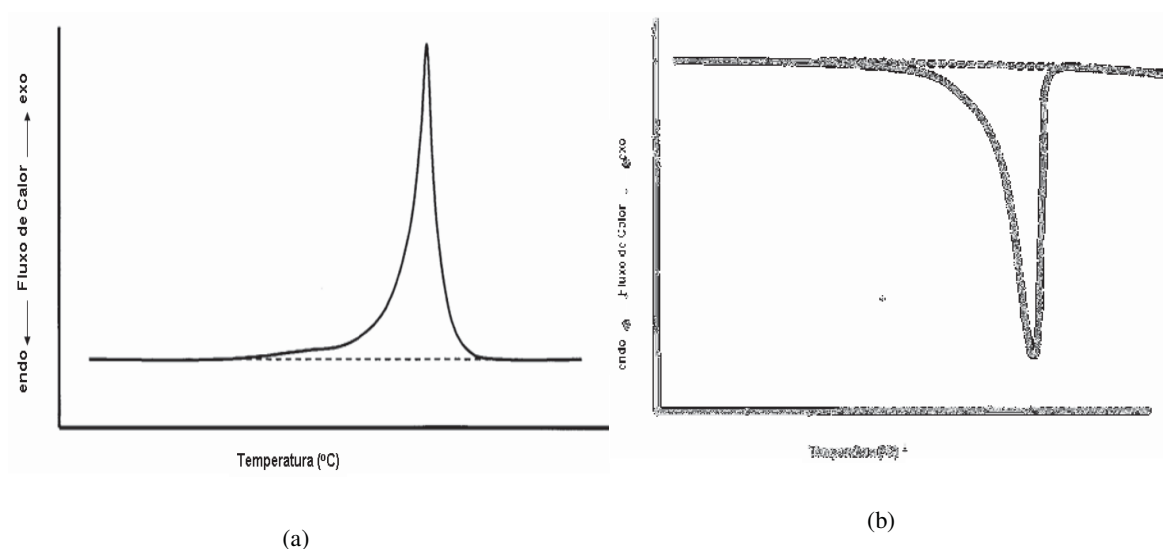


Figura 18– Representação esquemática de picos exo (a) e endotérmicos (b) obtidos por DSC (ASTM D 3418, 2008; WINGARD, 2000).

Neste trabalho, as análises de DSC foram realizadas com o intuito de determinar a temperatura *onset* (temperatura de início de cura extrapolada) e de pico de cura, bem como a entalpia de cura (medidos no primeiro aquecimento).

Utilizando-se a mesma amostra, realizou-se o segundo aquecimento sendo, neste caso, possível de se obter a temperatura de transição vítrea (T_g) do pré-impregnado estudado para fins de comparação com os dados obtidos a partir do DMA 6100 da *SII Nanotechnology Inc.*, assim como a obtenção dos possíveis valores de cura residual da matriz polimérica.

As análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC), sob condições dinâmicas, foram realizadas em um equipamento *SII Nanotechnology-SEIKO* Modelo 6220 (Figura 19), disponível no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/FEG, previamente calibrado com índio e zinco, sob fluxo constante de nitrogênio ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Como recipiente para amostra foram utilizadas panelas de alumínio lacradas com massa de aproximadamente 10mg. O programa computacional existente no módulo central do equipamento é o *Muse Measurement* – Versão 6.2U (1989 - 2006). Este programa permite o gerenciamento das análises, bem como, a avaliação das curvas obtidas.



Figura 19– Equipamento de DSC da SII Nanotechnology -Seiko, modelo 6220.

3.2.2 Análise dinâmico-mecânica - DMA

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas com o objetivo de se determinar a temperatura de transição vítrea após a cura, nos diversos períodos de tempo (análises mensais por 1 ano).

De forma geral, um equipamento de DMA é composto por: um motor que aplica uma força senoidal sobre uma amostra, resultando em uma onda senoidal medida usando um LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*), que é um conjunto de sensores para medições de deslocamento linear. A temperatura pode ser alterada a partir de um conjunto forno-sistema de resfriamento e todo o sistema é purgado com um gás, visando manter uma atmosfera controlada (BANDEIRA, 2011).

As amostras de pré-impregnados preparadas nas dimensões de 25 mm de comprimento, 10 mm de largura e 0,2 mm de espessura foram analisadas em um DMA 6100 marca SII-Nanotechnology Inc. (Figura 20), disponível no laboratório de análises térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, para promover a cura do pré-impregnado utilizando o modo de deformação tipo flexão, denominado *Bend* (ou *Single Cantilever*) sob as seguintes condições:

Modo de medida: multifrequências;
Medidas dinâmicas na faixa de: 30 a 300°C;
Taxa de aquecimento: 3°C.min⁻¹;
Amplitude: 10 µm;
Força: 2000 mN;
Atmosfera: N₂
Fluxo gasoso: 100 mL.min⁻¹;
Frequência: 1,0 Hz.

As mesmas condições de análises citadas foram adotadas no segundo aquecimento para se obter a temperatura de transição vítrea do pré-impregnado estudado e envelhecido pelos diferentes períodos de tempo (amostragem mensal por um ano).



Figura 20– Equipamento de DMA da SII Nanotechnology, modelo 6100.

Para a análise da temperatura de transição vítrea (T_g), considerou-se o valor da T_g obtido a partir da temperatura de *onset* na curva de E' , do segundo aquecimento do pré-impregnado, de acordo com a norma ASTM D 7028 (2010). A T_g obtida a partir do valor de *onset* da curva de E' , é determinada a partir da interseção de duas retas tangentes ao módulo de armazenamento (E'). A primeira linha tangente (linha A ou

TA) é selecionada a partir de um ponto, na escala de temperatura antes da transição e a segunda linha tangente (linha B ou TB) é construída a partir do ponto de inflexão (Figura 21).

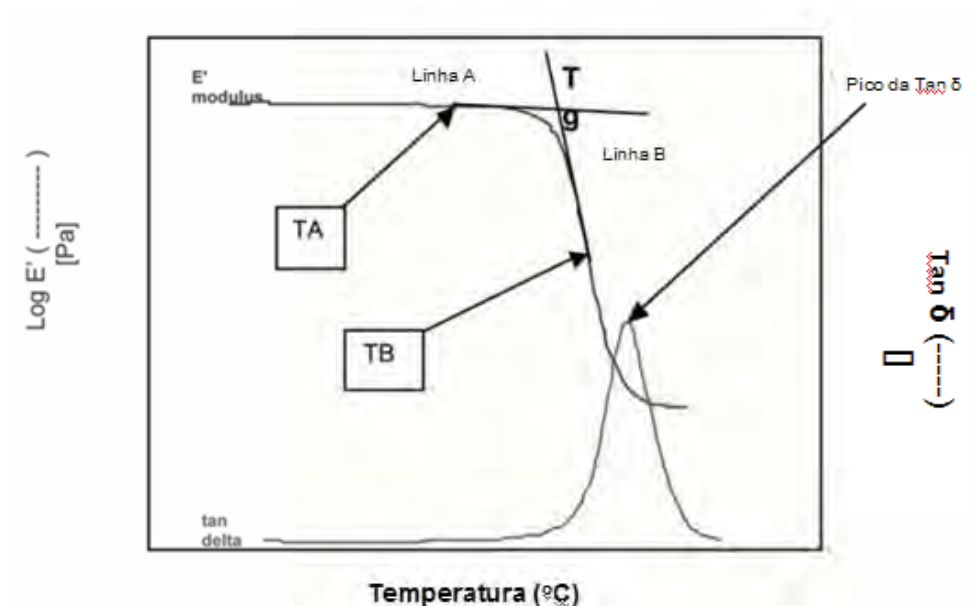


Figura 21– Determinação da Tg em DMA de acordo com a norma ASTM D 7028 (ASTM D 7028, 2010).

3.3 Determinação da força de adesão

3.3.1 Dispositivo de ensaios de adesão

O dispositivo desenvolvido e confeccionado para o ensaio de adesão consiste, basicamente, de 3 etapas de aplicação de forças de compressão-tração, conforme se segue: (1) compressão das lâminas de pré-impregnados a uma velocidade constante; (2) manutenção da carga de compressão por um determinado intervalo de tempo e (3) separação (tração) das lâminas até a distância máxima de separação das lâminas a velocidade constante (REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011; BUEHLER e SEFERIS, 1998; VERDIER e PIAU, 2003; HAYES e SEFERIS, 1996).

A confecção do dispositivo utilizado para a avaliação da adesão levou em consideração a separação das lâminas de pré-impregnados fixadas em bases metálicas, permitindo que haja o contato entre as camadas do compósito durante os esforços por

tração, promovendo, assim, a avaliação da propriedade de adesão (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; COSTA et al., 2006).

Devido ao dispositivo ser projetado para evitar que as camadas se separem da base ou dos empilhamentos durante o ensaio de tração, uma etapa prévia de compressão foi inserida durante o ensaio de forma que o contato entre as camadas empilhadas ocorra de forma direta e, com isso, a condição de que um volume uniforme formado na compressão torna-se válida.

Visando deixar a superfície do material livre para contato durante o ensaio de adesão foi elaborado um sistema de fixação por quatro parafusos que consiste no seguinte: quando apertados, o movimento do material é contrário ao movimento dos parafusos e, com isso, este ficará com a superfície exposta para o ensaio. Os quatro parafusos, quando apertados de forma equivalente, contribuem para que o material ensaiado possa estar distribuído uniformemente sobre a superfície e, com isso, possibilite a homogeneidade superficial. A Figura 22 ilustra a montagem do pré-impregnado no dispositivo. Segundo a literatura (GILLANDERS et al., 1998; REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011), a região exposta para o ensaio de adesão não deve ser inferior a 10mm^2 . Assim, o dispositivo desenvolvido e confeccionado para a determinação da adesão possui uma área a ser exposta de cerca de 80 mm^2 (diâmetro de 10 mm) (Figura 22).

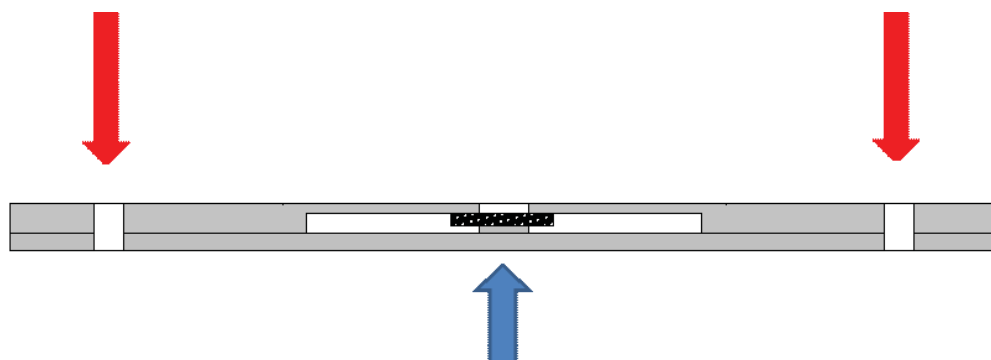


Figura 22– Representação da montagem do pré-impregnado (preto) entre as duas partes constituintes da base inferior. As setas em vermelho indicam a direção da força quando da fixação dos parafusos, enquanto que a seta em azul indica o movimento de deslocamento parte inferior, o qual empurra o pré-impregnado para cavidade apresentada.

3.3.2 Equipamento e sistema de aquisição de dados

O dispositivo para a avaliação mecânica de adesão desenvolvido foi utilizado juntamente com uma máquina universal de ensaios marca Shimadzu modelo AG-X de capacidade de 50 kN, a qual se encontra disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP.

O ensaio mecânico foi realizado utilizando uma célula de carga de 5 kN (5000 N), classe 1 (erro de leitura de $\pm 1\%$) a qual foi utilizada para os ensaios de adesão. Justifica-se a escolha dessa célula de carga devido a mesma apresentar uma resolução de leitura de 1/500, ou seja, a menor carga lida é de 10 N, o que permite a utilização dessa célula na aplicação da carga em compressão.

O programa, dedicado ao equipamento, foi o *Trapezium X*, versão 1.2.4 com o pacote de rotinas adequado para a criação e execução da metodologia utilizada para a determinação da força de adesão.

3.3.3 Metodologia de ensaio de adesão

A partir de uma lâmina de pré-impregnado, foram retiradas trinta amostras com dimensões de 15 mm x 15 mm, que foram separadas em três lotes de dez lâminas cada um. Cada um destes lotes foi separado posteriormente em cinco lâminas a serem

fixadas na placa superior do dispositivo de adesão e cinco lâminas para a placa inferior. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Este procedimento foi realizado com amostras de pré-impregnados com diferentes tempos de armazenamento em freezer (de um a nove meses).

As amostras de cada lote foram laminadas uma sobre as outras e inseridas entre as placas superior e inferior do sistema de ensaios que, por meio de aplicação de pressão adequada, a partir do aperto exercido por parafusos, foi empurrado para uma cavidade de diâmetro de 10 mm como apresentado na Figura 23.

As placas superiores foram fixadas na máquina universal de ensaios com os parâmetros de teste apresentados conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados para o ensaio de adesão em pré-impregnados.

Parâmetros de operação	Valores
Número de camadas empilhadas	5
Tamanho de cada camada	(15,0 x 15,0) mm ²
Diâmetro disponível para o ensaio de adesão	10 mm
Orientação	[0] _n
Velocidade de compressão	0,03 mm.s ⁻¹
Carga	350 N
Tempo de compressão	60 s
Velocidade de tração	0,03 mm.s ⁻¹
Extensão final	5 - 7 mm
Temperatura	25°C

As Figuras 23, 24 e 25 apresentam o esquema de montagem das amostras de pré-impregnado F161 utilizado nesta dissertação para o ensaio de adesão.

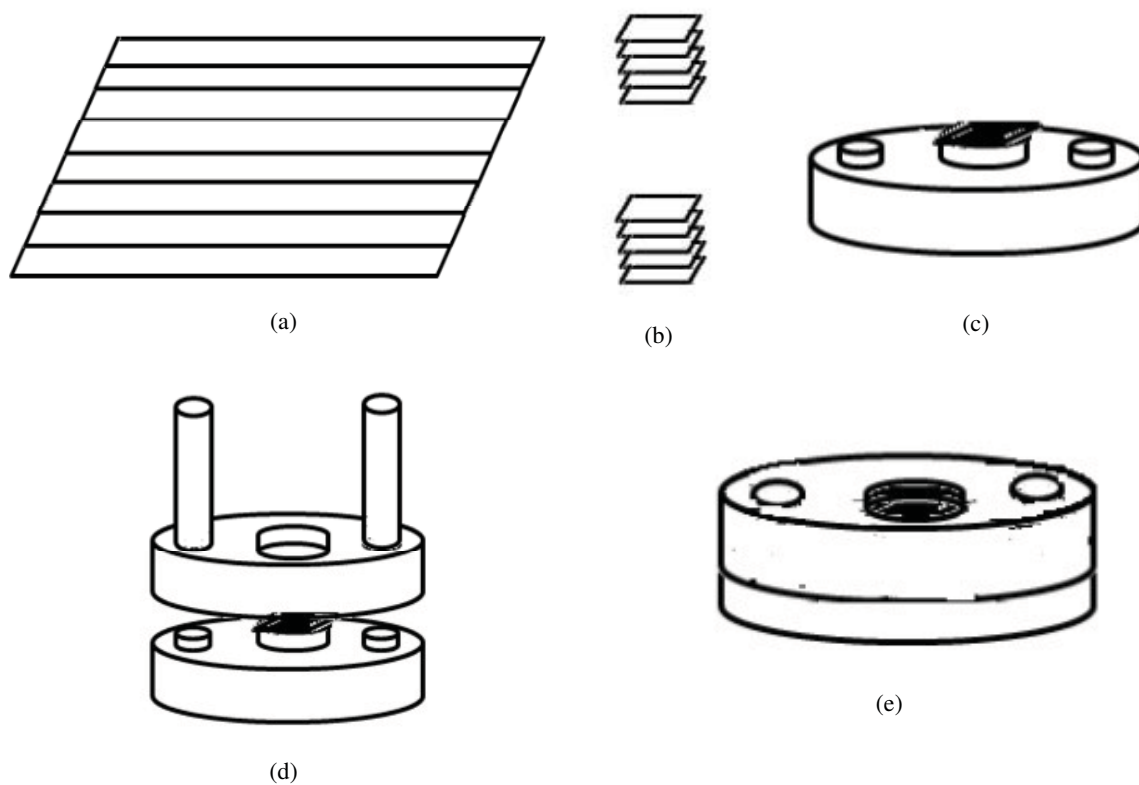


Figura 23 - Esquema de montagem das amostras de pré-impregnado no dispositivo confeccionado, desde o corte do tecido (a), empilhamento de camadas (b), ajuste sobre a região central do dispositivo (c), fixação de parafusos (d) e montagem final pronta para ensaio (e).

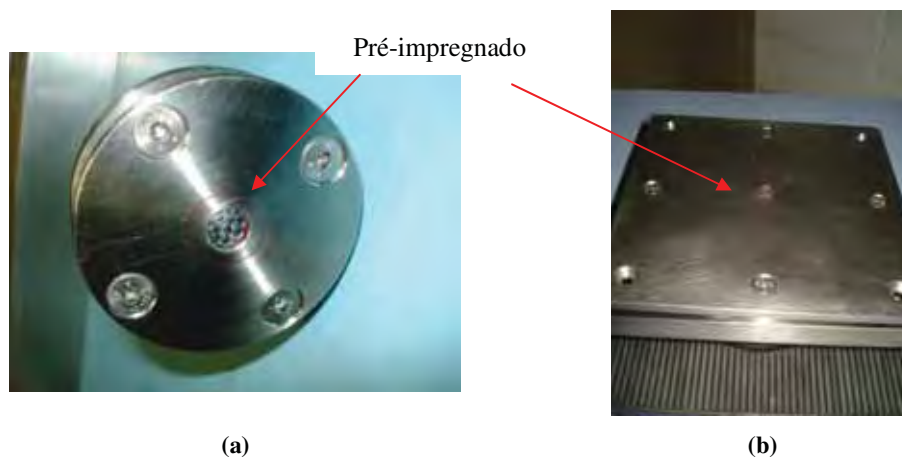


Figura 24 - Dispositivo de adesão desenvolvido no presente trabalho. O círculo em vermelho mostra a região do pré-impregnado a ser ensaiada. A figura (a) apresenta a parte superior e a figura (b) a parte inferior, respectivamente.

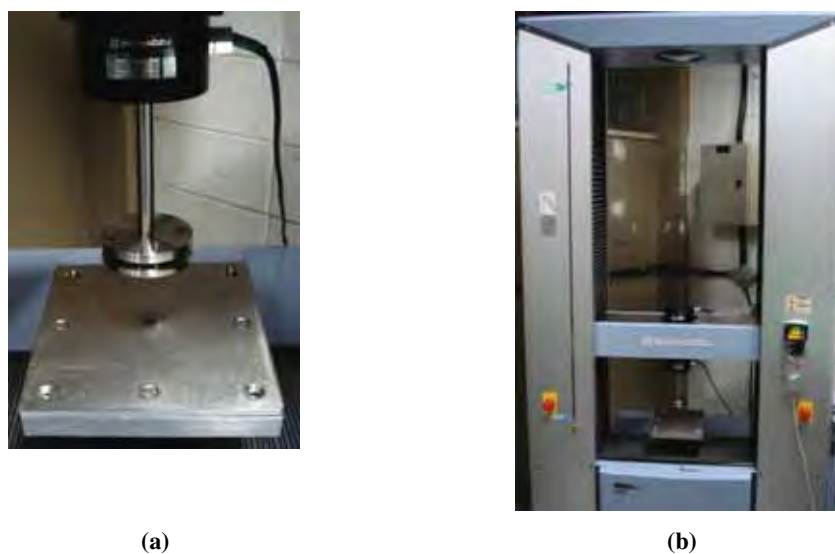


Figura 25– Apresentação do dispositivo: placas superior e inferior (a) com amostras de pré-impregnados de matriz epóxi reforçados com fibras de carbono expostas em um diâmetro de contato de 10 mm; célula de carga de 5 kN classe 1 e equipamento utilizado (b), além de apresentar na mesma figura a máquina utilizada assim como o dispositivo montado

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados e discussões obtidos, enfatizando a caracterização térmica e as medidas de adesão dos pré-impregnados obtidas em diferentes tempos de armazenamento.

4.1 Análise térmica

4.1.1 Calorimetria exploratória diferencial

A Figura 26 apresenta uma curva típica de DSC do processo de cura do pré-impregnado de resina epóxi/tecido de fibra de carbono. De posse de curvas de DSC, como a apresentada na Figura 26, pode-se obter, a partir do desvio da linha base, a temperatura de início da temperatura de cura (T_{onset}), que corresponde à temperatura inicial extrapolada de cura, a temperatura final extrapolada de cura (T_{endset}) e a temperatura de pico (T_{pico}). Além disso, é possível também determinar a entalpia de cura (energia necessária para que o processo de cura ocorra) pelo cálculo da área do pico exotérmico dividido pela massa de amostra utilizada. Todos estes dados encontram-se descritos na Tabela 5.

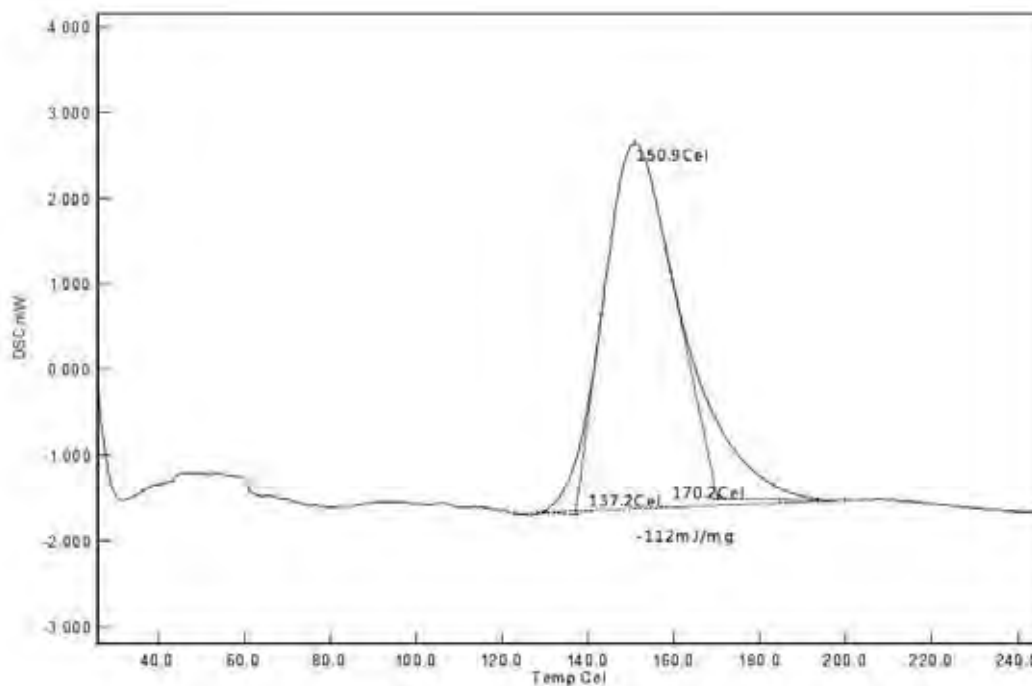


Figura 26 - Curva de DSC do processo de cura do pré-impregnado de resina epóxi/tecido de fibra de carbono como recebido (tempo zero) (sinal exotérmico para cima).

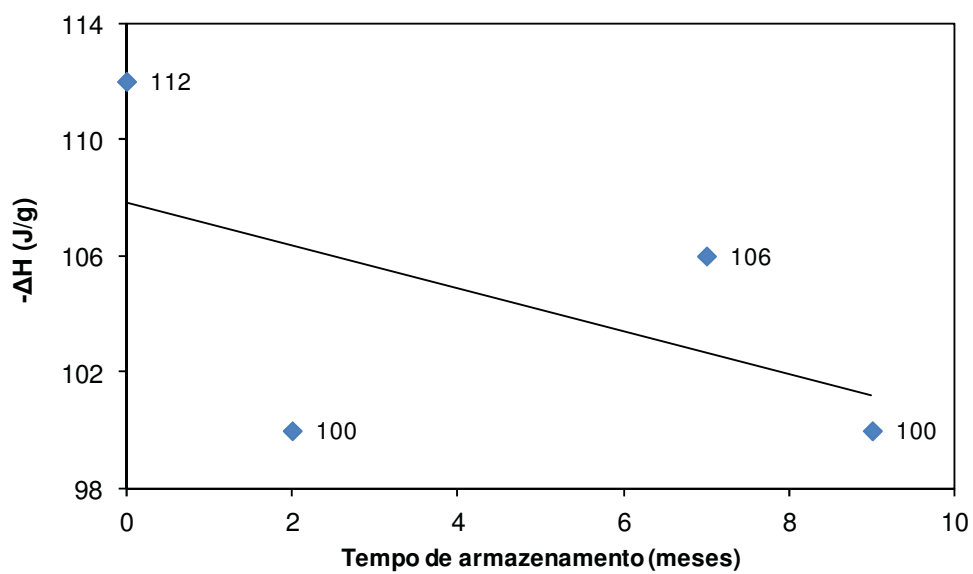
Com o auxílio da Figura 26 e da Tabela 5 pode-se observar que o pré-impregnado estudado (resina epóxi tipo F161/tecido de carbono) com baixo tempo de armazenamento (considerado como fresco, ou seja, tempo zero de armazenamento) possui uma temperatura inicial de cura de 137°C, de pico de 151°C e final de 170°C, com uma entalpia de cura de -112 J.g^{-1} . Estes dados são coerentes com os valores encontrados na literatura para o mesmo sistema de pré-impregnado (REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

Tabela 5 - Principais eventos térmicos obtidos das curvas de DSC da cura do pré-impregnado estudado armazenado por diferentes períodos de tempo.

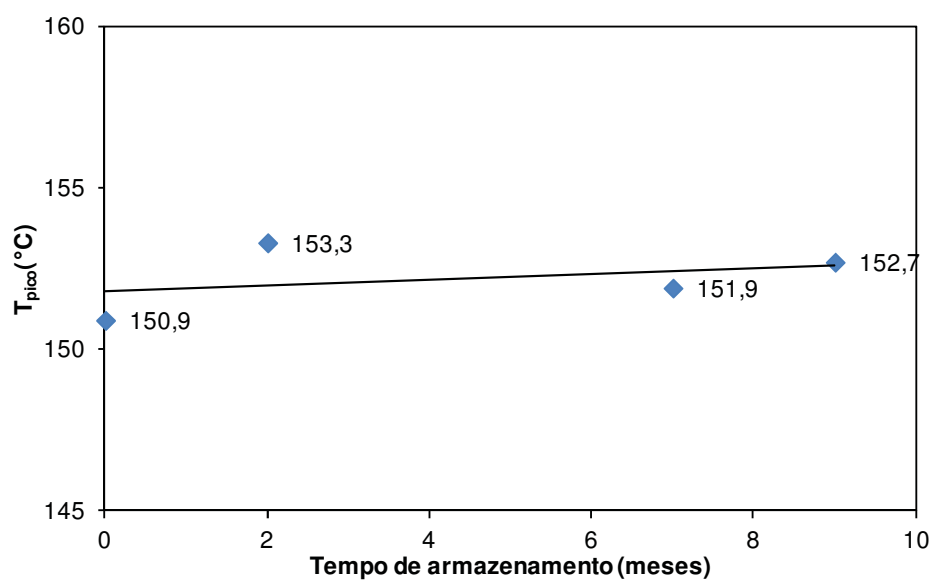
Tempo de armazenamento (meses)	T _{onset} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{endset} (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)
0	137,2	150,9	170,2	-112
2	140,3	153,3	170,8	-100
7	139,0	151,9	170,3	-106
9	139,6	152,7	170,8	-100

Observando-se ainda a Tabela 5 pode-se verificar que a temperatura *onset* correspondente a um tempo de armazenamento zero é de 137°C, e com 9 meses de armazenamento é de 139,6°C. Esta diferença de cerca de 1,8%, apesar de pequena, pode estar relacionada com o avanço da reação de cura da matriz epóxi.

Com base nos dados da Tabela 5 foram construídos os gráficos da Figura 27 (a) e (b). Pode-se verificar na Figura 27 que os valores de entalpia e de temperatura de pico praticamente não variaram ao longo dos 9 meses de armazenamento. Isto sugere que a técnica de DSC talvez não seja a mais adequada para o estudo do comportamento de envelhecimento de pré-impregnados.



(a)



(a)

Figura 27 - Representação gráfica dos valores de ΔH (a) e T_{pico} (b) em função do tempo de armazenamento.

4.1.2 Análise dinâmico-mecânica

A Tabela 6 apresenta os dados da temperatura de transição vítrea, T_g , e do módulo de elasticidade, E' , a 25°C, obtidos para os pré-impregnados estudados e envelhecidos em freezer por diferentes períodos de tempo. Os dados de T_g foram obtidos a partir da segunda corrida de aquecimento no DMA, uma vez que a primeira corrida corresponde a cura do mesmo. Além disso, a determinação da T_g foi feita com base no ponto de inflexão de E' por ser o método mais conservativo (ASTM D 7028, 2010).

De acordo com a Tabela 6, a temperatura de transição vítrea do pré-impregnado curado com tempo zero de armazenamento é de aproximadamente 120°C. Este valor está coerente com os dados fornecidos pelo fabricante de pré-impregnado, que informa que a T_g da F161 é de 121°C.

Tabela 6 - Principais eventos térmicos obtidos das curvas de DMA do pré-impregnado estudado e armazenado por diferentes períodos de tempo.

Tempo de armazenamento (meses)	T_g (°C)	E' (GPa)
0	119,6	12,6
2	110,1	8,18
7	116,1	9,73
9	114,0	9,42

Pode-se observar que existe uma tendência tanto da temperatura de transição vítrea como do módulo de elasticidade diminuir com o aumento do tempo de armazenamento. Isto pode ser explicado pelo fato da reação de cura continuar ocorrendo apesar do material encontrar-se em baixas temperaturas de armazenamento (AHN, et al.; 1992; GRUNENFELDER e NUTT, 2012). Assim, a formação de

pequenas regiões de ligações cruzadas impede a formação de uma rede tridimensional bem densificada com uma T_g elevada e um alto módulo de elasticidade. Em outras palavras, o envelhecimento do material impede que se atinja uma adequada rede tridimensional de ligações cruzadas reduzindo, conseqüentemente, a T_g e o E' (YU, SU e GAN, 2009).

Assim, pode-se concluir que a técnica de DMA, por ser mais sensível que a de DSC, é a mais adequada para o estudo do envelhecimento de pré-impregnados.

4.2 Ensaio de adesão

4.2.1 Determinação dos parâmetros de ensaio

Um dos principais desafios em se realizar o estudo de adesão é a definição dos parâmetros de ensaio, ou seja, quantas lâminas devem ser usadas, qual o tamanho da amostra, qual a carga a ser aplicada em compressão e em tração, e qual o tempo de aplicação de força. No presente estudo, estes dados foram definidos primeiramente com base na literatura disponível.

As lâminas de pré-impregnados possuem rugosidade em sua superfície, devido à combinação heterogênea do reforço de fibras e da matriz polimérica. Em teoria, os testes de adesão devem ser independentes do número e do tamanho das lâminas de pré-impregnados avaliados. Porém, estudos prévios (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; DUBOIS, LE CAM e BERKEALOU, 2010; VERDIER e PIAU, 2003; BUEHLER, F. U. SEFERIS, 1998) mostram que o número mais adequado de camadas empilhadas para ensaios de adesão é de 5 lâminas.

Os valores de energia de separação calculados podem ser seriamente afetados pela preparação das amostras quando se usa duas ou 3 camadas, devido à diminuição do deslocamento tanto em compressão como em tração e das irregularidades superficiais. Por outro lado, o uso de mais de 5 camadas pode prejudicar a reprodutibilidade e a repetitividade dos dados. Este fato é atribuído ao possível aumento de defeitos provenientes das múltiplas falhas iniciais que surgem nas mais diversas camadas. O uso de 5 lâminas é um compromisso entre estes dois problemas. Como a superfície dos pré-impregnados não é geralmente uniforme, o tamanho da amostra

deve ser grande o suficiente para reproduzir constantemente os valores médios de energia de separação. Diversos autores (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; DUBOIS, LE CAM e BERKEALOU, 2010; VERDIER e PIAU, 2003; BUEHLER, e. SEFERIS, 1998. GILLANDERS et al., 1981) observaram que em testes de adesão de pré-impregnados os resultados não são reprodutíveis quando amostras pequenas, $< 10 \text{ mm}^2$ são usadas.

O empilhamento de pré-impregnados após a compressão pode ser visto como um volume de sistema com distribuição uniforme de fibras, resina e vazios, como mostra esquematicamente a Figura 30 que indica também que a adesão de pré-impregnado não deve ser vista como uma medida de superfície, mas como uma medida de um *bulk* (conjunto) influenciada tanto pelas características da superfície quanto do conjunto de propriedades do pré-impregnado (AHN et al., 1992; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

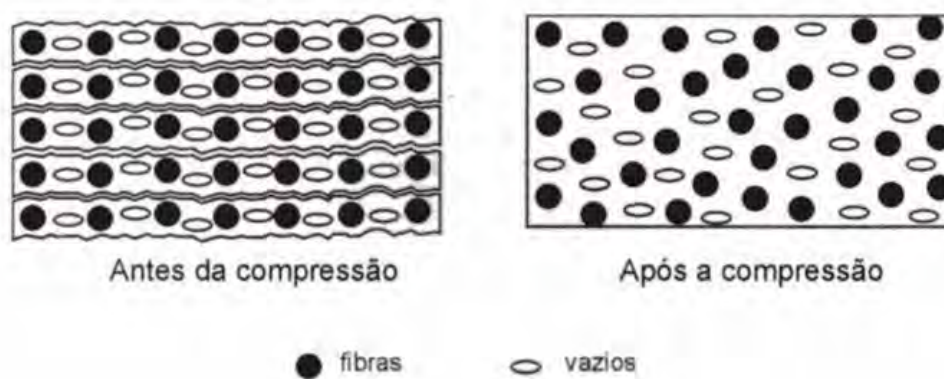


Figura 30 - Descrição simplificada do empilhamento de camadas de pré-impregnados mostrando a distribuição uniforme de fibras e vazios antes (a) e após (b) a compressão (REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

A carga de 350 N e um tempo de 60 s foram escolhidos para simular as condições de operação encontradas em um ambiente típico de laminação manual (REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

Como foi dito anteriormente, esse processo é influenciado pelo tempo e força de contato e pelo estado no qual o pré-impregnado se encontra, ou seja, se o material apresentar baixa viscosidade, este tende a fluir mais facilmente e molhar adequadamente a superfície de contato entre as lâminas de pré-impregnados, enquanto

que os materiais que possuem viscosidades mais elevadas têm dificuldade em fluir e terem um contato mais íntimo entre as lâminas.

O processo de descolamento refere-se à etapa do ensaio no qual as lâminas de pré-impregnado começam a descolar umas das outras. Durante esse processo, há o registro da força de tração necessária para que ocorra o total desprendimento das partes. Esse processo é influenciado principalmente pela velocidade de descolamento, e pelas variáveis que influenciam o processo de contato. Esse processo pode ser dividido em 3 grandes etapas (REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011):

1ª etapa: É o início do processo de descolamento com formação de algumas cavidades na interface pré-impregnado / pré-impregnado.

2ª etapa: Ocorre um significativo aumento das cavidades que se alongam na direção da força de tração. Essa etapa é influenciada pelas propriedades viscoelásticas do pré-impregnado. Em pré-impregnados rígidos ou com grau de cura avançado há um aumento rápido da força de tração com uma baixa deformação, já em pré-impregnados mais flexíveis ou com estágios intermediários de cura há um leve aumento da força de tração seguido de um razoável aumento da deformação e, é nessa etapa que ocorre a formação dos filamentos que representam a coesão do pré-impregnado.

3ª etapa: Caracteriza-se pela completa separação entre as lâminas de pré-impregnado. Nessa etapa podem ocorrer dois fenômenos distintos. Um deles é a falha coesiva, onde resíduos do pré-impregnado ficam aderidos uns aos outros nas próprias lâminas ensaiadas, mostrando que a força de adesão é maior que a força de coesão do pré-impregnado. O outro é a falha adesiva, representada pelo total desprendimento entre as lâminas de pré-impregnado, não deixando nenhum resíduo visível de pré-impregnado em uma ou outra lâmina.

Assim, muitos pesquisadores têm apontado que a resistência à deformação, a adesão, está relacionada não com a "força" requerida para separar as camadas do material, mas como a "energia" requerida para separar as lâminas de pré-impregnados (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; DUBOIS, LE CAM e BERKEALOU, 2010; VERDIER e PIAU, 2003; BUEHLER, F. U. SEFERIS, 1998).

Na Equação 1, o valor de 90% da tensão máxima (90%) foi usado ao invés da tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) devido ao controle de carregamento implantado no estágio de tração bem como ao comportamento viscoelástico do material ensaiado.

Como o pré-impregnado é um material viscoelástico, o módulo na parte da tração da curva tensão-deformação diminui com o aumento da deformação e, então, a tensão diminui lentamente depois de se atingir o valor de tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) (REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

Deve ser observado também que a Equação 1 não é somente um parâmetro que descreve a adesão, mas sim relaciona os parâmetros intrínsecos e extrínsecos diretamente ligados a essa propriedade. Na verdade, muitos autores (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; DUBOIS, LE CAM e BERKEALOU, 2010; VERDIER e PIAU, 2003; BUEHLER e SEFERIS, 1998), acreditam que a adesão do pré-impregnado deva ser descrita por uma série de eventos que envolvem qualitativamente tanto à parte do ensaio em tração como em compressão.

4.2.2 Determinação da força de adesão de pré-impregnados

A Figura 31 apresenta uma curva típica do ensaio de adesão realizado com o dispositivo desenvolvido para avaliação de pré-impregnados. Como descrito anteriormente, são característicos três estágios (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; DUBOIS, LE CAM e BERKEALOU, 2010; VERDIER e PIAU, 2003; ASTM D3167-10): (1) a compressão das cinco lâminas em um intervalo de 60 segundos para alcançar a força necessária para o início da compactação; (2) a força de compressão permanece constante durante o intervalo de tempo citado na Tabela 3 (Capítulo 3), o qual ocorre um contato maior entre as camadas entre si e, com isso, a formação de um “bulk” e (3) onde ocorrerá a separação das lâminas.

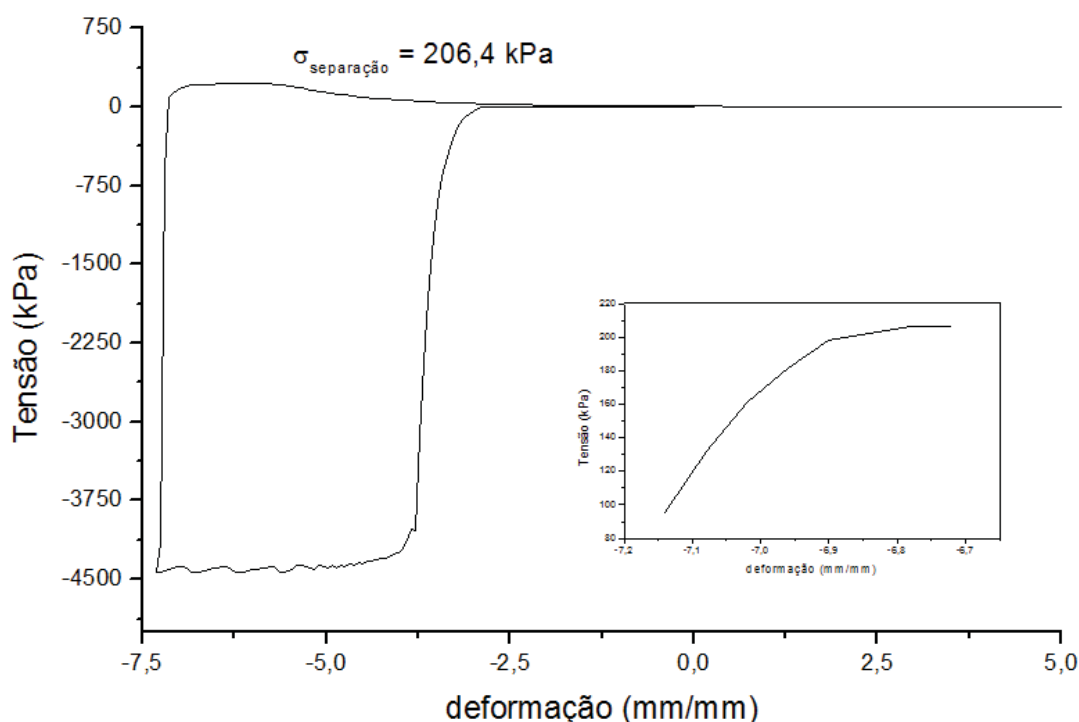


Figura 31 - Curva típica do ensaio de adesão realizado com o dispositivo desenvolvido para ensaios em uma amostra de pré-impregnado como recebido. A figura menor apresenta a ampliação da região de tração.

O estágio de compressão é bem pequeno e leva em média 60 s para se completar, sendo muito mais curto que o estágio de pressão constante e de tração. No estágio de pressão constante, ocorre a compactação das camadas de pré-impregnado e, então, a energia é absorvida internamente pelo sistema de lâminas de pré-impregnados, constituindo-se, assim, um *bulk*.

No estágio de tração, o *bulk* de pré-impregnado é submetido a um carregamento que continua a aumentar, a velocidade constante, passando pelo ponto de tensão-deformação zero. Durante o estágio de tração a energia absorvida durante os estágios de compressão e de pressão constante começa a ser liberada. A adesão do pré-impregnado é afetada em todo o processo que é determinado tanto pelo material ensaiado como pelas características de operação impostas ao sistema.

O comportamento das curvas (Apêndice B) apresenta como característica a presença de uma tensão máxima e, posteriormente, a redução da tensão devido à separação das lâminas, o que está de acordo com o descrito pela literatura (BUEHLER e SEFERIS, 1998).

Na região de tração, como apresentado na Equação 1 (Capítulo 2), o fator de fratura considera a energia calculada na região de tração até o máximo valor de tensão. No entanto, pelo comportamento viscoelástico do material, ocorre à diminuição da deformação quando atinge a tensão máxima e, assim, foi utilizado para a determinação dessa grandeza o valor próximo a 90% da tensão máxima (Equação 3) (AHN, et al., 1992; REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; DUBOIS, LE CAM e BERKEALOU, 2010; VERDIER e PIAU, 2003; BUEHLER e SEFERIS, 1998).

A devida explicação para tal fenômeno, conforme descrito por HAYES e SEFERIS (1996), associa a deformação elástica na formação de fibrilas, apresentando um comportamento elástico inicial até a carga máxima e, em seguida, com a perda de tal resistência, ocorrendo ruptura parcial ou até total das fibrilas.

A Tabela 7 apresenta os resultados de ensaios de adesão realizados no pré-impregnado de resina epóxi/tecido de carbono submetido a diferentes tempos de armazenagem. Estes ensaios foram realizados para se estudar a eficiência do dispositivo desenvolvido, bem como avaliar a influência do tempo de armazenagem no comportamento de adesão dos pré-impregnados.

Tabela 7– Resultados dos ensaios de adesão de pré-impregnado para os diversos intervalos de armazenamento estudados.

Tempo de armazenamento (meses)	Tensão de Separação, $\sigma_{90\%}$, (kPa)
0	206,4
0	142,6
0	206,7
Média \pm desvio	185,2 \pm 36,9
2	144,8
2	140,6
2	127,7
Média \pm desvio	137,7 \pm 8,9
7	53,2
7	40,8
7	53,1
Média \pm desvio	49,0 \pm 7,1
9	36,8
9	41,4
9	37,7
Média \pm desvio	38,6 \pm 2,4

A Figura 32 apresenta uma foto ilustrativa da separação de camadas de uma amostra de pré-impregnado conforme as condições de ensaio apresentadas o Capítulo 3. Com base na Figura 32, podem ser vistos os “fios” gerados de resina o que significa um contato adequado entre as camadas e completamente viscoelástico. Além disso, como o ensaio foi realizado à temperatura ambiente, o tipo de falha existente é interlaminar, pois houve a tentativa da formação de uma nova camada na região interfacial entre as duas lâminas de pré-impregnados (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011).

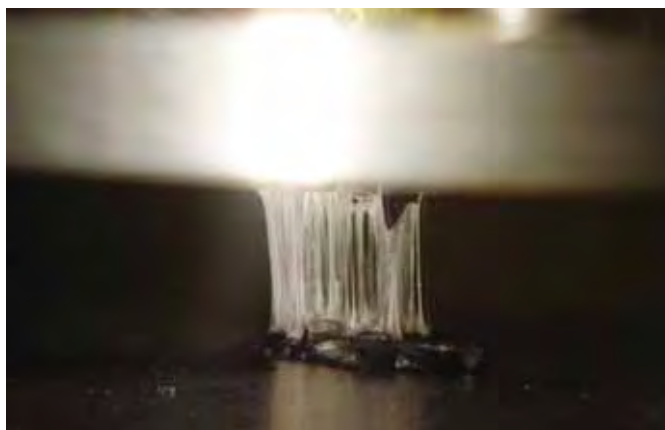


Figura 32– Separação de camadas de uma amostra de pré-impregnado de compósito de matriz epóxi reforçado com fibra de carbono com o efeito de adesão.

O valor de tensão de separação encontrado para o ensaio de adesão no pré-impregnado fresco foi de 185 kPa. Este resultado é bem diferente do encontrado na literatura (60 kPa) para um pré-impregnado de resina F161 só que reforçado com fibra de vidro (REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011). Esta diferença pode ser explicada com base no próprio material que não é o mesmo, ou ainda, como informado pelos próprios autores, não houve o aparecimento de fibrilas, assim como de uma falha interlaminar, devido à separação entre as camadas, o que diferencia este resultado do obtido no presente trabalho.

Ainda com base na Tabela 7, pode-se observar que com o envelhecimento do pré-impregnado a tensão de separação caiu de 185 kPa para 39 kPa, indicando que o tempo de armazenamento reduz a adesão do pré-impregnado, conforme esperado. A Figura 33 apresenta o comportamento da curva tensão a 90% pelo tempo de armazenamento.

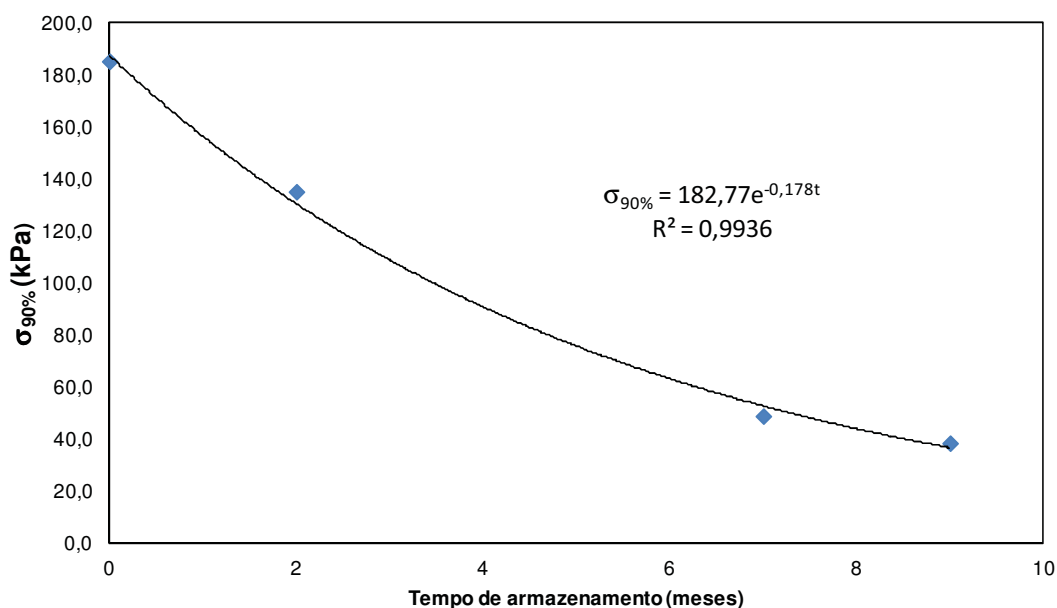


Figura 33 – Curva característica do tempo de armazenamento versus 90% da tensão de separação ($\sigma_{90\%}$) e sua respectiva função de decaimento exponencial.

Como já demonstrado nas curvas de DMA, nas quais foram obtidos a T_g e o E' , devido ao armazenamento, houve um envelhecimento gradativo do material, ou seja, a perda das propriedades de adesão, aumento da viscosidade, redução da flexibilidade das lâminas não curadas e, conseqüentemente, uma redução nos valores da T_g e do E' para os diferentes tempos de armazenamento (AKAY, 1990).

Pode-se então concluir, baseando-se nas considerações anteriores, que tempos de armazenamento elevados contribuem para a queda de formação de fibrilas, devido ao contínuo processo de cura e, com isso, a baixa força de adesão é esperada para ensaios relacionados a longos tempos de armazenamento.

Uma medida interessante para o estudo de adesão é a determinação do módulo de elasticidade do pré-impregnado a partir das medidas realizadas. Porém, a medida do módulo de elasticidade para este tipo de material não é trivial: como as regiões de tração para todas as curvas apresentam uma queda em sua inclinação, e com isso, não existe uma região com limite de proporcionalidade, em que o módulo de elasticidade

não é linear ao longo na região de tração, torna-se necessário atribuir critérios de escolha para determinação desse limite (DOWLING, 2007).

Nesse caso, houve a necessidade de ser sugerida uma metodologia de ajuste a uma função matemática até o nível de tensão desejado (no caso 90% da tensão máxima) a qual foram realizados ajustes para a determinação do valor do módulo de elasticidade.

Portanto, o critério adotado foi à escolha de uma região da curva tensão versus deformação que apresentasse a melhor linearidade, com no mínimo três pontos consecutivos, como mostra a Tabela 8. A Figura 34 apresenta o comportamento do módulo de elasticidade ao longo do tempo de armazenamento.

Tabela 8 – Valores dos módulos de elasticidade para os ensaios de adesão ao longo dos tempos de armazenamento.

Tempo de armazenamento (meses)	Módulo de elasticidade (MPa)
0	0,62
0	0,98
0	0,60
Média ± desvio	0,73 ± 0,22
2	0,70
2	0,50
2	0,52
Média ± desvio	0,57 ± 0,11
7	0,17
7	0,23
7	0,22
Média ± desvio	0,21 ± 0,03
9	0,21
9	0,17
9	0,15
Média ± desvio	0,18 ± 0,03

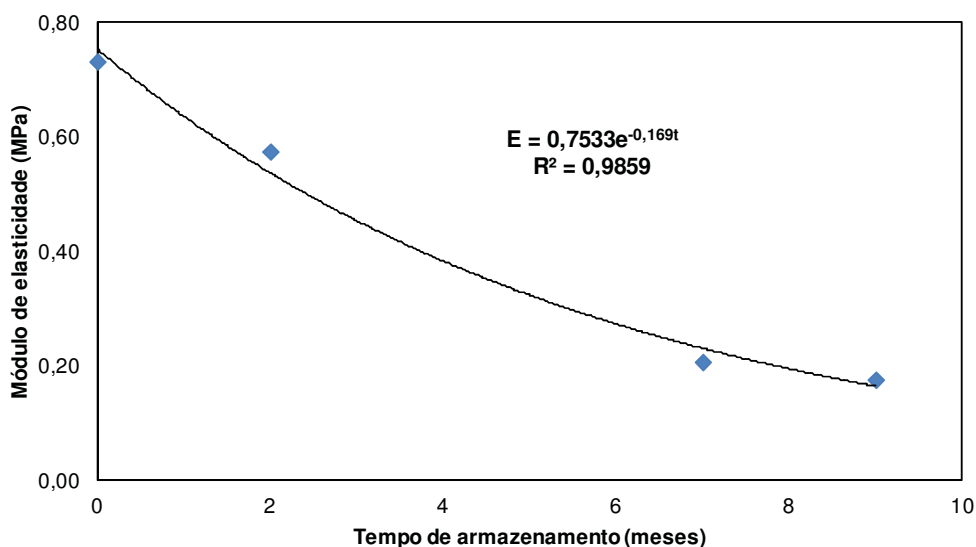


Figura 34 – Curva característica do módulo de elasticidade versus o tempo de armazenamento obtido pelos ensaios de adesão e sua respectiva função de decaimento exponencial.

Pela Figura 34 nota-se que o comportamento da curva do módulo de elasticidade se assemelha à curva de E' determinada por DMA.

O regime de alongamento em ensaios de adesão possui grande importância a qual, de forma simplificada, são consideradas as seguintes condições (VERDIER e PIAU, 2003):

- Elongação homogênea na deformação;
- Velocidade constante;
- Superfícies de contato planas, sem a presença de rugosidades;
- Preparação sem a presença de sujeira ou contato por longo período de tempo com o ar;
- Negligenciar os efeitos de cavidade; e
- Força aditiva às fibrilas.

Para a última condição apresentada acima, é assumida que para um determinado tempo a tensão aplicada sobre uma fibrila é $\sigma(t)$ e a força global é $F(t)$, ou seja,

$$\sigma(t) \cdot A(t) = F(t) \quad (8)$$

Quando uma fibrila rompe-se em uma ou mais fibrilas. Por exemplo, para duas fibrilas formadas, há a distribuição da força sobre cada uma dessas fibrilas, ou seja, a área de cada fibrila sofrerá a ação da mesma força.

$$\sigma(t) \cdot A(t)/2 + \sigma(t) \cdot A(t)/2 = F(t) \quad (9)$$

Como apresentado na Equação 9, a superfície disponível para o ensaio é considerada a seção transversal total para os filamentos formados (VERDIER e PIAU, 2003)

Para o ensaio proposto, conforme mencionado na Tabela 3, em Materiais e Métodos, a velocidade de deslocamento é mantida constante ($V = 0,03$ mm/s) com a extensão final a ser controlada de 5 a 7 mm, o que significa que o alívio da carga após a etapa de compressão é dependente do tempo e, além disso, defeitos superficiais e a formação de cavidades podem alterar o valor da força aplicada sobre as fibrilas (DUBOIS, LE CAM e BERKEALOU, 2010; VERDIER e PIAU, 2003).

Devido ao armazenamento, houve um envelhecimento gradativo do material, ou seja, a perda das propriedades de adesão são características devido ao andamento da cura do material e, conseqüentemente, uma redução da T_g como visto nos resultados por DMA (Tabela 5) para os diferentes tempos de armazenamento, o que também ficou evidenciado pela relativa perda de flexibilidade das lâminas [AKAY, 1990].

Outro fator a ser mencionado foi que durante os ensaios de envelhecimento, o dispositivo desenvolvido para as medidas de adesividade deformou-se. Este fato pode ter prejudicado o resultado de algumas amostras, onde apesar do ensaio ser realizado em dez amostras somente três resultados foi coerente entre si. Fatores como manuseio do pré-impregnado, umidade, preparação das amostras podem ter influenciado os resultados. Além disso, com o envelhecimento do pré-impregnado ficou difícil de estabelecer uma adesão adequada entre as lâminas. Mesmo que a força de compressão fosse mantida constante no mesmo intervalo de tempo, durante a separação não houve uma grande interação superficial entre as camadas de contato, o que proporcionou uma

baixa força de separação, evidenciada pela baixa quantidade de fibrilas e, com isso, valores muito baixos de energia de separação.

Em alguns casos, não houve o aparecimento da curva característica para o ensaio de adesão, haja vista, a formação pronunciada de cavidades que propagaram de forma muito rápida entre as superfícies de contato e, assim, tornou-se impossível a caracterização das falhas adesivas (DUBOI, LE CAM, BÉAKOU, 2010; VERDIER E PIAU, 2003; COSTA et al., 2006; IRAM E POH, 2011; REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011).

Em termos gerais, o dispositivo apresentou um bom desempenho na avaliação da força de separação de pré-impregnados. No entanto, acredita-se que melhorias devam ser feitas no dispositivo para que se aumente a repetibilidade dos ensaios aqui propostos.

CAPÍTULO 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1. Conclusões

Diante dos resultados apresentados podem-se destacar as seguintes conclusões:

- O dispositivo proposto e confeccionado para os ensaios de adesão apresentou bons resultados de tensão de separação e é promissor para aplicações futuras. No entanto, melhorias já são estudadas com o intuito de aprimorar a aquisição e a repetibilidade dos resultados;

- Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial não foram considerados sensíveis para avaliar o envelhecimento do pré-impregnado estudado no presente trabalho.

- Os ensaios de análise dinâmico-mecânica se mostraram mais adequados para a avaliação do envelhecimento de pré-impregnados. Pode-se observar no material estudado no presente trabalho que tanto a temperatura de transição vítrea como o módulo de elasticidade apresentaram uma tendência à redução com o tempo de armazenamento.

- Foi observado, como esperado, uma redução nos valores de força de adesão ao longo do tempo de armazenamento, o que pode ser comprovado pela diminuição nos valores de tensão de separação.

- O módulo de elasticidade, calculado a partir dos ensaios de adesão, também apresentou o comportamento de redução em função do tempo de armazenamento.

5.2 Trabalhos futuros

Como sugestão para trabalhos futuros tem-se:

- Melhoria do dispositivo para ensaios de adesão;
- Aumento da área de contato de pré-impregnados para o ensaio de adesão;
- Ensaios cíclicos para avaliação do ensaio de adesão;
- Avaliação de adesão com variações dos parâmetros de ensaio (tempo de contato, força de contato, velocidade de separação e temperatura de ensaio);

- Formalizar a geração de patente para a metodologia e, posteriormente, normatização dentro da indústria aeronáutica.

5.3. Produção Técnico-Científica gerada (congressos)

ROMÃO, E. G. M.; COSTA, M. L.; GUIMARÃES, V. A.; BOTELHO, E. C. **Avaliação de "tack" em pré-impregnados de epóxi reforçados com fibra de carbono: uma nova metodologia de ensaios.** 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, 2011.

CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS

AHN, K, SEFERIS, J. C.; PETERSON, L; NOWACKI, D. and ZACHMAN, H. G.: Prepreg aging in relation to tack. **Journal of Applied Polymer Science**, v.45, p.399-406, 1992.

AHN, K. J.; SEFERIS, J. C.; PELTON, T. and WILHELM, M. Analysis and Characterization of Prepreg Tack **Polymer Composites** v.13, n.3, p.197-206, 1992.

AHN, K. J.; SEFERIS, J. C.; PELTON, T., WILHELM, M. Deformation Parameters Influencing Prepreg Tack. **Sampe Quartely**, p. 54-64, 1992.

AKAY, M. Effects of Prepreg Ageing and Post-Cure Hygrothermal Conditioning on the Mechanical Behaviour of Carbon- Fibre Epoxy Laminates **Composites Science and Technology** 38, p. 359-370, 1990.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D2979-01**. Standard Test Method for Pressure-Sensitive Tack of Adhesives Using an Inverted Probe Machine. U.S, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D3121-06**. Standard Test Method for Tack of Pressure-Sensitive Adhesives by Rolling Ball. U.S., 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D3167-10**. Standard Test Method for Floating Roller Peel Resistance of Adhesives. U.S. 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D6195**. Standard Test Methods for Loop Tack. U.S. 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 7028**: standard test method for glass transition temperature (DMA T_g) of polymer matrix composites by dynamic mechanical analysis (DMA). U.S., 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 3418**: standard test method for transition and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry. U.S., 2008.

BANDEIRA, C. F. **Avaliação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos**. 2011. 178f. Dissertação de mestrado, UNESP, Guaratinguetá.

BANKS, R.; MOURITZ, A. P.; JOHN, S., COMAN, F.; PATON, R. Development of a new structural prepreg: characterization of handling, drape and tack properties **Composite Structures**. v.66, p.169–174, 2004.

BUEHLER, F. U.; SEFERIS, J. Power Issues in the Manufacturing and Characterization of Polymers and Composites Materials **Polymer Composites** v. 19, no. 5, p. 558-566, 1998.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**, 7ed Rio de Janeiro: LTC, p.684, 2008.

CHAU, K. W.; SWEI, G. S. Contact time and interfacial fracture energy of tack polymers, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 42, p. 3013-3025, 2004.

COSTA, M. L; BRAGA, C. I.; SILVA, V. A. NOHARA, L. B. e REZENDE, M. C. Desenvolvimento de metodologia para estudo do *tack* de pré-impregnados aeronáuticos **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMat)**, 2006.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C.; Estabelecimento de ciclo de cura de pré-impregnados aeronáuticos **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 15, n. 3, p. 224-231, 2005.

COSTA, M. L.; PAIVA, J. F., REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. Avaliação térmica e reológica do ciclo de cura do pré-impregnado de carbono/epóxi **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, nº 3, p. 188-197, 2003.

COSTA, M. L. **Estabelecimento de parâmetros de processamento de compósitos estruturais via análises térmica e viscosimétrica**, Dissertação de Mestrado, ITA, São José dos Campos, p.142, Brasil, 1998.

DEVORE, J. L., **Probabilidade e estatística: para engenharia e ciências**, São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2007: p. 491.

DOWLING, N. E., **Mechanical behavior of Materials** 3rd edition, Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall, 2007.

DUBOIS, O.; LE CAM, J. B; BÉAKOU, A. : Experimental Analysis of Prepreg Tack. **Experimental Mechanics**, 50, p. 509-606, 2010.

FORD, T. Aerospace composites, **Aircraft Engineering and Aerospace Technology**, v. 69, 4, p. 334–342, 1997.

GILLANDERS, M.; KERR, S. MARTIN, T. J. Determination of prepreg tack Int. J. **Adhesion and Adhesive**, p. 125-134, 1981.

GILLHAM, J.K. Curing. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 2.ed. v. 4. 1986

GLASSMAKER, N. J.; HUI, C. Y.; YAMAGUCHI, T. CRETON, T. Detachment of stretched viscoelastic fibrils. **Eur. Phys. J. E.** v.25, p.253-266, 2008.

GRUNENFELDER, L. K. e NUTT, S. R. Prepreg age monitoring via differential scanning calorimetry. **Journal of Reinforced Plastics and Composites.** v.31, 5, p. 295-302, 2012.

HAYES, B. F.; SEFERIS, J. C.; CHEN, J.: Development and Hot-Melt Impregnation of a Model Controlled Flow Prepreg System. **Polymer Composites.** v. 17, n.5, 1996.

HEXCEL CORPORATION. Internet: <http://www.hexcelcomposites.com/products/prepregs/index.html>, acesso em 20 de março de 2010.

IMRAN, K., POH, B. T. Natural rubber-based pressure-sensitive adhesives: a review. **J. Polym. Environ**, 2011.

LUBIN, G. **Handbook of Composites.** New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1982

MACROGALLERIA Internet: <http://pslc.ws/macrogcss/carfib.html>, acessado em 17 de setembro de 2011.

MANGALGIRI, P. D.; Composites materials for aerospace applications **Bull Mater. Sci.** v. 22, n. 3, p. 657-664, 1999.

McCARTHY, R.F.J; HAINES, G. H.; NEWLEY, R. A. Polymer composite applications to aerospace equipments **Composites Manufacturing** v.5, 2, p.83-93, 1994.

MOLYNEUX, M. Prepreg, tape and fabric technology for advanced composites **M. Composites**, v.14, n.2, p. 87-91, 1983.

MOURA, M. F. S. F.; MORAIS, A. B de; MAGALHÃES, A. G. **Materiais Compósitos: materiais, fabrico e comportamento mecânico** Porto: Publindústria, p. 1-5, 2005.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais: ciência e tecnologia** 1ed São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

NEWELL, G. C. BUCKIGHAM, R. O.; KHODABANDEHLOO, K. The automated manufacture of prepreg broadgoods compoments – a review of literature. **Composites Part A** v. 27A, n. 3, p. 211-217, 1996.

PARDINI, L.C. e PERES, R. J. C. Tecnologia de fabricação de pré-impregnados para compósitos estruturais utilizados na indústria aeronáutica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 32 – 42, 1996.

PRIME, R.B., "Thermosets", in Thermal Characterization of Polymeric Materials, cap.5, TURI, E.A. (ed.), **Academic Press**, New York, 1981.

PUTMAN, J.; HAYNES, B; SEFERIS, J. Prepreg process-structure-property analysis and scale-up for manufacture and performance **J. Adv Mater** p.47-57, 1996.

REINFORCED PLASTICS New prepreg materials offer versatility, top performance **www.reinfocedplastics.com**, p.28-3. 2009.

REINFORCED PLASTICS Prepregs - raw material for high-performance composites **www.reinfocedplastics.com**, p.24-8. 2002

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos estruturais: tecnologia e prática**. São Paulo: Artliber Editora, p.223-41, 2011.

ROMÃO, E. G. M.; COSTA, M. L. GUIMARÃES, V. A.; BOTELHO, E. C. Avaliação de *tack* de pré-impregnados de epóxi reforçados com fibra de carbono: uma nova metodologia de ensaios **11º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPOI)**, 2011.

SEFERIS, J. C.; MEISSONNIER, J. Development of a Tack and Drape Test for Prepreg Based on Viscoelastic Principles, **Sampe Quartely**, p. 54-64, 1989.

VERDIER, C.; PIAU, J. M.: Effect of Nonlinear Viscoelastic Properties on Tack **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 41, p. 3139–3149, 2003.

WIEDEMANN, G.; ROTHER, H. Review of prepregs technology **Developments in reinforced plastics V: processing and fabrication**, p. 83-119, 1986.

WINGARD, C. D. Characterization of prepreg and cured epoxy/fiberglass composite material for use in advanced composite piping systems **Thermochimica Acta**, v. 357-8, p.293-301, 2000.

YU, Y.; SU, H.; GAN, W. Effects of Storage Aging on the Properties of Epoxy Prepregs **Ind. Eng. Chem. Res.** v.48, p. 4340–4345, 2009.

ZOSEL, A.: The effect of fibrillation on the tack of pressure sensitive adhesives **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 18, p. 265-271, 1998.

ANEXO A

Especificações do pré-impregnado utilizado no presente trabalho



Description

F161 is a structural, heat resistant and electrical grade epoxy formulation designed for autoclave curing. F161 is a high temperature, laminate grade epoxy resin with a 350°F (177°C) cure. F161 is unique in that it was the first resin system to meet all types and classes of MIL-R-9300 B.

Features

Uncured

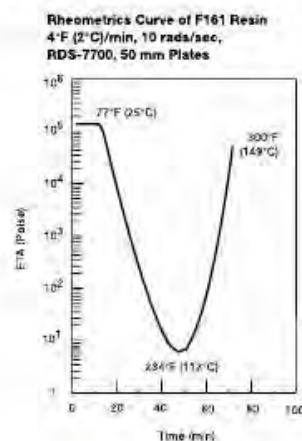
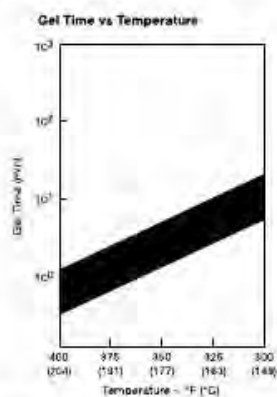
- Moderate Viscosity During Cure
- Adaptable to Offer Good Tack and Drape for Processing
- Can Be Adapted for Use on Various Weaves and Fiber Reinforcements
- Nonburning System Available (Bromine Added)

Cured

- Heat Resistant Properties
- Excellent Heat Aging Properties, Adaptable to Tooling
- Electrical Grade Formulation
- Certified to MIL-R-9300 B, Types I and II, Grades Q and D, Form B

Heat Resin Properties

Specific gravity	1.243
T _g dry	386°F (197°C)
T _g wet	305°F (152°C)
Equilibrium moisture absorption	2.8%
Linear coefficient of thermal expansion	2.6 x 10 ⁻⁵ in/in/°F (4.68 x 10 ⁻⁶ cm/cm/°C)
Tensile strength	8.7 ksi (60 MPa)
Tensile modulus	0.52 msi (3.59 GPa)
Tensile strain	2.2%
Fracture toughness, K _{1C}	0.394 ksi √in (0.433 MPa √m)
Strain energy release rate, G _{1C}	0.262 in-lb/in ² (0.0459 kJ/m ²)
Gel time @ 350°F (177°C)	1-7 min



® Kevlar is a registered trademark of E.I. DuPont de Nemours, Wilmington, Delaware.
™ F161 is a trademark of Hexcel Corporation, Pleasanton, California.
® Hexcel and the Hexcel logo are registered trademarks of Hexcel Corporation, Pleasanton, California.



F161™ Product Data

Availability

Form	Hexcel Designation	Fiber	Fiber Areal Wt. lbs/ft ² (g/m ²)	Weave	Count Warp x Fill	Available Widths Standard Width, in (cm)
Glass Fabrics	120-38"-F161	450-1/2	377 (115)	Crowfoot MIL-C-9084 TYIII	60 x 58	38", 50", 60" (96.5, 127, 152.4)
	1581-38"-F161	150-1/2	992 (303)	8 Harness Satin MIL-C-9084 TYVIII	57 x 54	38", 50", 60", 72" (96.5, 127, 152.4, 182.9)
	7781-38"-F161	75-1/0	992 (303)	8 Harness Satin MIL-C-9084 TYVIII B	57 x 54	38", 50", 60", 72" (96.5, 127, 152.4, 182.9)
Kevlar® Fabrics	K120-38"-F161	Kev. 49 195	198 (61)	Plain	34 x 34	38", 50", 60" (96.5, 127, 152.4)
	K285-38"-F161	Kev. 49 1140	557 (170)	Crowfoot	17 x 17	38", 50", 60" (96.5, 127, 152.4)
	K281-38"-F161	Kev. 49 1140	557 (170)	Plain	17 x 17	38", 50", 60" (96.5, 127, 152.4)
Glass Tapes	T2E285-12"-F161	E-Glass 1062	933 (285)	n/a	n/a	12", 3"-24" (30.5, 7.6-61)
	T2S265-12"-F161	S-2 Roving	868 (265)			
Kevlar	T7D150-12"-F161	Kev. 49 7100	481 (150)			

Note: Alternatively, glass and Kevlar weaves may be used with the F161 resin system. Consult your nearest Hexcel Sales Representative for additional information.

Physical Properties

Property	Glass Fabrics		Kevlar Fabrics	
	1581	7781	120	285
Prepreg	Material description			
	15-25	15-25	20-30	20-30
	33-39	34-40	52-58	47-53
Laminate	Cured thickness per ply - in (cm)			
	0.0109 (0.028)	0.0115 (0.029)	0.0039 (0.010)	0.0097 (0.025)
	43.4	41.2	44.0	47.9

Resin Systems for Advanced Composites

Mechanical Properties (Autoclave Cure)

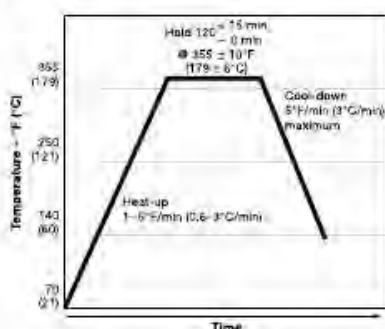
Property	Temp F (°C)	Glass Fabrics			Kevlar Fabrics			
		120	1581	7781	120		285	
					Dry	Wet	Dry	Wet
Tensile strength, ksi (MPa)	-65 (-54)				57.0 (393)		56.8 (392)	
Tensile modulus, ksi (GPa)	-65 (-54)				3.96 (27.3)		3.66 (25.2)	
Tensile strength, ksi (MPa)	75 (24)	66 (455)	61.5 (424)	63.5 (438)	59.5 (410)	57.9 (399)	62.1 (428)	57.9 (399)
Tensile modulus, ksi (GPa)	75 (24)	3.1 (21)	3.95 (27.2)	4.02 (27.7)	3.76 (25.9)	3.61 (24.9)	3.85 (26.5)	3.64 (25.1)
Tensile strain	75 (24)		15,560	15,800	15,800	16,000	16,100	15,900
Tensile strength, ksi (MPa)	270 (132)				48.4 (334)	37.6 (259)	50.6 (349)	37.5 (259)
Tensile modulus, ksi (GPa)	270 (132)				3.17 (21.9)	2.69 (18.6)	3.58 (24.7)	3.55 (24.5)
Tensile strength, ksi (MPa)	350 (177)	58 (400)	53 (365)	47.8 (330)	34.5 (238)	27.5 (190)	40.8 (281)	36.7 (253)
Tensile modulus, ksi (GPa)	350 (177)	2.5 (18)	2.96 (20.4)	3.54 (24.4)	2.76 (19.0)	2.59 (17.9)	3.16 (21.8)	2.93 (20.2)
Compression strength, ksi (MPa)	-65 (-54)				32.2 (222)		28.9 (199)	
Compression modulus, ksi (GPa)	-65 (-54)				3.49 (24.1)		3.59 (24.8)	
Compression strength, ksi (MPa)	75 (24)	70 (482)	66.1 (456)	68.0 (469)	28.9 (199)	20.2 (139)	44.6 (308)	18.5 (128)
Compression modulus, ksi (GPa)	75 (24)	3.0 (21)	3.98 (27.4)	4.37 (30.1)	3.88 (26.8)	3.04 (21.0)	4.07 (28.1)	2.85 (19.7)
Compression strength, ksi (MPa)	270 (132)				17.0 (117)	10.2 (70)	15.1 (104)	10.3 (71)
Compression modulus, ksi (GPa)	270 (132)				2.67 (18.4)	2.27 (15.7)	2.49 (17.2)	2.20 (15.2)
Compression strength, ksi (MPa)	350 (177)	43 (296)	40.0 (276)	39.2 (270)	13.1 (90)	7.5 (52)	12.3 (85)	7.6 (52)
Compression modulus, ksi (GPa)	350 (177)	2.9 (20)	3.30 (22.8)	3.21 (22.1)	2.45 (16.9)	2.03 (14.0)	2.26 (15.6)	1.75 (12.1)
Short beam shear strength, ksi (MPa)	-65 (-54)				4.95 (34)		4.26 (29)	
Short beam shear strength, ksi (MPa)	75 (24)				4.95 (34)	5.23 (36)	4.28 (30)	4.38 (30)
Short beam shear strength, ksi (MPa)	270 (132)				3.83 (26)	2.21 (15)	3.39 (23)	2.49 (17)
Short beam shear strength, ksi (MPa)	350 (177)				2.73 (19)	2.30 (16)	2.06 (14)	1.61 (11)
Long beam ultimate, lb/in (kg/m)	-65 (-54)				115 (2054)		183 (3268)	
Long beam flex ult., lb/in (kg/m)	75 (24)	191 (34)	264 (48)		90 (1607)		144 (2572)	
Long beam flex ult., lb/in (kg/m)	270 (132)				33 (539)		59 (1054)	

All mechanical property values are based on the calculated fiber volume, found on the previous table.

Reported property values are averages to which no statistical assurance should be associated. While Hexcel believes that the data contained herein are factual, the data are not to be taken as a warranty or representation for which Hexcel assumes legal responsibility. They are offered solely for your consideration, investigation, and verification.

Cure Cycle

Cure Procedure



I. Autoclave only (typical cure cycle at left)

- Edge bleed and surface bleed.
- Apply 22 in (74 kPa) Hg vacuum minimum to vacuum bag.
- Apply 45 ± 5 PSIG (310 ± 34 kPa) pressure.
- Vent vacuum bag to atmosphere when pressure reaches 20 PSIG (138 kPa).
- Below 140°F (60°C) release pressure and remove part.

II. Autoclave and Postcure (optional)

- Cure as above except hold for 60 minutes at 355°F (179°C).
- Debag and cure for 3 hours at 400°F (204°C) in an air circulating oven.



F161™ Product Data

Storage

F161 prepreg should be sealed in a polyethylene bag and refrigerated, preferably below 32°F (0°C). Following removal from refrigerated storage, allow the prepreg to reach room temperature before opening the polyethylene bag to avoid moisture condensation. Shelf life: 6 months at 0°F (-18°C), 3 months at 40°F (4°C).

Shipping

Prepreg fabric and tape are generally shipped in sealed polyethylene bags in insulated containers packed with dry ice or refrigerated shipment.

Disposal of Scrap

Disposal of this material should be in a secure landfill in accordance with state and federal regulations.

Handling and Safety Precautions

Hexcel recommends that customers observe established precautions for handling epoxy resins and fine fibrous materials. Operators working with this product should wear clean, impervious gloves to reduce the possibility of skin contact and to prevent contamination of the material.

Airborne graphite as a result of sawing, grinding, etc., can present electrical shorting hazards; refer to NASA Technical Memorandum 78652. Material Safety Data Sheets (MSDS) have been prepared for all Hexcel products and are available to company safety officers on request from your nearest Hexcel Sales Office.

Important

Hexcel Corporation makes no warranty, whether expressed or implied, including warranties of merchantability or of fitness for a particular purpose. Under no circumstances shall Hexcel Corporation be liable for incidental, consequential, or other damages arising out of a claim from alleged negligence, breach of warranty, strict liability or any other theory, through the use or handling of this product or the inability to use the product. The sole liability of Hexcel Corporation for any claims arising out of the manufacture, use, or sale of its products shall be for the replacement of the quantity of this product which has proven to not substantially comply with the data presented in this bulletin. Users should make their own assessment of the suitability of any product for the purposes required. The above supercedes any provision in your company's forms, letters, or other documents.

For technical assistance, applications and procedures, or further information, please contact:

**Administrative Office and
Customer Service Center**
5794 West Las Positas Blvd.
P.O. Box 8181
Pleasanton, CA 94588 8781
Tel (925) 847-9500
Fax (925) 734-9676

Hexcel Composites
Duxford, Cambridge CB2 4QD
United Kingdom
Tel 44 (0) 1223 833141
Fax 44 (0) 1223 838808

Sales Offices
7350 Airport Fwy., Suite 550
Bedford, TX 76022-6027
Tel (817) 315-3939
Fax (817) 571-8629

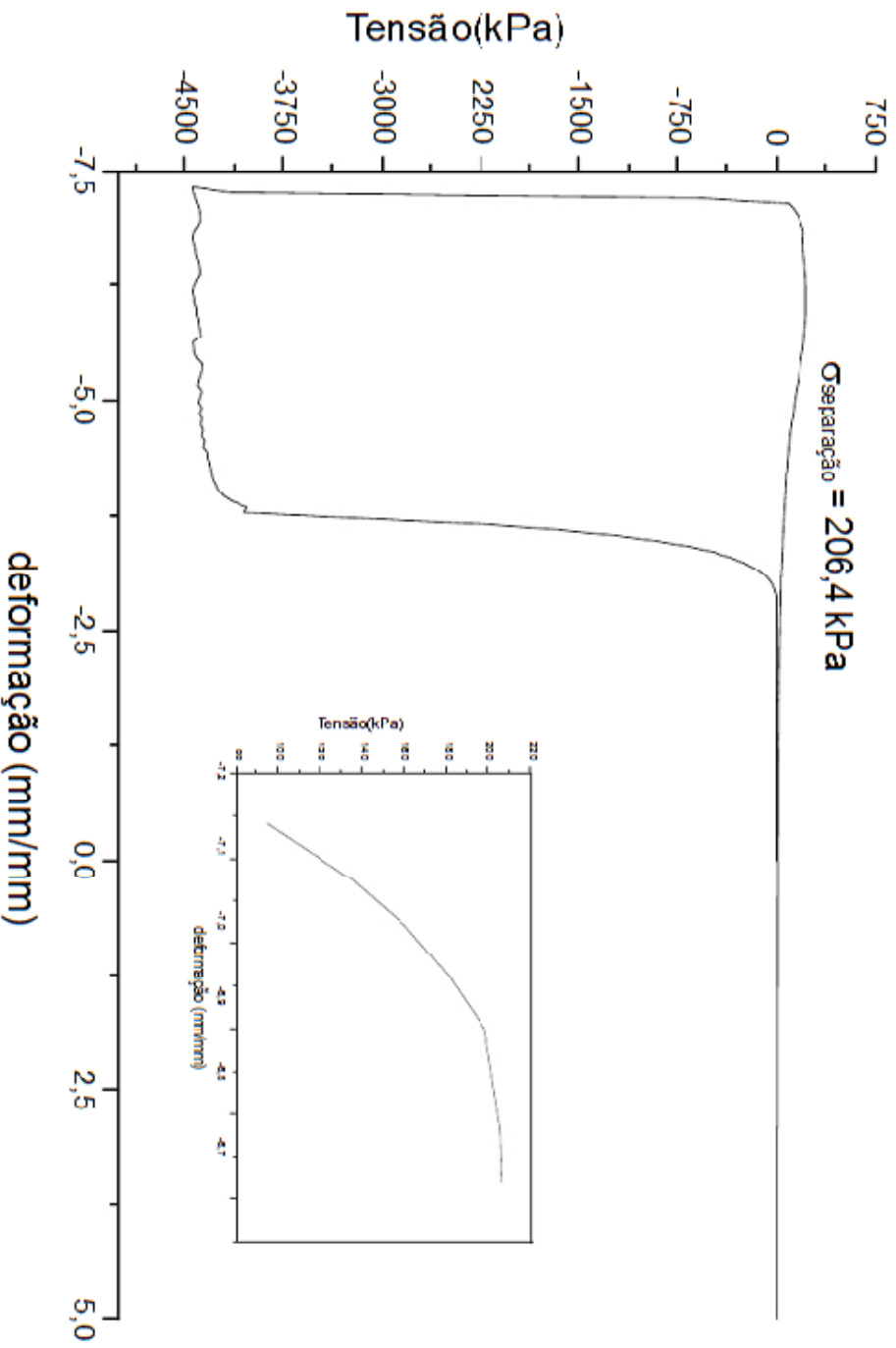
Sales Offices (continued)
101 East Ridge Drive, Suite 102
Danbury, CT 06810-4140
Tel (203) 798-8311
Fax (203) 798-8161

11410 Northeast 122nd Way, Suite 370
Kirkland, WA 98034-6927
Tel (425) 821-7411
Fax (425) 823-6437

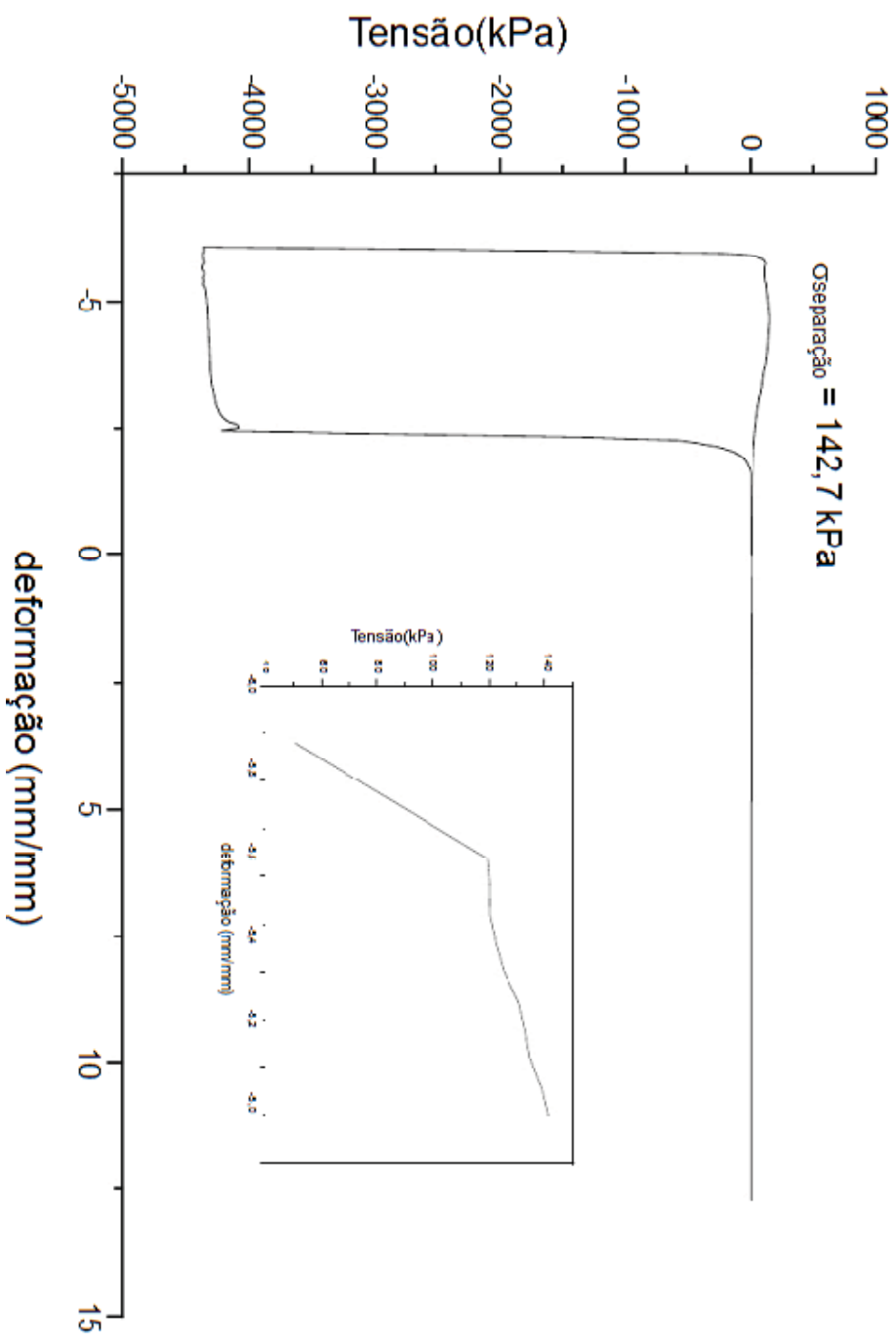
APÊNDICE A

Curvas do ensaio de adesão com a utilização do dispositivo projetado.

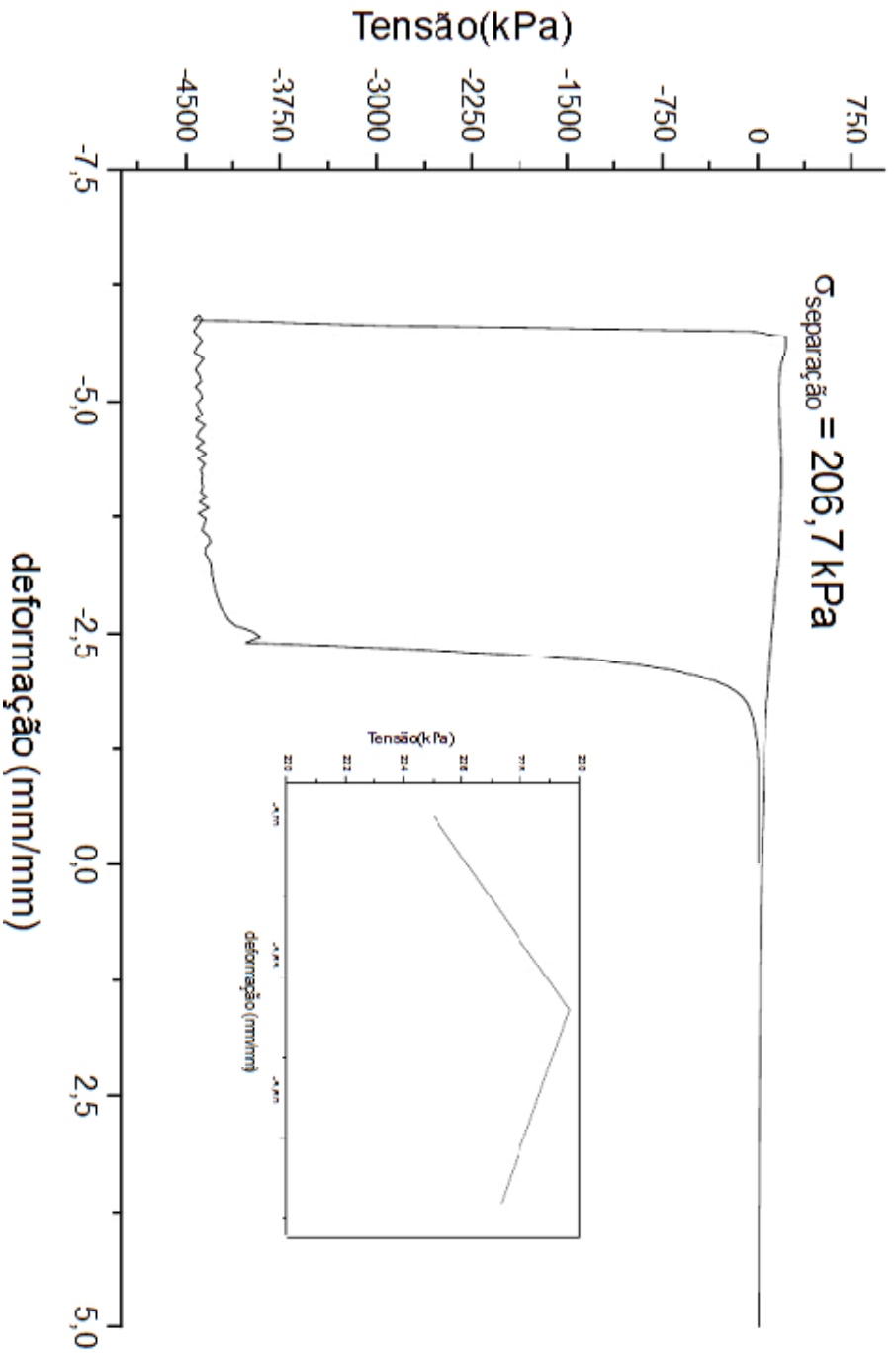
Ensaio 03 - Tack como recebido (19.11.2011)



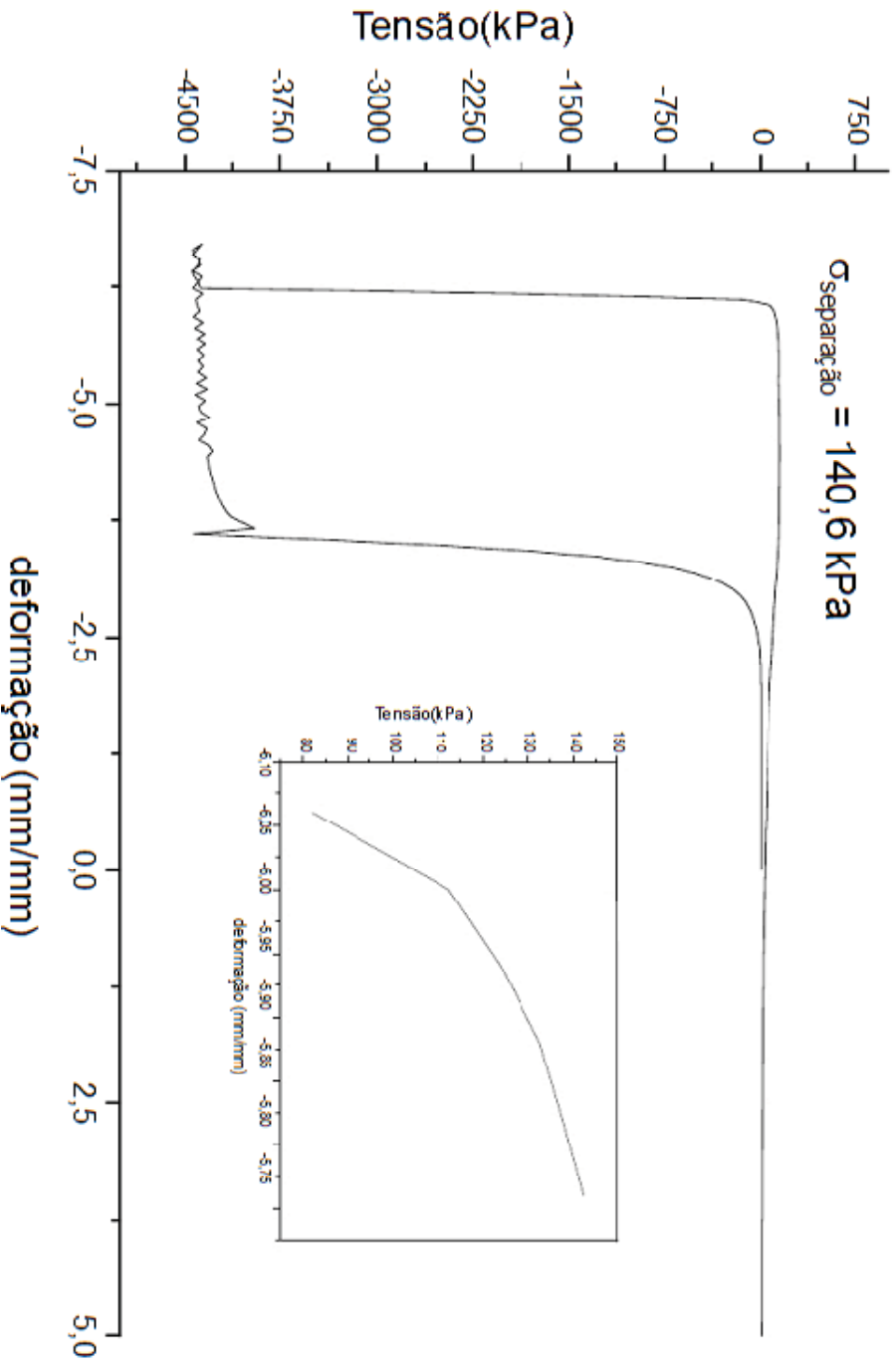
Ensaio 09 - Tack como recebido (19.11.2011)



Ensaio 10 - Tack como recebido (19.11.2011)

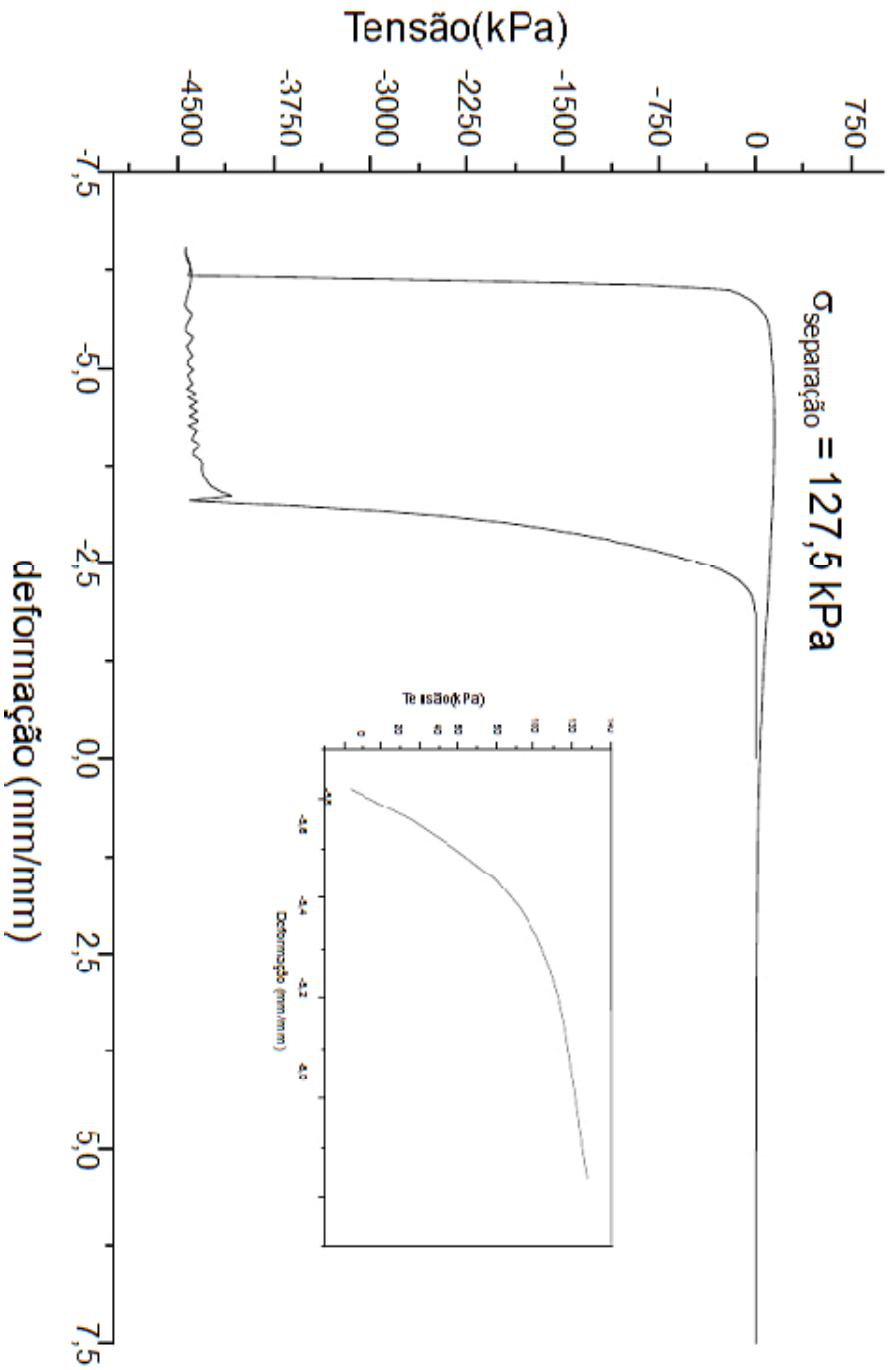


Ensaio 03 - Tack 2 meses (02.01.2012)

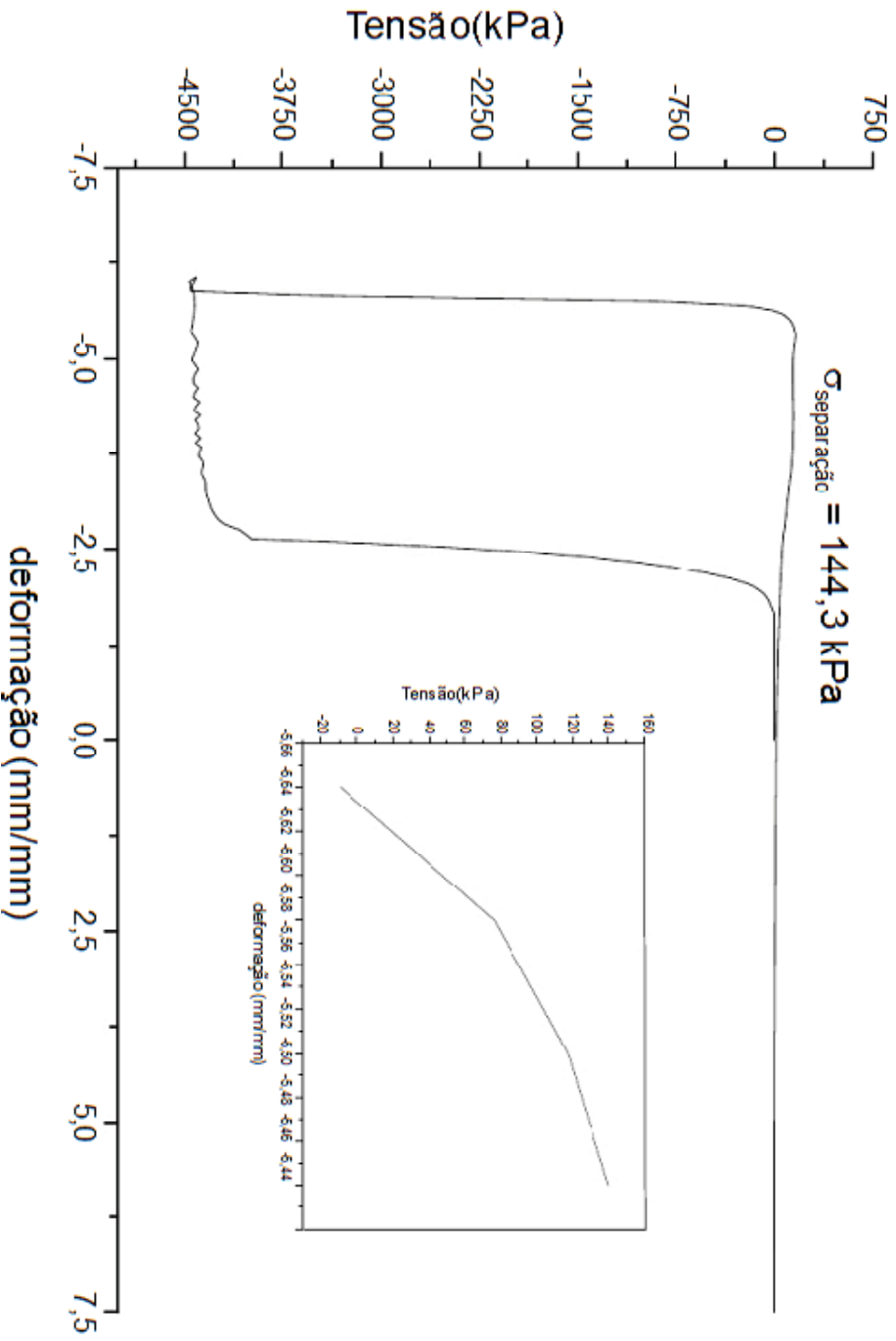


Ensaio 05 - Tack 2 meses (02.01.2012)

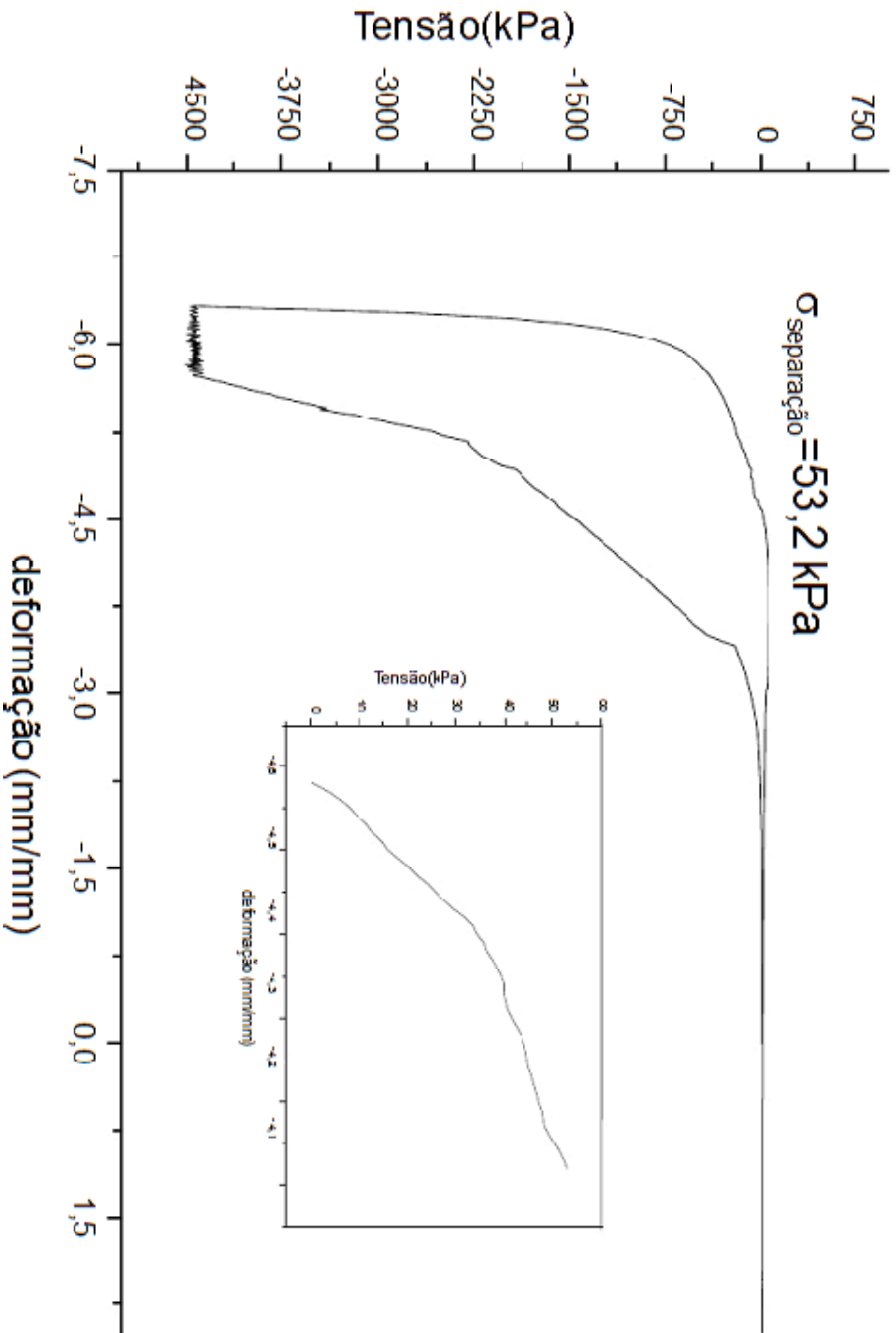
$\sigma_{\text{separação}} = 127,5 \text{ KPa}$



Ensaio 07 - Tack 2 meses (02.01.2012)

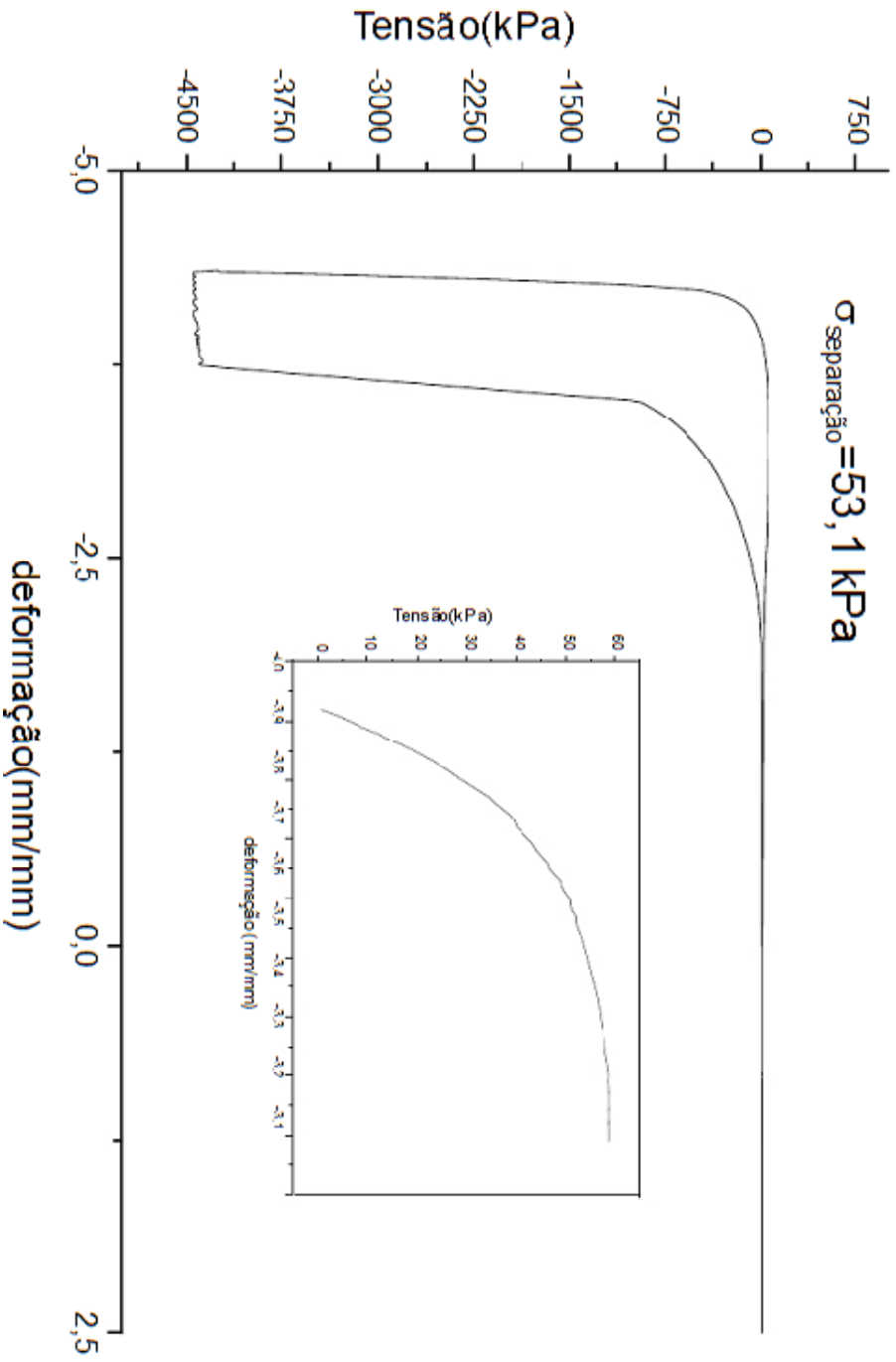


Ensaio 01 - Tack 7 meses (15.11.2011)

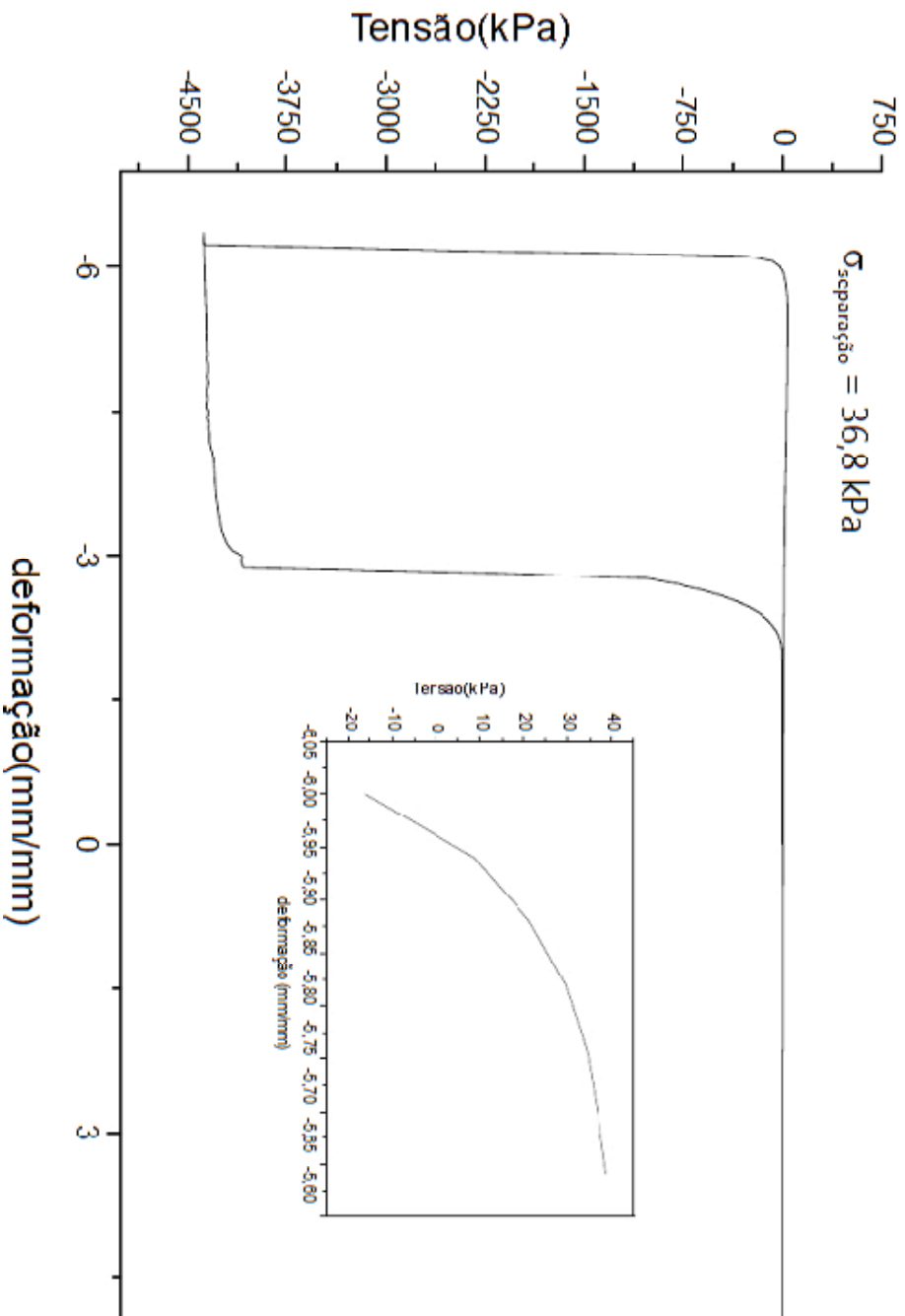


Ensaio 06 - Tack 7 meses (15.11.2011)

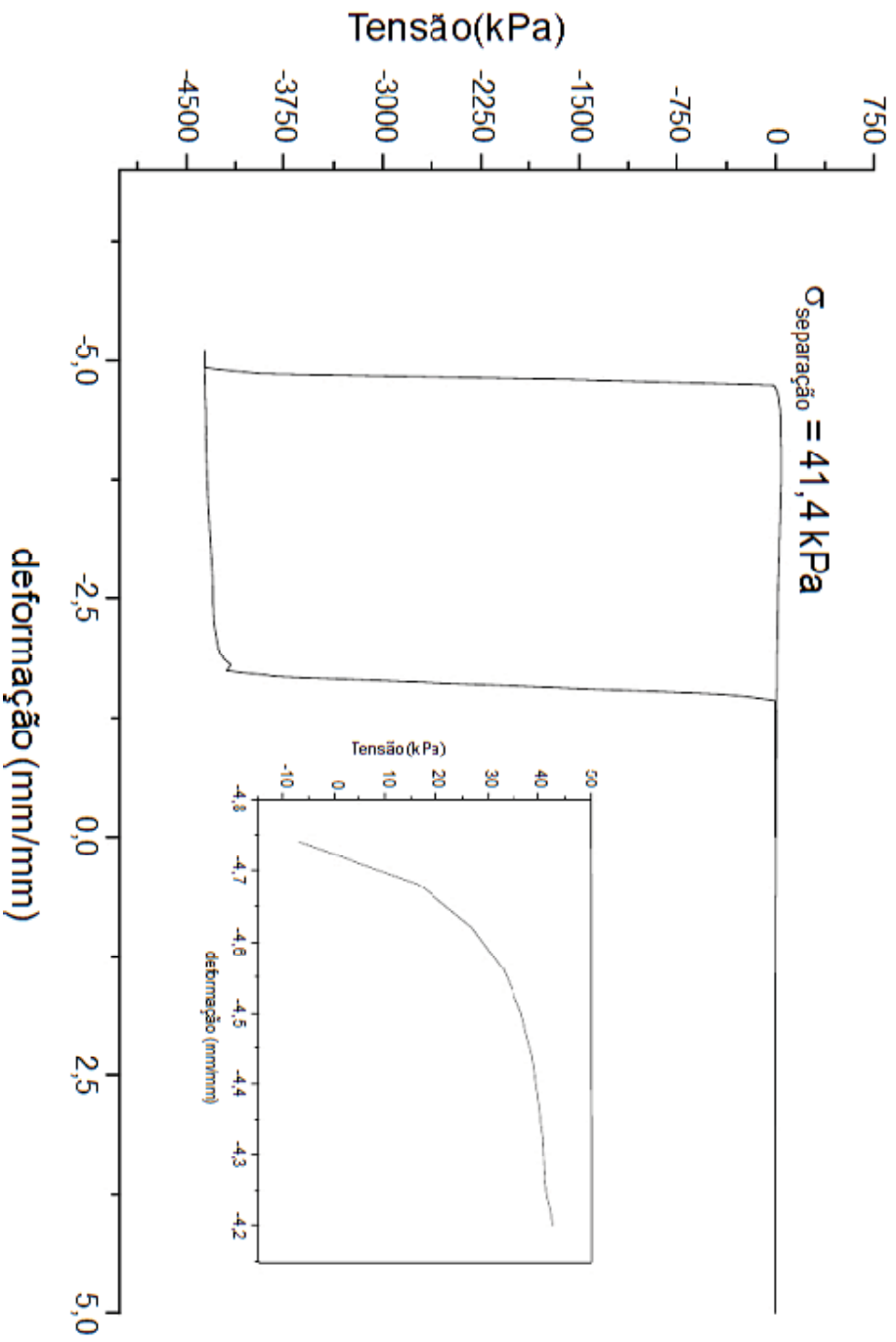
$\sigma_{\text{separação}} = 53,1 \text{ kPa}$



Ensaio 02 - Tack 9 meses (25.01.2012)



Ensaio 02 - Tack 9 meses (25.01.2012)



Ensaio 06 - Tack 9 meses (25.01.2012)

