

FILLIP CORTAT ALVES

**Influência da porosidade nas propriedades de fluência em compósitos vidro/epóxi
processados via RTM**

Guaratinguetá – SP
2021

FILLIP CORTAT ALVES

**Influência da porosidade nas propriedades de fluência em compósitos vidro/epóxi
processados via RTM**

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

Orientador: Prof.^a. Dr.^a Maria Odila Hilário Cioffi

Coorientadores: Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald

Dr. Heitor Luiz Ornaghi Junior

Guaratinguetá - SP
2021

A474i	Alves, Fillip Cortat Influência da porosidade nas propriedades de fluência em compósitos vidro/ epóxi processados via RTM / Fillip Cortat Alves – Guaratinguetá, 2021. 133f : il. Bibliografia: f. 123-133 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2021. Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Odila Hilário Cioffi Coorientadores: Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald Prof. Dr. Heitor Luiz Ornaghi Junior 1. Compósitos poliméricos. 2. Materiais compostos. 3. Porosidade. 4. Fibras de vidro. I. Título. CDU 620.1(043)
-------	--

FILLIP CORTAT ALVES

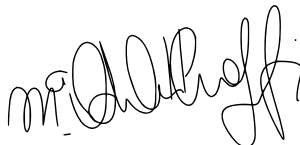
**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: MESTRADO**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Manoel Cleber de Sampaio Alves
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof^a. Dr^a. MARIA ODILA HILARIO CIOFFI

Orientador - UNESP

participou por videoconferência



Prof^a. Dr^a. MIDORI YOSHIKAWA PITANGA COSTA

UNESP

participou por videoconferência



Prof^a. Dr^a. ANA PAULA CYSNE BARBOSA

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

participou por videoconferência

DADOS CURRICULARES

FILLIP CORTAT ALVES

NASCIMENTO 11.03.1992 – Resende / RJ

FILIAÇÃO Valter Correa Alves
 Marcia Cortat Lima

2012/2018 Bacharelado em Engenharia de Produção com Ênfase em Mecânica
 Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

Dedico este trabalho em especial a Deus, aos meus pais, professores e amigos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por manter-me firme e nos caminhos corretos, à minha orientadora, *Professora Dra. Maria Odila Hilário Cioffi*, pelo apoio e ensinamentos para meu crescimento profissional e pessoal.

ao meu co-orientador *Professor Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald*, por toda contribuição científica no desenvolvimento deste trabalho.

ao meu co-orientador *Dr. Heitor Luiz Ornaghi Junior*, por todo apoio, ajuda, pela paciência, motivação e contribuição científica para a elaboração deste trabalho.

aos meus pais, em especial a minha mãe *Marcia Cortat Lima*, pelo apoio, instrução dos caminhos certos.

aos amigos *Francisco Maciel Monticeli*, *Roberta Motta Neves* e *Professora Dra. Midori Yoshikawa Pitanga*, pelos ensinamentos, colaborações e apoio.

à minha família, em especial aos meus irmãos, pelo apoio que esteve sempre presente, pela confiança e ajuda em todas as situações.

aos amigos do Grupo de Fadiga e Materiais Aeronáuticos *Roberto Ferreira Motta Junior*, *Ana Carolina Mendes Quintanilha Silva Santos*, *Daniel de Oliveira Magalhães*, *Anne Shayene Campos de Bomfim*, *Martin Ferreira Fernandes*, *Paulo Henrique Fernandes Pereira* e *Verônica Mara de Oliveira Velloso*, que compartilharam alegrias e frustrações, pelo apoio científico e pessoal, trabalhos em conjunto e conhecimento científico.

a todos os professores da UNESP - Faculdade de Engenharia do Campos de Guaratinguetá, por contribuírem na minha formação acadêmica, e aos funcionários, por sua disponibilidade em sempre nos auxiliar.

à Universidade de Caxias do Sul, por disponibilizar equipamentos para a realização deste trabalho, em especial ao Laboratório de Polímeros, com o equipamento de DMA.

ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) (Proposta Micro CT-25706) pelo teste de Microtomografia Computadorizada de Raios X.

à CAPES, pelo suporte financeiro durante o mestrado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento: 88882.433472/2019-01.

“Cada sonho que você deixa para trás, é um
pedaço do seu futuro que deixa de existir”

Steven Paul Jobs

RESUMO

O desenvolvimento de compósitos de matrizes poliméricas reforçados com fibras sintéticas cresce e se destaca em diversos segmentos da indústria moderna, graças às suas propriedades, como baixa massa específica e elevada resistência mecânica específica. Para aplicações estruturais, uma investigação extensa dos compósitos é requerida, com o objetivo de garantir a segurança e o bom desempenho mecânico do material. No presente estudo, compósitos de fibra de vidro/resina epóxi manufaturados através da técnica de moldagem por transferência de resina (RTM) foram avaliados quanto à influência de diferentes teores de vazios no comportamento mecânico por meio de análise dinâmico-mecânica e ensaios de fluência. A microtomografia computacional de raios X (MCT) foi utilizada para reconstrução em 3D do compósito, de modo a determinar a posição e as características morfológicas dos poros. Os resultados mostraram que o conteúdo de vazios interfere na transferência de tensão, permitindo maior armazenamento de energia na região vítrea para as mostras menos porosas. Além disso, na região de transição vítrea, o menor conteúdo de vazio apresentou um decaimento mais abrupto da rigidez, devido à maior dissipação de energia em um menor intervalo de tempo. A tendência do comportamento de fluência é igualmente afetada pelo conteúdo e morfologia do vazio. Foram utilizados os modelos de ajuste de curva de Findley, Burger e Weibull para as curvas de fluência, e os resultados indicaram que os modelos se ajustaram bem às curvas experimentais de fluência. Os parâmetros obtidos por cada modelo foram relacionados ao comportamento viscoelástico dos compósitos e associados com os demais resultados deste estudo.

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos poliméricos. Teor de vazios. Porosidade. Análise dinâmico-mecânica. Fluência.

ABSTRACT

The development of polymer composite reinforced with synthetic fibers grows and is becoming prominent in several modern industry segments, due to the low specific mass and high relative mechanical resistance. For structural application, an in-depth investigation of composites is required. In the present study, glass fiber/epoxy composites were manufactured by resin transfer molding (RTM) with different volume fraction of voids and evaluated by dynamic-mechanical analysis and the creep behavior. The X-ray computational microtomography (MCT) was used to reconstruct the composite in 3D to determine the pore's position and morphological characteristics. The dynamic-mechanical analyzes were performed over a wide temperature range and creep tested from different temperatures and stress levels. The results showed that the void content influences the transfer of tensions, allowing higher energy storage in the vitreous region. In addition, at the glass transition temperature, a more abrupt decay is observed due to higher energy dissipation in a shorter period. The creep behavior is also influenced by the content and morphology of the void. The Findley, Burger and Weibull curve fitting models were used for creep curves. The results indicated that the models fitted well to the experimental creep curves. The parameters obtained by each model were related to the composites viscoelastic behavior and associated with the other results of this study.

KEYWORDS: Polymeric composites. Void content; Porosity. Dynamic mechanical analysis. Creep behavior.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Classificação dos materiais compósitos quanto ao reforço.....	22
Figura 2 - Estrutura química da resina epóxi DGEBA.....	25
Figura 3 - Estrutura de um tecido NCF (Non-Crimp Fabric).....	27
Figura 4 - Representação dos tipos de poros presentes em materiais referentes à forma: (PT) poros de transporte, (PA) poros abertos, (PF) poros fechados e (PG) poros do tipo gaiola.....	31
Figura 5 - (a) Esquema da formação de vazios durante o fluxo longitudinal e transversal na moldagem de compósito líquido de um reforço fibroso de dupla escala, exibindo a competição entre o fluxo viscoso e o fluxo capilar – as setas inclinadas demonstram a impregnação transversal dos feixes; (b) micrografia demonstrando microporos dentro dos feixes de fibras; (c) micrografia demonstrando mesoporos entre os feixes de fibras.	33
Figura 6 - Vazios em um compósito com de carbono/epóxi caracterizado por microtomografia de raios X, exibidos em (a) topo, (b) 3D, (c) frente e (d) vista lateral.	36
Figura 7 - Tensão (σ) aplicada em um material, deformação (ϵ) resultante e ângulo de defasagem (δ) entre a tensão e a deformação.	37
Figura 8 - Representação das regiões comumente encontradas em um polímero junto ao módulo de armazenamento, módulo de perda e fator de perda.	39
Figura 9 - Representação das funções senoidal da deformação aplicada (γ) e da tensão resposta (σ) para materiais: (a) elásticos lineares, (b) viscosos lineares e (c) viscoelásticos...	40
Figura 10 - Relação trigonométrica entre o módulo complexo (E^*), módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') com o ângulo (δ).....	40
Figura 11 - Curva típica para a deformação por fluência e taxa de fluência em função do tempo, com as três etapas do processo de fluência de um material.....	44
Figura 12 - Diagrama com esquema do modelo de Burger.....	46
Figura 13 - Exemplos de imagens obtidas por microtomografia das amostras.	50
Figura 14 - Tecido de fibra de vidro utilizado no presente trabalho.	54
Figura 15 - Fluxograma das etapas do projeto.	56
Figura 16 - Equipamento RTM utilizado para processar o compósito.....	59
Figura 17 - Equipamento de microscopia por inspeção acústica utilizado no ensaio dos compósitos.	61
Figura 18 - Esquema do ensaio de fluência.....	63
Figura 19 - Equipamento de microtomografia SkyScan/Bruker modelo 1272.	64

Figura 20 - Diagrama representativo das vistas coronal, sagital e transaxial das amostras analisadas.....	66
Figura 21 - Tratamento das imagens de microtomografia para análise quantitativa de porosidade.....	67
Figura 22 - TGA e DTG da resina RTM6.	68
Figura 23 - Curva de DSC dinâmico da resina epóxi RTM6.	69
Figura 24 – Curvas de DSC isotérmico da resina epóxi RTM6.	70
Figura 25 - Resultado da viscosimetria da resina epóxi RTM6.	71
Figura 26 - Resultado da microscopia por inspeção acústica das placas produzidas.	73
Figura 27 – Representação 3D e 2D dos compósitos estudados por meio da análise de microtomografia computadorizada de raios X.	78
Figura 28 - Morfologia dos vazios: (a) 2D esférico, (b) 3D esférico, (c) 2D elíptico, (d) 3D elíptico, (e) 2D irregular, (f) 3D irregular	79
Figura 29 - Perspectiva do compósito A. a) vista coronal; b) vista transaxial; c) vista sagital.	81
Figura 30 - Perspectiva do compósito B. a) vista coronal; b) vista transaxial; c) vista sagital.....	84
Figura 31 - Perspectiva do compósito C. a) vista coronal; b) vista transaxial; c) vista sagital.....	87
Figura 32 - Representação 3D dos compósitos e dos poros presentes em cada amostra em diferentes ângulos.	90
Figura 33 - Histograma de distribuição de diâmetro de poros. (a) distribuição de tamanho de vazio, (b) porosidade maior ($> 100 \mu\text{m}$) destacada.	91
Figura 34 - Histograma dos formatos dos poros dos compósitos.....	93
Figura 35 - Curvas de DMA (módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$ versus temperatura) para o compósito fibra de vidro/epóxi com diferentes volumes de poros.....	95
Figura 36 - Módulo de armazenamento em função da temperatura para os compósitos vidro/epóxi com diferentes volumes de poros.....	99
Figura 37 - Módulo de perda em função da temperatura para os compósitos vidro/epóxi com diferentes volumes de poros.	100
Figura 38 – Tangente de perda em função da temperatura para os compósitos vidro/epóxi com diferentes volumes de poros.	102
Figura 39 - Gráfico Cole-Cole das curvas da tangente de perda das amostras estudadas.....	104
Figura 40 - Resultados da análise de fluência das amostras A, B e C em diferentes tensões e temperaturas.....	105

Figura 41 - Resultados da análise de fluência dos compósitos A, B e C em diferentes tensões a 50 °C, 170 °C e 210 °C. a) 1 MPa; b) 5 MPa; c) 10 MPa.	106
Figura 42 - Influência da porosidade na deformação por fluência.	109
Figura 43 - Ajuste das curvas baseadas nos modelos de Findley, Burger e Weibull a) Compósito A, b) Compósito B, c) Compósito C.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química (%) das fibras de vidro.....	27
Tabela 2 - Principais especificações do microtomógrafo SkyScan 1272.....	65
Tabela 3 - Resultado de massa, massa específica e volume dos compósitos.	74
Tabela 4 - Média dos resultados de picnometria de gás hélio.	74
Tabela 5 – Resultados obtidos a partir da digestão ácida dos compósitos.	76
Tabela 6 - Média dos resultados de digestão ácida.	77
Tabela 7 - Resultados do módulo de perda das amostras com diferentes volumes de vazios.	100
Tabela 8 - Resultados da tangente de perda das amostras com diferentes volumes de vazios.	103
Tabela 9 - Valores dos parâmetros para o modelo de Findley.	111
Tabela 10 - Valores dos parâmetros para o modelo de Burger.	114
Tabela 11 - Valores dos parâmetros para o modelo de Weibull.....	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Tests and Materials</i>
DMT	Departamento de Materiais e Tecnologia
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Derivada da curva de TGA
FEG	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
GFMA	Grupo de Fadiga e Materiais Aeronáuticos
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TGA	Análise termogravimétrica
UNESP	Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
NCF	<i>Non crimp fabric</i>
RTM	Moldagem por transferência de resina
CDP	Corpo de prova
MCT	Microtomografia computacional de raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

T_g	Temperatura de transição vítrea
V_f	Fração volumétrica de fibra
μ	Viscosidade
V	Volume da amostra
A_t	Área total do tecido
δ	Gramatura do tecido
ρ_f	Densidade da fibra
V_m	Volume do molde
E'	Módulo elástico
E''	Módulo de perda
$\tan \delta$	Tangente de perda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	MATERIAIS COMPÓSITOS	21
2.2	MATRIZES TERMORRÍGIDAS EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	23
2.2.1	RESINA EPÓXI	24
2.3	REFORÇO.....	25
2.3.1	Fibra de Vidro.....	26
2.3.2	Tecido não-dobrável.....	27
2.4	MÉTODO DE MOLDAGEM	29
2.4.1	Moldagem por transferência de resina (RTM).....	29
2.5	POROSIDADE.....	30
2.6	PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS	36
2.7	FLUÊNCIA	42
2.7.1	Modelo de Findley	45
2.7.2	Modelo de Burger	45
2.7.3	Modelo de Weibull.....	48
2.8	MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA DE RAIOS X.....	49
2.9	REVISÃO DA LITERATURA E MOTIVAÇÃO DO TRABALHO.....	51
3	OBJETIVOS	53
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
4.1	MATERIAIS	54
4.1.1	Matriz e Reforço	54
4.2	MÉTODOS	56
4.2.1	Caracterização da resina.....	56
4.2.1.1	Análise Termogravimétrica da resina.....	57
4.2.1.2	Estudo da Cura da Resina.....	57
4.2.2	Viscosimetria.....	57
4.2.3	Processamento das amostras	58
4.2.3.1	Moldagem por transferência de resina (RTM)	58
4.2.4	Fração volumétrica de fibras.....	59
4.2.5	Preparo das Amostras	60
4.2.6	Microscopia por Inspeção Acústica	60

4.2.7	Picnometria de gás hélio.....	61
4.2.8	Digestão ácida	61
4.2.9	Análise Dinâmico-Mecânica	62
4.2.10	Fluência.....	62
4.2.11	Microtomografia de raios X.....	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	68
5.2	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	69
5.3	VISCOSIDADE.....	71
5.4	MICROSCOPIA POR INSPEÇÃO ACÚSTICA	72
5.5	PICNOMETRIA DE GÁS HÉLIO.....	73
5.6	DIGESTÃO ÁCIDA.....	75
5.7	MICROTOMOGRÁFIA COMPUTADORIZADA DE RAIOS X.....	77
5.8	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA	94
5.8.1	Módulo de Armazenamento (E').....	97
5.8.2	Módulo de Perda (E'')	99
5.8.3	Tangente de Perda ($\tan \delta$).....	101
5.9	FLUÊNCIA	104
5.10	MODELAMENTO	109
5.10.1	Modelo de Findley	110
5.10.2	Modelo de Burger	113
5.10.3	Modelo de Weibull.....	117
6	CONCLUSÃO.....	121
6.1	TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS.....	122
	REFERÊNCIAS.....	123

1 INTRODUÇÃO

Os compósitos estruturais são materiais que despertam grande interesse da indústria. O setor aeroespacial tem implementado esses materiais pelas suas características peculiares, como alta resistência mecânica e leveza, o que corrobora para a diminuição do peso das aeronaves e contribui para um menor consumo de combustível e/ou ganho de carga, devido a menor massa específica desses materiais (BOTELHO; PARDINI, 2006; GUERMAZI *et al.*, 2014)

Os compósitos estruturais poliméricos devem ser obtidos com baixo teor de vazios, pois estes influenciam diretamente nas propriedades mecânicas finais. A formação dos vazios é influenciada por diversos fatores, como processo de fabricação, o tipo de reforço e arquitetura do mesmo (FRATTA *et al.*, 2015; SALVATORI *et al.*, 2018; ZENG *et al.*, 2014). Dentre os processos mais utilizados e aceitos na fabricação dos compósitos estruturais poliméricos, o de moldagem por transferência de resina (RTM) tem se destacado, devido ao baixo percentual de vazios formados no produto acabado, assim como a possibilidade de fabricação de materiais com alta fração volumétrica de reforço (acima de 50%) (ALMEIDA JÚNIOR *et al.*, 2012; HAMIDI; AKTAS; ALTAN, 2005a; MILITKÝ; JABBAR, 2015).

No processo RTM, os vazios são formados durante a impregnação dos filamentos de fibras, quando o preenchimento do molde acontece. Os vazios uma vez formados são conduzidos no decorrer do preenchimento, o que leva à alteração da sua distribuição espacial e geometria (LUNDSTROM, 1996; PATEL; LEE, 1996a, 1996b).

Em geral, quando a fração volumétrica de vazios é inferior a 1,5% os poros são esféricos e pequenos, acima desse valor, próximo dos 10%, esses tendem ser achatados, maiores e alongados (MEHDIKHANI *et al.*, 2019b; STONE; CLARKE, 1975). Existem métodos diretos e indiretos para estudar o vazio em compósitos poliméricos: i) por correlação de alguma propriedade mecânica por exemplo, ou ii) por medição direta, por exemplo, pelo da microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou microtomografia de raios X, sendo esta última uma das mais avançadas técnicas, devido à maior precisão e capacidade de representar a amostra e o vazio de forma tridimensional (MEHDIKHANI *et al.*, 2019a; MONTICELI *et al.*, 2019; NIKISHKOV; SEON; MAKEEV, 2014).

Estudos mostram que os vazios influenciam as características finais dos compósitos poliméricos, como por exemplo, o estudo realizado por Stamopoulos *et al.* (2016), no qual o efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de um compósito polimérico reforçado com fibra de carbono foi avaliado por meio da técnica de microtomografia computadorizada de

raios X. Os autores observaram que com o aumento do teor de vazios, o número de poros diminui, seu volume aumenta, ou seja, apresentaram poros com diâmetros maiores, e a geometria muda de esférica para o formato de agulha. Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram que a maior fração volumétrica de vazios reduziu as propriedades mecânicas estudadas do material, pois os poros agem como concentradores de tensões.

Umer *et al.* (2020) estudaram o comportamento experimental da compactação por fluência e permeabilidade de um sistema pré-impregnado de fibra de carbono/resina epóxi por meio da técnica de microtomografia computadorizada de raios X. Nesse estudo foi verificado o efeito do número de camadas na tensão por fluência e nas frações do volume da fibra em diferentes temperaturas. Nessa análise as características internas dos tecidos dos compósitos foram avaliadas. O estudo mostrou que o aumento no número de camadas reduziu a resistência à fluência nos materiais.

O desenvolvimento de compósitos, com a finalidade de aplicações estruturais mais leves, é acompanhado dos estudos das propriedades mecânicas que os mesmos apresentam, de modo que sejam satisfatórias para sua finalidade. A propriedade mecânica de fluência começou a ser explorada nos estudos dos compósitos poliméricos, para fins de aplicações estruturais, por Sullivan em 1990, e desde então tem despertado interesse nos estudos para o desenvolvimento desses materiais (SULLIVAN, 1990; SULLIVAN; BLAIS; HOUSTON, 1993).

Estudos realizados sobre o comportamento de fluência em compósito poliméricos demonstraram que a matriz utilizada, bem como o tipo de reforço, suas orientações e arquitetura influenciam diretamente nessa propriedade. Militký e Jabbar (2015) estudaram o comportamento de fluência a curto prazo de compósitos de matriz epóxi reforçados com tecido de juta tratados. Os tecidos da juta foram tratados com laser infravermelho pulsado com CO₂, ozônio, enzima e plasma. Os compósitos foram fabricados pelo método de disposição manual e moldagem por compressão. Ensaio de fluência e análises dinâmico-mecânicas no modo de flexão de três pontos foram realizados. Os autores verificaram que os compósitos que receberam tratamento exibiram menor deformação por fluência, quando comparados com os que não receberam algum tipo de tratamento. O melhor resultado observado em relação à deformação por fluência foi apresentado pelo material que recebeu o tratamento a laser, e verificou-se que o comportamento elástico foi dominante sobre o comportamento viscoso. Os autores utilizaram o modelo de quatro parâmetros de Burger com o objetivo de ajustar os dados experimentais de fluência. Os resultados demonstraram uma boa relação entre os dados experimentais e as curvas teóricas construídas.

Almeida *et al.* (2018a), estudaram a fluência, recuperação, relaxação de tensão e o comportamento viscoelástico de compósitos de matriz epóxi reforçada com fibra de carbono, com diferentes orientações das fibras. Os autores verificaram que no compósito fabricado com fibras alinhadas longitudinalmente a transferência de tensão na fibra/matriz é mais eficiente e quase não apresentou deformação por fluência significativa. Com base na abordagem de distribuição de Weibull, as respostas de fluência e de recuperação, nas tensões de 2 e 5 MPa, foram estudadas. Os resultados encontrados foram mais significativos para a tensão mais alta. Os autores verificaram que os resultados obtidos com o modelo de Weibull foram mais satisfatórios, à medida que a tensão aumentava (melhor ajuste).

Em outros estudos, Almeida *et al.* (2018b), estudaram o comportamento de fluência com fibras em diferentes ângulos, pelo uso dos modelos de Findley e Burger. Os resultados desse estudo demonstraram que a maior diferença no ajuste foi observada em temperaturas mais altas e, de acordo com o aumento do ângulo das camadas de fibra, o modelo de Burger se ajustou melhor que o modelo de Findley.

Keller, Jellison e Ellison (2013), realizaram um estudo no qual foram feitos ensaios em fluência sob flexão em compósitos carbono/epóxi, após os mesmos serem expostos à água por mais de 18 meses. O ensaio foi realizado por DMA e a superposição tempo-temperatura (TTS) foi elaborada com base na energia de ativação. As maiores mudanças de conformidade nos resultados de TTS para a amostra exposta à água por 18 meses podem ser o resultado da degradação da matriz. Com os resultados, os autores puderam verificar que os materiais imersos em água por até 18 meses exibem maior deformação por fluência.

Com base na literatura, não foram encontrados estudos anteriores sobre a influência de vazios e suas características (geometria, tamanho e posição) associados à fluência de compósitos vidro/epóxi. Portanto, neste estudo, o comportamento de fluência de compósitos de vidro/epóxi com diferentes teores de vazios será analisado por meio de diferentes modelos analíticos (ajuste de curva). Para isso, foi feita a caracterização e a avaliação do efeito do conteúdo de vazios no comportamento de fluência; modelagem de dados de fluência.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

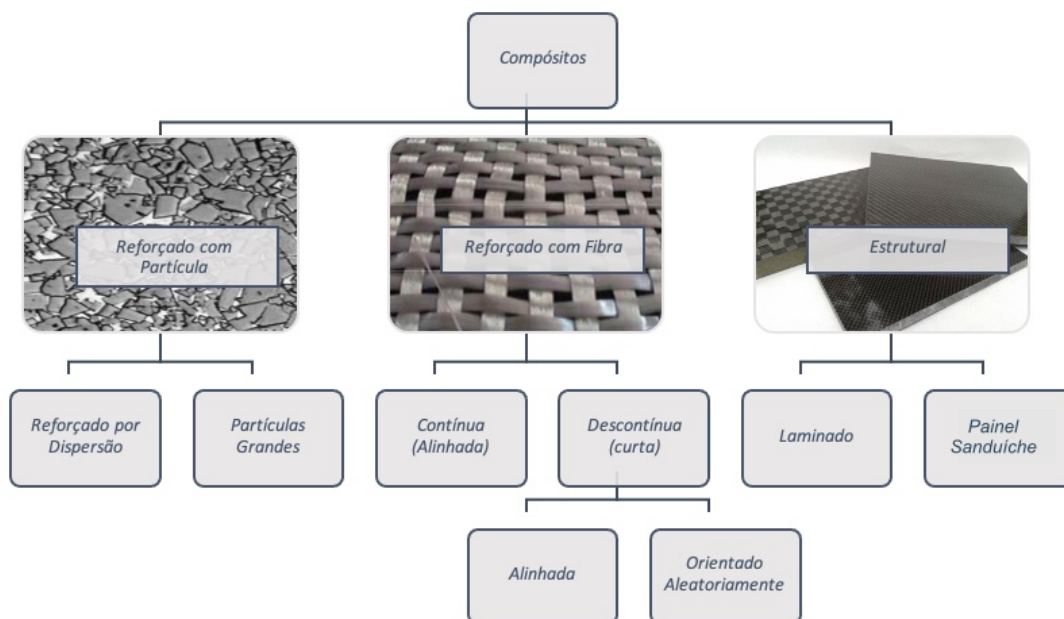
2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

Conforme a Norma ASTM D3878, para que um material seja reconhecido como um compósito, ele deve ser constituído por dois ou mais materiais inerentemente insolúveis (matriz e reforço), de modo que forme um novo material, com características associadas dos seus constituintes, como propriedades, formas ou constituição. Alguns desses materiais são produzidos com a finalidade de atingir certas propriedades específicas, como por exemplo, melhores desempenhos nas resistências à tração, flexão, ao impacto, à compressão, à corrosão, além de redução de custos, e melhor desempenho ao isolamento térmico ou acústico. Os materiais que constituem os compósitos são delimitados por uma região em escala microscópica denominada interface (REZENDE *et al.*, 2011; BALASUBRAMANIAN, 2013).

A interface separa as fases pelas quais os compósitos são constituídos, sendo elas, o reforço (fase dispersa) e a matriz (fase contínua (ou dispersante)). A fase dispersa tem como objetivo reforçar, aditivar ou preencher de maneira distribuída a fase contínua. As propriedades apresentadas pelos compósitos são diretamente influenciadas pelas propriedades apresentadas pelas fases que as constituem, das proporções em que são empregadas e da interface formada (interação/adesão). Algumas características da fase dispersa têm grande influência nas propriedades finais do compósito, como forma, distribuição na matriz e orientação ao longo do material (BALASUBRAMANIAN, 2013; ORNAGHI, 2014).

A Figura 1 ilustra um esquema de classificação dos compósitos de acordo com o reforço empregado.

Figura 1 – Classificação dos materiais compósitos quanto ao reforço.



Fonte: Adaptado de Balasubramanian (2013).

Os compósitos podem ser classificados quanto à sua natureza (natural ou sintética), tipo de matriz ou fase dispersante (metálica, polimérica ou cerâmica) e tamanho da fase dispersa (nanocompósitos, microcompósitos ou macrocompósitos). Para os compósitos com matriz polimérica, o material pode ser classificado de acordo com o tipo de polímero empregado (termoplástico, termorrígido ou elastômero), uma vez que para aplicações estruturais, os termorrígidos destacam-se e são largamente utilizados. Um dos fatos que os tornam tão atraentes está relacionado ao seu processamento (BALASUBRAMANIAN 2013; PARDINI *et al.*, 2006).

Outro ponto importante é o processo de fabricação, que depende da constituição do compósito; quanto à fase dispersa e dispersante, e sua aplicação. Como exemplo, em compósitos estruturais utilizados na indústria aeronáutica, constituídos por uma matriz polimérica e reforçados com fibras contínuas, seu processamento resulta em um produto final fabricado com baixa massa específica e elevada resistência mecânica (REZENDE *et al.*, 2011; CHUNG, 2010).

O desenvolvimento e estudo desses novos materiais têm como objetivo substituir parcial ou totalmente os materiais utilizados convencionalmente, como metais, ligas metálicas, cerâmicas ou polímeros puros. A sua implementação pode atender às mais diversas áreas, não somente a indústria aeroespacial, mas também a indústria automobilística, fabricação de artigos esportivos, eletrônica, engenharia civil, entre outros, de maneira que se

alcance um valor desejável da relação resistência/peso (REZENDE *et al.*, 2011; CHUNG, 2010).

2.2 MATRIZES TERMORRÍGIDAS EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

A função da matriz no compósito é envolver o reforço protegendo-o do meio externo e também distribuir a carga aplicada ao longo do material. O uso de matrizes poliméricas vem se destacando devido à sua baixa massa específica, quando comparadas às matrizes metálicas, por exemplo. As interações internas entre as fases dividem-se de duas maneiras: a física, que acontece por ancoramento mecânico (adesão mecânica entre a fase dispersa e a dispersante) e a química, que ocorre devido a ligações químicas. Para que haja uma distribuição de carga efetiva é importante que a matriz seja tenaz com dureza relativamente baixa e uma interação matriz/reforço adequada (CIOFFI, 2011; SONG *et al.*, 2011).

Na indústria aeroespacial, os compósitos de matriz termorrígida são os mais utilizados devido à suas propriedades, como boa resistência a solventes, alta temperatura de serviço significativa, resistência mecânica e baixa massa específica (REZENDE *et al.*, 2011). As resinas termorrígidas que se destacam nesse setor são as resinas epóxi, fenólica, poliéster e poliimida (ORNAGHI, 2009; GALVÃO, 2012). No entanto, uma das desvantagens é que os termorrígidos não podem ser reprocessados, ou seja, não são recicláveis (SEVOSTIANOV; VERIJENKO; VON KLEMPERER, 2000).

Os polímeros termorrígidos, diferentemente dos termoplásticos, apresentam uma etapa denominada cura que, segundo a terminologia química, acontece quando os grupos reativos, como os grupos epóxis, por exemplo, ou sítios ativos como insaturações, são consumidos. O processo de cura de um termorrígido é complexo e se caracteriza pelas mudanças que ocorrem nas propriedades químicas e físicas causadas pelo efeito de calor e/ou quando submetido por condições específicas de pressão e vácuo. Durante a cura, dois importantes fenômenos macroscópicos ocorrem: a *gelificação* e a *vitrificação* (LEE, 1967). Durante a *gelificação*, o sistema passa de um líquido viscoso a um gel elástico, ocorrendo a formação de uma rede de massa molar infinita; o que caracteriza um comportamento viscoelástico ao fluido (MANSON, 1976). A partir desse momento, a cura ocorre mais lentamente, com o aumento da densidade de ligações cruzadas no sistema, o que leva à uma maior dificuldade na mobilidade molecular. Com isso, as propriedades mecânicas, como a resistência à tração, e aquelas térmicas, como a temperatura de transição vítrea do material aumentam (PARDINI, 1990). O fenômeno de *vitrificação* ocorre após a gelificação e caracteriza-se pelo fim das

reações químicas, quando ocorre a reticulação total das cadeias, durante o processo de cura formando um sólido vítreo.

As resinas não alcançam o estado de cura total, ou seja, 100% de conversão é altamente improvável, devido à restrição da mobilidade das moléculas no sistema, quando atingem a etapa de vitrificação, quando os grupos ou sítios reativos ainda presentes não são capazes de reagirem em razão dessa reticulação. Neste caso, pode-se dizer que eles encontram-se “aprisionados”, podendo reagir, posteriormente, caso entrem em contato com algum outro grupo reativo (PENN, 1982; REZENDE *et al.*, 2011).

Existem diversos métodos para o processamento de compósitos com matrizes poliméricas como a moldagem por compressão a quente, “laminação manual” e “laminação à pistola (*spray-up*)”, que são as técnicas mais conhecidas. Quando o material exige um processamento mais específico ou ainda uma etapa de pós-cura, como a fabricação de materiais com até 70% em volume de reforço, recomenda-se utilizar o processo de enrolamento filamentar ou autoclave, no entanto quando se requer uma geometria mais complexa, o emprego dessas técnicas torna-se limitado. Contudo, essas técnicas permitem um baixo teor de vazio, geralmente não alcançado por outros processos de compósitos (MAZUMDAR, 2002; LEVY NETO *et al.*, 2006; ALMEIDA *et al.*, 2018b).

Um dos processos que se destaca, principalmente nos setores aeroespacial e automobilístico, é a técnica de moldagem por transferência de resina (RTM), que será tratada com mais detalhes posteriormente. Os materiais fabricados a partir dessa técnica possuem baixo teor de vazio e fração volumétrica de fibras superior a 50% (ALMEIDA JÚNIOR *et al.*, 2012; MILITKÝ; JABBAR, 2015; STARK; JAUNICH; MCHUGH, 2015).

2.2.1 RESINA EPÓXI

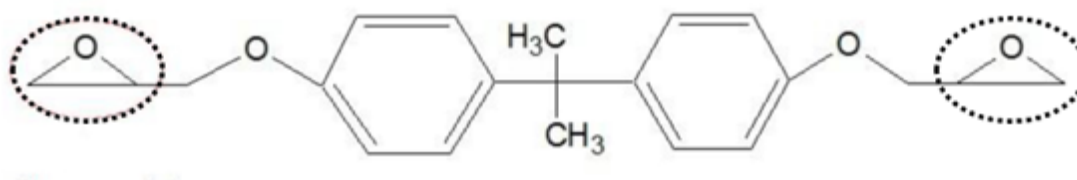
A resina epóxi, comumente utilizada como matriz de compósitos poliméricos estruturais, destaca-se frente à maioria dos outros tipos de resinas, como a poliéster, a fenólica e benzoxazina, por apresentar características como maior módulo de elasticidade e resistência à tração, boa resistência química, resistência à umidade, resistência térmica, estabilidade dimensional, boa aderência a grande parte das fibras sintéticas, entre outros (BEL; BOISSE; DUMONT, 2011; COSTA *et al.*, 2011; PIRES, 2012; SHIINO *et al.*, 2012).

A reação de cura da resina epóxi acontece por meio da polimerização, utilizando agentes de cura. Essas substâncias têm como função reduzir a energia de ativação e aumentar a velocidade da reação criando um caminho alternativo pela combinação de reagentes que

modificam os mecanismos de reação (REZENDE *et al.*, 2011; CHUNG, 2010). O tempo de cura é uma das principais desvantagens apresentadas por esse material, assim como as etapas de pré-processamento como a preparação do molde com o emprego de desmoldante e elementos para vedação, que se tornam necessárias para a fabricação adequada do produto acabado. A temperatura de trabalho é outro importante fator que deve ser considerado, se o aquecimento do material ultrapassar a temperatura de estabilidade térmica da resina poderá ocasionar a degradação do material. Para garantir que a estabilidade térmica seja mantida utiliza-se a temperatura de transição vítrea como referência de temperatura de trabalho (CIOFFI, 2011; DONG; DAVIES, 2015).

A resina epóxi recebe esse nome devido ao grupo epóxi presente na sua estrutura química, sendo a mais comum a resina epóxi aromática, chamada também de DGEBA (Diglicidil Éter de Bisfenol A) representada na Figura 2, onde podem ser observados grupos epóxidos nas extremidades da cadeia principal. Durante a cura do material são formadas ligações cruzadas, devido à presença desses grupos, o que resulta em um material final rígido (BALASUBRAMANIAN, 2013; PENN *et al.*, 1982).

Figura 2 - Estrutura química da resina epóxi DGEBA.



Fonte: Adaptado de Penn *et al.* (1982).

2.3 REFORÇO

A maior parte dos reforços utilizados em compósitos estruturais se dá no formato de fibras. Estas podem ser encontradas de maneira diversificada como na forma de fibras contínuas, fibras descontínuas e particulares. Seu formato influencia diretamente na distribuição de tensões no material acabado. Por exemplo, quanto maior o comprimento, mais eficiente será a distribuição da tensão ao longo do material. O reforço tem como principal função atribuir ao material final maior resistência mecânica. O diâmetro dos filamentos que compõem as fibras varia entre 5 e 20 μm e quanto mais finas são as fibras maior a tendência do material final ser mais resistente, pois diminui a ocorrência de defeitos o que levaria a falhas no material (GAY, 2003). A desvantagem da utilização desses materiais está por conta

do custo de produção elevado, uma vez que para fabricação de materiais com essas dimensões se requer técnicas e maquinários muito específicos (PARDINI, 2006; GAY, 2003).

As fibras são divididas em fibras naturais (animal, vegetal e mineral - como por exemplo fibra de juta e macadâmia) e fibras sintéticas (como por exemplo, carbono, aramida e vidro). Como vantagem das fibras vegetais destacam-se boa resistência à tração e o módulo de elasticidade, porém seu uso pode ser restringido devido à sua baixa resistência térmica e por absorver umidade. Os principais setores que utilizam essas fibras em compósitos são os de construção civil e o automobilístico (ORNAGHI, 2014; ALMEIDA JÚNIOR *et al.*, 2012; ORNAGHI, 2009; ROMANZINI *et al.*, 2013), em interior de automóveis por apresentarem ótimo isolamento acústico.

As fibras vegetais são basicamente formadas por celulose, hemicelulose e lignina, são empregadas como reforço em materiais poliméricos quando se busca uma baixa massa específica e baixo custo. Outras vantagens no emprego desses materiais deve-se à facilidade de ser encontrada no mercado, menor custo de processo em relação às sintéticas e por serem recursos oriundos de fontes renováveis, além da possibilidade de empregar mão-de-obra local (ORNAGHI, 2014; ORNAGHI *et al.*, 2019).

As fibras sintéticas, comparadas às fibras naturais, possuem vantagens como maior resistência mecânica (como por exemplo maior resistência quanto a tração), maior módulo de elasticidade, possui melhor resistência à umidade e a ataques químicos. Esse material pode ser aplicado nas mais diversas áreas, tais como, indústrias automobilísticas, aeroespaciais, construção civil, entre outras. Essas fibras possuem o custo relativamente mais elevado que o custo das fibras naturais, além de possuírem, em alguns casos, certos componentes que são prejudiciais ao meio ambiente ou à saúde dos seres vivos (ORNAGHI, 2009).

2.3.1 Fibra de Vidro

As fibras de vidro possuem certas características, como baixo custo, alta resistência à tração, baixa degradabilidade comparada as fibras naturais por exemplo (o que resulta em um material com vida útil maior), são isolantes térmicos e acústicos, possuem boa resistência química, baixa massa específica e baixo coeficiente de expansão térmica, o que diminui as tensões residuais geradas durante o processo e que as tornam o reforço mais utilizado em compósitos poliméricos (REZENDE *et al.*, 2011; GAY, 2003; BRANDY, 1984).

A composição química das fibras de vidro pode variar de acordo com seu constituinte e aplicação, como mostrado através da Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química (%) das fibras de vidro.

Componentes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O
Vidro E	55,2	14,8	7,3	3,3	18,7	-
Vidro C	65	4	5	3	14	8,5
Vidro S	65	25	-	10	-	-

E= Resistência elétrica; C= Resistência química; S= Resistência mecânica.

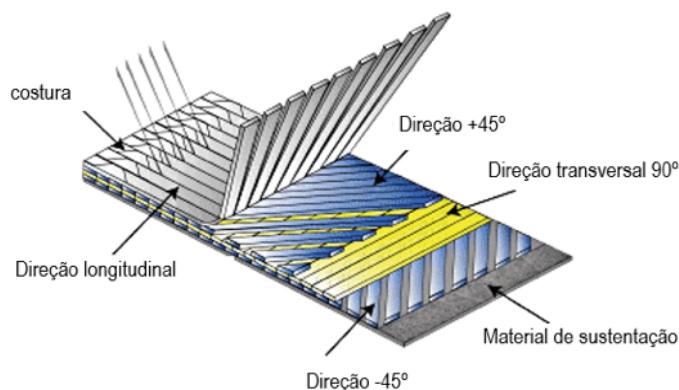
Fonte: Adaptado de Levy Neto *et al.* (2006).

O principal constituinte da fibra de vidro é a sílica (SiO₂). O material em sua forma pura (SiO₂)_n não apresenta um ponto de fusão definido e amolece próximo a 2000 °C, quando começa a se degradar (KOTHARI, 1997).

2.3.2 Tecido não-dobrável

Os tecidos não-dobráveis (NCF - *Non-Crimp Fabric*), são reforços secos que possuem como características camadas de fibras orientadas em uma direção, costuradas por fios de poliéster para dar forma a um não-tecido (Figura 3), com orientações tipo unidirecional, biaxial e quadriaxial (CIOFFI, 2011; DUAN *et al.*, 2002; AUENHAMMER *et al.*, 2020). Seu emprego possibilita a produção de compósitos com finas camadas, com quantidade de filamentos relativamente grande e a variabilidade quanto à arquitetura (CIOFFI *et al.*, 2010). A impregnação do reforço pela resina acontece com maior eficiência em relação às mantas de fibras aleatórias, por exemplo, devido à orientação unidirecional das fibras, o que corrobora com a melhor homogeneidade dos compósitos fabricados com esse tipo de tecido.

Figura 3 - Estrutura de um tecido NCF (*Non-Crimp Fabric*).



Fonte: Cioffi (2011).

Os tecidos NCF são ideais para a fabricação de compósitos, pois apresentam bom desempenho mecânico no plano de carregamento e ainda possibilita a fabricação de compósitos com complexas arquiteturas (MARKLUND; ASP; OLSSON, 2014; EDGREN; ASP, 2005). Outra vantagem apresentada por esses tecidos é o baixo custo de processamento, pois o processo ocorre em uma única etapa, o que leva a um tempo menor de processo e exige menos mão de obra (MIKHALUK *et al.*, 2008).

Os tecidos NCF também são conhecidos como tecidos multiaxiais acoplados, devido principalmente às suas grandes variações quanto à arquitetura. Esta pode ser classificada como unidirecional, biaxial, triaxial ou quadriaxial, essa classificação é dependente da quantidade de camadas e de como elas variam quanto à sua orientação. As fibras podem ser alinhadas na direção longitudinal (0°), oblíqua ($30^\circ < \theta < 90^\circ$) e transversal (90°) (KONG, 2004).

Esses tecidos são indicados, principalmente, em processos com molde fechado. Uma das justificativas se deve às fibras apresentarem linearidade e baixa ondulação, corroborando para uma boa impregnação e molhabilidade do tecido. A costura contribui para a não dobra dos feixes de fibra e para a difusão da resina no sentido vertical através das camadas do tecido, de modo que a taxa de infusão seja otimizada (CIOFFI, 2011).

Os tecidos NCF são altamente aplicados em componentes aeroespaciais, como por exemplo, na fabricação do anteparo traseiro da parte pressurizada da aeronave Airbus A380, peça esta fabricada através do processo de infusão de resina (FONTES, 2017).

Koziol (2016), realizou um estudo entre compósitos em formatos de placas planas e peças em formas curvilíneas e avaliou, a partir de diferentes tipos de tecidos utilizados como reforço, o comportamento mecânico dos materiais. Foram comparados um tecido 3D, um tecido costurado bidirecional e um tecido bidirecional plano (descrito pelo autor como “clássico”), todos esses tecidos utilizaram fibras de vidro-E. Os resultados obtidos nesse estudo mostraram que os compósitos em forma curvilínea apresentaram menor resistência mecânica (flexão e tração), quando comparados aos compósitos em formato plano. Também concluiu que os compósitos fabricados com tecidos costurados e com tecidos 3D são menos sensíveis à diminuição da resistência mecânica com a curvatura, o que possibilita concluir que esses tecidos exibem uma estrutura mais estável.

2.4 MÉTODO DE MOLDAGEM

2.4.1 Moldagem por transferência de resina (RTM)

O processo de RTM foi criado devido à necessidade de maior produtividade e melhor desempenho na impregnação das fibras. Ganhou destaque na linha produtiva em diversos segmentos comerciais, principalmente na indústria aeronáutica, civil, automobilística, militar e setores de materiais esportivos. Os moldes utilizados para esse processo são hermeticamente fechados, o que evita a propagação de voláteis no ambiente de trabalho e, em geral, confeccionados de aço ou alumínio, de modo que seu uso seja possível durante longos ciclos. Essa técnica é ideal para matrizes termorrígidas e se destaca nos setores automobilístico e aeroespacial. Estudos realizados a partir desse processo tem concebido compósitos com maior resistência, como por exemplo ao carregamento cíclico, quando comparados aos produzidos por VARTM ou outras técnicas menos automatizadas (BROCKS *et al.*, 2013; ROSS; CRISTESCU; SIERAKOWSKI, 1976; PARNAS *et al.*, 1994; SHIINO; CIOFFI; VOORWALD, 2011).

O emprego desse método se dá devido à complexidade geométrica de algumas peças, o processo ocorre em sistema fechado sob pressão e temperatura controlada durante todo processamento; vácuo e tempo minimizado. Esses fatores contribuem para um material com baixo volume de vazios e produção em larga escala (BROCKS *et al.*, 2013; CÂNDIDO *et al.*, 2014). Para essa técnica, o ideal é ter o conhecimento de variáveis que irão influenciar no processamento do material, tais como a geometria do molde, o tipo de fibra, as características da resina, a temperatura do molde, a temperatura da resina para injeção, pressão de injeção e uso de vácuo. A função do vácuo é retirar os voláteis e bolhas de ar aprisionadas no reforço (LEE; WEI, 2000).

Uma das razões que tornam a resina epóxi ideal para processamento RTM é a baixa viscosidade quando aquecida em seu estágio inicial de cura, onde monômeros com a massa molar constante ainda não formaram nenhuma rede. A baixa viscosidade é ideal para esse processo, pois a impregnação do reforço acontece de maneira mais eficiente, permitindo que a resina envolva cada filamento do cabo de fibras, o que resulta em um material com boas propriedades mecânicas e baixa fração volumétrica de vazios (ZACHARUK *et al.*, 2011; LOPES *et al.*, 2010; VAN VELTHEM *et al.*, 2015).

O processamento do compósito envolve quatro etapas consecutivas, sendo elas: (i) armanejamento em temperatura ideal da formulação reativa; (ii) obtenção do formato por

meio do molde e formação de fluxo; (iii) processo de polimerização, também chamado de cura; (iv) desmoldagem, podendo haver uma etapa de pós cura.

- (i) Nessa etapa o tempo em que a formulação é armazenada em função da temperatura é importante para o processamento, pois é essencial que a taxa de polimerização seja baixa para que assim seja possível utilizar a solução reativa até que se complete o ciclo de processamento do material;
- (ii) Na segunda etapa, a resina deve ser distribuída no molde antes de iniciar a polimerização, pois se não a viscosidade aumenta dificultando o processo;
- (iii) A terceira etapa, por envolver a cura por meio de aplicação de calor, é definida baseada em um ciclo térmico, de maneira que seja possível uma cura rápida e mínimo consumo de energia.
- (iv) A quarta etapa deve ocorrer de maneira a não gerar alterações na superfície e formato do produto final.

As principais vantagens do RTM em relação a outros processos, como por exemplo autoclave, são: a possibilidade de processar compósitos em diferentes formatos; proteger o ambiente de trabalho, uma vez que o processo ocorre em molde fechado, os voláteis liberados são retirados por um sistema de bomba a vácuo; o tempo para injeção da resina é consideravelmente baixo; uso de tecidos secos e o processamento ocorrido em uma fase (SHIINO, 2015; MONTORO, 2013; NAIK; SIRISHA; INANI, 2014).

2.5 POROSIDADE

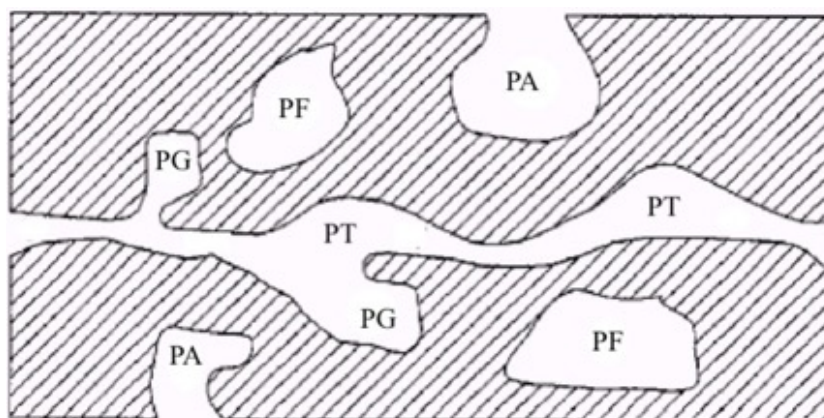
Os compósitos são passíveis de apresentar inúmeros tipos de defeitos, que podem corroborar com um dano uma vez em operação. Os defeitos mais comuns são os vazios ou porosidade, delaminação, acúmulo de resina em regiões específicas, inclusões, desalinhamento de camadas ou orientações incorretas das fibras. A porosidade, ou vazios, é responsável pela maioria dos defeitos gerados durante o processo de fabricação dos materiais compósitos (ANCELOTTI, 2006). A palavra “porosidade” e “vazios”, na literatura, são utilizadas de maneira indiferente e possuem o mesmo significado, logo neste trabalho as palavras serão empregadas como sinônimo.

A porosidade é um defeito que pode ocorrer devido a diversos fatores, como a descontinuidade na impregnação, impregnação inadequada na região de interface e/ou devido à presença de monômeros que não reagiram. A existência desse defeito torna-se um grande problema para certas aplicações, pois leva à redução do desempenho mecânico do material,

pois são concentradores de tensão; sabe-se que esse defeito corrobora com a diminuição da resistência à compressão, da resistência ao cisalhamento interlaminar e da resistência à flexão (VARNA *et al.*, 1995; PARK *et al.*, 2011; MONTORO, 2014; OLIVEIRA; BECKER; AMICO, 2014).

Outro motivo que pode gerar tais defeitos é o uso de resinas com um elevado teor de voláteis, caso a cura da resina aconteça antes de os voláteis serem removidos do material, porosidades internas serão formadas, mostrando a necessidade da desgaseificação antes da injeção. A porosidade presente na superfície dos materiais é prejudicial ao desempenho mecânico, uma vez que em muitos casos a fratura começa devido aos defeitos superficiais. A Figura 4 exemplifica os possíveis poros no material polimérico, com conectividade e sem conectividade com a superfície (MONTORO, 2014; OLIVEIRA; BECKER; AMICO, 2014; NIU, 2000).

Figura 4 - Representação dos tipos de poros presentes em materiais referentes à forma: (PT) poros de transporte, (PA) poros abertos, (PF) poros fechados e (PG) poros do tipo gaiola.



Fonte: Adaptado de Gregg e Sing (1982).

Os vazios no RTM são formados principalmente pelos mecanismos de impregnação dos meios fibrosos, geralmente pela arquitetura não homogênea das fibras, durante o preenchimento do molde, o que resulta em uma permeabilidade não uniforme da pré-forma de fibra, resultando na variação da velocidade de injeção da resina. Essa variação na velocidade é acentuada pelo efeito capilar, sobressaindo na microestrutura. Os vazios uma vez formados são conduzidos durante o preenchimento, o que leva à alteração da sua distribuição espacial e morfologia geométrica (PATEL; LEE, 1996c; SHIH; LEE, 2002a; BLACKMORE; LI; GAO, 2001; MEHDIKHANI *et al.*, 2019b).

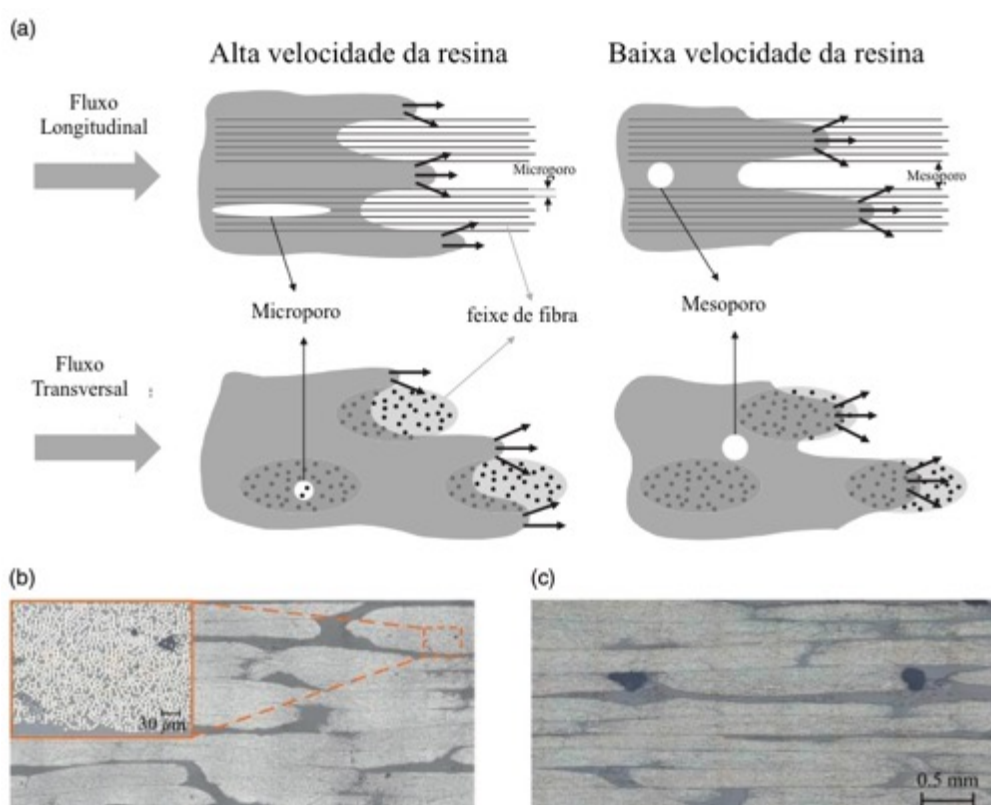
Embora a impregnação da pré-forma em macroescala seja descrita geralmente pela lei de Darcy, baseado na teoria do escoamento de meios porosos, (IKEGAWA; HAMADA; MAEKAWA, 1996; CHOI; DHARAN, 2002), dois fluxos distintos se desenvolvem em escalas diferentes: 1) um fluxo viscoso entre os feixes de fibra; e 2) um fluxo capilar dentro de cada feixe de fibras, impulsionado por forças capilares. Quando esses dois fluxos estão avançando em velocidades frontais distintas, os vazios são formados pelo chamado aprisionamento mecânico (SHIH; LEE, 2002a; ABRAHAM; MCILHAGGER, 1998).

De modo geral, quando a fração volumétrica de porosidade é inferior a 1,5% os poros são esféricos e pequenos, quando ultrapassam esse valor, aproximando-se dos 10%, tem a tendência de serem achatados, maiores e alongados (MEHDIKHANI *et al.*, 2019b; STONE; CLARKE, 1975). O reforço também influencia as características apresentadas pelos poros, de acordo com sua orientação e distribuição na matriz. Para compósitos com reforços unidirecionais os poros são menores e esféricos, comparados aos compósitos quase-isotrópicos por exemplo, que apresentam poros mais alongados e achatados (HSU, 1987; COSTA; REZENDE; ALMEIDA, 2000). Os compósitos reforçados com tecido apresentam poros em diferentes formas, como esféricos (HSU, 1988), formas em cone truncado (RUBIN; JERINA, 1994) e até mesmo em formato triangular (COSTA; REZENDE; ALMEIDA, 2000). Compósitos fabricados a partir desse reforço apresentam concentração de poros mais acentuada nas regiões com acúmulo de resina.

De uma maneira geral, compósitos com grandes quantidades de vazios apresentam uma homogeneidade maior na sua distribuição, enquanto os materiais com baixa formação de vazios tendem a concentrar-se em certas regiões, principalmente nas que apresentam maior quantidade de resinas (BOWLES; FRIMPONG, 1992).

Os compósitos reforçados com fibras, devido à sua natureza multiescalar, podem apresentar três diferentes escalas de vazios, sendo eles: macroporos, mesoporos e microporos. Através da Figura 5 pode-se observar as características dos poros quanto à escala. Os mesoporos são formados entre os feixes de fibras, os macroporos são formados em uma zona maior da pré-forma e podem ser observados a olho nu, e os microporos são formados entre as fibras que formam os feixes de fibras e são em geral menores que os mesoporos na seção transversal, em contrapartida são geralmente maiores na vista plana (MEHDIKHANI *et al.*, 2019b).

Figura 5 - (a) Esquema da formação de vazios durante o fluxo longitudinal e transversal na moldagem de compósito líquido de um reforço fibroso de dupla escala, exibindo a competição entre o fluxo viscoso e o fluxo capilar – as setas inclinadas demonstram a impregnação transversal dos feixes; (b) micrografia demonstrando microporos dentro dos feixes de fibras; (c) micrografia demonstrando mesoporos entre os feixes de fibras.



Fonte: Adaptado de Mehdikhani *et al.* (2019b).

Ainda pode-se encontrar outras nomenclaturas atribuídas aos poros quanto à sua escala. Muitas literaturas nomeiam os macroporos em “pontos secos”, os mesoporos podem ser chamados de poros interfilamentares ou de canais, e os microporos podem ser conhecidos como poros intrafilamentares. Os macroporos são regiões que não foram impregnadas pelo fluxo macroscópico da resina, enquanto a resina já atingiu a abertura de saída do processo. Esses poros podem ser observados a olho nu, e geralmente são introduzidos por padrões de fluxos distorcidos, em virtude da irregular permeabilidade do reforço, locais de injeção inadequados, ou devido à presença de irregularidades do molde, como nervuras ou desgaste (MEHDIKHANI *et al.*, 2019b).

O processo que envolve a moldagem de compósitos com matriz líquida é considerado adequado e eficiente para a produção de peças sem pontos secos visíveis. Porém, no interior dos feixes de fibras a impregnação pode ocorrer de maneira incompleta, que pode formar os microporos e os mesoporos. Correlacionam-se com duas escalas distintas de lacunas a serem preenchidas pela resina: as grandes lacunas (mesoporos), ocorrem entre os feixes de fibras; e os pequenos canais (microporos), ocorrem no interior dos feixes, entre as fibras individuais, Figura 5a (MEHDIKHANI *et al.*, 2019b).

Entre os feixes de fibras, a força hidrodinâmica direciona o fluxo viscoso da resina. Já entre as fibras individuais que formam os feixes, devido ao pequeno diâmetro, a tensão superficial torna-se mais importante, logo o fluxo de absorção devido à pressão capilar torna-se um fator atuante para conduzir o fluxo da resina. A formação de mesoporos e microporos é controlada entre as diferenças de força do fluxo viscoso e do fluxo capilar. Se o fluxo capilar entre as fibras dominar o fluxo da resina, as regiões entre os feixes de fibras do reforço permanecem sem preenchimento, formando vazios entre eles, como pode ser observado nas Figuras 5a e 5c. Porém, quando o fluxo hidrodinâmico acontece mais rapidamente, as fibras individuais formadoras dos feixes de fibras permanecem sem preenchimento, e os microporos são formados no interior dos feixes, conforme representado nas Figuras 5a e 5b (MEHDIKHANI *et al.*, 2019b).

O fluxo da resina pode acontecer em duas direções em relação à orientação da fibra. Por meio de modelagens analíticas foi possível mostrar que quando o fluxo é perpendicular à direção da fibra (fluxo transversal - Figura 5a), os vazios são distribuídos por todo compósito, enquanto que, se o fluxo de resina acontecer paralelamente à direção das fibras (longitudinal/axial – Figura 5a), os vazios são localizados na região frontal do fluxo (MEHDIKHANI *et al.*, 2019b).

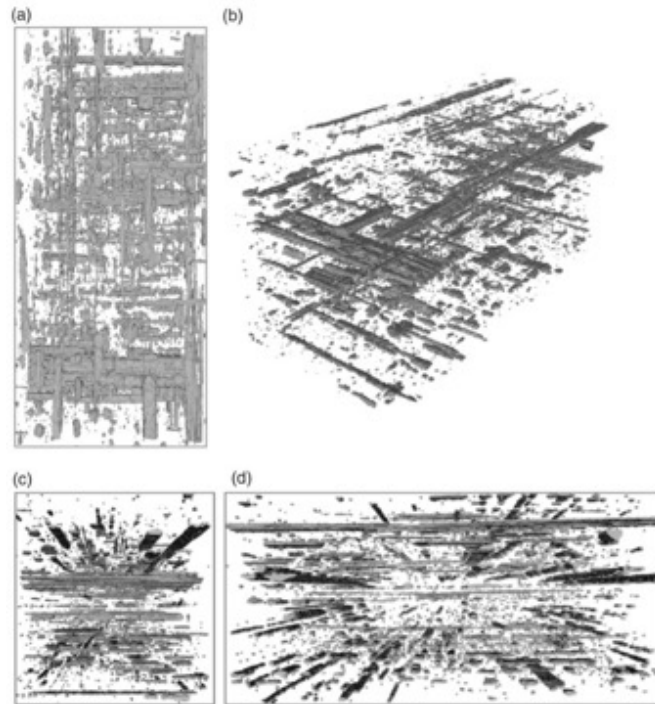
Diversas metodologias podem ser empregadas para o estudo e visualização na formação de vazios, como por exemplo: gravação de vídeos alta resolução por microscopia assistida, combinação de técnicas de análise visual de imagens, sistema de sensor de voltagem, termogravimetria por infravermelho e tomografia de raios X computadorizada (Micro-TC). Independente do fluxo ser longitudinal ou transversal, a impregnação dos feixes pode acontecer em duas direções: paralelas (indicadas pelas setas retas na Figura 5a) e transversal (indicadas pelas setas inclinadas na Figura 5a). Binetruy *et al.* utiliza um modelo analítico para verificar que no fluxo longitudinal a impregnação dos feixes acontece transversalmente (MEHDIKHANI *et al.*, 2019b; BINETRUY *et al.*, 1998).

O tamanho do vazio pode influenciar na sua mobilidade durante o processamento do material. Em geral, os mesoporos podem ser removidos facilmente caso eles se movam com a resina, enquanto os microporos são mais difíceis de remover. Estudos realizados por Rohatgi, Patel e James Lee (1996), atribuíram este fato às lacunas muito maiores entre os feixes de fibras do que aquelas dentro dos feixes, o que resulta em arrasto de fibras insuficiente, devido à pressão hidrodinâmica, para tornar os microporos móveis, por isso a escolha de um processo que minimize a formação desse vazio é de crucial importância.

Os estudos de Frishfelds, Lundström e Jakovics (2008) mostraram que em reforços do tipo NCF impregnados, a movimentação dos vazios acontece com a movimentação da resina através dos canais existentes entre os feixes, caso esses canais sejam muito estreitos os poros ficarão aprisionados. Schell *et al.*, 2007 estuda os vazios em um compósito de vidro/epóxi processado via RTM por meio da microtomografia computadorizada de raios X. Os resultados permitiram observar a presença de pequenos espaços de geometria esférica localizada em regiões ricas em resina e grandes espaços irregulares os feixes sobrepostos.

Um estudo comparativo entre a técnica de microtomografia computadorizada de raios X e algumas outras técnicas de caracterização de vazios foi realizada por Little, Yuan e Jones (2012), onde foi possível observar que esta técnica mais precisa e confiável, que ainda possibilita a análise da forma, tamanho, distribuição e conteúdo dos espaços vazios nos materiais. Os vazios detectados pela técnica de microtomografia computadorizada de raios X em compósitos de carbono/epóxi são apresentados na Figura 6.

Figura 6 - Vazios em um compósito com de carbono/epóxi caracterizado por microtomografia de raios X, exibidos em (a) topo, (b) 3D, (c) frente e (d) vista lateral.



Fonte: Little, Yuan e Jones (2012).

2.6 PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS

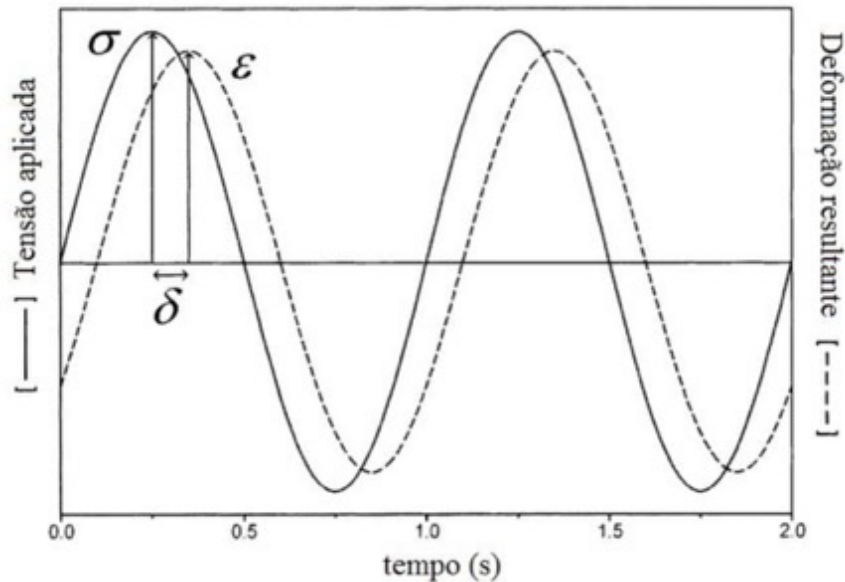
Os polímeros são materiais viscoelásticos, ou seja, em condições de deformação apresentam de maneira simultânea componentes elástico e viscoso. Quando uma tensão senoidal é aplicada em um material polimérico ou em um compósito polimérico a resposta à deformação também será senoidal, porém atrasada comparada à sollicitação inicialmente aplicada (Figura 7). O atraso ocorre devido ao tempo que as moléculas levam para se rearranjarem e está relacionado à relaxação das cadeias poliméricas ou grupos pendentes (BOTELHO *et al.*, 2005).

Nos sólidos lineares a tensão aplicada (σ) é proporcional à deformação (ϵ) obedecendo a lei de Hooke, Eq. (1) na qual a razão de proporcionalidade corresponde ao módulo de elasticidade (E). Os líquidos viscosos baseiam-se conforme a lei de Newton, Eq. (2), na qual a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de deformação ou gradiente de velocidade (dU_x/dy) apresentadas pelo material estão relacionadas pela viscosidade constante (μ) (PASCAULT, 2002).

$$\sigma = E * \epsilon \quad (1)$$

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

Figura 7 - Tensão (σ) aplicada em um material, deformação (ϵ) resultante e ângulo de defasagem (δ) entre a tensão e a deformação.



Fonte: Lorandi, Cioffi e Ornaghi (2016).

Para melhor compreensão das propriedades viscoelásticas dos materiais poliméricos termorrígidos, dependentes do tempo e da temperatura, é essencial o conhecimento a respeito de certas propriedades físicas, tais como densidade de ligações cruzadas, mobilidade das cadeias, volume livre e temperatura de transição vítrea. A estrutura química molecular e macromolecular está relacionada diretamente a essas propriedades. A heterogeneidade apresentada pelos compósitos termorrígidos exige o conhecimento de outras características, além das propriedades físicas, tais como a morfologia e a interface (PASCAULT, 2002).

A análise dinâmico-mecânica de materiais poliméricos permite obter informações como módulo de armazenamento, módulo de perda e o fator de perda, além das transições de relaxação primária, secundária e terciária. O módulo de armazenamento define o comportamento elástico do material, medido em cada ciclo baseado na força (tensão) exigida para ocasionar o deslocamento/deformação (amplitude). O módulo de perda define o comportamento viscoso do material, obtido através da diferença de fases existente entre a tensão e a deformação. O fator de perda mede a energia dissipada no material, calculada a partir da razão entre o módulo de perda pelo módulo de armazenamento (ALMEIDA *et al.*,

2018b; WILLIAMS; SUMMERSCALES; GROVE, 1996; FLIEGENER; HOHE; GUMBSCH, 2016).

As propriedades apresentadas pelos polímeros termorrígidos variam de acordo com o comportamento característico do material, em função do tempo e da temperatura, e podem ser divididas da seguinte maneira (PASCAULT, 2002):

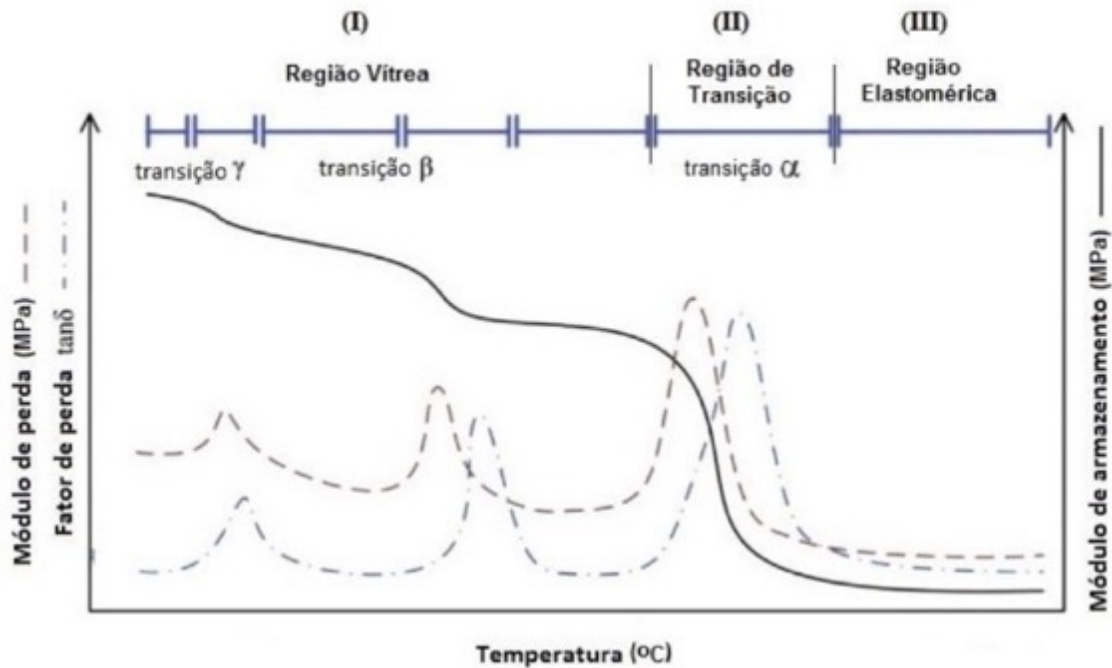
Região Vítrea: Nesta região o material polimérico possui comportamento vítreo/frágil. As propriedades são basicamente imperceptíveis às modificações de estrutura em escala macroscópica, sendo praticamente dependentes da energia de coesão que ocorre em nível molecular.

Região de transição vítrea: Região compreendida entre as regiões I e III da Figura 8, nela as propriedades são influenciadas aos níveis macromolecular e molecular, ocorrendo simultaneamente. Como por exemplo, o efeito das ligações cruzadas na T_g (nível macromolecular), é decorrente da função apresentada pela rigidez das cadeias, dependente de aspectos moleculares.

Região elastomérica: Nessa região o polímero apresenta um comportamento de um sólido viscoso. As propriedades são basicamente imperceptíveis às modificações de estrutura em escala molecular, sendo praticamente dependentes da estrutura macromolecular, como por exemplo, da densidade de ligações cruzadas.

Um exemplo característico de variação do módulo de armazenamento, do módulo de perda e do fator de perda (em função da temperatura) está representado através da Figura 8 a seguir, onde pode-se observar as três regiões descritas anteriormente.

Figura 8 - Representação das regiões comumente encontradas em um polímero junto ao módulo de armazenamento, módulo de perda e fator de perda.



Fonte: Lorandi, Cioffi e Ornaghi (2016).

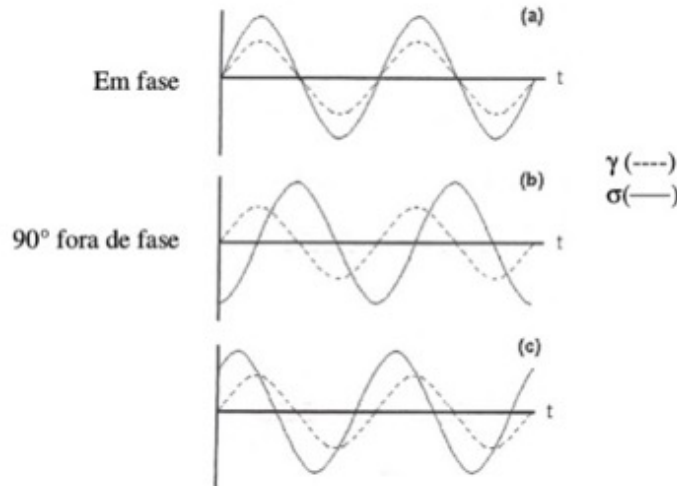
Nos compósitos poliméricos, graças ao seu comportamento viscoelástico, são encontrados dois valores de módulos, sendo o módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E''). A Figura 9a e Figura 9b apresentam um esquema que mostra que o módulo de armazenamento é proveniente do componente de tensão resposta em fase junto à deformação; o módulo de perda é proveniente do componente da tensão resposta a 90° fora de fase com a deformação. Geralmente, os resultados dinâmico-mecânicos são representados, matematicamente, em termos de módulo complexo (E^*) por essas componentes (E' e E'') como pode ser verificado pela Eq. 3, definida pela razão trigonométrica, representada pelo esquema da Figura 10 (NIELSEN, 1994; LUCAS *et al.*, 2001).

$$E^* = E' + iE'' \quad (3)$$

O módulo de armazenamento (E') representa a parte real do número complexo e a parte imaginária é representada pelo módulo de perda (E''). A razão entre esses valores, representa uma grandeza intitulada tangente de perda ou ($\tan \delta$), demonstrada através da Eq. 4 (MAZUR, 2010).

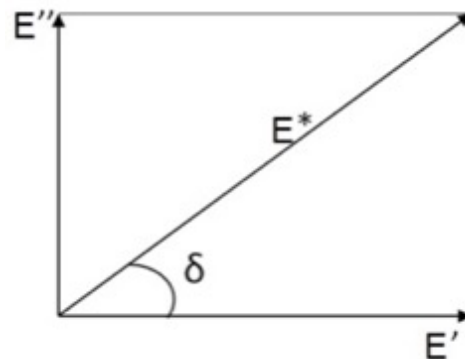
$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (4)$$

Figura 9 - Representação das funções senoidal da deformação aplicada (γ) e da tensão resposta (σ) para materiais: (a) elásticos lineares, (b) viscosos lineares e (c) viscoelásticos.



Fonte: Lucas *et al.* (2001).

Figura 10 - Relação trigonométrica entre o módulo complexo (E^*), módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') com o ângulo (δ).



Fonte: Lorandi, Cioffi e Ornaghi (2016).

A tangente de perda, também é conhecida como amortecimento ou fricção interna, representa a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo. Com isso, os materiais com maior rigidez apresentam valores de $\tan \delta$ menores, comparados aos materiais mais flexíveis. A Figura 9c apresenta um esquema das funções senoidal de deformação empregada e da tensão resposta para os materiais elásticos lineares, viscosos lineares e viscoelásticos (LUCAS *et al.*, 2001).

O módulo de armazenamento corresponde à resposta elástica do material, logo trata-se de uma medida reversível (FANCEY, 2005). Baseado na tensão aplicada e na deformação

resultante e pela relação trigonométrica da Equação 3, o módulo de armazenamento (E') pode ser calculado baseado na Eq. 5 a seguir.

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta = E^* \cos \delta \quad (5)$$

E^* representa o módulo complexo, σ_0 corresponde a amplitude da tensão empregada, ε_0 corresponde a amplitude da deformação resultante e δ refere-se ao ângulo de defasagem entre essas amplitudes (MILITKÝ; JABBAR, 2015; GOERTZEN; KESSLER, 2006; WU; LIN; MURAKAMI, 2017).

É importante ressaltar a diferença existente entre o módulo de armazenamento obtido no DMA (análise dinâmico mecânica) e pelo módulo de Young de determinado material. O módulo determinado através do DMA é dinâmico, sendo a tensão ou deformação mecânica empregada no material é oscilatória, tendo como resultado a deformação sofrida ou tensão resultante em função da temperatura ou da frequência. O módulo de Young do material é obtido a partir do ensaio estático e destrutivo, calculado através do início da inclinação da curva tensão-deformação, na qual a tensão e a deformação são aplicadas sobre o material à taxa constante (YANG *et al.*, 2006).

O módulo de perda (E'') ao contrário do módulo de armazenamento (E') é uma medida irreversível, e deve-se à resposta viscosa (LORANDI *et al.*, 2018). Pode ser calculado através da Eq. 6.

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta = E^* \sin \delta \quad (6)$$

E^* representa o módulo complexo, σ_0 corresponde à amplitude da tensão empregada, ε_0 corresponde a amplitude da deformação resultante e δ refere-se ao ângulo de defasagem entre essas amplitudes (MILITKÝ; JABBAR, 2015; GOERTZEN; KESSLER, 2006; WU; LIN; MURAKAMI, 2017).

O $\tan \delta$ é um indicativo da diferença encontrada no comportamento do material com o comportamento elástico ideal. Os materiais com $\tan \delta$ elevado dissipam a maior parte da energia utilizada para deformá-lo na forma de calor. Materiais que apresentam comportamento Newtoniano são casos de grande dissipação da energia na forma de calor com amortecimento infinito ($\tan \delta = \infty$), como por exemplo a água. Já os materiais perfeitamente elásticos não apresentam amortecimento ($\tan \delta = 0$), como é por exemplo as molas ideais. Os

polímeros são materiais que apresentam um comportamento intermediário entre estes extremos, logo são classificados como viscoelásticos (LUCAS *et al.*, 2001).

A região de transição vítrea é caracterizada pela inclinação abrupta da curva referente ao módulo de armazenamento. Também pode ser representada pelos picos das curvas que indicam o módulo de perda e $\tan \delta$. Como se trata de uma região, e não de um ponto específico, a temperatura de transição vítrea pode apresentar diferentes valores, de acordo com a curva considerada para esta avaliação (LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI, 2016).

2.7 FLUÊNCIA

Todos os materiais fluem em função do tempo. Esse efeito pode ser acelerado com o aumento da temperatura ou da tensão aplicada. Logo, a fluência é uma deformação plástica que ocorre quando o material é submetido a certas condições de tensão e temperatura, ambas constantes. Essa deformação é fortemente influenciada pela força e pela temperatura aplicada ao material. A temperatura envolvida na grande maioria dos casos é elevada, entretanto, abaixo da temperatura de fusão para polímeros termoplásticos ou abaixo da temperatura de transição vítrea caso se trate de polímeros termorrígidos, pois são dependentes da aplicação (FINDLEY, 1976).

A estabilidade dimensional do material é medida no ensaio de fluência e a resistência que ele apresenta a este ensaio é o que determina seu tempo de vida útil. Esta análise é de grande relevância para os materiais com caráter estrutural, pois a partir das informações fornecidas verifica-se sua aplicação por longos períodos. Os períodos são determinados de acordo com os resultados obtidos por ensaios acelerados que definem o comportamento do material em um curto espaço de tempo. A partir de técnicas que extrapolam esses resultados tem-se o comportamento do material em períodos de tempo inacessíveis laboratorialmente (décadas) (FINDLEY, 1976; YANG *et al.*, 2006; NIELSEN, 1994).

O ensaio de fluência ainda fornece importantes informações a respeito da viscosidade e das propriedades viscoelásticas dos materiais poliméricos e dos compósitos com matriz polimérica. Os compósitos tendem a apresentar a fluência reduzida, devido ao reforço na matriz, isto se justifica, pois há um aumento da rigidez estabelecida pelo reforço que reflete diretamente na matriz. A redução da fluência implica em uma estabilidade mais eficiente do material quando este é sujeito a certas condições de tensões/temperatura. Os resultados obtidos são fortemente influenciados de acordo com as características do compósito, como por exemplo, o tipo de reforço utilizado, o seu volume, a interface reforço/matriz, a

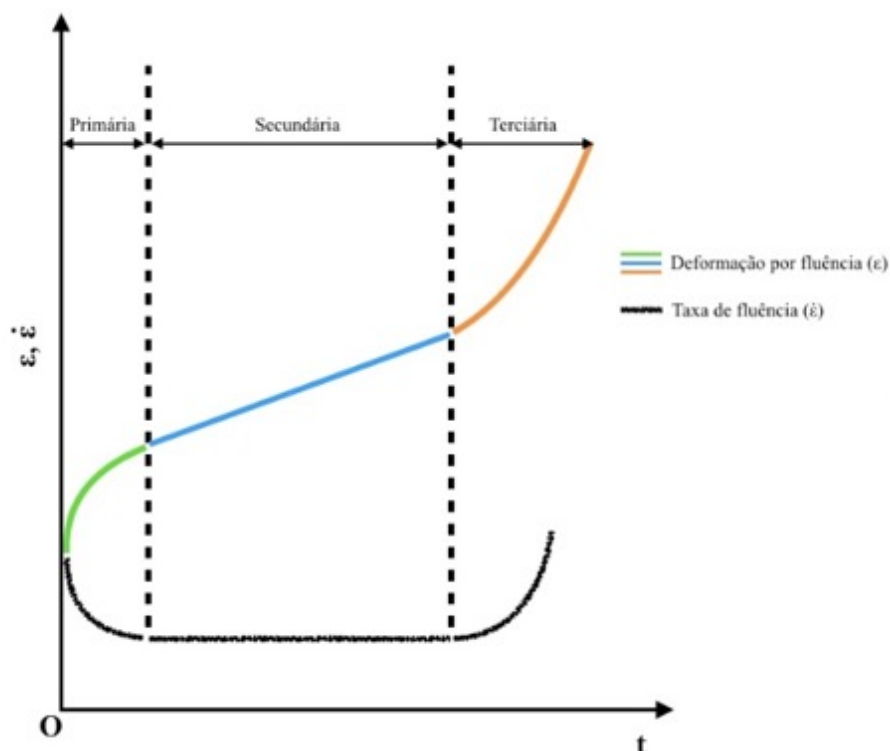
porosidade, entre outros fatores (RAGHAVAN; MESHII, 1998; NIELSEN, 1994; GEORGIOPOULOS; KONTOU; CHRISTOPOULOS, 2015; MILITKÝ; JABBAR, 2015; GOERTZEN; KESSLER, 2006; PULNGERN *et al.*, 2016).

Para polímeros termorrígidos, devido à presença de ligações cruzadas, quando se aplica uma tensão mesmo que constante no material, a resposta a esta solicitação não é constante ao longo da espessura do material, pois a mobilidade das cadeias apresenta diferentes restrições (NIELSEN, 1994).

A fluência pode ser definida de acordo com três estágios (Figura 11), em função da variação das dimensões (deformação) do material ensaiado com o decorrer do tempo (FINDLEY, 1976):

- I) Primeiro estágio: conhecido como fluência primária, nesta região ocorre a deformação elástica do material, sucessivamente ocorre a deformação plástica com velocidade de fluência maior. A velocidade de deformação neste estágio é decrescente;
- II) Segundo estágio: conhecido como fluência secundária, nesta fase ocorre a etapa mais longa de todo processo e caracteriza-se por apresentar taxa de fluência constante.
- III) Terceiro estágio: conhecido como fluência terciária, nesta fase a deformação do material acontece de maneira muito rápida e termina com sua ruptura, ou seja, a fluência ocorre a uma taxa crescente.

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



Fonte: Adaptado de Nielsen (1994).

O estudo da fluência em compósitos que apresentam baixa deformação pode ser realizado através da análise dinâmico-mecânico (DMA). A análise dinâmico-mecânica para estudos com alta deformação não é possível, devido às limitações do equipamento. A análise utilizando baixas deformações, mesmo que normalmente não são deformações de uso, são importantes uma vez que as respostas associadas a esta deformação se devem às propriedades microestruturais do material. Por meio desta técnica, é realizado um ensaio de deformação em função do tempo em uma temperatura e tensão específicas.

Para os compósitos, a resistência à fluência está relacionada diretamente com a deformação viscoelástica e com o comportamento interfacial entre fibra/matriz. A temperatura, tensão e tempo são parâmetros essenciais para descrever o comportamento viscoelástico, principalmente quando a interação entre fibra/matriz precisa ser avaliada, logo modelos matemáticos foram propostos com a finalidade de prever o comportamento de fluência dos materiais a médio e a longo prazo, sendo os modelo de Findley, de Burger e de Weibull os mais conhecidos (FINDLEY, 1976; YANG *et al.*, 2006; GEORGIOPOULOS; KONTOU; CHRISTOPOULOS, 2015; MILITKÝ; JABBAR, 2015; LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI, 2016; GUEDES, 2004; DENG; HOU; YE, 2007).

2.7.1 Modelo de Findley

As curvas de fluência de grande parte dos polímeros são muito semelhantes com as curvas de fluência apresentadas pelos materiais metálicos. Logo, muitos autores basearam-se em modelos matemáticos de fluência para metais para elaborar modelos empíricos e descrever o comportamento de fluência dos polímeros. O modelo de Findley é um dos mais conhecidos, e descreve o comportamento de fluência de muitos materiais poliméricos com uma boa precisão em uma ampla escala de tempo, baseado na Eq. 7 (FINDLEY, 1976)(YANG *et al.*, 2006):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + At^n \quad (7)$$

(n) é uma constante da tensão e geralmente menor que 1; (ε_0) é a deformação elástica (mm.mm^{-1}); (A) é a amplitude da deformação elástica transiente ($\text{mm.mm}^{-1}.\text{s}^{-1}$); (ε_0) e (A) são funções da tensão e variáveis ambientais que incluem o tempo e a umidade; $(\varepsilon(t))$ é a deformação por fluência (mm.mm^{-1}) no tempo (t) (s). As duas constantes (A) e (n) são dependentes do material e da temperatura, uma vez que a mobilidade molecular das cadeias poliméricas acontece mais facilmente em altas temperaturas, apresentando, portanto, tendência de maiores deformações instantâneas quando se compara o mesmo material a temperaturas mais baixas.

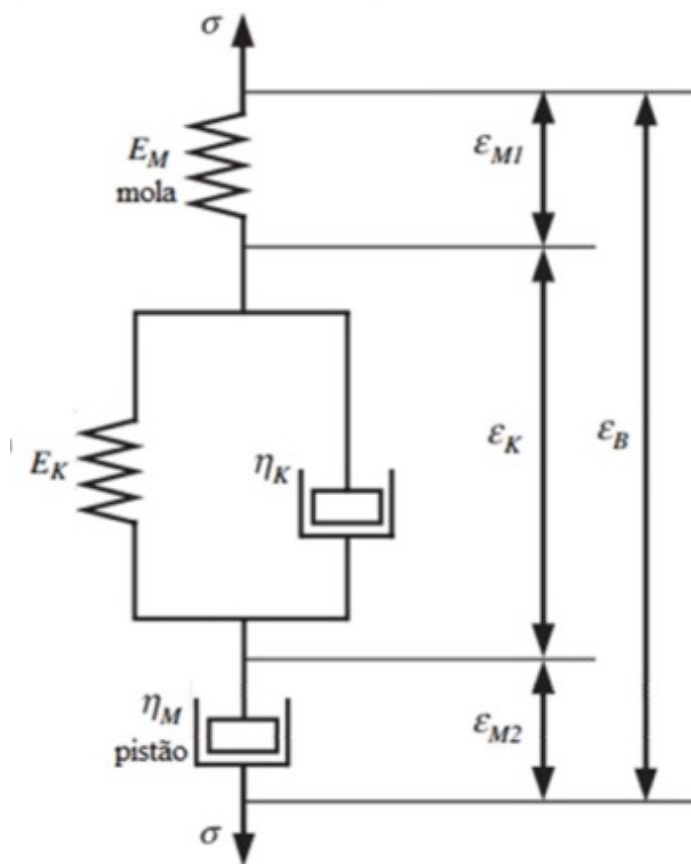
O estudo do comportamento de fluência de um compósito carbono/epóxi com diferentes sequências de empilhamento, moldados por enrolamento filamentar (*filament winding*) foi realizado por Almeida *et al.* (2018b) e os resultados mostraram que o modelo de Findley foi adequado para prever o comportamento de fluência dos materiais a longo prazo.

2.7.2 Modelo de Burger

O modelo de Burger é um dos mais importantes dentre os modelos que predizem o comportamento viscoelástico dos materiais em fluência, uma vez que é o modelo que melhor representa a correlação estrutura *versus* propriedade dos polímeros. Baseia-se na combinação entre outros dois modelos, o de Maxwell e Kelvin, conectados em série. Esse modelo também é conhecido como o modelo dos quatro parâmetros (ou modelo de quatro elementos), sua forma esquemática esta representada na Figura 12 (FINDLEY, 1976).

A equação para o modelo de Burger pode ser baseada a partir da resposta em deformação sob tensão constante em cada um dos elementos em série. A deformação total (ε_B) no tempo (t) é a soma das deformações dos elementos, sendo a mola e o pistão em série constituído no modelo de Maxwell considerados como dois elementos, representados na Figura 12 por (ε_{M1}) (ε_{M2}) e, mola e um pistão que encontram-se em paralelo correspondente ao modelo de Kelvin, representado por (ε_K) na Figura 12 (YANG *et al.*, 2006).

Figura 12 - Diagrama com esquema do modelo de Burger.



Fonte: Yang *et al.* (2006).

Para uma tensão específica, a deformação em função do tempo pode ser calculada de acordo com a Eq. 8 a seguir.

$$\varepsilon_B = \varepsilon_{M1} + \varepsilon_{M2} + \varepsilon_K \quad (8)$$

B , M e K correspondem aos modelos de Burger, elementos de Maxwell e de Kelvin, respectivamente. ε_{M1} são as deformações da mola, ε_{M2} corresponde ao pistão de Maxwell e ε_K unidade de Kelvin. Com base nas peculiaridades das relações dos elementos e as condições

iniciais em $t = 0$ o comportamento quanto a fluência dos materiais, de acordo com modelo de Burger, pode ser definido a partir da Eq. 9:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_M} + \frac{\sigma_0}{E_K} \left(1 - e^{-t/\tau}\right) + \frac{\sigma_0}{\eta_M} \quad (9)$$

Sendo $\varepsilon(t)$ é a deformação por fluência (mm.mm^{-1}) no tempo (t) em segundos; E_M (MPa) e n_M (MPa.s) são o módulo e viscosidade da mola e pistão de Maxwell, respectivamente; E_K (MPa) e n_K (MPa.s) são o módulo e viscosidade das unidades de Kelvin, respectivamente; σ_0 (MPa) é a tensão inicialmente aplicada; $\tau = n_K/nE_K$ é o tempo de retardação para produzir 63,2 % ou $(1 - e^{-1})$ na deformação total do elemento de Kelvin - corresponde ao tempo de relaxação do modelo (FINDLEY, 1976; YANG *et al.*, 2006).

Os aspectos de fluência proposta pelo modelo de Burger podem ser caracterizados da seguinte maneira: o primeiro termo é constante e descreve a deformação elástica instantânea; o segundo termo é referente a elasticidade retardada da unidade de Kelvin, dominante nos estágios iniciais de fluência, porém chega a um valor de saturação perto de σ_0/E_K , está relacionado com a rigidez apresentada pelas cadeias poliméricas amorfas (relaxação); o terceiro termo refere-se ao fluxo viscoso que aumenta quase linearmente após um período de tempo consideravelmente longo de carregamento (YANG *et al.*, 2006; GEORGIPOULOS; KONTOU; CHRISTOPOULOS, 2015; MILITKÝ; JABBAR, 2015).

Por meio da diferenciação da Eq. 9 a taxa de deformação por fluência é dada de acordo com a Eq. 10:

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

($\dot{\varepsilon}$) corresponde a taxa de deformação com o tempo (mm.mm^{-1}).

Em escalas de tempo suficientemente longas, a taxa deformação por fluência torna-se constante (Eq. 11):

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

O modelo de Burger pode ser empregado de forma satisfatória para representar o comportamento prático dos materiais viscoelásticos. Os parâmetros dos materiais E_M , n_M , E_K e n_K podem ser simulados por meio de dados experimentais junto a *softwares* de análise e

ajustes de dados, a partir do ensaio de fluência realizado por DMA, por exemplo. A variação dos parâmetros simulados mostra o efeito das tensões aplicadas (YANG *et al.*, 2006).

O estudo do comportamento de fluência a curto prazo de um compósito Juta/Epóxi com diferentes tratamentos de fibras, moldados manualmente, foi realizado por Militký e Jabbar (2015), e os resultados mostraram que as fibras tratadas apresentaram menor deformação por fluência comparadas às fibras não tratadas para todas as temperaturas utilizadas. O tratamento que utilizou laser apresentou os melhores resultados em relação à deformação, sendo observado menor deformação por fluência, este exibiu um comportamento elástico predominante, principalmente em temperaturas mais elevadas. O uso do modelo de Burger mostrou ser adequado para os dados experimentais de fluência dos materiais.

2.7.3 Modelo de Weibull

A deformação viscoelástica é considerada uma variação suave, isto é, um material em processo de fluência, recuperação ou relaxação de tensão acontece de maneira contínua com o tempo. As mudanças viscoelásticas acontecem através de saltos incrementais. Em escala molecular, o fenômeno pode ser considerado como segmentos de moléculas saltando entre as posições de relativa estabilidade. Fancey foi o primeiro a levantar essa abordagem, quando verificou que a fluência de materiais poliméricos, assim como a recuperação, poderia ser caracterizada com precisão por meio de equações baseadas na função de distribuição Weibull (FANCEY, 2001).

O modelo de Weibull na engenharia é utilizado para descrever a confiabilidade, repetitividade e homogeneidade dos dados de maneira que represente os elementos discretos de falha. Com base nessa premissa, Fancey elaborou um modelo matemático (Eq. 11) no qual a ação dos elementos de trava, dependentes do tempo, descrevesse a resposta viscoelástica, logo o objetivo era prever as propriedades de fluência dos materiais viscoelásticos (FANCEY, 2005).

$$\varepsilon_c(t) = \varepsilon_i + \varepsilon_c \left[1 - \exp \left(- \left(\frac{t}{n_c} \right)^{\beta_c} \right) \right] \quad (11)$$

Sendo: $\varepsilon_c(t)$ corresponde a deformação de fluência no tempo t ; ε_i é a deformação instantânea; β_c é o parâmetro de formato da curva. n_c é o tempo de vida característico para fluência (FANCEY, 2001).

O estudo de comportamento de fluência de compósitos poli (éter imida) (PEI) semi-preg e epóxi pré-impregnado foi realizado por Reis *et al.* (2020). Utilizaram um analisador dinâmico mecânico para verificar as relações de estrutura vs. propriedade dos materiais estudados em diferentes regiões (vítreas, de transição vítrea e elastomérica). Utilizaram o modelo analítico proposto por Weibull e verificaram que se ajustou de forma excelente a curva experimental.

2.8 MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA DE RAIOS X

A microtomografia de raios X trata-se de uma técnica não destrutiva de ensaio, na qual o material analisado pode ser utilizado mais vezes. Esse ensaio, atualmente, vem sendo empregado em diversas áreas, mas principalmente na área médica (DA SILVA, 2018).

A técnica consiste em criar uma imagem em três dimensões da amostra analisada a partir da aquisição de imagens. Parte do mesmo princípio de uma tomografia computadorizada (TC), e foi inicialmente elaborada para verificar e estudar materiais que possuem estruturas muito pequenas, em sua grande maioria, de ordem de micrômetros (CARVALHO, 2018).

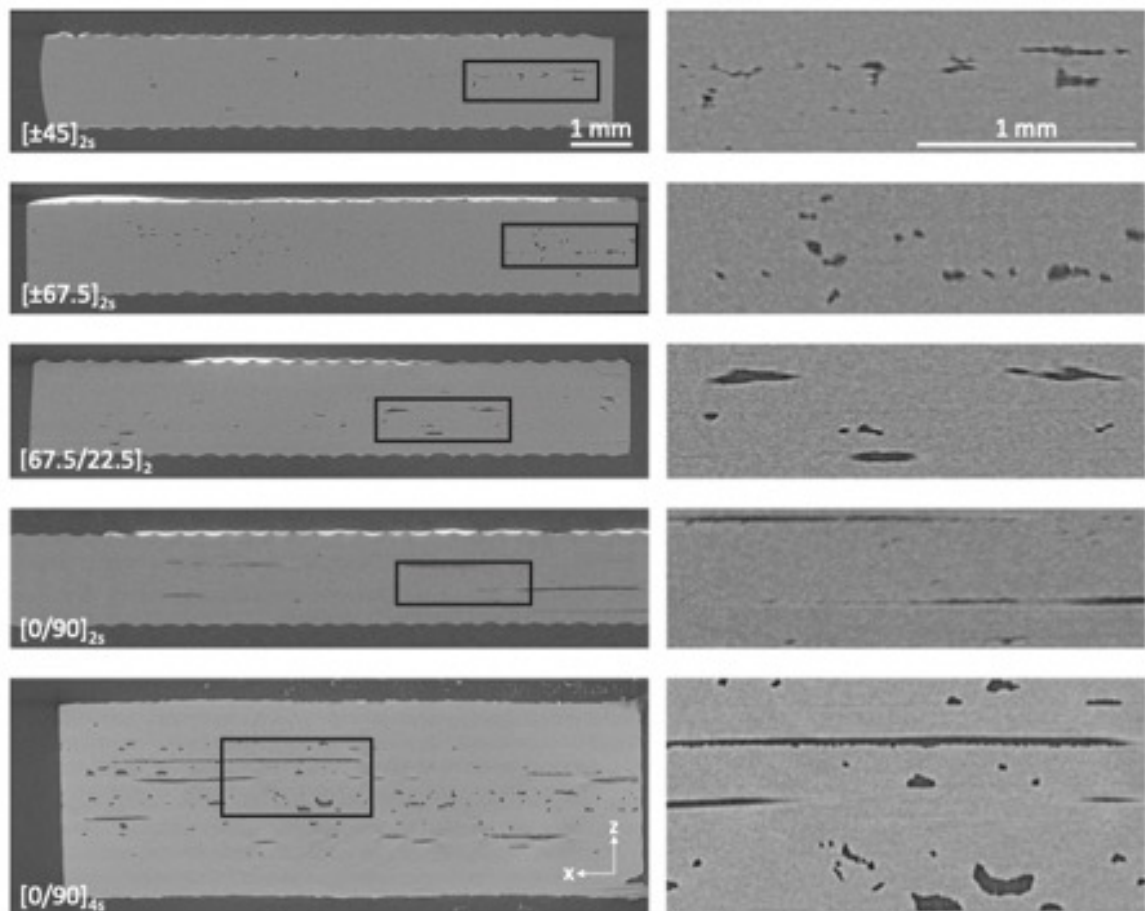
A técnica de microtomografia de raios X tem como princípio representar a distribuição espacial de um parâmetro físico, é capaz de representar fielmente a estrutura interna do material analisado, uma vez que sua resolução é de ordem de micrômetros. Tem como base fundamental a técnica de raios X, sendo que a principal diferença se encontra na ordem de grandeza focada pelos tubos dos equipamentos de raios X. Uma similaridade entre as técnicas é que ambas possuem imagens com diferentes tons de cinza, sendo proporcionais à densidade das amostras analisadas. O uso da microtomografia possibilita analisar o coeficiente de atenuação ponto a ponto, diferentemente de uma radiografia planar, na qual se pode perceber profundidades distintas em um plano único. As principais vantagens do uso dessa técnica são: a possibilidade de reproduzir imagens digitais com alto contraste, excelente resolução espacial, e reaproveitamento do corpo de prova após o ensaio (FONTES, 2015).

Estudos realizados por Machado *et al.* (2015), utilizando da técnica de microtomografia computadorizada aplicada na área biomédica, tinham como objetivo a elaboração de um modelo experimental a respeito de fraturas ósseas. Para esse estudo foram utilizados ratos como amostras; os mesmos foram varridos por um microtomógrafo, modelo SkyScan 1173. As condições de operação utilizada para análise foram 70 kV e 114 μ A, o tamanho do pixel foi de 9,91 μ m. Através dos resultados, os autores chegaram à conclusão de

que as análises visuais das estruturas ósseas geradas por essa técnica foram bem relevantes, principalmente a área fraturada.

Mehdikhani *et al.* (2019a) utilizaram a tomografia computadorizada por raios X para gerar dados de características dos vazios em laminados de carbono/epóxi com diferentes sequências de empilhamento (Figura 13). Os vazios foram induzidos pela modificação do ciclo de cura do material. As imagens tridimensionais obtidas pelo estudo foram utilizadas para estudar os vazios, foram quantificadas com uso do *software* VoxTex. As características do vazio, como a forma, tamanho, orientação e distribuição espacial, foram analisadas. Os autores verificaram que os vazios possuem formato alongado, alinhados com as fibras vizinhas, grande parte dos vazios tinham seções transversais ligeiramente achatadas. Foi observado que os espaços vazios se localizaram nas camadas internas do laminado. Verificou-se que a sequência de empilhamento afeta o tamanho e a forma dos vazios, com o conteúdo de vazios maior para laminados mais espessos.

Figura 13 - Exemplos de imagens obtidas por microtomografia das amostras.



Fonte: Mehdikhani *et al.* (2019a).

2.9 REVISÃO DA LITERATURA E MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

A revisão da literatura é um tópico de grande relevância para o presente estudo, uma vez que as aplicações e estudos dos compósitos vêm ganhando destaque nos últimos anos, principalmente aqueles com características estruturais empregados nas indústrias aeroespaciais.

Esta revisão baseou-se em trabalhos que estudaram algumas das mesmas propriedades discutidas no presente estudo, com foco principal nos ensaios de fluência. Como base na discussão, foi avaliado o comportamento apresentado pelos compósitos; por exemplo, como eles se comportam com as mudanças de alguma variável, tais como temperatura, tempo ou tensão e como essas variações influenciam na propriedade de fluência. É importante ressaltar que as propriedades apresentadas pelos compósitos são dependentes dos seus constituintes e de como eles interagem entre si; do processo de fabricação; da orientação do reforço na matriz; entre outros.

Almeida *et al.* (2018b), investigaram as características interfaciais utilizando ensaio de fluência (método indireto) de laminados de resina epóxi reforçados com fibra de carbono em diferentes orientações de fibra. O processo de fabricação utilizado para confeccionar os laminados unidirecionais de 12 camadas foi por enrolamento filamentar seco, sendo curados sob compressão a quente. Foram estudadas as seguintes sequências de enrolamento: $[0]_{12}$, $[30]_{12}$, $[45]_{12}$, $[60]_{12}$ e $[90]_{12}$, onde $[x]$ refere-se ao ângulo e 12 são os números de camadas utilizadas. A análise dinâmico-mecânica foi utilizada para avaliar o comportamento de fluência dos compósitos, os autores verificaram que houve influência da orientação da fibra. A transferência de tensão da fibra/matriz é mais eficiente para laminados a 0° , o que proporcionou menor deformação de fluência. Os autores utilizaram os ajustes de Findley e Burger para analisar os dados de fluência. Foi verificado que a deformação por fluência aumentou da orientação longitudinal para a transversal da fibra com o aumento de temperatura. Os autores concluíram que os modelos de Burger e Findley foram adequados para prever o comportamento de fluência dos materiais, onde mostraram um bom ajuste dos dados experimentais. Foi observado ainda que com o aumento angular das camadas de fibras, o modelo de Burger parece não se ajustar tão bem aos dados experimentais como o modelo de Findley.

Bouafif *et al.* (2013), estudaram o efeito do tipo, tamanho, conteúdo e processo de fabricação de partículas no comportamento de fluência de compósitos de partículas de madeira e polietileno de alta densidade (PEAD). Realizaram ensaios de fluência a curto prazo

em diferentes temperaturas. O modelo de Burger e de Findley foram utilizados para ajustar os dados experimentais de fluência. Os autores verificaram que a fluência dos compósitos aumenta com a temperatura, e isto deve-se à mobilidade do volume amorfo. Foi observado que o aumento do teor de partículas de madeira geralmente diminui o nível de fluência. Quanto ao processo de fabricação os autores concluíram que os materiais processados por injeção e compressão apresentaram melhor comportamento de fluência do que os materiais processados por extrusão devido a diferenças nas microestruturas dos compósitos. Já o tamanho das partículas não demonstrou ter forte influência nas propriedades de fluência. Os autores verificaram que o modelo de Findley levou a um melhor ajuste do comportamento de fluência dos materiais.

Almeida *et al.* (2018a) estudaram a fluência, recuperação, relaxação de tensão e o comportamento viscoelástico de compósitos de matriz epóxi reforçados com fibra de carbono com diferentes orientações das fibras: $[0]_4$, $[30]_4$ e $[60]_4$. O estudo abrange um procedimento analítico e ensaios experimentais. Os autores verificaram que no compósito fabricado com fibras alinhadas longitudinalmente $[0]_4$ a transferência de tensão na fibra/matriz é mais eficiente e quase não apresentou fluência significativa, também se observou que seu módulo de armazenamento foi o que apresentou o maior valor, comparados aos demais compósitos com diferentes ângulos em relação as fibras. Com base na abordagem de distribuição Weibull os autores estudaram as respostas de fluência e recuperação, foram utilizadas duas tensões, 2 e 5 MPa. Os resultados encontrados foram mais significativos para a tensão mais alta. Os autores verificaram que os resultados obtidos com o modelo de Weibull seguiram uma tendência lógica, principalmente para os compósitos sob tensão de 5 MPa, pois 2 MPa foi uma tensão considerada muito baixa para compósitos rígidos como o utilizado no estudo.

Saba *et al.* (2017), estudaram o efeito da implementação de nanofibras de celulose via DMA de compósitos epóxi em função da temperatura. Para o estudo, os autores utilizaram o método de colocação manual para fabricação dos nanocompósitos de epóxi reforçados com nanocelulose. Os compósitos foram fabricados com diferentes teores de nanocelulose: 0,5%, 0,75% e 1% em resina epóxi. Os autores observaram, a partir dos resultados obtidos, que a implementação da nanofibras de celulose melhorou a estabilidade térmica e melhorou as propriedades dinâmicas (E' e E'') de todos os nanocompósitos comparados ao epóxi puro. Observou-se os compósitos com 0,75% de carga conferiu maior resistência térmica e melhores propriedades dinâmicas. De modo geral, foi concluído que os nanocompósitos de epóxi com carga de 0,75% de nanofibras de celulose mostram maior estabilidade térmica, temperatura de decomposição, conteúdo residual e propriedades viscoelásticas.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é avaliar a influência da porosidade nas propriedades viscoelásticas e no comportamento à fluência sob baixa carga de um compósito de matriz polimérica de resina epóxi reforçada com tecido não dobrável de fibra de vidro, produzido através do processo de moldagem por transferência de resina. Modelamentos analíticos foram utilizados para relacionar a influência da temperatura e da carga com diferentes teores de vazios no material. Ainda, microtomografia de raios X foi feita para verificação da distribuição, morfologia e do teor dos vazios.

Para dar suporte ao objetivo geral, as seguintes etapas foram realizadas:

- ✓ Caracterização da matriz (resina epóxi) por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC), viscosimetria e termogravimetria (TGA).
- ✓ Caracterização do compósito por meio das seguintes técnicas: inspeção por ultrassom, análise dinâmico-mecânica (DMA), picnometria de gás hélio, digestão ácida e microtomografia de raios X;
- ✓ Determinação do comportamento de fluência dos compósitos sob diferentes tensões e temperaturas;
- ✓ Utilização de modelos analíticos, como os modelos de Findley, Burger e Weibull aplicados às curvas de fluência e correlação de seus parâmetros com as propriedades viscoelásticas do compósito;
- ✓ Relação das possíveis diferenças nos resultados obtidos em cada etapa com a diferença de porosidade (incluindo distribuição, tamanhos de poros, quantidade de poros abertos e fechados, etc.) para cada compósito.

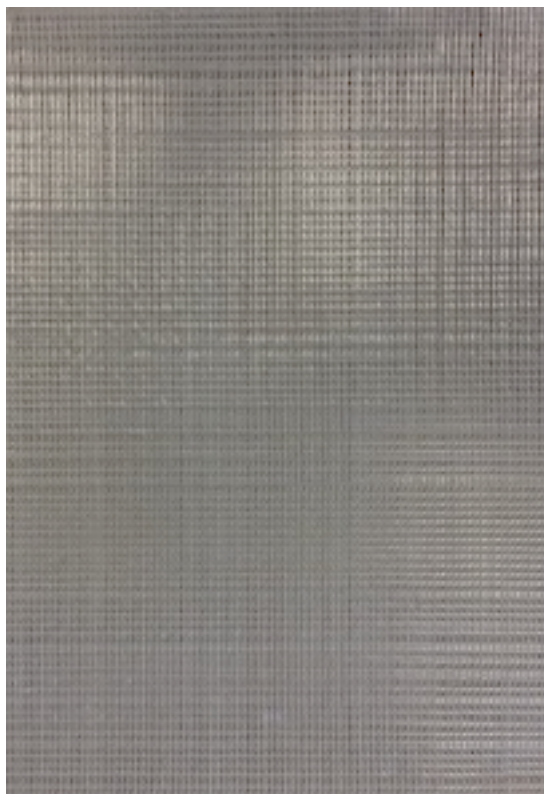
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Matriz e Reforço

Neste trabalho foi utilizado um tecido *non-crimp fabric* (NCF) de fibra de vidro C-0900 biaxial costurado (Barracuda Advanced Composites®). Os tecidos para a fabricação dos compósitos foram cortados nas orientações $0^\circ/90^\circ$ para a montagem do compósito. A gramatura do tecido é igual a 307 g.m^{-1} ; a massa específica da fibra de vidro igual a $2,58 \text{ g.cm}^{-1}$; apresentam fibras com diâmetro de $13 \text{ }\mu\text{m}$; a espessura do tecido é de $0,21 \text{ mm}$. A costura do tecido evita o arraste das fibras pela passagem da resina. Os tecidos foram montados em uma arquitetura biaxial $[(0 \text{ e } 90)_s]_2$, em 14 camadas. A Figura 14 mostra o tipo de tecido de fibra de vidro que foi utilizado neste trabalho. As 14 camadas se justificam em razão da simetria, balanceamento fundamentais do laminado e garante uma fração volumétrica de fibras superior a 50%.

Figura 14 - Tecido de fibra de vidro utilizado no presente trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Eq. 12 foi utilizada para calcular o volume teórico de fibras ($\%V_f$), de modo que a fração volumétrica de fibras utilizada superasse 50%.

$$\%V_f = \frac{n_f \cdot \left(\frac{A_t}{\rho_t} \cdot \vartheta \right)}{V_m} \cdot 100 \quad (12)$$

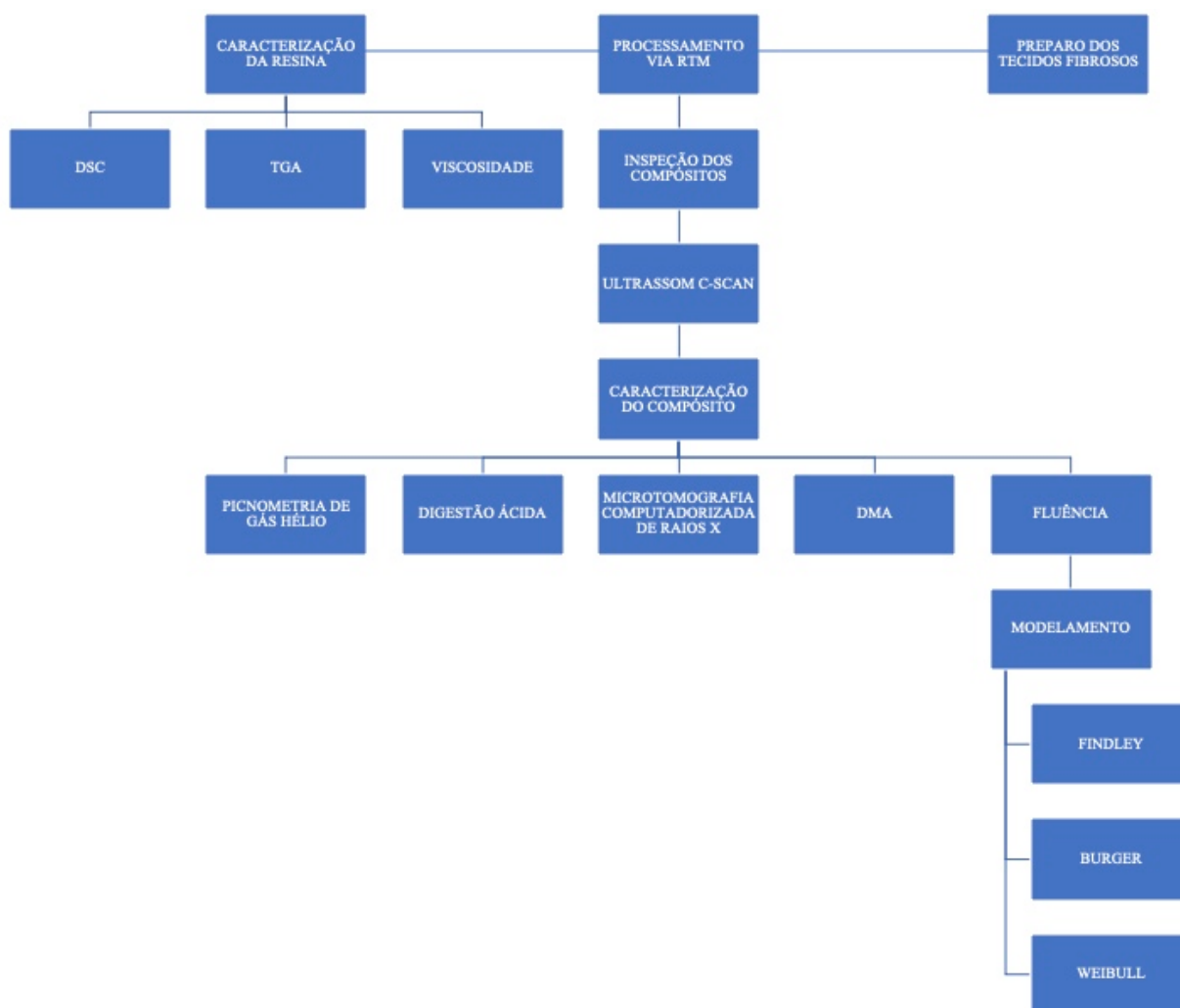
na qual n_f corresponde ao número de camadas de tecidos utilizadas, A_t refere-se a área total do tecido, ϑ é a gramatura do tecido, ρ_t corresponde à densidade da fibra e V_m representa o volume do molde utilizado para moldagem do compósito.

A resina epóxi utilizada foi a RTM6 da Hexcel. É ideal para o processamento via RTM e possui excelentes características para componentes estruturais de aplicação aeronáutica. O fabricante da resina fornece algumas informações a respeito do processamento, como temperaturas de serviço de -60 °C à 120 °C; linha de injeção: 90 - 110 °C; Pressão do pistão RTM: 5 bar; Ciclo de cura: 90 minutos à 180 °C. Possuem vantagens como: baixa absorção de umidade: 2,0 - 3,0%; viscosidade <100 mPa.s nas temperaturas do processo; possui propriedades mecânicas semelhantes aos pré-impregnados de última geração quando combinados com reforços adequados.

4.2 MÉTODOS

O fluxograma da Figura 15 destaca os processos de obtenção e caracterização dos compósitos.

Figura 15 - Fluxograma das etapas do projeto.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.1 Caracterização da resina

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) forneceu a temperatura inicial e final de cura da resina em estudo. Além disso, foi obtida a análise do ciclo de cura por meio de isotermas baseadas na curva gerada pela cura da resina. Pela análise termogravimétrica foi determinada a estabilidade térmica da matriz e foi realizado o estudo de viscosimetria da resina. São parâmetros importantes para o processamento RTM, uma vez que definem a

configuração do mesmo devido à sensibilidade da viscosidade com a variação de temperatura. O conhecimento dos parâmetros permite evitar ou minimizar a ocorrência de certos defeitos como *race tracking*, (impregnação inadequada na região central do reforço pela resina durante o processo de injeção, de modo que a resina percorre pela região lateral do molde até a saída), e o *fiber wash out* (região pobre em resina), que geralmente ocorrem devido à viscosidade e/ou pressão de injeção inadequada.

4.2.1.1 Análise Termogravimétrica da resina

Para a análise de termogravimetria (TGA) foi utilizado equipamento *SII Nano Technology INC*, modelo TG/DTA 6200, com atmosfera de nitrogênio, em um porta-amostra de alumina entre 25 °C a 800 °C, 10 °C.min⁻¹ e 10 mg da amostra de resina curada, aproximadamente, de acordo com a ASTM E2550, no Laboratório de Reologia e Termoanálise da FEG/UNESP.

4.2.1.2 Estudo da Cura da Resina

Para analisar o ciclo de cura da matriz (resina HEXFLOW® RTM6, da Hexcel Composites) foi utilizado o equipamento da *PerkinElmer*, modelo DSC 8000, obtido pelo processo CNPq 486083/2012-8 do DMT/FEG/UNESP. A análise dinâmica forneceu a temperatura de início de cura, temperatura de pico e temperatura de final de cura por meio do seguinte processamento: célula de alumínio hermeticamente fechada sob atmosfera inerte de nitrogênio, fluxo de gás de 20 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em um aquecimento dinâmico de 30 °C a 300 °C. Em seguida, foram realizadas três isotermas entre os pontos da temperatura de início e pico, 180 °C, 220 °C e 240 °C, e determinado o tempo de cura para cada temperatura.

4.2.2 Viscosimetria

Para o RTM, a baixa viscosidade é exigida para uma melhor permeabilidade da resina através do reforço seco e empilhado no molde fechado. Três curvas isotermas foram obtidas em temperaturas inferiores ao início de cura até o início do ponto de gel da resina, que corresponde à formação de uma rede de massa molar infinita, na qual a viscosidade à taxa de cisalhamento igual a zero se torna infinita, dando origem ao comportamento viscoelástico do

fluido, sendo elas 100 °C, 115 °C e 125 °C, para medir a viscosidade (ou cisalhamento interno da matriz) e o tempo. O equipamento utilizado foi o viscosímetro *Brookfield* modelo DV-II + PRO – RV, com *spindle* tipo SC4-27 do DMT/FEG/UNESP. O volume de amostragem utilizado foi de aproximadamente 10 mL.

4.2.3 Processamento das amostras

Os compósitos foram obtidos pelo processo de moldagem por transferência de resina (RTM), conforme descrição que segue.

4.2.3.1 Moldagem por transferência de resina (RTM)

Considerando que o processo de RTM requer uma resina com viscosidade específica, a resina epóxi utilizada foi a HEXFLOW® RTM6, da Hexcel Composites, com massa específica de 1,301 g.cm⁻³. Neste trabalho foi utilizada a injetora Radius 2100 cc RTM Injector, adquirida pelo Processo FAPESP n° 2006/02121-6.

O processamento foi baseado de acordo com o esquema ilustrado na Figura 16. Os principais componentes que formam o sistema de RTM são: injetora, bomba de vácuo, molde, *trap* (reservatório utilizado para o excesso de resina) e compressor. A injeção da resina no molde acontece através de um pistão cilíndrico (7), onde o mesmo tem a função de transferir a resina, que se encontra dentro de um cilindro, este que permite o controle de temperatura para alcançar a viscosidade ideal.

O molde (5) é feito para processar os compósitos e possuem entrada e saída (1) da resina criando uma frente de fluxo durante a impregnação dos reforços. O sistema de vácuo (4) tem como função retirar o ar presente nos reforços. O *trap*, também denominado armadilha primária, (2) tem a função de proteger a bomba de vácuo da resina, já o *trap* secundário (3) é refrigerado e retém os voláteis que são liberados pela resina de forma a proteger a bomba a vácuo. O sistema de aquecimento (6) é formado por resistências e controle de temperatura, sua finalidade é oferecer calor, de maneira homogênea. O processamento dos compósitos foi realizado sob pressão de injeção 2 bar e vácuo de 500 mbar. Para a montagem do compósito, os tecidos de fibra de vidro foram montados manualmente na seguinte sequência de empilhamento: [90°/0°/90°/0°/90°/0°/90°]_s. A espessura dos compósitos obtidos foi de aproximadamente 3 mm.

Figura 16 - Equipamento RTM utilizado para processar o compósito.



Fonte: Cioffi (2011).

Através da análise de DSC e viscosimetria, foi possível obter os demais parâmetros para o processamento, tais como temperatura de injeção, viscosidade, temperatura e tempo de cura.

4.2.4 Fração volumétrica de fibras

A fração volumétrica de fibras foi determinada a partir do cálculo teórico, de acordo com a Eq. 13, que considera a massa específica da fibra, a gramatura do tecido e o volume:

$$\%V_f = \frac{A_t \cdot n \cdot g_{mt}}{\rho_f \cdot v_{mo}} \quad (13)$$

Na qual $\%V_f$ corresponde à fração volumétrica das fibras, A_t é a área do tecido, n deve-se ao número de camadas do tecido, g_{mt} é gramatura do tecido, ρ_f refere-se à massa específica das fibras do tecido utilizado e v_{mo} ao volume da cavidade do molde.

4.2.5 Preparo das Amostras

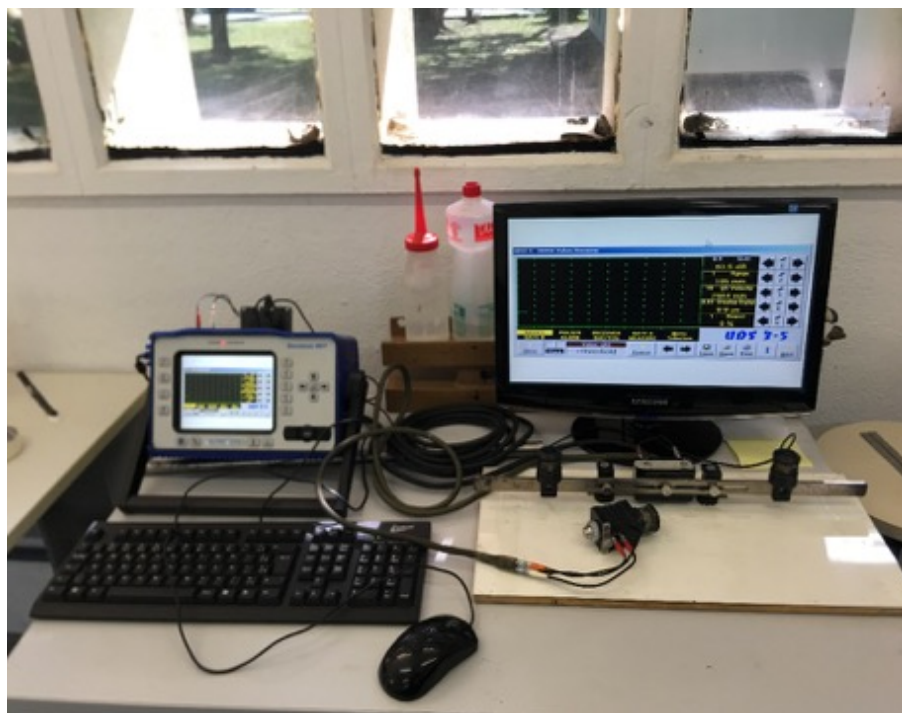
A preparação das amostras para todas as análises foi realizada com a utilização de uma cortadeira materialográfica TechCut-5, *Allied High Tech Products* (processo CNPq n° 483308/2010-2), disponível no DMT/UNESP/FEG. O disco utilizado é diamantado para evitar a delaminação dos compósitos e a formação de novos vazios ou ainda algum tipo de defeito durante o corte. O disco de corte utilizado foi *metal bond (high concentration)* da *Allied High Tech Products*, com dimensões 7" x 0.025" x 1/2".

4.2.6 Microscopia por Inspeção Acústica

A microscopia por inspeção acústica é uma técnica de ensaios não destrutivos aplicada em diversas áreas da engenharia. A inspeção foi realizada através de um equipamento da marca Sonotron NDT, do tipo C-Scan (Equipamento de Inspeção Acústica), modelo ISONIC 2006, com transdutor de 10 MHz plano e o método utilizado foi o de pulso-eco, com um ganho variando entre 0 e 60 dB, disponível no Departamento de Estruturas Aeroespaciais do Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA), localizado em São José dos Campos, conforme demonstrado na Figura 17.

A calibração do equipamento foi feita de acordo com o tipo de material inspecionado e de acordo com as especificações do fabricante. Uma calibração prévia com o próprio material analisado foi necessária, medindo-se sua espessura e suas dimensões. Esta técnica é essencial para qualificar o processamento do material de maneira que defeitos gerados durante o processo de fabricação, como por exemplos vazios internos, acúmulo de resina, delaminação, sejam detectados.

Figura 17 - Equipamento de microscopia por inspeção acústica utilizado no ensaio dos compósitos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.7 Picnometria de gás hélio

A técnica de picnometria de gás hélio foi utilizada com a finalidade de se determinar a massa específica real dos compósitos processados. O ensaio foi feito no laboratório de caracterização de compósitos no departamento de materiais e tecnologia da FEG/UNESP, utilizou-se o equipamento da marca *Quantachrome Instruments*®, modelo ULTRAPYC 1200e, adquirido através do Processo CNPq n°. 483308/2010-2. A temperatura em que os ensaios foram realizados foi de 20 °C e o resultado de cada análise foi obtido a partir da média de cinco leituras. Os resultados de cada amostra foram obtidos a partir da média de três corridas, a pressão utilizada foi de 17 Psi (0,12MPa).

4.2.8 Digestão ácida

A análise foi feita seguindo a norma ASTM D3171, para resina epóxi, procedimento B, sendo as amostras pesadas e em seguida imersas em um banho de ácido sulfúrico (H₂SO₄). A análise foi realizada em um digestor da marca Marconi. O sistema foi aquecido a 150 °C por 3

horas. Em seguida, uma solução de peróxido de hidrogênio, H₂O₂ 50% (v/v), foi adicionada. As fibras remanescentes, a partir desse processo, foram lavadas com água destilada e acetona e secas, posteriormente pesadas para que assim o volume da matriz (%V_M) e o volume de fibra (%V_f) fossem calculados, de acordo com as seguintes Eq. 14 e 15, respectivamente:

$$\%V_M = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_m} \cdot 100 \quad (14)$$

$$\%V_f = \frac{M_f}{M_i} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_f} \cdot 100 \quad (15)$$

Sendo que M_i corresponde à massa inicial da amostra, M_f à massa das fibras pesadas após análise por digestão ácida, ρ_c refere-se à massa específica da amostra, ρ_m corresponde à massa específica da matriz da amostra e ρ_f à massa específica da fibra do tecido.

A porosidade das amostras (%V_V), por digestão ácida, é calculada de acordo com a Eq. 16 descrita a seguir:

$$\%V_V = 100 - (V_M + V_f) \quad (16)$$

4.2.9 Análise Dinâmico-Mecânica

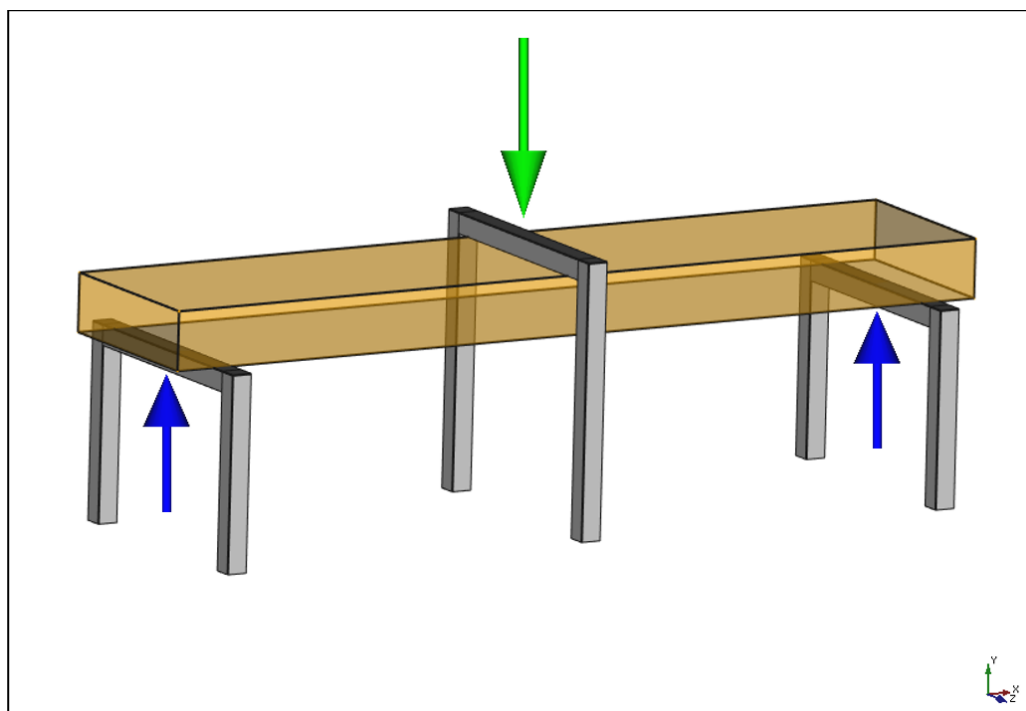
Este ensaio foi realizado no laboratório de polímeros da Universidade de Caxias do Sul (LPOL/UCS). O equipamento utilizado para realização do ensaio foi DMA Q-800 da TA Instruments. O teste foi realizado a partir de um dispositivo de flexão de três pontos (*three-point bending*) com uma pré-carga de 1N. A frequência e amplitude de deslocamento utilizada foi de 1Hz e 35 μm, respectivamente. Utilizou-se uma faixa de temperatura de 30 °C a 250 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Para a realização do teste, as amostras foram seccionadas nas dimensões próximas de 45 mm x 10 mm x 3 mm.

4.2.10 Fluência

Os ensaios de fluência foram realizados em um equipamento DMA Q-800 da TA Instruments, disponibilizado no laboratório de polímeros da Universidade de Caxias do Sul (LPOL/UCS). As amostras foram seccionadas nas dimensões de 45 mm x 10 mm x 3 mm, aproximadamente. A faixa de temperatura utilizada foi de 30°C a 250°C com uma taxa de

aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$. A Figura 18 mostra o esquema do ensaio, onde as setas azuis representam o apoio onde a amostra é colocada e a seta verde representa o carregamento imposto sobre a amostra.

Figura 18 - Esquema do ensaio de fluência.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Cada amostra foi ensaiada em três diferentes tensões: 1 MPa, 5 MPa e 10 MPa. A tensão utilizada no ensaio foi aplicada na região central das amostras, na área correspondente à largura x comprimento e fixa por um tempo de 600 segundos (10 minutos). Assim, a deformação por fluência foi tratada em função do tempo.

Os modelos utilizados (Findley, Burger e Weibull) foram estudados para que houvesse uma melhor compreensão a respeito do comportamento viscoelástico do material em estudo. Utilizou-se o *software* DataFit 7.1 e o programa OriginPro 8 para realizar os ajustes necessários, compilar os dados e construir as curvas. Os ajustes têm como princípio básico atribuir valores para os parâmetros das equações dos modelos em estudo, para comparar se as curvas dos modelos estão próximas do comportamento apresentado com o uso dos dados experimentais e conferir o coeficiente de determinação (R^2).

4.2.11 Microtomografia de raios X

Para aquisição das imagens das amostras ensaiadas foi utilizado o aparelho de microtomografia de raios X da marca SkyScan/Bruker, modelo 1272, demonstrado na Figura 19, disponível pelo Laboratório de Nanotecnologia do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas.

Figura 19 - Equipamento de microtomografia SkyScan/Bruker modelo 1272.



Fonte: Adaptado de Fontes (2015).

O equipamento possui tubos de raios X microfocados, com tensão e corrente que permitem ajustes. Possui um manipulador de objetos que tem como finalidade posicionar e rotacionar as amostras durante a captura das imagens; permite a rotação dos corpos de prova em até 360°. Na Tabela 2 encontram-se as principais especificações do equipamento.

A partir da aquisição das imagens, a etapa de reconstrução das projeções bidimensionais obtidas pela análise foi realizada. Essa reconstrução se deu por meio da compilação dos cortes (fatias) bidimensionais, com o auxílio do programa NRecon da SkyScan (versão 1.6.9.16) com licença do Laboratório de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas. O programa tem como base o algoritmo de FeldKamp para reconstruir a geometria de feixes cônicos de raios X (ALVES, 2012).

Para a quantificação das imagens foi utilizado o *software* CTanaly (CTan) com licença do Laboratório de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e materiais (CNPEM), em Campinas.

Tabela 2 - Principais especificações do microtomógrafo SkyScan 1272.

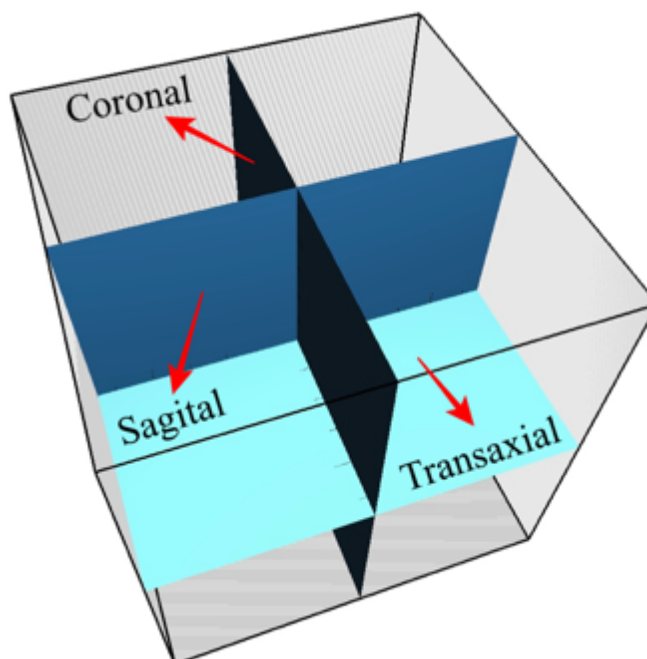
Microtomógrafo	SkyScan 1272
Tensão	20-100 kV
Ponto Focal	5 micrometros
Potência	10 W
Matriz Detector	4904x3280 pixels
Tamanho Pixel Detector	0,35 μ m (16Mp) e 14 bits de range dinâmico
Arquivos Salvos	16 bits, extensão .TIFF
Filtros	Al 0,25 mm; Al 0,5 mm; Al 1.0 mm; Al 0,5 mm + Cu 0,038 mm Cu 0,11 mm

Fonte: Adaptado de Fontes (2015).

A microtomografia computadorizada de raios X mostra-se como a técnica mais precisa disponível para avaliação 3D das características microscópicas de um material compósito. São incluídas regiões de vazios presentes nos compósitos reforçados com fibras, pois tem a capacidade de focar os feixes de raios X em um tamanho de pontos de alguns micrômetros (MEHDIKHANI *et al.*, 2019b).

A Figura 20, a seguir, representa como é feita a nomenclatura estabelecida pelo microtomógrafo de raios X, denominada coronal, sagital e transaxial. A vista coronal representa o plano perpendicular ao eixo, com referência à mesa, em uma posição inicial de 0°. A vista sagital localiza-se a 90° em relação à vista coronal e a vista transaxial refere-se ao um ponto de observação de cima para baixo. Para analisar os compósitos em diferentes perspectivas, verificar a morfologia e representá-los em 3D foi utilizado o *software* Data Viewer.

Figura 20 - Diagrama representativo das vistas coronal, sagital e transaxial das amostras analisadas.

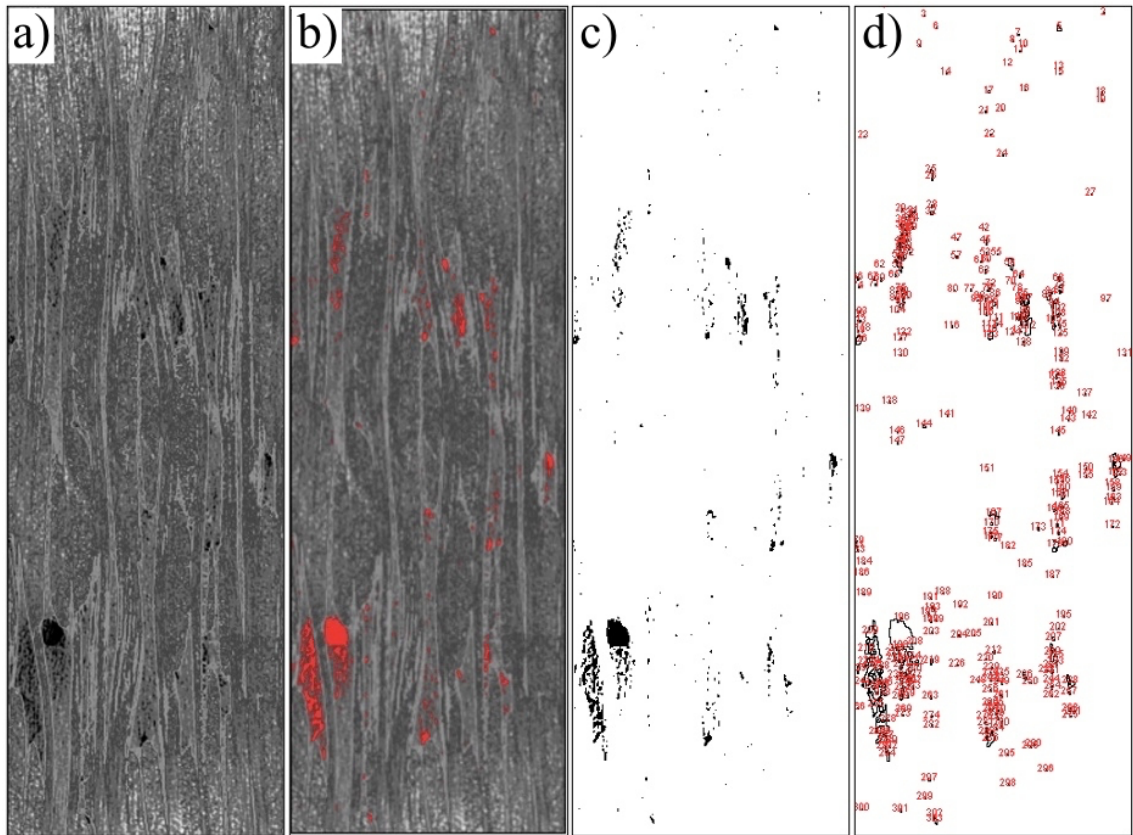


Fonte: Elaborado pelo autor.

O estudo quantitativo dos vazios presentes nos compósitos, a partir das imagens obtidas pela microtomografia computadorizada de raios X, foi realizado por meio do tratamento das imagens no programa imageJ, conforme ilustrado na Figura 21.

A Figura 21a representa uma seção do compósito vidro/epóxi obtida a partir da microtomografia, com uma considerável concentração de poros a fim de ilustrar as etapas do tratamento das imagens. Na Figura 21b a imagem foi tratada por meio do recurso *threshold* com o objetivo de destacar os poros presentes na seção (em vermelho). Em seguida, aplicou-se o tratamento de cores de modo que as fibras e a resina são desconsideradas (Figura 21c), permanecendo apenas a região de interesse (vazios). Em seguida, com a região de interesse destacada, foi possível processar a imagem de modo que diversas características a respeito dos poros fossem obtidas, como fração de porosidade, tamanho médio e formato. Esses resultados são dispostos a partir de tabelas com dados gerais e individuais de cada poro presente na imagem, como pode ser observado na Figura 21d, onde os poros são numerados, de modo que possibilite observar suas características individuais e correlacioná-las com os dados das tabelas.

Figura 21 - Tratamento das imagens de microtomografia para análise quantitativa de porosidade.



Fonte: Elaborado pelo autor.

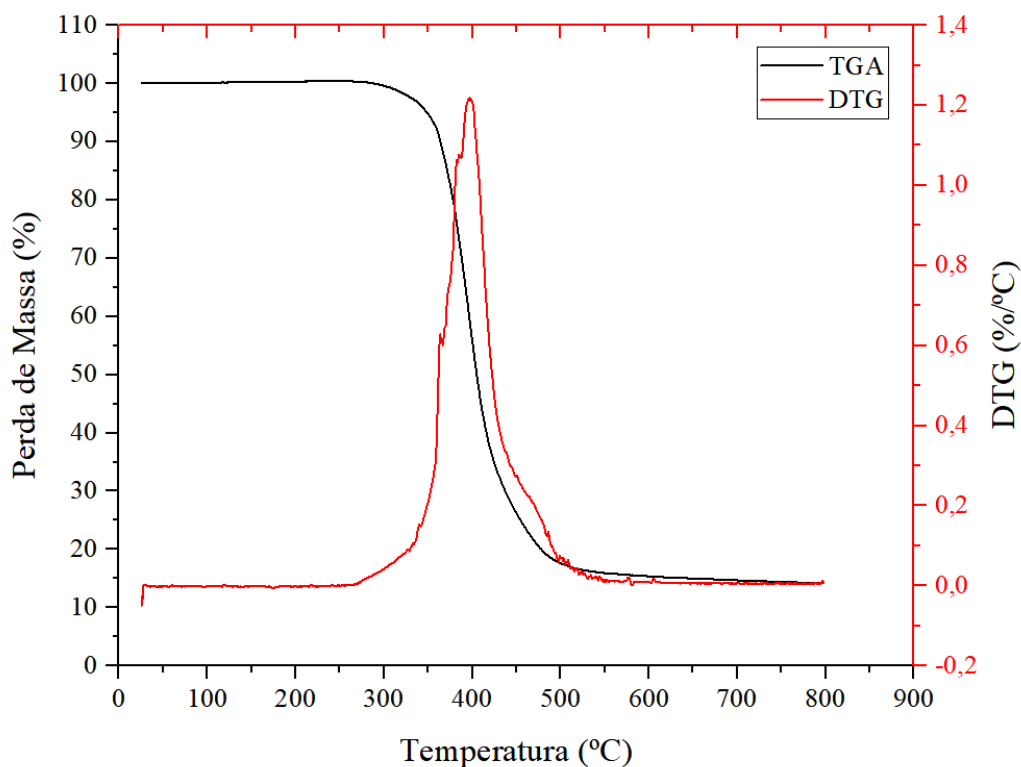
O tratamento das imagens foi igual para todos os compósitos, para que o erro de análise fosse o menor possível.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas representadas pela Figura 22 foram construídas a partir dos resultados da análise termogravimétrica e representam a variação da massa em função da temperatura da resina epóxi RTM6 curada. Observa-se que a resina possui uma única etapa de decomposição térmica e apresentou um resíduo final de 14,74% de massa. A temperatura de máxima taxa de degradação, definida pelo pico da curva da DTG (curva em vermelho), foi de aproximadamente 405 °C. Essa análise permitiu conhecer a temperatura de estabilidade térmica do material, com isso foi possível limitar a faixa de temperatura utilizada na análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC). O ensaio de DSC deve ser limitado à temperatura abaixo da temperatura de início de degradação do material, sendo essa próxima aos 265 °C, como pode ser observado por meio da análise da Figura 22.

Figura 22 - TGA e DTG da resina RTM6.



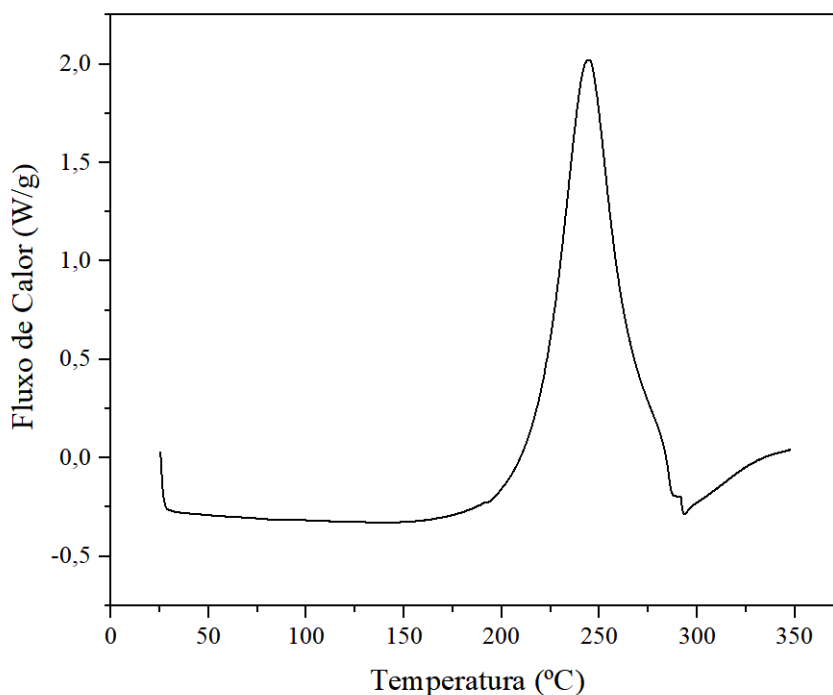
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A análise de calorimetria exploratória diferencial foi utilizada para avaliar as temperaturas envolvidas nas reações de cura, com a formação de ligações cruzadas, e assim estabelecer as temperaturas mais adequadas para o processo de injeção e para a cura da resina. O objetivo principal desta análise foi avaliar os melhores parâmetros de manipulação da resina RTM6 para processá-la através da moldagem por transferência de resina (RTM).

Inicialmente, foi feito um DSC dinâmico, que permitiu a construção do gráfico apresentado na Figura 23, que mostra o evento exotérmico. Observou-se que a temperatura de cura tem início em torno de 175 °C, logo a temperatura a qual a resina deve ser injetada deve ser inferior a esta temperatura, de modo a garantir uma baixa viscosidade, sem que o material entre em processo de cura. A temperatura de pico encontrada foi de aproximadamente 240 °C, que corresponde à máxima taxa de cura sendo o intervalo finalizado próximo a 280 °C. A faixa de temperatura que corresponde à temperatura inicial e a de pico, corresponde à eficiência ótima de cura da matriz; nesse estágio a taxa é lenta e há tempo suficiente para a liberação dos voláteis, além disso após a taxa máxima de cura, o processo perde eficiência.

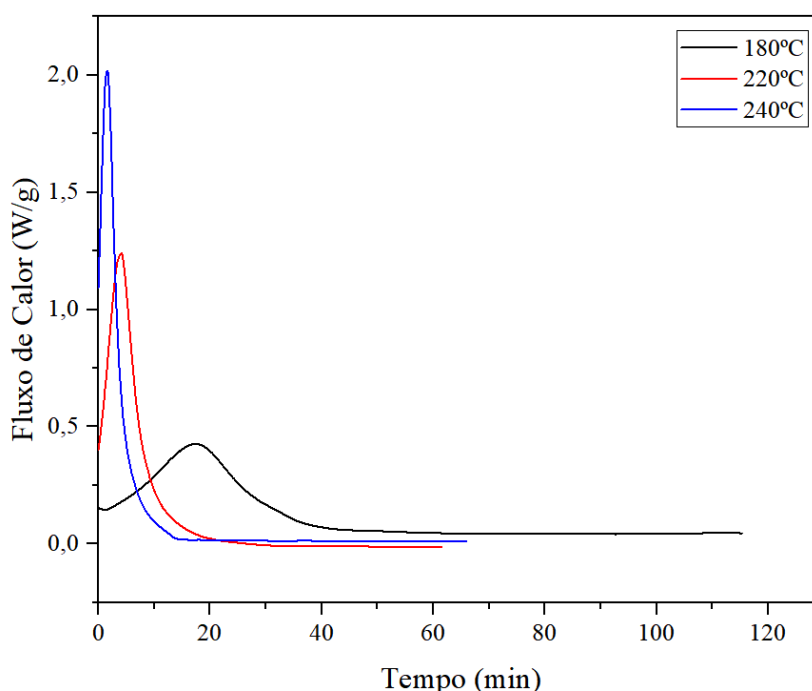
Figura 23 - Curva de DSC dinâmico da resina epóxi RTM6.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em seguida, foram realizadas análises de DSC isotérmico com o objetivo de encontrar o tempo de cura da resina em determinadas temperaturas. O ensaio foi realizado variando-se apenas o fluxo de calor pelo tempo. As temperaturas escolhidas para os ensaios de DSC isotérmicos foram obtidas a partir dos dados da análise do DSC dinâmico na faixa de início de cura até o ponto correspondente ao pico máximo, Figura 24, garantindo assim sua máxima eficiência. Três temperaturas foram escolhidas, 180 °C por corresponder a temperatura próxima do início do processo de cura, 220 °C por se tratar de uma temperatura intermediária e 240 °C por ser próxima da temperatura do pico.

Figura 24 – Curvas de DSC isotérmico da resina epóxi RTM6.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados mostraram que as temperaturas de 220 °C e 240 °C não são indicadas, pois o tempo de cura apresentado foi muito rápido, próximos dos 25 minutos e 27 minutos, respectivamente. A rápida cura não é indicada pois pode gerar falhas e imperfeições no material curado, como a presença de vazios durante o processo de cura, ou ainda, uma rápida cura pode levar a um acúmulo de tensão residual interna no material (MONTICELI, 2017).

A temperatura de 180 °C mostrou-se mais adequada para a cura do material, com um tempo estimado para a cura de aproximadamente 65 min, em comparação às demais

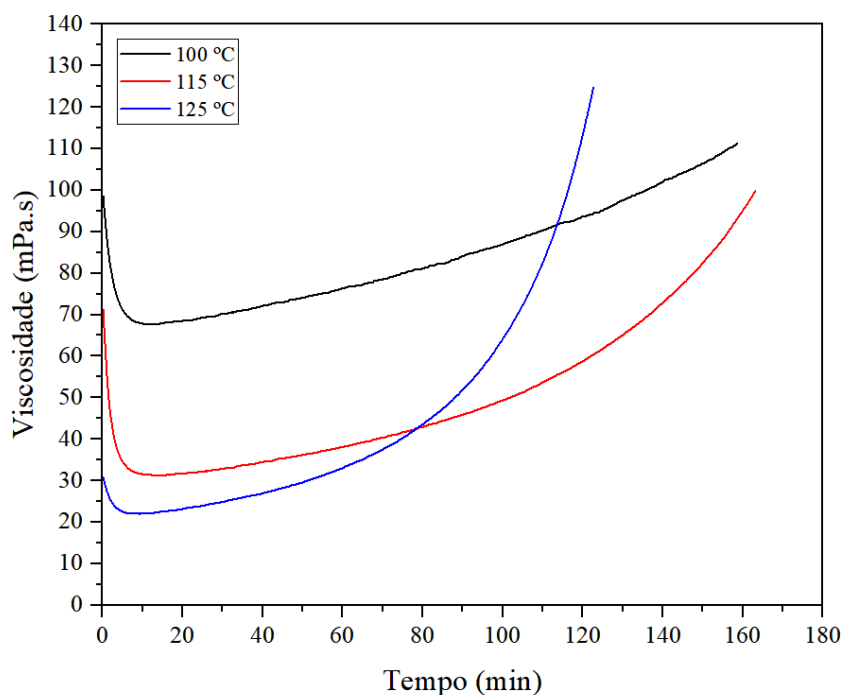
temperaturas, o que diminui a possibilidade de ocorrência de imperfeições durante esse processo. Esse valor também é próximo ao recomendado pelo fabricante.

5.3 VISCOSIDADE

O ensaio de viscosidade forneceu a temperatura e o tempo de trabalho. Isotermas foram utilizadas para verificar o melhor valor de viscosidade (mPa.s) por tempo (min). A baixa viscosidade permite um intervalo de tempo seguro para o processamento do material e permite a limpeza dos equipamentos utilizados sem que seja atingido o ponto de gel ou o início de cura da resina. Deste modo, as temperaturas foram escolhidas com base nos dados obtidos através da análise de calorimetria exploratória diferencial dinâmico, Figura 23, da qual foram escolhidas três diferentes temperaturas, todas abaixo da temperatura de início de cura da resina.

Foram selecionadas as temperaturas de 100 °C, 115 °C e 125 °C. A Figura 25 apresenta os resultados da viscosimetria para as três temperaturas estudadas. Observou-se que as temperaturas selecionadas apresentaram viscosidade dentro do desejado para o processo de moldagem por transferência de resina, uma vez que as viscosidades se encontram abaixo de 100 mPa.s (MONTICELI *et al.*, 2020).

Figura 25 - Resultado da viscosimetria da resina epóxi RTM6.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quanto maior a temperatura, mais rápido o tempo de gel da resina será atingido, o que corrobora para o aumento da sua viscosidade. A análise da Figura 25 mostra que inicialmente maiores temperaturas promovem uma redução significativa da viscosidade. Este comportamento é, então, seguido de uma inclinação, relacionada ao início da etapa de formação das ligações cruzadas, e de um aumento exponencial na viscosidade, devido ao início do ponto de gel. A isoterma de 125 °C apresentou uma viscosidade abaixo de 100 mPa.s por aproximadamente 2 h, o que é adequada para o processamento e limpeza do equipamento de injeção da resina, deste modo esta temperatura foi selecionada para o processo.

5.4 MICROSCOPIA POR INSPEÇÃO ACÚSTICA

Após o processamento, o primeiro ensaio realizado foi o de microscopia por inspeção acústica, um ensaio não-destrutivo, que permite analisar a qualidade do processamento quanto à impregnação ao longo do compósito e verificar a presença de imperfeições. O sentido de impregnação está indicado na Figura 26 pelas setas azuis. Os sinais de atenuação registados no sistema de aquisição de dados foram colocados em gráficos. A partir da escala de cores é demonstrada a qualidade do material produzido. Quanto mais próximo de 0 dB menor atenuação, ou seja, menor o desvio de onda, e quanto mais próximo de 12 dB maior atenuação, isso indica maior possibilidade da presença de defeitos. Cada cor corresponde ao retorno do sinal emitido pelo *probe*. Em regiões ausentes de imperfeições o sinal retorna na faixa de cores destacada pelo retângulo na escala de cores presente na Figura 26. A identificação de outro retorno indica a presença de defeito no laminado.

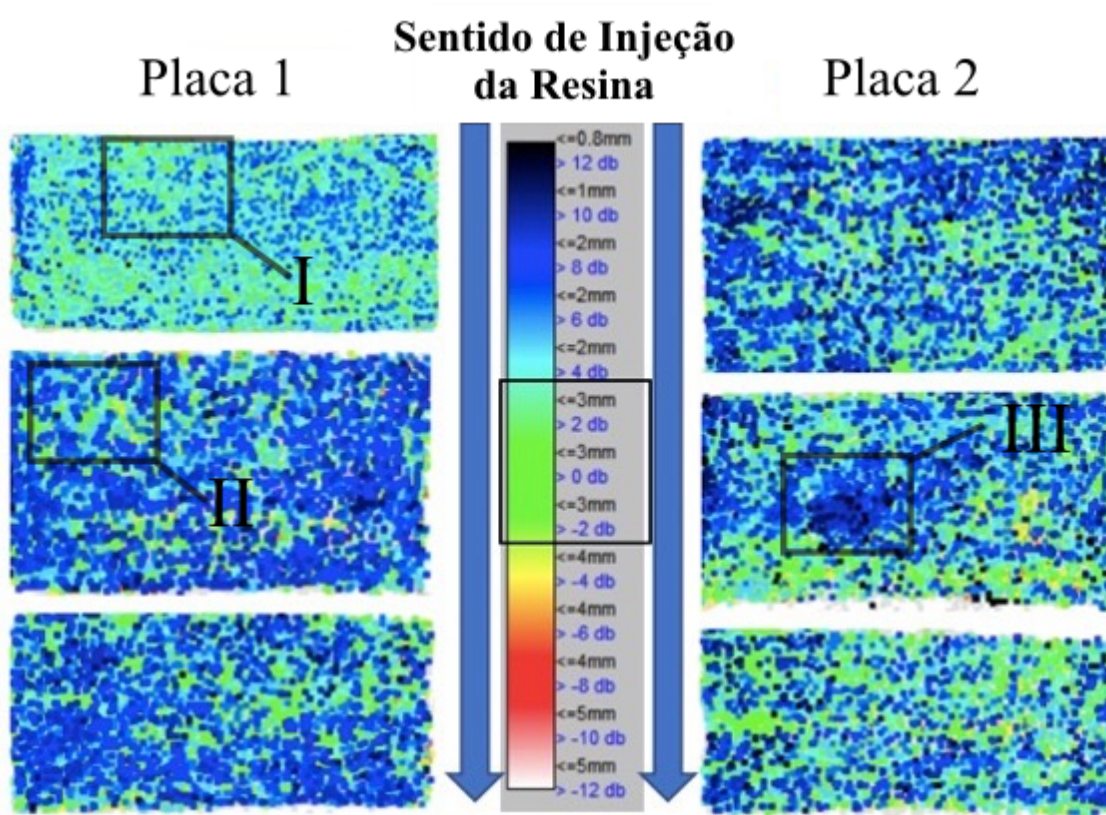
A análise desta figura mostra que o laminado tem um comportamento heterogêneo de atenuação, ou seja, com coloração variada ao longo das amostras, predominantemente nas cores verdes (entre 0 e 2 dB), azuis (entre 4 e 10 dB) e alguns pontos pretos (entre 10 e 12 dB), o que indica a presença de descontinuidades do tipo vazios (poros), caracterizadas nas regiões azuis com concentração mais expressiva na região central dos compósitos. Esta descontinuidade é favorecida durante o processamento do material, sendo a impregnação do reforço pela resina não homogênea.

A partir dessa análise foram selecionadas três regiões distintas a fim de se obter amostras com diferentes porosidades como pode ser observado através da Figura 26. Por meio da região I foram obtidos os corpos de prova do compósito A, das regiões II e III foram

obtidos os corpos de prova dos compósitos B e C, respectivamente, utilizados para as demais análises no presente estudo.

A região I é caracterizada por apresentar predominantemente cores verdes (0-2 dB), ou seja, com menor atenuação comparada as demais regiões selecionadas. Na região II, observou-se maior heterogeneidade das cores comparada a região I (0-8 dB). Já a região III observou-se predominantemente tons de azul escuro com presença de pontos pretos (8-12 dB) o que indica presença de imperfeições em quantidade superior às demais regiões.

Figura 26 - Resultado da microscopia por inspeção acústica das placas produzidas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.5 PICNOMETRIA DE GÁS HÉLIO

O ensaio de picnometria de gás hélio foi realizado nos materiais para calcular a massa específica e o volume real dos compósitos. Essa análise é importante pois auxilia no estudo de porosimetria de mercúrio e de digestão ácida, uma vez que é necessário o conhecimento do volume do material analisado. Foram utilizadas 5 amostras para análise de cada compósito.

As amostras foram seccionadas nas dimensões de 10 mm x 10 mm x 3 mm. Os resultados estão representados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultado de massa, massa específica e volume dos compósitos.

Compósito	Massa (g)	Volume (cm³)	Massa Específica (g.cm⁻³)
A1	0,61	0,33	1,82
A2	0,59	0,32	1,83
A3	0,68	0,37	1,80
A4	0,52	0,28	1,82
A5	0,71	0,38	1,85
B1	0,58	0,32	1,83
B2	0,64	0,35	1,81
B3	0,53	0,28	1,85
B4	0,53	0,29	1,83
B5	0,56	0,30	1,83
C1	0,52	0,29	1,79
C2	0,53	0,30	1,74
C3	0,45	0,26	1,71
C4	0,49	0,28	1,77
C5	0,49	0,27	1,81

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com os resultados foi possível calcular a média da massa específica e volume dos compósitos, bem como o desvio padrão, e esses valores estão representados na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4 - Média dos resultados de picnometria de gás hélio.

Compósito	Massa (g)	Volume (cm³)	Massa Específica (g.cm⁻³)
A	0,62 ± 0,07	0,34 ± 0,03	1,83 ± 0,01
B	0,57 ± 0,04	0,31 ± 0,02	1,83 ± 0,01
C	0,50 ± 0,03	0,28 ± 0,01	1,76 ± 0,03

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados demonstraram que amostras C possuem menor massa e volume real comparadas às demais amostras, isto se deve à presença mais significativa de vazios nesse material, corroborando com o observado através da microscopia por inspeção acústica. As amostras A, como foram retiradas de uma região com baixo índice de porosidade (Figura 26 – Região I) apresentaram valores superiores de massa e volume real.

5.6 DIGESTÃO ÁCIDA

O ensaio de digestão ácida foi realizado com base nos resultados obtidos através dos ensaios de picnometria de gás hélio, pois a partir deste, dados como volume, massa e massa específica de cada compósito podem ser obtidos. A digestão ácida possibilitou a coleta de valores importantes como a fração volumétrica real da matriz, a fração volumétrica real da fibra e a fração volumétrica dos vazios.

O ensaio foi realizado em 5 amostras para cada compósito estudado (compósito A, B e C). Os resultados são apresentados na Tabela 5 a seguir. Verificou-se que os compósitos apresentaram uma fração volumétrica de fibra de vidro próxima a 48%. Os compósitos A e B apresentaram valores semelhantes quanto à fração volumétrica de vazios (aproximadamente 2% e 3%, respectivamente), já o compósito C apresentou valor relativamente superior (próximo a 8% de vazios). Essa diferença observada provavelmente deve-se à presença significativa de poros abertos (conectados com a superfície) no compósito C, o que pode ter corroborado para a maior porosidade apresentada por esse material. Os resultados corroboram com o que foi observado através da microscopia por inspeção acústica (Figura 26). O mapa de cores permitiu selecionar regiões com diferentes conteúdos de vazios, e por meio da digestão ácida foi possível verificar de maneira quantitativa a fração volumétrica de vazios presente em cada amostra selecionada.

Tabela 5 – Resultados obtidos a partir da digestão ácida dos compósitos.

Compósito	Volume de Fibras	Volume de Matriz	Volume de Vazios
	(%)	(%)	(%)
A1	44,81	53,92	1,26
A2	47,33	49,64	3,02
A3	48,22	49,54	2,22
A4	45,33	53,19	1,46
A5	48,37	48,87	2,74
B1	46,28	51,31	2,40
B2	43,84	54,80	1,35
B3	48,76	48,24	2,98
B4	49,02	45,71	5,25
B5	47,17	49,80	3,02
C1	47,82	45,05	7,12
C2	44,26	48,54	7,18
C3	46,38	41,68	11,93
C4	46,93	45,87	7,19
C5	49,82	42,53	7,63

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da Tabela 6 pode ser observado a média e o desvio padrão dos resultados. Observou-se que o compósito A apresentou uma maior homogeneidade dos resultados devido ao menor valor do desvio padrão. Já o compósito C foi o que apresentou uma maior heterogeneidade, indicando que nesse material os poros estão distribuídos de maneira mais aleatória e em diferentes frações volumétricas. Os resultados corroboram com estudos realizados anteriormente (BOWLES; FRIMPONG, 1992), que mostraram que compósitos que apresentam baixa fração volumétrica de vazios, esses tendem a concentrar-se em certas regiões, distribuídos de maneira mais heterogênea ao longo do material, principalmente em regiões ricas em resina. Os compósitos que apresentam maior fração volumétrica de vazios mostram, em muitos casos, uma homogeneidade maior na distribuição de poros ao longo do material.

Tabela 6 - Média dos resultados de digestão ácida.

Compósito	Volume de Fibras (%)	Volume de Matriz (%)	Volume de Vazios (%)
A	46,81 ± 1,65	51,03 ± 2,33	2,14 ± 0,76
B	47,01 ± 2,10	49,97 ± 3,40	3,00 ± 1,42
C	47,04 ± 2,03	44,73 ± 2,74	8,21 ± 2,08

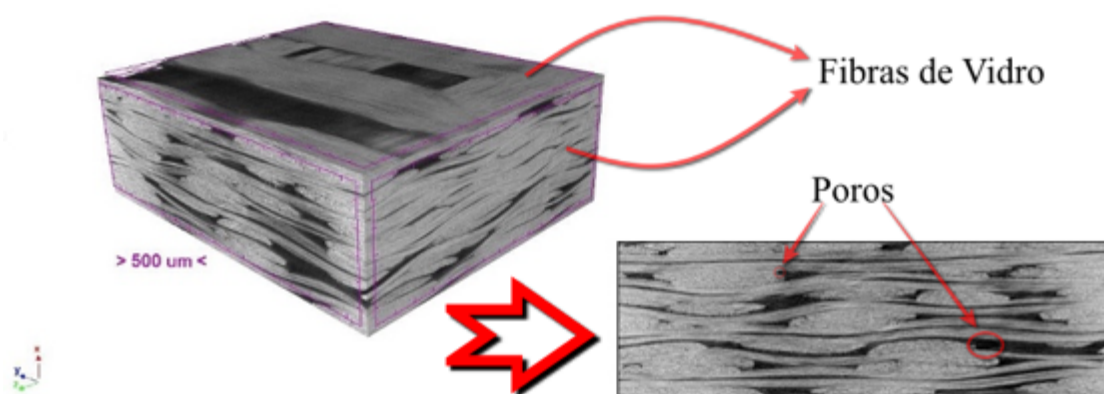
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.7 MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA DE RAIOS X

A técnica de microtomografia computadorizada de raios X foi utilizada a fim de visualizar as características morfológicas do material. Através desta análise, imagens 2D foram obtidas e por meio dessas foi possível realizar a reconstrução tridimensional dos compósitos com o *software* CTVol, o que possibilitou a análise detalhada do material em profundidade e realizar tratamentos de imagens para ressaltar o componente de estudo. Logo, a técnica permite a visualização das camadas das fibras de vidro utilizadas na fabricação do compósito, assim como sua orientação e a presença de defeitos.

A Figura 27 exemplifica uma imagem 3D do compósito vidro/epóxi. Através dessa análise foi possível identificar os componentes presentes no material, assim como a presença de poros. Nota-se que a identificação dos componentes pode ser feita devido às diferenças na escala de cores (tons de cinza), formadas pelas atenuações distintas decorrente da incidência dos raios X. A presença da cor preta nas microtomografias indica a ocorrência de poros, pois durante a análise os raios X, quando passam por regiões de vazios (poros), esses não são atenuados. Já as fibras de vidro aparecem nas imagens em tom mais claro (branco).

Figura 27 – Representação 3D e 2D dos compósitos estudados por meio da análise de microtomografia computadorizada de raios X.



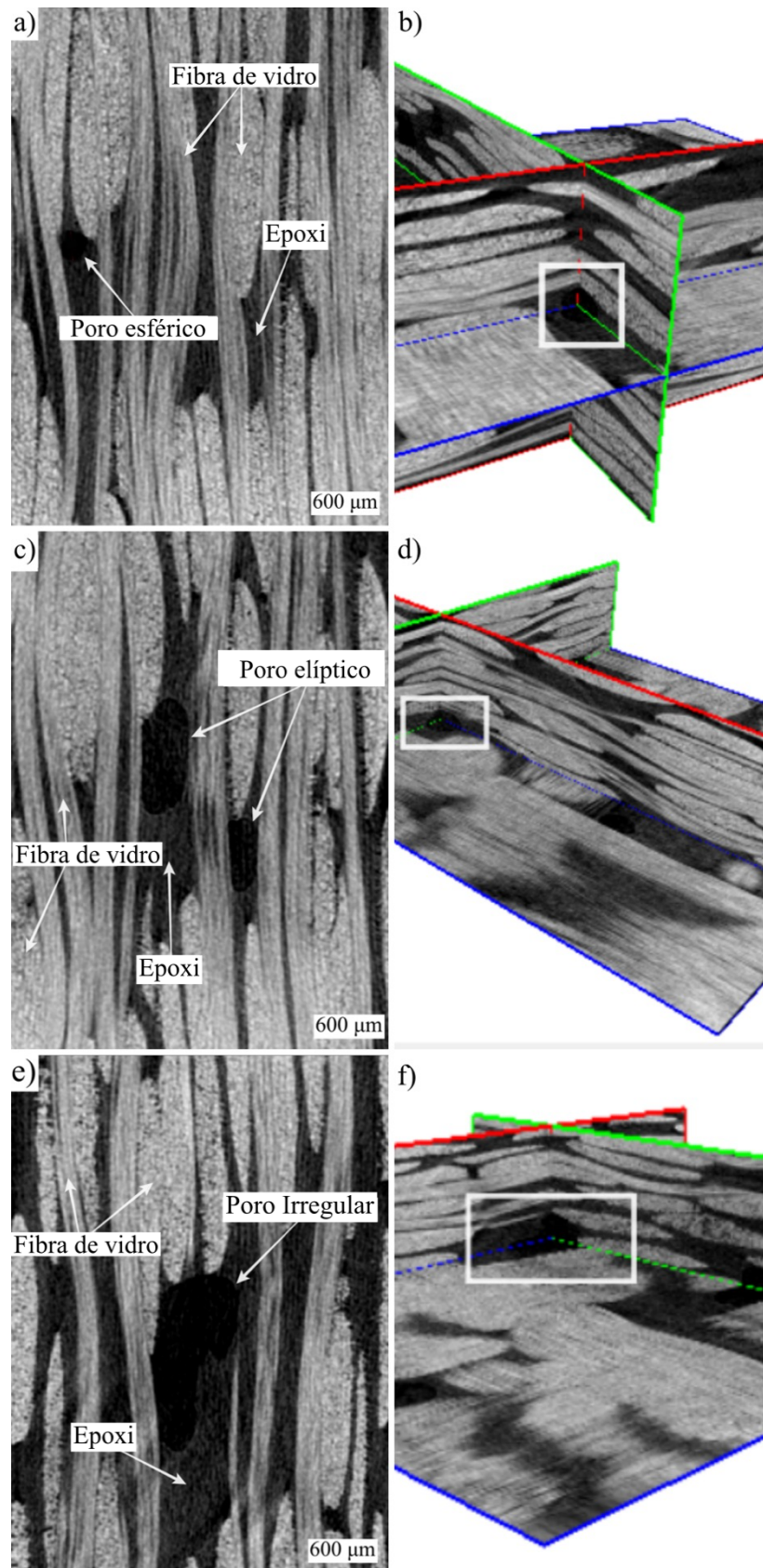
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 27 permite ainda verificar a sequência do empilhamento das camadas do tecido de fibra de vidro. Nota-se que, como mencionado anteriormente, os compósitos foram fabricados a partir da disposição de 14 camadas de fibra, como pode ser melhor observado através da reconstrução em 3D da amostra, confirmando o conteúdo de camadas de fibras inicialmente proposto.

A Figura 28 representa os diferentes formatos de vazios encontrados nos compósitos analisados, que são esféricos (Figura 28a, b), elípticos (Figura 28c, d) e irregulares (Figura 28e, f), por meio de imagens bidimensionais e tridimensionais.

Nota-se que os poros esféricos (Figura 28a, b) são mais curtos que os demais, pode ser mais bem observado na imagem 2D. A coalescência de vazios esféricos ou a inclinação e achatamento de forma circular devido ao cisalhamento resultante da pressão de injeção leva a uma forma de vazio elíptica (Figura 28c, d). A morfologia de vazio irregular (Figura 28e, f) está associada com o aumento do diâmetro de vazio (concentração de vazio e coalescência). A alta concentração de reforço leva a formas irregulares devido à limitação de espaço para o crescimento da porosidade (ALVES *et al.*, 2021b).

Figura 28 - Morfologia dos vazios: (a) 2D esférico, (b) 3D esférico, (c) 2D elíptico, (d) 3D elíptico, (e) 2D irregular, (f) 3D irregular

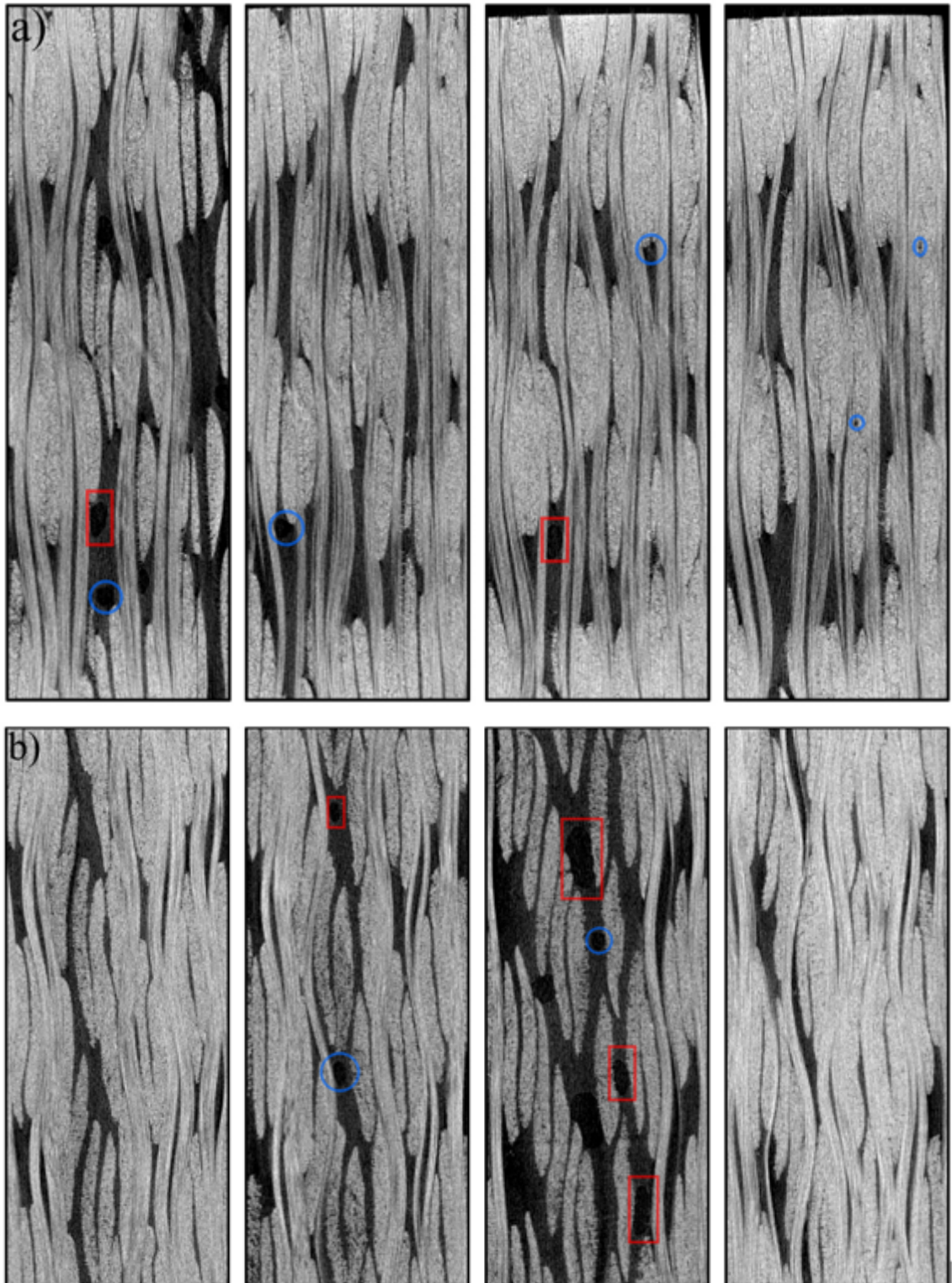


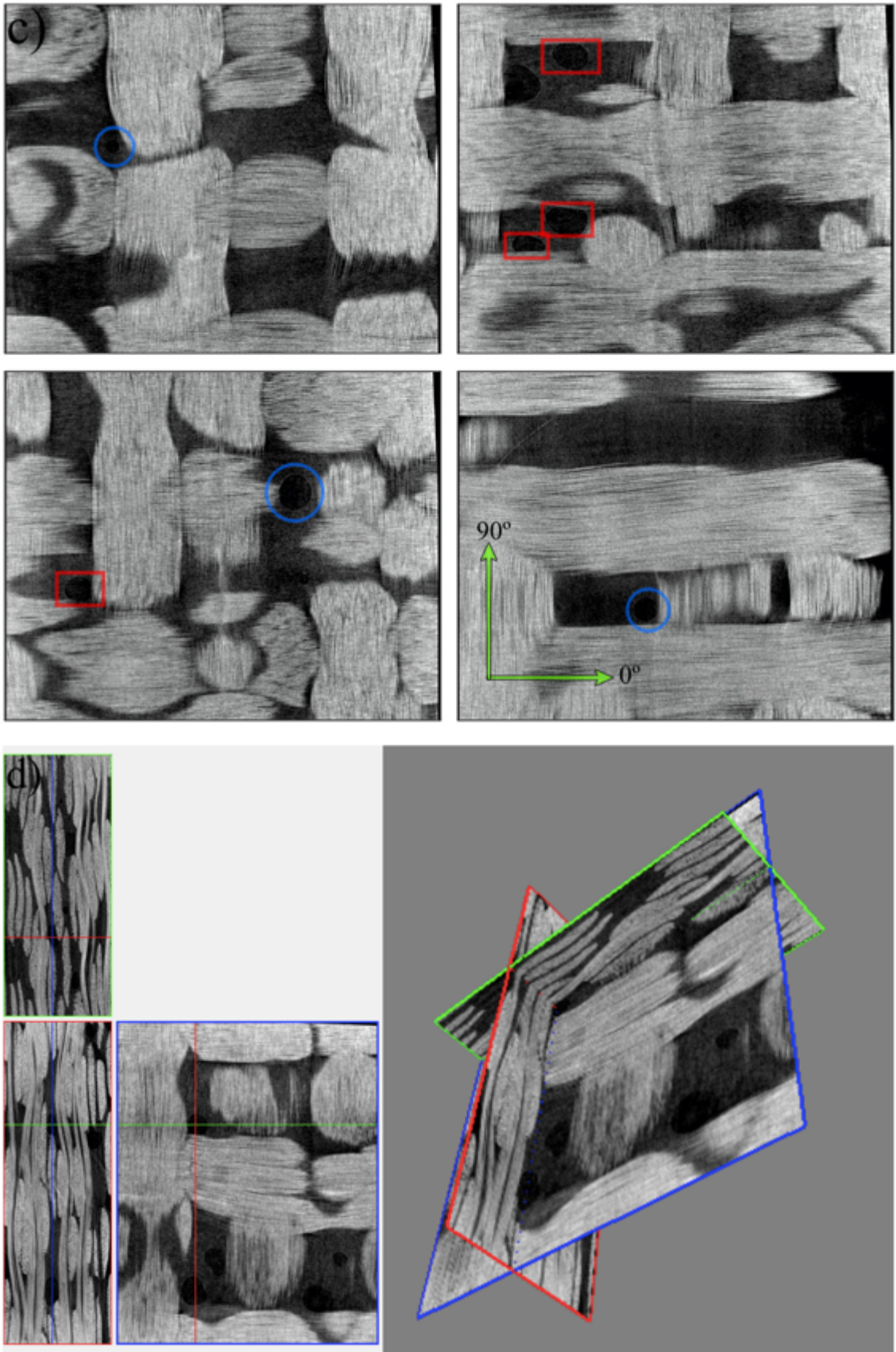
Fonte: Adaptado de Alves et al. (2021b).

A Figura 29 apresenta diferentes seções do compósito A, a partir das três perspectivas: coronal (Figura 29a), transaxial (Figura 29b) e sagital (Figura 29c) e uma representação das mesmas em 3D de uma dada região do material (Figura 29d). De modo geral, verificou-se que a amostra A apresenta poros em diâmetros pequenos, quando comparada às demais amostras. A localização dos mesmos é, na sua grande maioria, na região central da amostra. Foi ainda verificado que poros menores possuem a forma esférica (indicado pelos círculos azuis) e de acordo com o aumento de tamanho tornam-se mais elípticos (indicados por retângulos vermelhos).

As setas verdes presentes no plano sagital indicam a orientação das fibras utilizadas na fabricação do material $[0^\circ/90^\circ]_s$. Notou-se que a morfologia dos poros varia de acordo com a perspectiva, o plano coronal, quando comparado com o transaxial, são menores e logo sua forma predominantemente circular se destaca. A análise da Figura 29d corrobora com as justificativas feitas anteriormente. Observou-se que os poros se concentraram nas regiões mais internas da amostra, seu formato, quando analisado em duas dimensões, varia de acordo com a perspectiva. Para o poro selecionado na imagem percebeu-se que quando observado pela vista sagital possui formato circular e nas demais vistas seu formato é elíptico.

Figura 29 - Perspectiva do compósito A. a) vista coronal; b) vista transaxial; c) vista sagital.



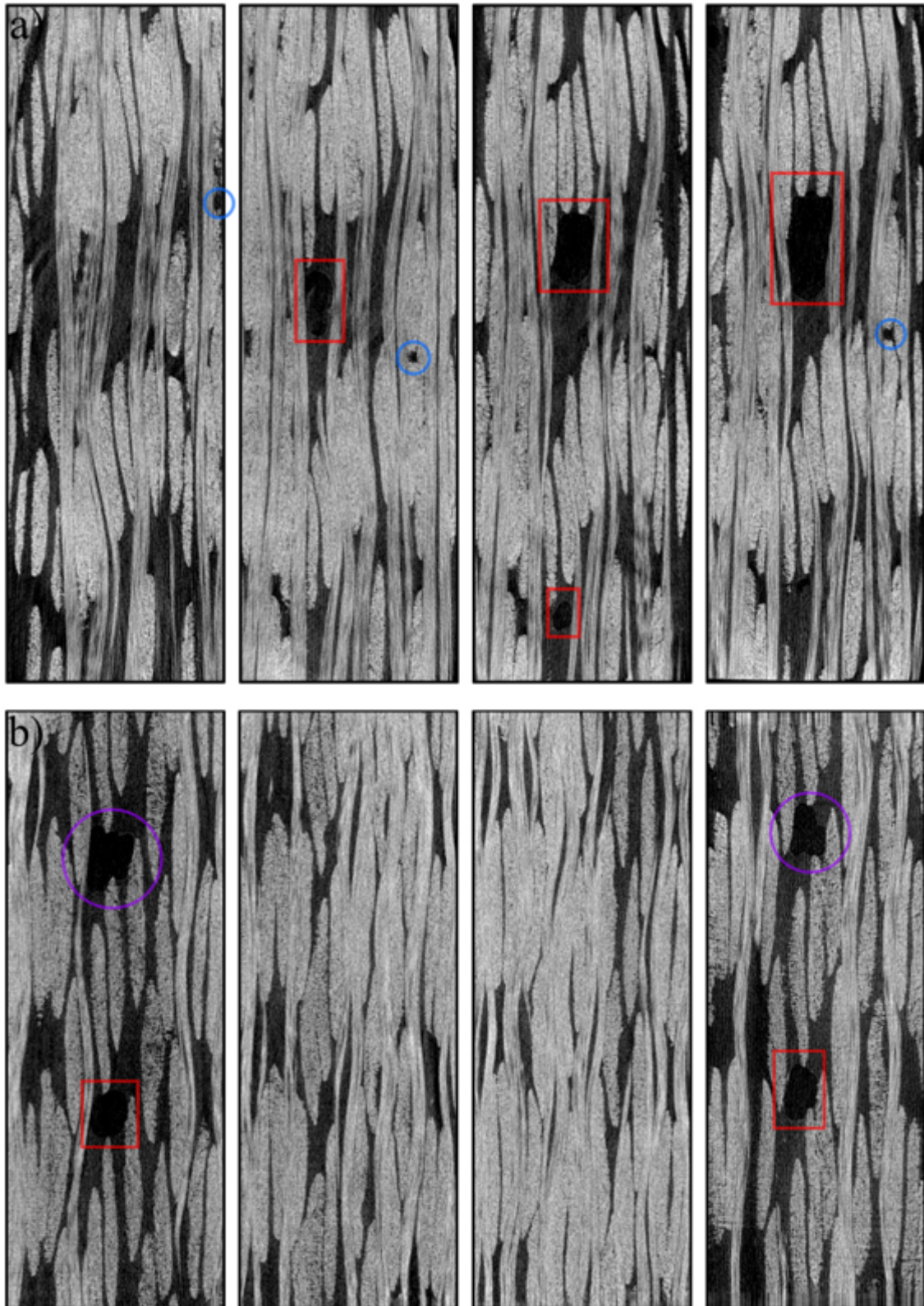


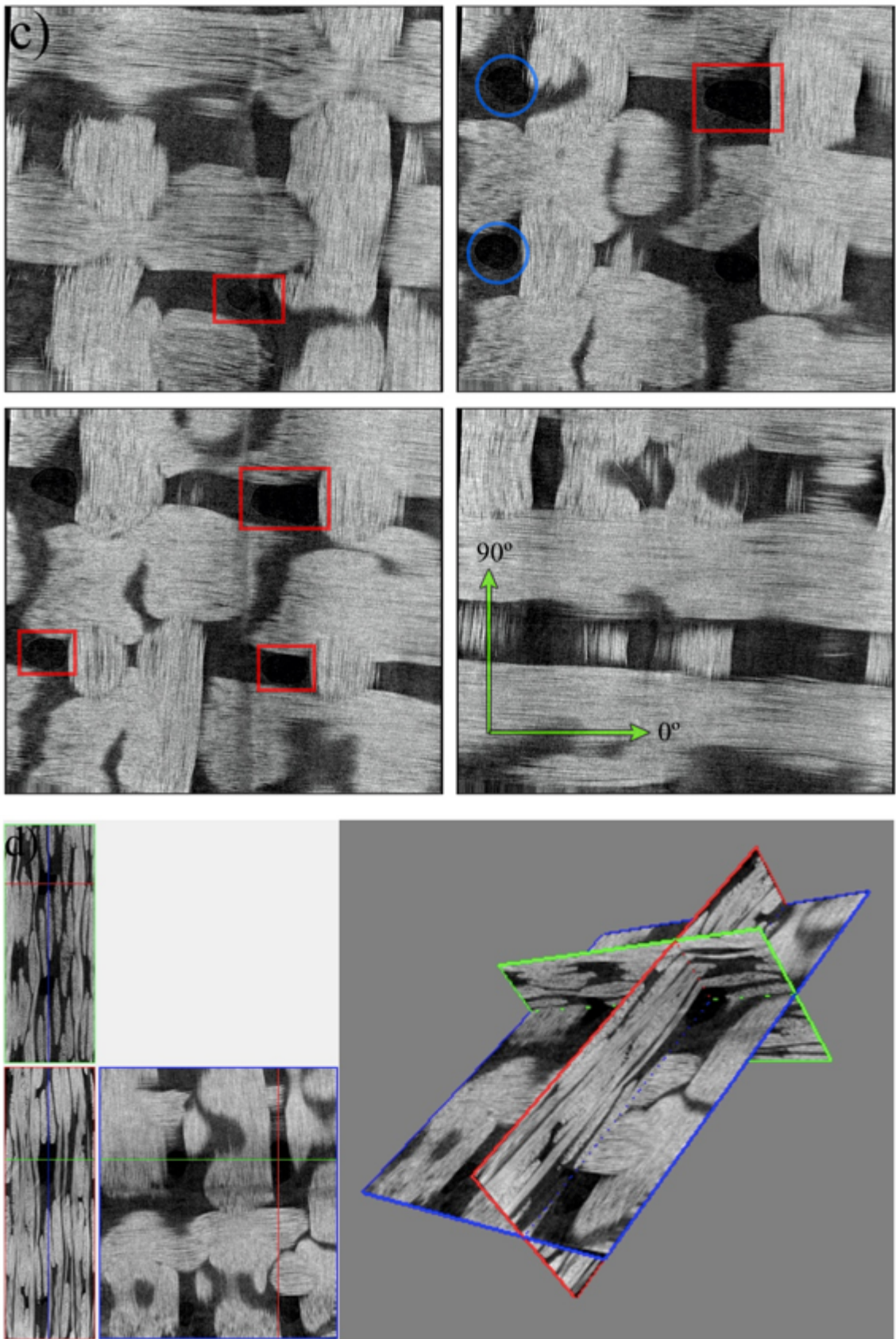
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 30 representa diferentes seções do compósito B a partir das três perspectivas: coronal (Figura 30a), transaxial (Figura 30b) e sagital (Figura 30c) e uma representação delas em 3D de uma dada região do material (Figura 30d). De modo geral, as imagens mostram que a amostra B, comparada ao compósito A, apresentou poros consideravelmente maiores. Seus formatos são elípticos (indicados por retângulos vermelhos) alguns poucos possuem a forma circular (indicados pelos círculos azuis) e outros apresentaram uma forma irregular (indicados pelos círculos roxo), e assim como aconteceu com amostra A sua localização está na região mais central do material.

As setas verdes presentes no plano sagital indicam a orientação das fibras utilizadas na fabricação do material $[0^\circ/90^\circ]$ s. A morfologia dos poros variou de acordo com o plano analisado, a presença de poros menores e na forma circular foi mais predominante no eixo coronal, enquanto no eixo transaxial os poros apresentaram formatos irregulares e elípticos, já no eixo sagital os poros são elípticos. A análise da Figura 30d corrobora com esses resultados. Observou-se que os poros se concentraram nas regiões mais internas da amostra, seu formato, quando analisado em duas dimensões, varia de acordo com a perspectiva. Para o poro selecionado na imagem observa-se que seu formato é elíptico nas três vistas que o representa.

Figura 30 - Perspectiva do compósito B. a) vista coronal; b) vista transaxial; c) vista sagital.



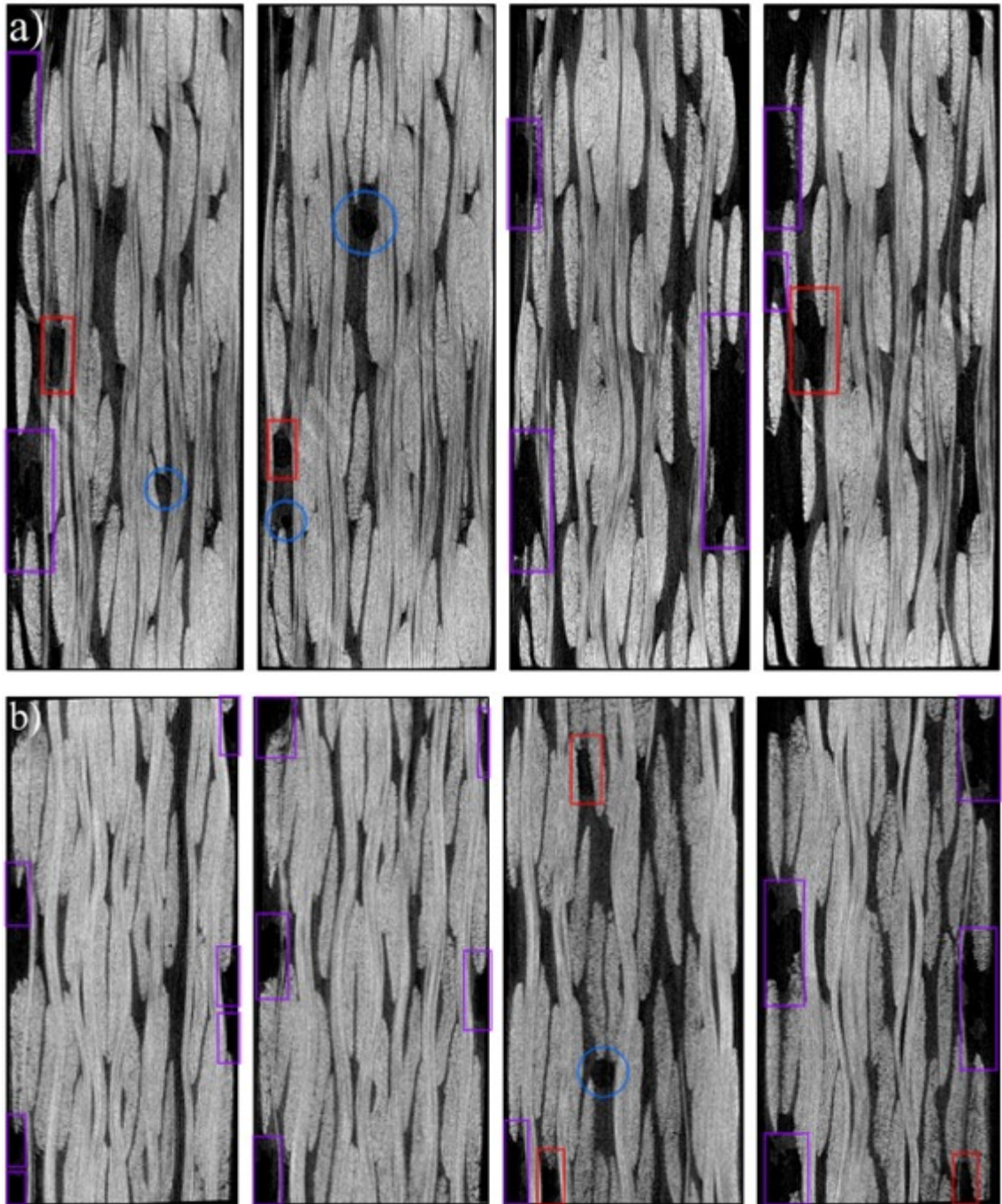


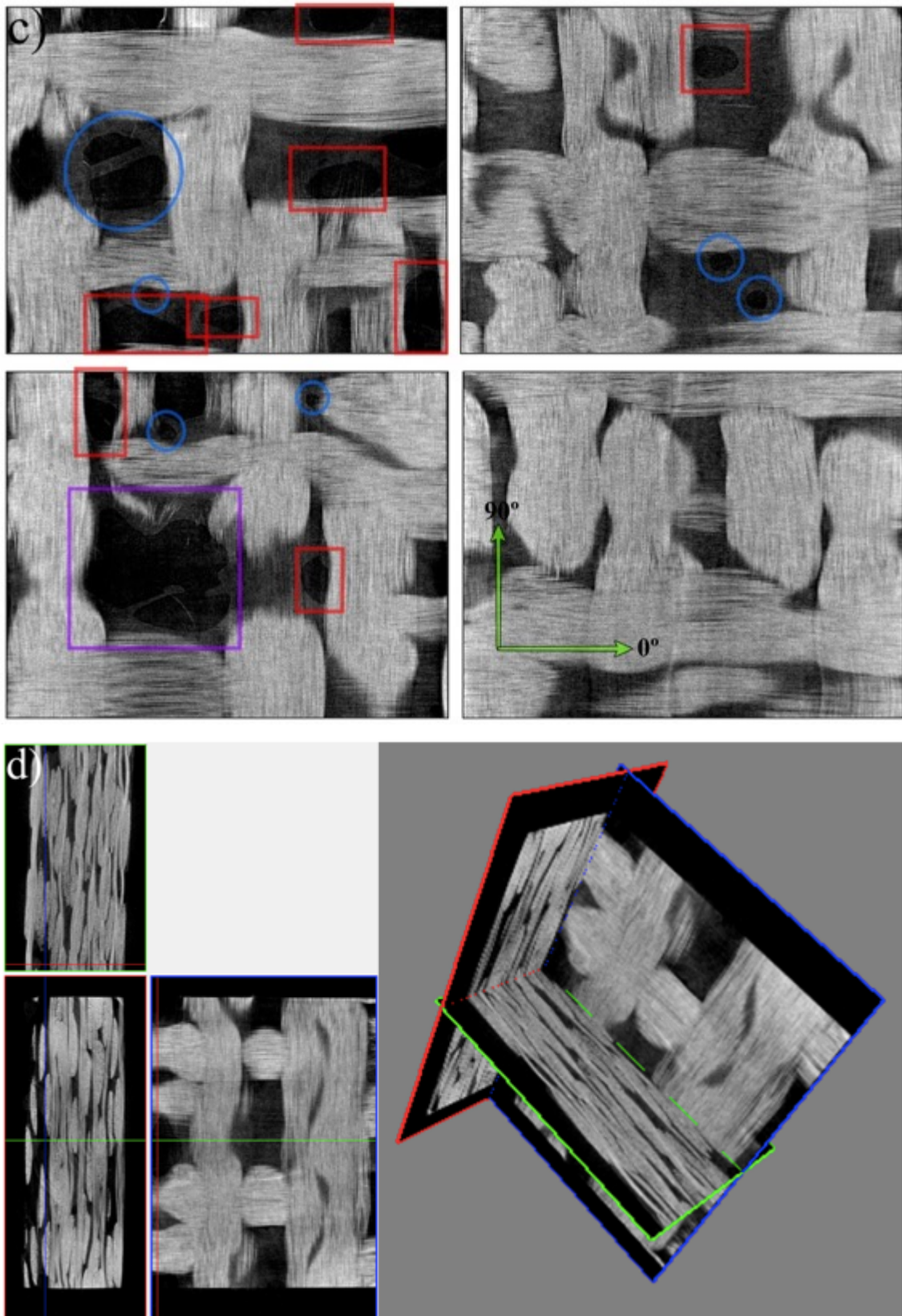
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 31 representa diferentes seções do compósito C a partir das três perspectivas: coronal (Figura 31a), transaxial (Figura 31b) e sagital (Figura 31c) e uma representação delas em 3D de uma dada região do material (Figura 31d). Através das imagens verificou-se que a amostra C apresentou uma característica diferente das demais amostras. Nas regiões próximas às extremidades laterais são notadas grandes concentrações da cor preta (indicados pelos retângulos roxos), que caracterizam regiões de vazios, isto pode indicar que não houve uma boa impregnação do reforço pela resina nas regiões próximas à superfície do material, ou seja, o compósito apresenta poros abertos (regiões de vazios conectados à superfície).

Nas áreas centrais observou-se que o tamanho dos poros é pequeno e em formatos circulares (indicados pelos círculos azuis), com algumas exceções onde são mais alongados em forma elíptica (indicados pelos retângulos vermelhos). As setas verdes presentes no plano sagital indicam a orientação das fibras utilizadas na fabricação do material $[0^\circ/90^\circ]_s$. A morfologia dos poros variou de acordo com o eixo analisado, a presença de poros menores nas formas circulares e elípticos foram observados no eixo coronal e no eixo transaxial, já no eixo sagital os poros apresentaram formatos variados (irregulares, circulares e elípticos) e de grande diâmetro. A análise da Figura 31d corrobora com as justificativas feitas anteriormente; foi verificado que as regiões com grandes vazios se encontram nas regiões próximas à superfície do material. Já os poros na região central são bem menores quando comparados aos apresentados pelas demais amostras. Para a região selecionada na imagem percebeu-se que o formato dos poros são circulares quando observado pelo plano sagital e elípticos quando observados nas demais vistas.

Figura 31 - Perspectiva do compósito C. a) vista coronal; b) vista transaxial; c) vista sagital.





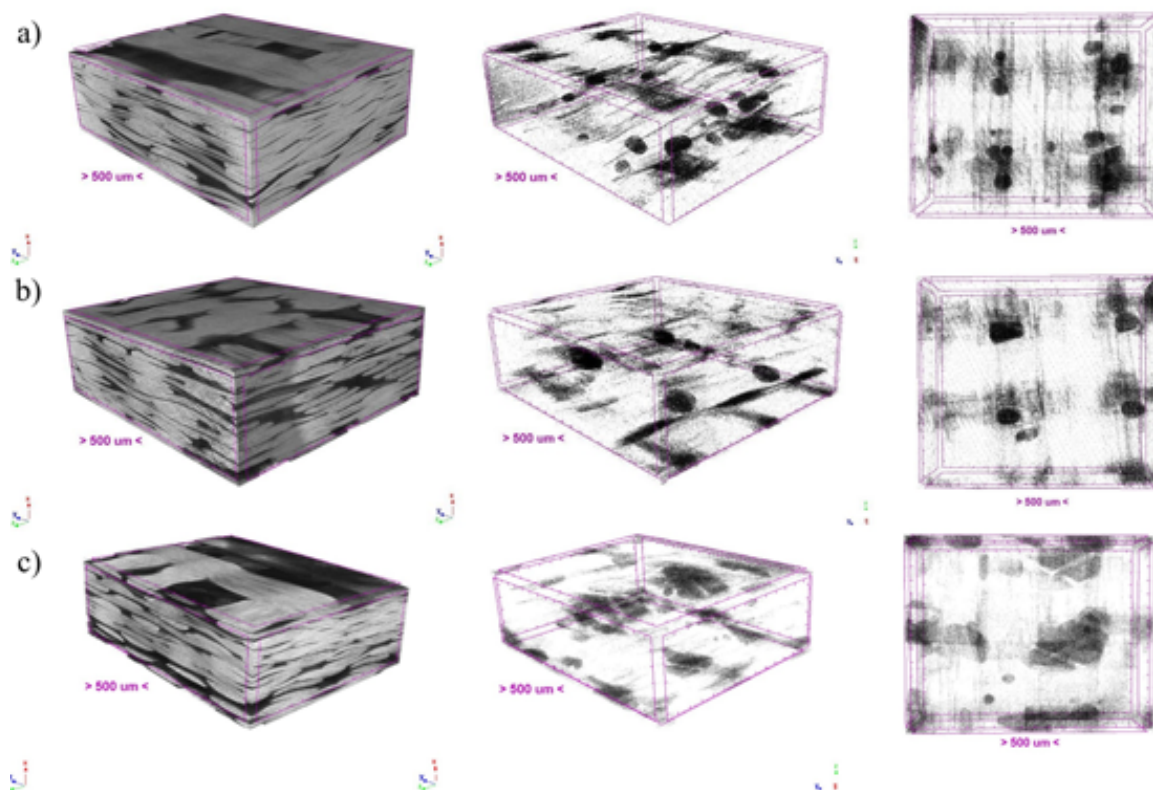
Fonte: Elaborado pelo autor.

Através das análises das imagens dos compósitos e das considerações realizadas, pode-se dizer que os vazios, de modo geral, são localizados predominantemente em regiões

ricas em resina. Quando estão localizados em regiões mais internas do material os seus formatos variam predominantemente na forma elíptica, circular e em alguns casos são irregulares. Esse comportamento foi também evidenciado por Schell *et al.* 2007, que utilizaram a técnica de microtomografia de raios X para estudar os vazios em compósito de vidro/epóxi processados por RTM. Eles observaram pequenos vazios na forma esférica presentes nas zonas ricas em resina e grandes vazios em formatos irregulares entre os cabos sobrepostos (SCHELL *et al.*, 2006).

A Figura 32 mostra a microtomografia computadorizada de raios X dos compósitos estudados, utilizando um ângulo de observação de 46° (à esquerda está a reconstrução 3D e à direita apenas os poros em diferentes posições). A representação dos poros foi feita a partir do *software* CTVol, por meio de ajustes de opacidade, sendo possível desconsiderar as regiões na presença das fibras de vidro e da resina epóxi, como resultado teve-se as regiões caracterizadas pela falta de atenuação, devido à presença de vazios (regiões na cor preta). A alteração da opacidade comanda a forma de visualização dos Voxel (elemento de um volume com representação tridimensional, partindo de um conjunto de dados (matriz), de modo que cada elemento é chamado de um voxel), de maneira que quanto mais baixa for a interação da matéria com os raios X mais transparente será o retorno da imagem do compósito (BRUKER, 2003).

Figura 32 - Representação 3D dos compósitos e dos poros presentes em cada amostra em diferentes ângulos.



Fonte: Adaptado de Alves et al. (2021a).

Essa análise corroborou com os resultados discutidos anteriormente. A Figura 32a (compósito A) apresenta grande parte da porosidade em pequenos diâmetros e frações volumétricas inferiores, em comparação com as demais amostras. Os poros estão localizados na região central (poros fechados - sem conexões superficiais) com formato esférico. Com o aumento dos diâmetros os vazios tornam-se elípticos, visto que o crescimento do tamanho dos poros passa a ser limitado pela presença do reforço, alterando sua morfologia (RUIZ *et al.*, 2006; MEHDIKHANI *et al.*, 2019a). O volume total calculado para o compósito A foi de 3,87%.

O Compósito B (Figura 32b) também apresenta menor índice de vazios (4,02%) e poros fechados; no entanto, apresentaram diâmetros maiores - aumentando o tamanho do formato elíptico no laminado. Nota-se que a quantidade de poros é inferior à quantidade de poros existentes no compósito A. Por fim, o compósito C (Figura 32c) apresentou uma característica distinta, na qual se notam grandes concentrações de vazios conectados às superfícies (poros abertos), o que levou a um aumento do conteúdo de vazios (9,05%). Na região central, observa-se que a porosidade é menor e circular, com algumas exceções que são

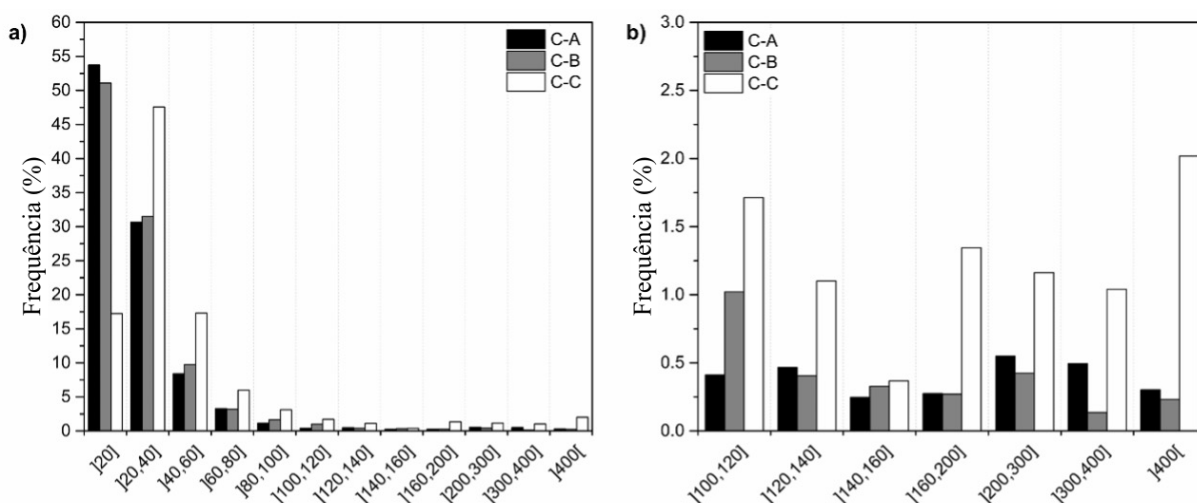
mais achatadas na forma elíptica. O aumento do conteúdo de vazios e do tamanho do diâmetro ocorre devido à coalescência dos poros, em que sua união gera uma forma maior, tendendo à conexão com a superfície (MONTICELI *et al.*, 2019).

O estudo quantitativo dos vazios presentes nos compósitos, a partir das imagens obtidas pela microtomografia computadorizada de raios X, foi realizado por meio do tratamento das imagens no programa imageJ.

Através do tratamento das imagens foi possível obter os valores da fração total de vazios presentes em cada compósito. O compósito A apresentou aproximadamente 3,87% de porosidade, as amostras B e C apresentaram uma fração de poros correspondente a 4,2% e 9,05%, respectivamente.

Na Figura 33 a seguir, estão representadas a média da distribuição do tamanho de poros para os compósitos A, B e C. No eixo das ordenadas estão apresentadas o percentual de seções, e no eixo das abscissas apresenta a faixa de tamanho do diâmetro dos poros.

Figura 33 - Histograma de distribuição de diâmetro de poros. (a) distribuição de tamanho de vazio, (b) porosidade maior ($> 100 \mu\text{m}$) destacada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

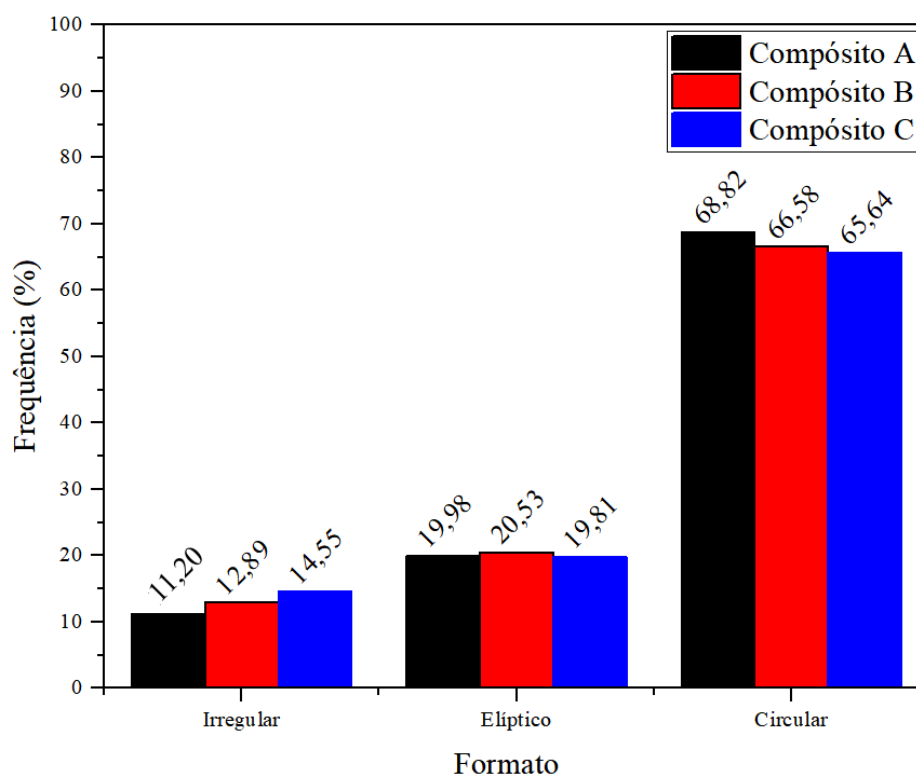
Estudos realizados por Hamidi *et al.* (2005a) estabeleceram que os vazios pequenos se encontram abaixo de $50 \mu\text{m}$ de diâmetro, vazios médios na faixa de $50 - 100 \mu\text{m}$ e poros grandes maiores que $100 \mu\text{m}$ de diâmetro (HAMIDI; AKTAS; ALTAN, 2005a). De modo geral, notou-se que houve um decréscimo das frequências, nas três amostras, com o aumento do diâmetro dos poros e que para os três compósitos o maior percentual da fase porosa refere-se aos poros com diâmetro na faixa dos 20 a $40 \mu\text{m}$. O compósito A apresentou maior

frequência (53,8 %) para os poros com até 20 μm de diâmetro, assim como a amostras B que apresentou maior frequência (51,1 %) para a mesma faixa de diâmetro de poros. Já o compósito C os resultados demonstraram que a maior frequência (47,6%) ocorreu para os poros com diâmetro maiores que 20 μm e menores que 40 μm . Já para os poros acima de 100 μm de diâmetro a frequência foi relativamente pequena, como é possível visualizar este intervalo no gráfico. Observou-se que a frequência de diâmetro dos poros acima de 100 μm dos compósitos A e B foram relativamente semelhantes, sendo elas 2,7% e 2,8%, respectivamente.

A amostra C apresentou uma frequência de diâmetros acima dos 100 μm equivalente a 8,7%. Essa diferença nos resultados indica que poros superficiais (poros abertos) apresentaram tamanhos consideravelmente maiores que os poros fechados, uma vez que a presença de poros com essas características não foi observada de modo significativo nos compósitos A e B. Os valores de máximo diâmetro encontrado para os compósitos A, B e C foram de 795 μm , 1250 μm e 1290 μm , respectivamente. Esses resultados corroboram com as análises feitas anteriormente, no que diz respeito à incidência de poros maiores presentes nos compósitos B e C, e poros menores presentes no compósito A, bem como os tipos de poros (aberto e fechado).

A média da distribuição do formato dos poros encontrados nos compósitos estudados estão representadas na Figura 34 a seguir. O modo de classificação ocorreu por meio da avaliação dos dados obtidos mediante tratamento das imagens utilizando o *software ImageJ*, mais especificamente mediante os resultados de circunferência, que avalia o vazio através de um valor, que varia de 0 a 1, onde quanto mais próximo do valor 1 mais o poro aproxima-se de uma circunferência perfeita. Valores inferiores a 0,5 caracterizam poros com formato irregulares, poros que se encontram na faixa de 0,5 até 0,9 possuem forma elíptica e poros que apresentaram valores no intervalo de 0,9 a 1 possuem formato esférico.

Figura 34 - Histograma dos formatos dos poros dos compósitos.



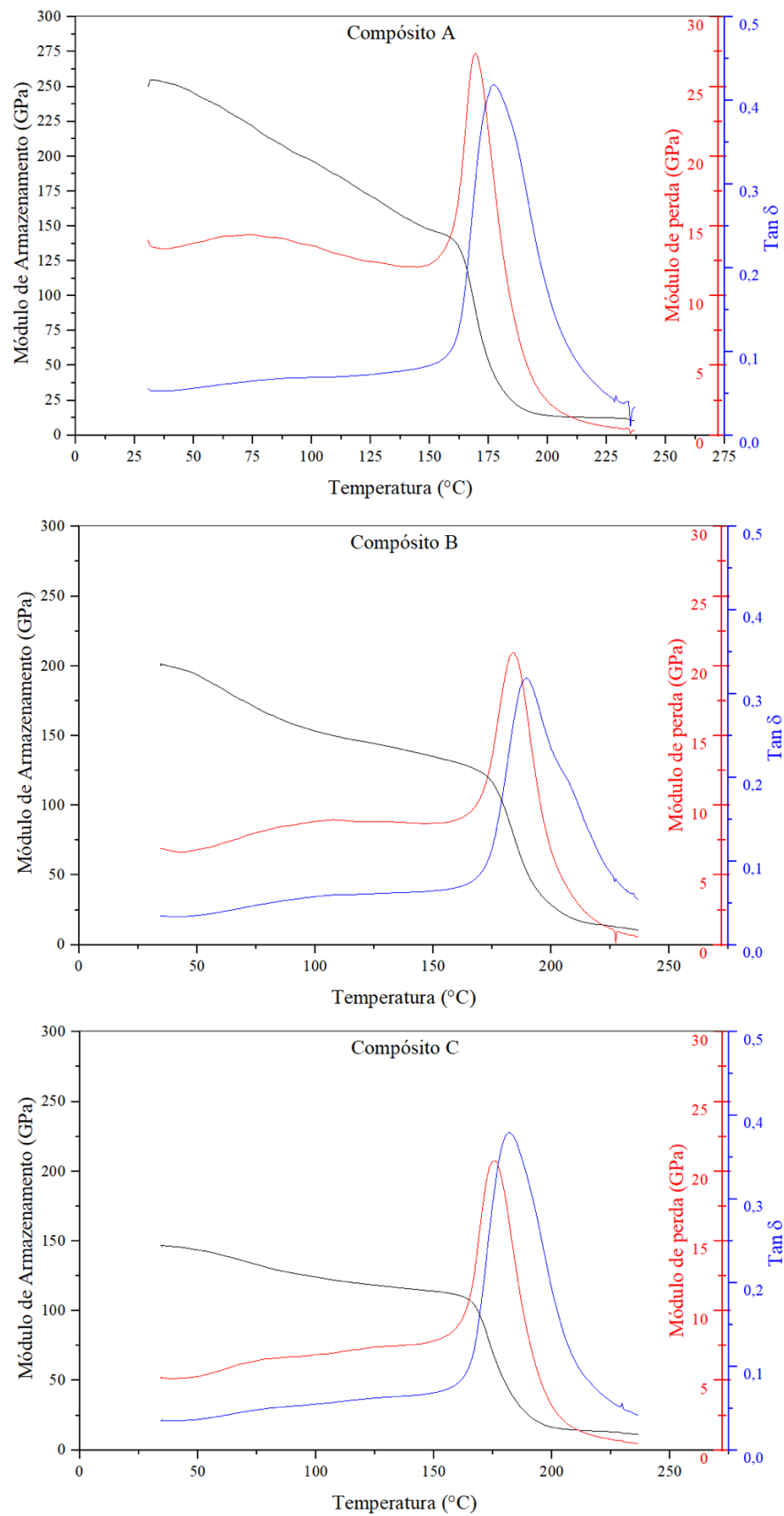
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados demonstraram certa similaridade entre as amostras. Poros circulares são os mais presentes nos três compósitos, em seguida estão os poros elípticos e o que apresentou menor frequência foram os poros irregulares. Notou-se que o compósito A apresentou valores superiores para os poros circulares (68%) comparado aos demais compósitos. Esse resultado corrobora com os resultados referentes ao diâmetro, pois poros com diâmetros menores tendem a ser mais esféricos que os poros com diâmetros maiores. Isso ainda permite justificar os menores valores de frequência apresentados pelo compósito A para os poros irregulares (11,2%) comparados, por exemplo, ao compósito C (14,55%), uma vez que o compósito C apresentou maior frequência (2,01%) de poros acima de 400 μm de diâmetro, enquanto o compósito A expressou uma contribuição de aproximadamente 0,3% para poros com diâmetro superior a 400 μm . Já os poros elípticos apresentaram uma frequência extremamente similar entre os compósitos, aproximadamente 20%.

5.8 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

As curvas construídas a partir dos resultados da corrida dinâmica para os compósitos, com diferentes frações volumétricas de poros, vidro/epóxi fabricados pelo processo via RTM então representados na Figura 35. Observou-se um comportamento característico com o aumento da temperatura, ou seja, para o módulo de armazenamento (curva em preto) houve uma diminuição da propriedade do módulo em função da temperatura, para o módulo de perda e $\tan \delta$ houve inicialmente uma linearidade e em seguida um aumento da propriedade com o aumento da temperatura (curvas em vermelho e azul, respectivamente). As curvas da Figura 35 representam o módulo de armazenamento, de perda e $\tan \delta$ dos compósitos estudados.

Figura 35 - Curvas de DMA (módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$ versus temperatura) para o compósito vibra de vidro/epóxi com diferentes volumes de poros.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação ao módulo de armazenamento, na região vítrea maiores valores de módulo são atribuídos à maior rigidez do material, associada aos segmentos moleculares que estão “congelados” (movimento mais restrito) levando a maiores tempos de relaxação. Com o aumento da temperatura, o módulo de armazenamento reduz drasticamente na região de transição vítrea, em virtude da transformação da energia mecânica em calor, por meio das movimentações micro-Brownianas dos segmentos da cadeia principal. Em seguida, na região elastomérica, os menores valores são atribuídos às maiores movimentações das cadeias poliméricas, causadas pela grande agitação molecular em altas temperaturas, as movimentações internas respondem à tensão aplicada no material, o que corrobora para o baixo armazenamento de energia nesta região (CASSU, 2005; WUNDERLICH, 1997).

O módulo de perda se refere à energia dissipada na forma de calor por ciclo de deformação. Valores máximos na região de transição vítrea são observados (pico máximo da curva) proveniente da maior dissipação de energia que ocorre quando a frequência do ensaio se assemelha à frequência das movimentações internas ocorridas no material, em determinada temperatura na qual é realizada a medição. Observou-se valores inferiores na região vítrea, uma vez que essa região se caracteriza pelo maior armazenamento de energia, e na região elastomérica onde a parte viscosa é predominante (CASSU, 2005; WUNDERLICH, 1997).

As curvas de $\tan \delta$ apresentaram um comportamento semelhante às curvas do módulo de perda, pois essa curva é construída a partir da razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento. Apresentaram seu valor máximo na região de transição vítrea, caracterizado pelo pico presente na curva, devido a grande diferença entre a energia dissipada e a energia armazenada nessa região (CASSU, 2005).

De modo geral, esse ensaio inicia-se na região de viscoelasticidade linear do material, ou seja, a deformação é proporcional à tensão aplicada, logo tem-se um módulo de elasticidade que será elevado (E'). A tensão aplicada no ensaio é cíclica, (uma deformação senoidal cíclica), isto corrobora no comportamento das curvas observadas a partir dos resultados. Observou-se que quando maiores valores de módulo de armazenamento são obtidos, menores valores do módulo de perda são encontrados, isto significa que o material está recebendo energia sem dissipá-la, ou seja, está armazenando a energia.

A partir do ponto que começa a ocorrer a diminuição da curva do módulo de armazenamento, como pode ser observado através da Figura 35, o módulo de perda começa a atingir valores superiores, ou seja, o aumento da temperatura leva a maiores mobilidades moleculares das cadeias, com isso aumentando a energia interna do sistema levando ao aumento da movimentação molecular, que para polímeros é conhecido como movimentação

Browniana (movimentação de segmentos de cadeias), essa maior movimentação leva as cadeias terem mais contatos entre si, sobrepondo-se uma às outras, fazendo com que o sistema não seja capaz de absorver toda energia fornecida a ele.

Como o sistema não é capaz de armazenar toda energia por conta da movimentação Browniana ele recebe uma parcela de energia, a retém e dissipa uma outra parcela, o que justifica o aumento da curva do módulo de perda e a queda do módulo de armazenamento observado. Quando a movimentação é muito elevada e de maneira cooperativa entra-se na região de transição, fazendo com que o sistema como um todo comece a ter um aumento muito grande de energia interna ou de movimentação em um curto intervalo de tempo, fazendo com que o material não seja capaz de armazenar essa quantidade de energia e apenas dissipá-la. Esse comportamento pode ser observado pela queda abrupta do módulo de armazenamento e um grande aumento do módulo de perda até um máximo.

Depois que o material tem uma grande perda de energia ele tende a não conseguir mais armazená-la, pois o mesmo estará em um estado viscoso (módulo elastomérico/viscoso/borrachoso) e também o módulo de perda começa a diminuir.

Na região elastomérica o material não é capaz de armazenar e nem dissipar energia, pois o material está em um estado de tanta movimentação molecular que não é capaz de dissipar energia, pois já dissipou tudo que era possível.

A seguir serão detalhados os resultados obtidos para cada um dos compósitos em relação ao módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$.

5.8.1 Módulo de Armazenamento (E')

De acordo com a Figura 36, observou-se que a porosidade influenciou significativamente os valores do módulo de armazenamento. Próximo à temperatura ambiente (25 °C), na região vítrea, o maior volume de vazios contribuiu para o menor valor do módulo de armazenamento, onde a amostra A, que contém o menor volume de vazios apresentou o valor de 255 GPa, seguida pelas amostras B e C, que apresentaram valores de módulo 200 GPa e 146 GPa, respectivamente. Esse parâmetro é de grande relevância uma vez que se refere à resposta elástica do material, representada após um carregamento aplicado.

A diferença encontrada nos valores do módulo de armazenamento das amostras deve-se à diferença de porosidade que as mesmas contêm. As regiões de vazios são caracterizadas por não apresentarem resina, logo os resultados indicam que a menor fração volumétrica de vazios favorece a melhor interação entre o reforço e a matriz, influenciando o carregamento

mecânico. Dessa maneira, os materiais são mais rígidos, o que corrobora aos maiores valores de módulo de armazenamento apresentados pelas amostras menos porosas.

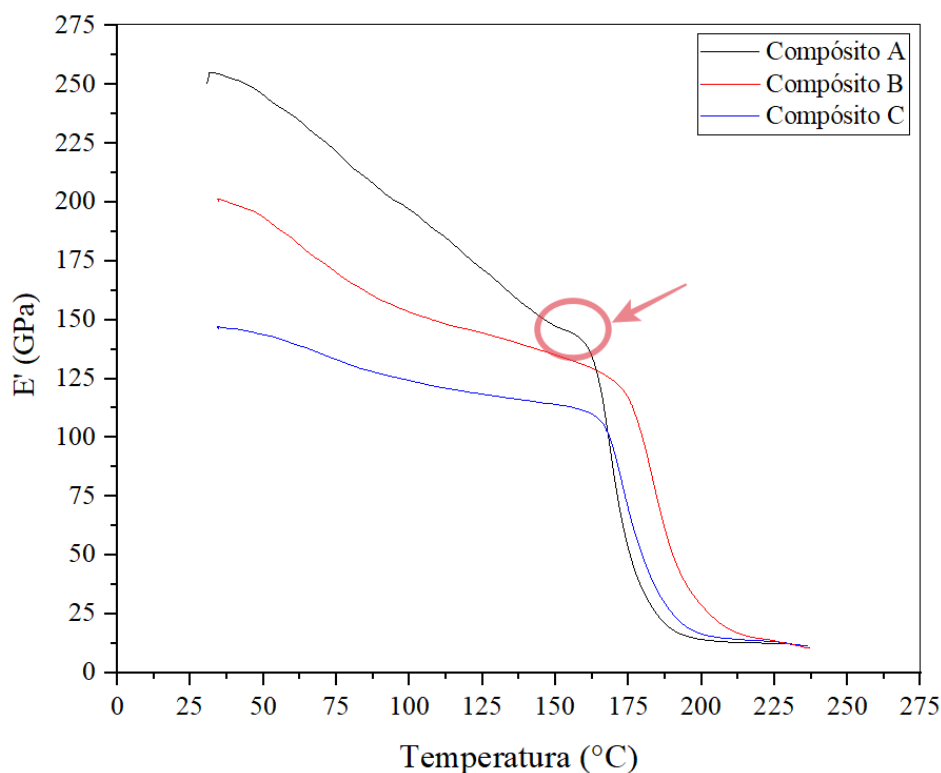
Pela análise do módulo de armazenamento foi observado que todas as amostras apresentaram região vítrea próxima à temperatura de 160 °C, obtidas através da *onset*. No entanto, observou-se que a amostra A apresenta uma redução de módulo mais acentuada, comparada às demais. A amostra B, que apresenta poros com maiores dimensões, mostrou-se mais estável nessa faixa de temperatura, comparada a amostra A, o que pode estar relacionada ao maior volume e tamanho dos poros, indicando que os mesmos agiram como barreira, restringindo a movimentação das cadeias poliméricas, diminuindo a inclinação da curva nessa região.

Ou seja, a tendência observada indica que a maior capacidade de armazenar energia deve-se à maior quantidade de matriz (amostras com menos poros), isso corrobora para a melhor transferência de tensão nessas condições, resultando em uma maior capacidade de armazenar energia, apresentando assim maior restrição molecular, com isso torna-se necessário quantidades maiores de energia para que ocorram movimentações moleculares, com a maior capacidade de armazenar energia sua dissipação acontece de forma rápida levando a uma queda de módulo de armazenamento mais acentuada, como foi observado pela amostra A na Figura 36.

Além disso a amostra A apresentou um ombro (destacado por meio da seta vermelha na Figura 36) indicando aumento no módulo de armazenamento que precede diretamente a queda que corresponde à T_g . Esse evento condiz com um rearranjo na molécula relativo ao alívio de tensões congeladas abaixo da T_g devido ao processamento. Essas tensões ficam retidas no material até que uma mobilidade suficiente seja permitida na T_g resultantes nas cadeias que se movam para um estado de energia mais baixo.

O comportamento da amostra B por apresentar uma região de vazios (poros) maiores, apresentou menor capacidade de armazenar energia comparado ao compósito A, no entanto a dissipação da energia armazenada acontece de maneira mais branda, em função do tempo e temperatura.

Figura 36 - Módulo de armazenamento em função da temperatura para os compósitos vidro/epóxi com diferentes volumes de poros.



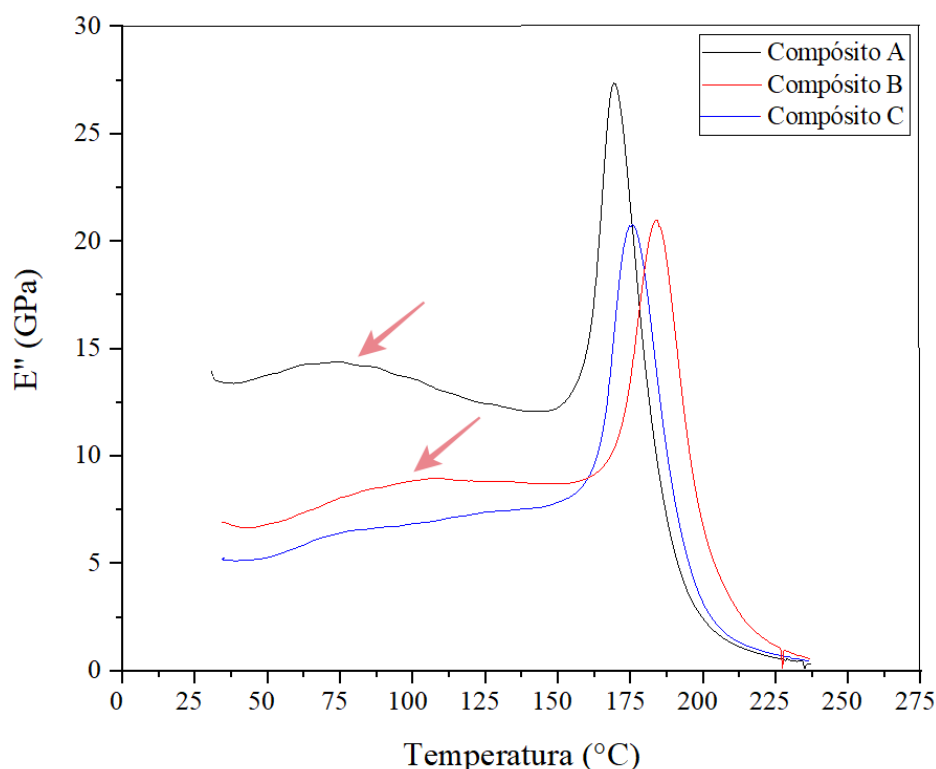
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores do módulo de armazenamento na região elastomérica não variaram significativamente, estando próximos de 10,5 GPa, logo a porosidade não teve influência nessa região, que se caracteriza por apresentar mobilidade das cadeias poliméricas relacionadas à modificação na estrutura do material em escala macromolecular.

5.8.2 Módulo de Perda (E'')

Os módulos de perda das amostras ensaiadas estão representados na Figura 37. O comportamento apresentado pelas curvas mostra que a porosidade influenciou os resultados. Na região vítrea foi observado que os compósitos com menor fração volumétrica de poros apresentaram valores do módulo maior, comparado aos demais. Os valores dos módulos apresentados foram de 14 GPa, 7 GPa e 5,2 GPa, para os compósitos A, B e C, respectivamente.

Figura 37 - Módulo de perda em função da temperatura para os compósitos vidro/epóxi com diferentes volumes de poros.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As curvas das amostras A e B demonstraram, na região vítrea, a presença de um ombro, onde é mais característico para a amostra A. O ombro está relacionado às relaxações do material, e pode estar associada à maneira com que a energia é dissipada, devido ao movimento das moléculas poliméricas, ou ainda, pode indicar a cura não completa ou regiões heterogêneas da matriz.

As curvas apresentaram picos na região de transição vítrea, caracterizando a máxima dissipação de energia em virtude da movimentação das cadeias poliméricas. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos através da análise gráfica dos valores máximos encontrados para o módulo de perda das amostras com suas respectivas temperaturas correspondentes.

Tabela 7 - Resultados do módulo de perda das amostras com diferentes volumes de vazios.

Amostras	E''_{Max} (GPa)	$T_{E''_{\text{Max}}}$ (°C)
A	27	171
B	20,1	186
C	20,2	178

Fonte: Elaborado pelo autor.

A temperatura correspondente ao valor máximo do módulo pode ser considerada como a temperatura de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea quando calculada a partir do módulo de perda demonstra com mais precisão a maior alteração da rigidez do material (AKAY, 1993). Nota-se que não houve diferença significativa na temperatura onde acontece o valor máximo do módulo.

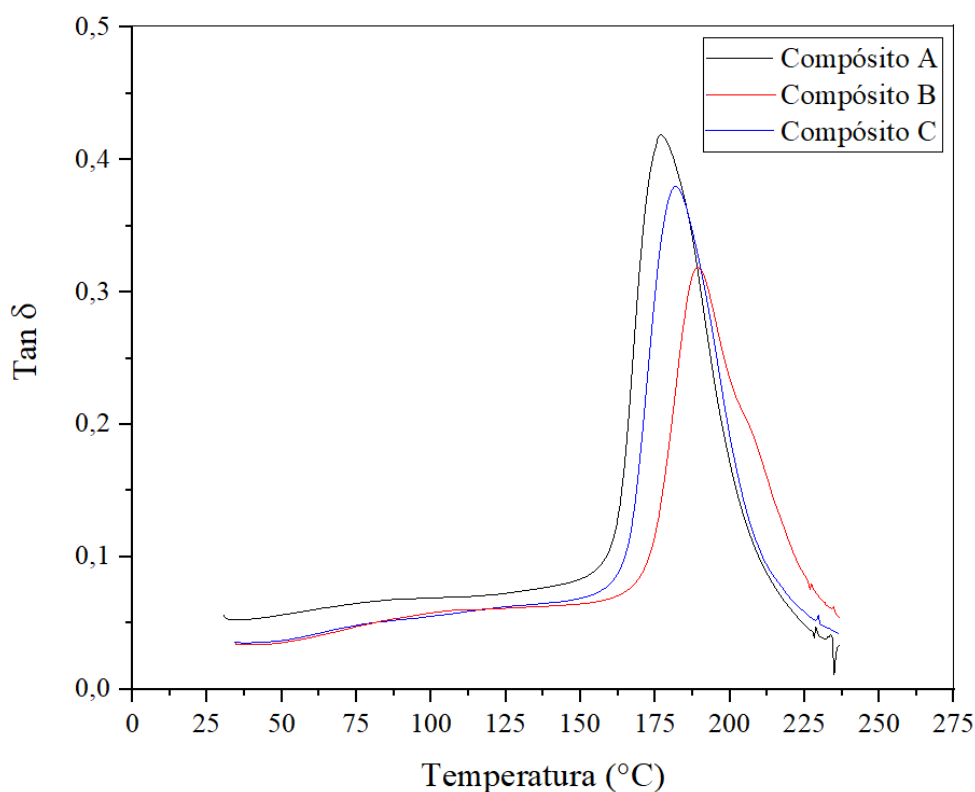
O comportamento das curvas demonstrou que a amostra A apresentou maior dissipação de energia, devido ao maior valor obtido pelo módulo de perda. Um perfil de curva mais larga e mais baixa do módulo de perda pode indicar uma maior rigidez do compósito, devido à dificuldade do processo de relaxação, onde a movimentação das cadeias poliméricas diminui nas regiões próximas à superfície das fibras (ALMEIDA, 2012; ORNAGHI, 2010).

A porosidade influenciou o módulo de perda, como pode ser observado na Figura 37. Na região vítrea as amostras com menores volumes de vazios apresentaram os maiores valores de módulo. Esse resultado corrobora com a discussão feita anteriormente para o módulo de armazenamento, a maior capacidade em armazenar energia apresentada pela amostra A, assim como a redução de módulo mais abrupta, levaram a uma dissipação maior de energia, por esse motivo o módulo de perda nessa região foi maior nessas condições. As curvas apresentam picos na região de transição vítrea, caracterizando a máxima dissipação de energia em virtude da movimentação das cadeias poliméricas. Observou-se que a amostra A apresentou um valor máximo de módulo próximo a 27 GPa. As amostras B e C apresentaram valores semelhantes, próximos a 20 GPa. A análise não mostrou diferenças significativas na temperatura do máximo valor dos módulos, compreendidos na faixa de 170 °C a 186 °C.

5.8.3 Tangente de Perda ($\tan \delta$)

Os gráficos apresentados pela Figura 38 representam o comportamento das amostras quanto tangente de perda ($\tan \delta$). Observou-se, para as três amostras, a presença de um pico característico localizado na região de transição vítrea. Através da análise desse pico, foi determinada a temperatura de transição vítrea dos compósitos, bem como o valor máximo encontrado da $\tan \delta$. Esses valores, do máximo de $\tan \delta$ e da temperatura correspondente a esse máximo, estão dispostos na Tabela 8.

Figura 38 – Tangente de perda em função da temperatura para os compósitos vidro/epóxi com diferentes volumes de poros.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Notou-se que a porosidade refletiu no comportamento das curvas, de modo que a amostra A foi a que apresentou o maior valor de $\tan \delta$. O máximo valor apresentado localizado na região de transição vítrea pode indicar quão boa é a adesão entre a matriz e o reforço, onde menores valores refletem em melhor adesão. A diferença observada, mesmo que pequena, pode ser decorrente dos diferentes níveis de poros presentes em cada amostra. Compósitos com menor conteúdo de vazios tendem a proporcionar melhor interação entre o reforço e a matriz, o que possibilita garantir que durante o processo de fabricação do material houve uma boa qualidade na impregnação da resina ao reforço. Os materiais com boa interface são caracterizados por dissiparem menos energia do que aqueles que apresentam uma interface fraca, pois o reforço torna-se mais eficaz (ROMANZINI *et al.*, 2013; BOTELHO; PARDINI, 2006; PISTOR *et al.*, 2012).

Tabela 8 - Resultados da tangente de perda das amostras com diferentes volumes de vazios.

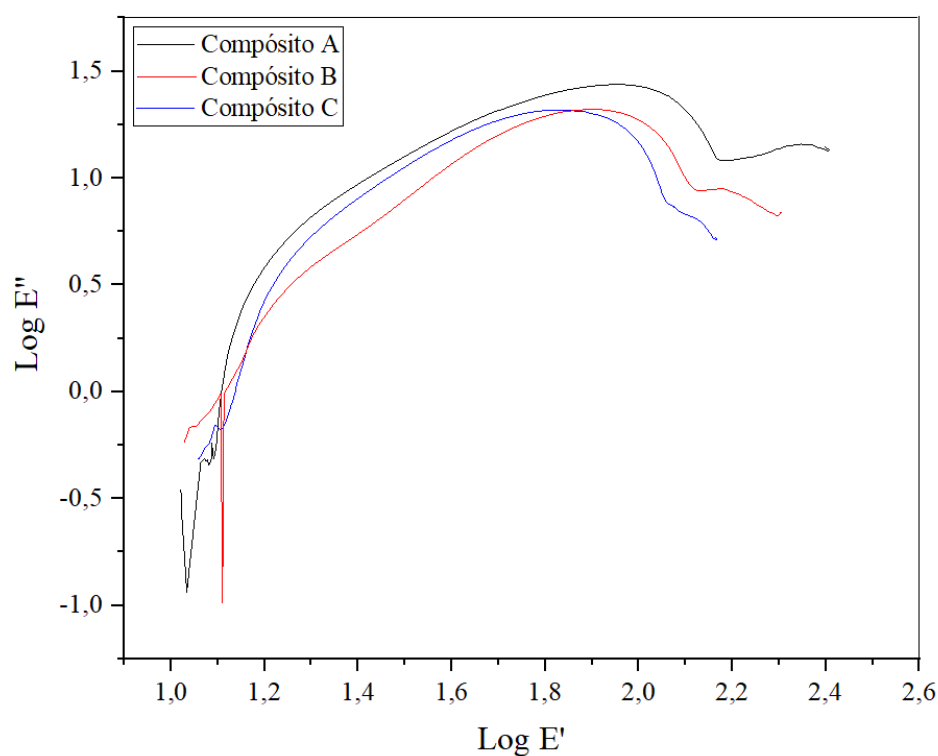
Amostras	$\tan \delta_{\text{Max}}$	$T_{\text{Tan } \delta_{\text{Max}}} (^{\circ}\text{C})$
A	0,42	176
B	0,32	190
C	0,38	182

Fonte: Elaborado pelo autor.

As três amostras apresentaram um pico característico localizado na região de transição vítrea. Por meio dessa análise foi determinada a temperatura de transição vítrea das amostras através do pico máximo, sendo as temperaturas de 176 °C para amostra A, 182 °C para amostra C e 190 °C para amostra B. Essa diferença deve-se à capacidade de armazenar e dissipar energia que cada amostra apresentou. A amostra B por apresentar uma dissipação de energia mais suave na região vítrea, fez com que a transição ocorresse em uma faixa mais deslocada de temperatura em relação às demais (14 °C de diferença comparada à amostra A). A menor dimensão dos poros apresentados pela amostra A permitiu que uma quantidade de energia maior fosse acumulada, por outro lado, os poros não são capazes de manter essa quantidade de energia, logo a dissipação acontece de forma mais rápida, principalmente na região de transição onde ocorre maiores movimentações de cadeias poliméricas.

O gráfico de Cole-Cole (Figura 39) dá uma ideia da distribuição dos tempos de relaxação e homogeneidade do sistema (DEVI; BHAGAWAN; THOMAS, 2010), podendo ser aplicado a compósitos. Todas as curvas apresentaram formato semicircular, conforme o esperado. Semicírculos mais próximos indicam que o processo de relaxação ocorre em uma faixa mais estreita, enquanto curvas mais abertas indicam um processo de relaxação é mais amplo (POWLES, 1993). Como a porosidade influenciou nas curvas dinâmico-mecânicas, os gráficos de Cole-Cole também foram influenciados. O compósito com maior volume de poros (Compósito C) apresentou um processo de relaxação em uma faixa mais estreita, enquanto um menor diâmetro de poros (Compósito A) apresentou uma faixa de relaxação mais ampla.

Figura 39 - Gráfico Cole-Cole das curvas da tangente de perda das amostras estudadas.

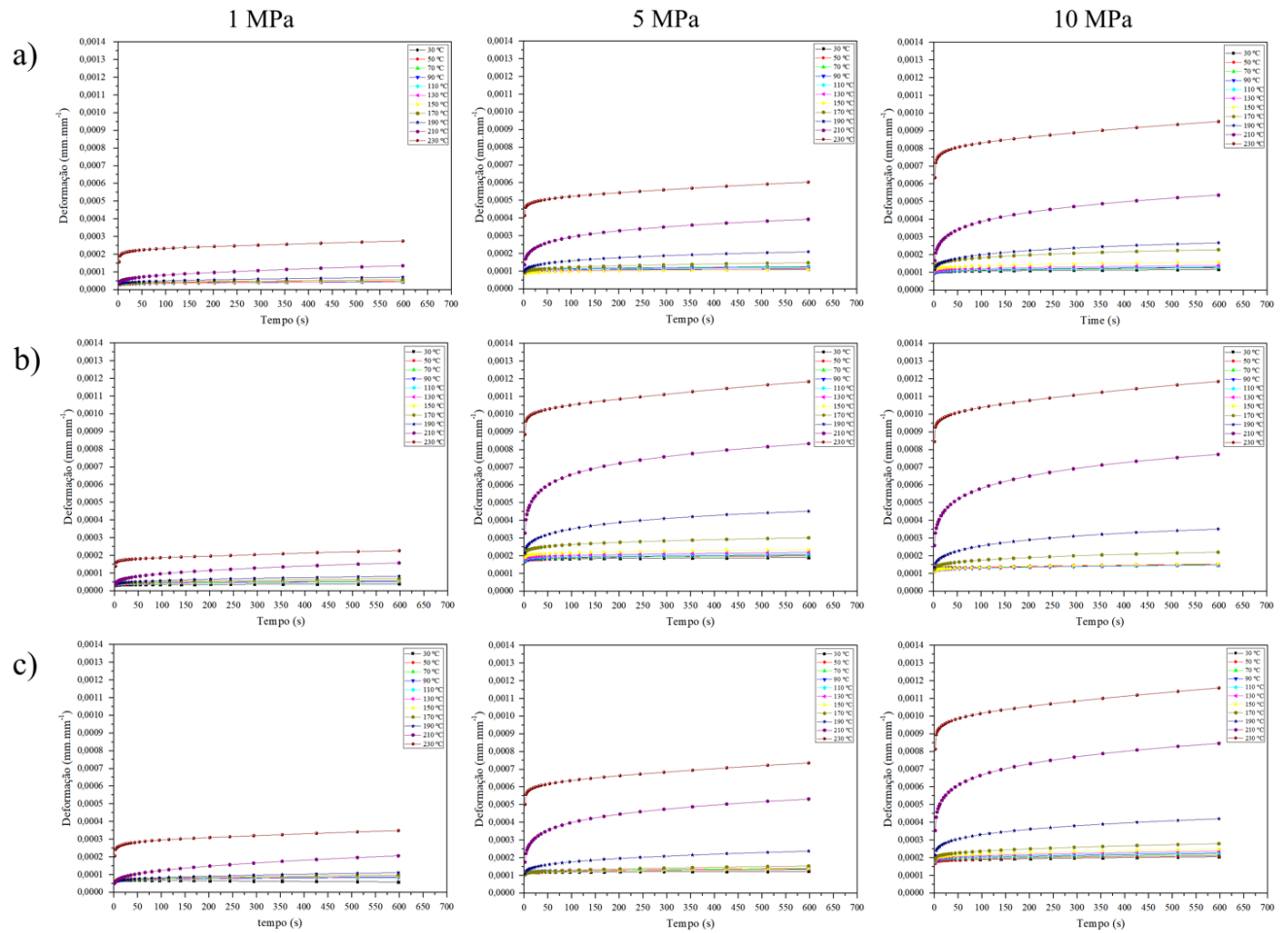


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.9 FLUÊNCIA

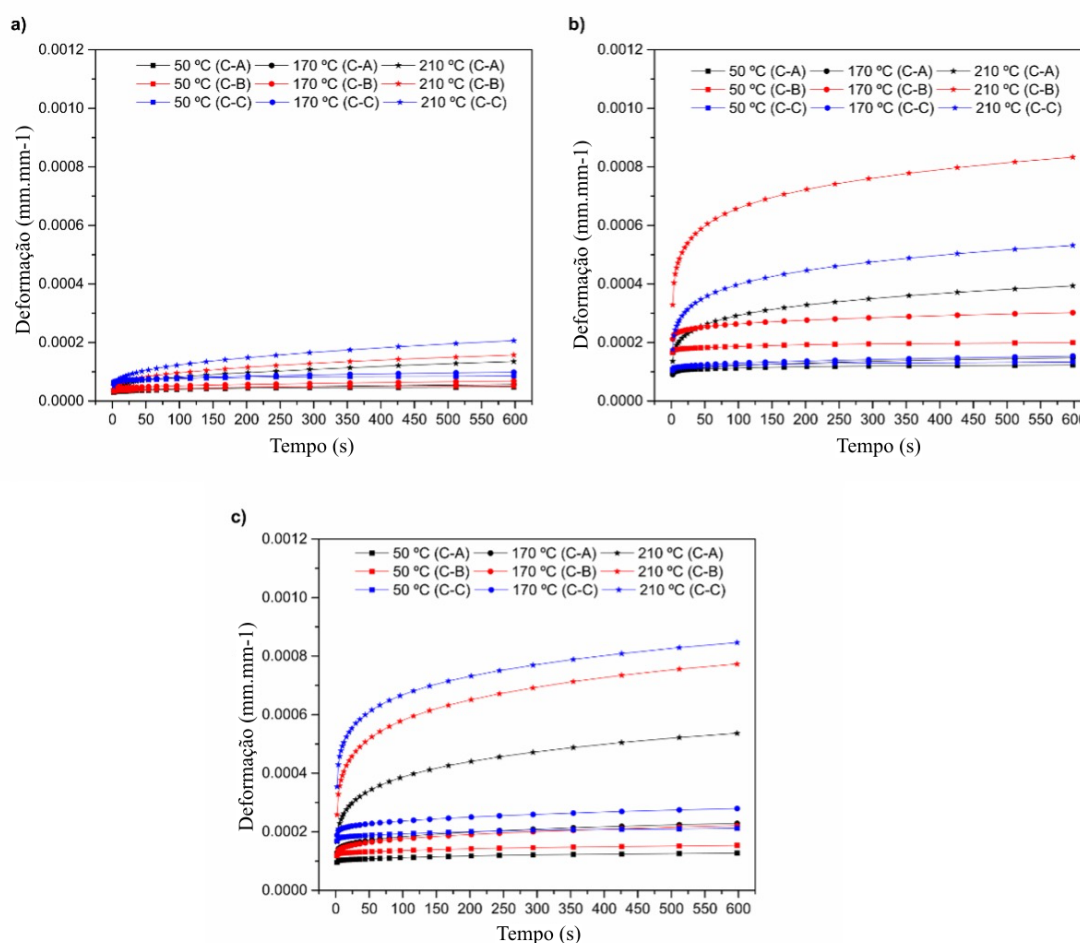
O comportamento sob fluência foi avaliado sob três tensões distintas (1, 5 e 10 MPa) em uma faixa de temperatura de 30 °C a 230 °C (Figura 40). Então foram selecionadas três temperaturas, 50 °C por representar a temperatura contida na região vítrea do material, 170 °C por estar próxima da T_g , calculado a partir da máxima de $\tan \delta$ e 210 °C, pois está contida na região elastomérica (Figura 41).

Figura 40 - Resultados da análise de fluência das amostras A, B e C em diferentes tensões e temperaturas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 41 - Resultados da análise de fluência dos compósitos A, B e C em diferentes tensões a 50 °C, 170 °C e 210 °C. a) 1 MPa; b) 5 MPa; c) 10 MPa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados observados pelos gráficos da Figura 40 mostram que com o aumento da temperatura, para todas as amostras analisadas, houve uma maior deformação instantânea. As amostras ensaiadas sob cargas mais baixas também apresentaram baixa deformação instantânea. Com isso, não há um número considerável de segmentos poliméricos a serem ativados por tensão que envolvam a resposta de fluência. Maiores tempos fazem com que um número maior de segmentos poliméricos seja ativado, deixando-os mais orientados, o que leva ao aumento da taxa de fluência. Assim, as amostras ensaiadas sob tensões mais elevadas, levaram à uma maior deformação instantânea.

Devido ao processo de relaxação em compósitos com matriz polimérica estar relacionado diretamente com a facilidade ou com a dificuldade da matriz em ordenar os segmentos poliméricos, a temperatura segue a mesma tendência da tensão aplicada.

Observou-se que inicialmente as curvas apresentaram um comportamento característico de deformação ao longo do tempo de ensaio, no qual foi possível verificar os dois primeiros estágios de fluência, para o tempo de 10 min de análise.

Foi verificado que no estágio primário de fluência, o aumento da tensão refletiu no aumento da deformação instantânea, devido à maior carga aplicada ao material. Em temperaturas e tensões menores, a deformação instantânea foi menor. Para um mesmo intervalo de tempo as amostras sofreram maior fluência quando sujeitas a cargas maiores. Observou-se que no segundo estágio de fluência a deformação aumentou com o tempo, porém com taxa de fluência menor, isto é, com menor velocidade de deformação, comparada ao primeiro estágio.

O aumento da temperatura corroborou para maiores deformações, devido ao ganho de mobilidade das macromoléculas, levando à diminuição da rigidez dos materiais. Essa característica pode ser associada aos valores de E' obtidos pelo DMA (Figura 36). As maiores deformações observadas com o acréscimo da temperatura devem-se à redução dos valores do módulo de armazenamento. A menor deformação apresentada pela amostra A (Figura 41) corroborou com os resultados obtidos através do módulo de armazenamento na região vítrea, onde apresentou o maior valor de módulo comparado às demais amostras, indicando que poros em menor fração volumétrica, bem como menor diâmetro, influenciaram diretamente para esses resultados.

Para a temperatura de 50 °C (região vítrea), a amostra A apresentou a maior resistência à deformação por fluência, enquanto as amostras B e C (Figura 41) apresentaram a menor resistência. Essa relação se manteve nas três tensões estudadas e indica estar relacionada com a diferença de porosidade existente em cada amostra. Nessa região, o material com menor concentração de vazios apresentou maior resistência à deformação por fluência. Os resultados da amostra C indicam que a presença de vazios localizados próximos à superfície do material (poros abertos) corroborou para a baixa resistência por fluência apresentada pelo mesmo. Isso demonstra que na região vítrea a concentração de poros, bem como sua localização ao longo do material, influencia a propriedade de fluência.

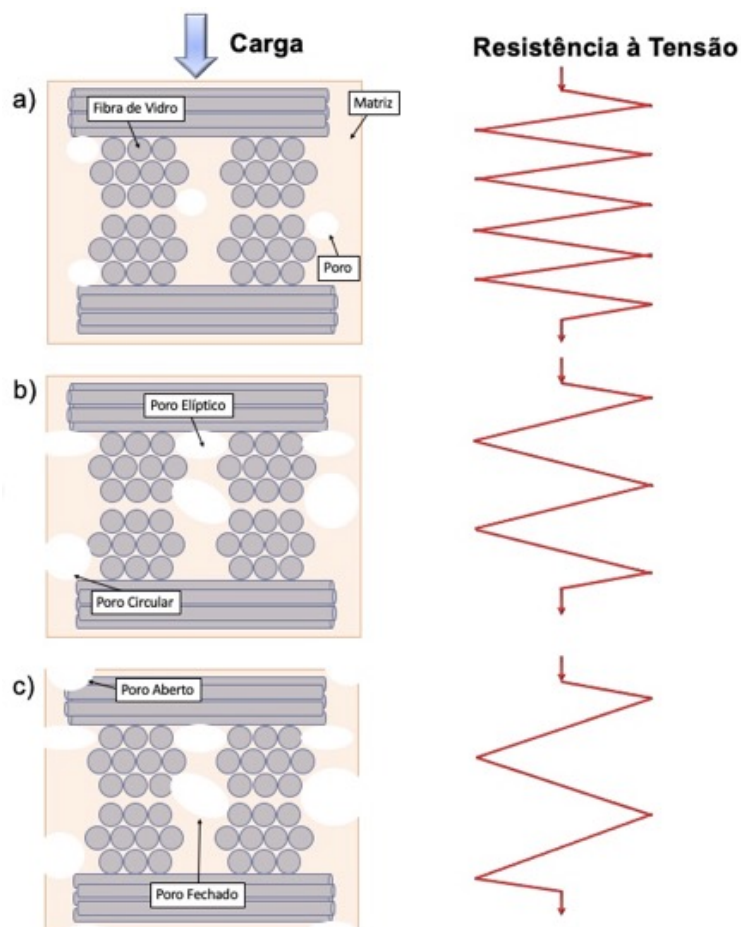
Observou-se que para a temperatura de 170 °C (região de transição vítrea dos materiais), o comportamento das curvas foi similar ao das curvas a 50 °C. Na temperatura de 170 °C ocorreu um deslocamento mais perceptível entre as curvas no eixo y (deformação) para a amostra C. Nessa região a tensão influenciou de maneira mais significativa o comportamento das curvas, houve um deslocamento para valores maiores de deformação de

acordo com o aumento da tensão, sendo que a mudança foi mais evidente quando se utilizou a tensão de 10 MPa (Figura 41c).

Na região elastomérica do material, a 210 °C, a porosidade influenciou o comportamento das curvas de maneira mais perceptível. Amostras com poros maiores apresentaram menor resistência à deformação por fluência, uma vez que os poros são regiões de vazios formados durante o processo de fabricação, a menor quantidade de poros indica maior quantidade de matriz o que justifica a maior resistência à deformação por fluência observada.

A influência do vazio no comportamento de fluência é ilustrada na Figura 42. A presença de porosidade é diretamente proporcional à capacidade de deformação do material, em que um maior conteúdo de vazios está associado a um maior espaço livre no interior do material, facilitando a deformação pelo aumento da temperatura ou tensão. Além disso, a morfologia da porosidade também apresenta uma contribuição para o comportamento mecânico (ALVES *et al.*, 2021a; HAMIDI; AKTAS; ALTAN, 2005b), uma vez que o vazio elíptico ocupa mais espaço livre - resultando na redução abrupta da resistência à fluência (Figura 42b). A porosidade conectada à superfície também mostra uma redução na resistência à fluência (Figura 42c); no entanto, é menos significativa do que a influência da temperatura no comportamento de fluência.

Figura 42 - Influência da porosidade na deformação por fluência.



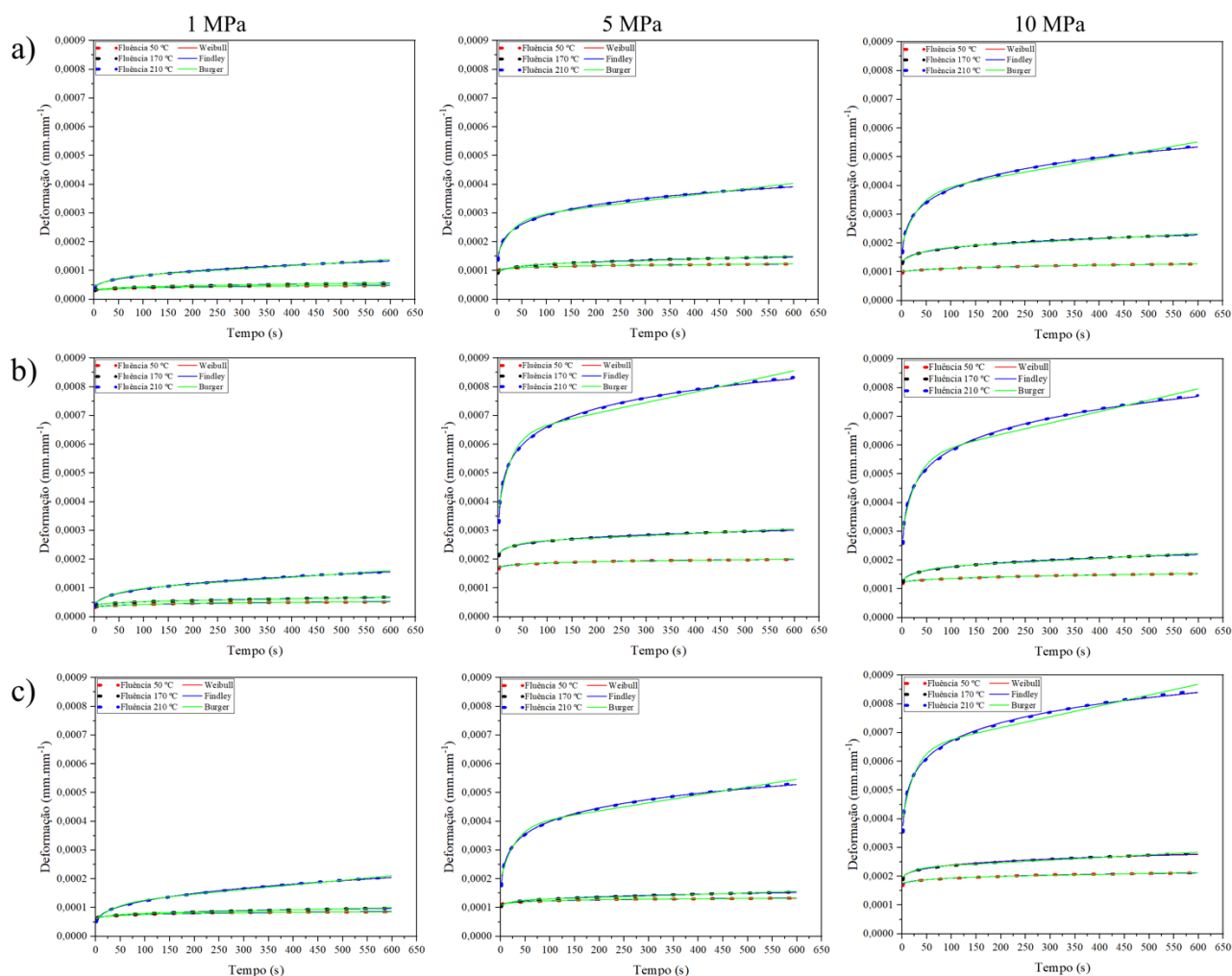
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.10 MODELAMENTO

Os modelos utilizados neste trabalho (Findley, Burger e Weibull) serão discutidos separadamente, visando uma melhor compreensão dos resultados e do melhor ajuste dos modelos à resposta pretendida.

Os ajustes das curvas dos modelos, das três amostras ensaiadas, foram realizados nas três temperaturas e nas três tensões utilizadas neste estudo como pode ser observado na Figura 43, visando uma melhor compreensão da correlação estrutura *versus* propriedade dos materiais.

Figura 43 - Ajuste das curvas baseadas nos modelos de Findley, Burger e Weibull a)
Compósito A, b) Compósito B, c) Compósito C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.10.1 Modelo de Findley

Os ajustes das curvas no modelo de Findley, das três amostras ensaiadas, foram realizados nas três temperaturas e nas três tensões utilizadas neste estudo (Figura 43), visando uma melhor compreensão da correlação estrutura *versus* propriedade dos materiais.

Com base na Eq. (7) foram obtidos os valores de cada parâmetro do modelo de Findley (ϵ_0 , A e n) sendo estes, representados na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores dos parâmetros para o modelo de Findley.

Tensão (MPa)	Temperatura (°C)	Parâmetros de Findley											
		A (mm.mm ⁻¹ .s ⁻¹)			n			ε ₀ (mm.mm ⁻¹)			R ²		
		Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra A	Amostra B	Amostra C
1	50	5.4152E-6	4.2116E-6	7.4266E-6	0.2416	0.2819	0.2246	2.3356E-5	2.7409E-5	5.5564E-5	0.9860	0.9847	0.9833
	170	2.2525E-6	2.9546E-6	5.9022E-6	0.3867	0.3718	0.3091	2.9616E-5	3.5847E-5	5.229E-5	0.9970	0.9966	0.9961
	210	8.7672E-6	1.6067E-5	1.7246E-5	0.3827	0.3303	0.3585	3.1913E-5	2.3361E-5	3.4040E-5	0.9975	0.9990	0.9988
5	50	1.1050E-5	1.6786E-5	1.2302E-5	0.1811	0.1668	0.1725	8.7879E-5	1.5103E-4	9.6371E-5	0.9859	0.9817	0.9829
	170	1.3614E-5	3.4284E-5	9.2357E-6	0.2550	0.1986	0.2827	7.7935E-5	1.7862E-4	9.6394E-5	0.9964	0.9953	0.9910
	210	2.1728E-4	1.5010E-3	4.2704E-4	0.1257	0.0478	0.0982	-9.4055E-5	-1.2088E-3	-2.7130E-4	0.9990	0.9987	0.9989
10	50	3.4650E-6	3.5693E-6	1.0020E-5	0.3539	0.3600	0.2528	9.4473E-5	1.1754E-4	1.6170E-4	0.9847	0.9849	0.9804
	170	2.5156E-5	2.5826E-5	1.8456E-5	0.2500	0.2424	0.2686	1.0406E-4	9.7794E-5	1.7484E-4	0.9976	0.9970	0.9897
	210	2.5038E-4	6.2740E-4	8.4099E-4	0.1457	0.0971	0.07423	-1.0083E-4	-3.9761E-4	-5.1195E-4	0.9991	0.9988	0.9978

Fonte: Elaborado pelo autor.

O parâmetro A refere-se à amplitude da deformação transiente apresentada pelos materiais e está diretamente relacionado com a deformação instantânea dos mesmos. Em escala molecular, esse parâmetro está relacionado com a deformação inicial dos segmentos das cadeias menores presentes na matriz (YANG *et al.*, 2006). De modo geral, os valores atribuídos ao parâmetro A , nas três tensões estudadas, aumentaram com a temperatura em todas as amostras. Os únicos valores que desviaram desse fundamento foram os obtidos através do ensaio empregando 1 MPa de tensão a 170 °C, e demonstraram menores valores comparados aos ensaiados na temperatura de 50 °C. Essa ocorrência foi observada para as três amostras e acontece na região da T_g . Através das curvas de fluência (Figura 40) observou-se em todas as amostras que a deformação inicial é semelhante, e aumentou com o aumento da temperatura.

Observou-se ainda que a amostra A apresentou os menores valores e a amostra C os maiores valores para este parâmetro (A), de modo que maiores valores significam menor resistência à fluência (GEORGIPOULOS; KONTOU; CHRISTOPOULOS, 2015; PÉREZ; ALVAREZ; VÁZQUEZ, 2008). Logo, a amostra A foi a que apresentou a maior resistência à deformação por fluência. Essa diferença deve-se à diferença de porosidade dos materiais, poros nas regiões externas, próximos à superfície do material (poros abertos), se mostraram mais prejudiciais à resistência à fluência, quando comparados com amostras com poros localizados em regiões mais internas (poros fechados) e com menor diâmetro, como os presentes na amostra A. Maiores tensões refletiram em maiores valores do parâmetro A , indicando menor resistência às deformações por fluência.

Para o material estudado verificou-se que o parâmetro A mostra maior dependência com a tensão aplicada ao material do que com a temperatura empregada. Estudos realizados por Lorandi *et al.* (2018) e Georgiopoulos *et al.* (2015) também demonstraram o aumento do parâmetro A com o aumento da tensão, assim como com o aumento da temperatura.

Segundo a equação de Findley, o parâmetro n representa a constante exponencial do tempo. Esse parâmetro é dependente da temperatura e do material (YANG *et al.*, 2006; MILITKÝ; JABBAR, 2015). Neste estudo não houve tendência particular envolvendo esse parâmetro em relação à sua dependência quanto à temperatura e à tensão, com exceção nos ensaios realizados com a tensão de 1 MPa, que mostraram o aumento desse parâmetro com a temperatura. Assim, esse termo é somente um valor de ajuste de modelo e sem significado físico, como sugerem os resultados para as amostras estudadas neste trabalho.

O parâmetro ε_0 refere-se à deformação instantânea do material. De acordo com a equação de Findley esse parâmetro corresponde ao ponto de interseção dos eixos das

coordenadas na curva deformação versus tempo. Logo, valores negativos podem ser assumidos, devido ao ajuste da curva ao modelo (YANG *et al.*, 2006). Através dos resultados obtidos pode-se verificar que os valores atribuídos a ϵ_0 foram, na maior parte das análises, positivos, com exceção dos ensaios realizados utilizando 5 MPa e 10 MPa, que apresentaram valores negativos para a temperatura de 210 °C (região elastomérica). Portanto, será analisada a tendência dos materiais em função da temperatura e do tempo e não eventuais pontos que não seguiram a tendência.

Os maiores valores para ϵ_0 indicam que a deformação é mais significativa, e pela análise feita através da Tabela 9, verificou-se que a amostra A foi a que obteve os menores valores quando comparada às demais. Nesse contexto, a amostra C foi a que apresentou os maiores valores, sendo esta a amostra que apresentou uma deformação mais significativa, que pode estar relacionada ao maior volume de vazios presente nesse material, quando comparado com a amostra A, que apresenta a menor fração volumétrica de vazios. Outra tendência observada foi que os valores de ϵ_0 crescem de acordo com o aumento da tensão e da temperatura aplicada. Observou-se, ainda, que as curvas de fluência da amostra A, representada na Figura 41, ficaram próximas entre si para todas as tensões e temperaturas, o que justifica a similaridade dos valores apresentados pelo parâmetro ϵ_0 . As demais amostras mostraram um comportamento semelhante para a tensão de 1 MPa (Figura 41b e Figura 41c), o que corrobora para os valores próximos entre si observados do parâmetro ϵ_0 . Já para as demais tensões (5 e 10 Mpa), foi observada uma diferença mais significativa de acordo com o aumento da temperatura, principalmente a 210 °C.

Como ϵ_0 está relacionada diretamente com a deformação inicial do material, seus resultados corroboram com os resultados do módulo de armazenamento (E') (Figura 36) na região vítrea (50 °C), indicando a maior estabilidade da amostra A comparada às demais.

5.10.2 Modelo de Burger

Os ajustes das curvas no modelo de Burger, das três amostras ensaiadas, foram realizados nas três temperaturas e nas três tensões, como mostra a Figura 43.

Com base na Eq. (9) foram obtidos os valores de cada parâmetro do modelo de Burger (E_M , η_M , E_K e η_K) sendo estes, representados na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores dos parâmetros para o modelo de Burger.

Tensão (MPa)	Temperatura (°C)	Parâmetro de Burger														
		E _M			E _K			η _K			η _M			R ²		
		Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra A	Amostra B	Amostra C
1	50	3.1944E+4	2.9369E+4	1.5088E+4	7.3071E+4	6.4869E+4	6.0999E+4	7.7357E+6	7.9373E+6	6.5070E+6	2.3078E+8	2.7204E+8	2.1289E+8	0.9927	0.9944	0.9873
	170	3.0419E+4	2.5162E+4	1.5904E+5	1.1501E+5	9.7370E+4	7.0155E+4	5.0964E+6	3.5701E+6	2.4325E+6	3.8077E+7	3.1362E+7	2.6485E+7	0.9931	0.9938	0.9908
	210	2.3317E+4	2.1999E+4	1,72E+08	3.1037E+4	2.1973E+4	1.7485E+4	1.0563E+6	9.0979E+5	7,32E+09	9.5138E+6	8.5712E+6	6.2530E+6	0.9953	0.9943	0.9948
5	50	4.9047E+4	2.9030E+4	4.4484E+4	4.3691E+5	3.2858E+5	3.6721E+5	2.0840E+7	1.6208E+7	2.5433E+7	2.9109E+8	2.2719E+8	4.1913E+8	0.9712	0.9627	0.9716
	170	5.2344E+4	2.2742E+4	4.6923E+4	2.1215E+5	1.2847E+5	2.6830E+5	7.7913E+6	3.9887E+6	6.1147E+6	9.6669E+7	6.4134E+7	9.6442E+7	0.9878	0.9854	0.9851
	210	3.2976E+4	1.3949E+4	2.5342E+4	3.8329E+4	1.8120E+4	2.7014E+4	1.1666E+6	4.5426E+5	7.6336E+5	2.4639E+7	1.3524E+7	1.8253E+7	0.9888	0.9850	0.9877
10	50	9.9365E+4	8.0785E+4	5.6812E+4	6.8516E+5	7.1908E+5	5.7421E+5	6.5615E+7	5.7385E+7	3.0440E+7	4.8253E+8	3.7692E+8	2.9892E+8	0.9767	0.9753	0.9636
	170	7.2951E+4	7.6334E+4	5.1120E+4	2.3313E+5	2.4237E+5	2.9544E+5	9.3968E+6	9.0871E+6	6.8931E+6	1.1433E+8	1.1657E+8	1.0990E+8	0.9892	0.9884	0.9826
	210	5.3085E+4	3.4442E+4	2.5916E+4	5.4271E+4	3.7328E+4	3.9033E+4	1.7238E+6	1.0518E+6	9.7785E+5	3.3456E+7	2.5194E+7	2.6476E+7	0.9892	0.9867	0.9845

Fonte: Elaborado pelo autor.

O parâmetro E_M da equação de Burger refere-se à deformação elástica instantânea da amostra, e é dependente da temperatura e da tensão e está relacionado com a rigidez elástica do material. Com o aumento da temperatura, os valores atribuídos a E_M tendem a diminuir (YANG *et al.*, 2006). Este comportamento foi observado em todas as amostras estudadas neste trabalho, com exceção da amostra C ensaiada a 1 MPa, onde foi observado um aumento do valor do parâmetro E_M com o aumento da temperatura.

Foi observado uma relação entre o valor E_M com a tensão aplicada, com o aumento da tensão os valores do parâmetro também aumentaram. Observou-se que para a tensão de 10 MPa, o valor do parâmetro E_M variou de maneira mais significativa com a variação das temperaturas, comparado, por exemplo, com os resultados obtidos quando aplicado 1 MPa, no qual o parâmetro E_M variou com a temperatura, porém de maneira mais sutil. Como E_M está relacionado à resposta elástica da amostra, uma relação com os valores do módulo de elasticidade (E') pode ser feita; observou-se que os valores do parâmetro variam de maneira menos expressiva até a temperatura de transição vítrea, a partir desta temperatura os valores de E_M apresentam uma redução mais significativa.

A amostra A apresentou os maiores valores para E_M indicando maior rigidez em relação às demais amostras. A amostra C, de modo geral, apresentou os menores valores, indicando, portanto, ser o material menos rígido, logo com maior mobilidade molecular. Exceção é observada para o teste realizado sob a tensão de 5 MPa, que apresentou os menores valores de E_M para a amostra B, para as três tensões estudadas. A maior rigidez atribuída à amostra A pode ser devido ao menor teor de vazios presente neste material, bem como aos poros com diâmetros menores e localizados em regiões mais internas do mesmo. Uma vez que a porosidade pode estar relacionada com a qualidade de impregnação, uma interação entre o reforço e a matriz mais adequada, os poros podem interferir na distribuição de tensão no material, diminuindo sua rigidez, como foi observado para as amostras mais porosas.

Segundo a equação de Burger, E_K refere-se à elasticidade retardante e η_K a viscosidade retardante da amostra. Esses parâmetros estão associados à rigidez e com o fluxo viscoso das cadeias amorfas presentes na matriz polimérica. Os resultados mostraram que com o acréscimo da tensão os valores de E_K aumentaram, já com o aumento da temperatura todas as amostras tiveram os valores de E_K reduzidos, com exceção dos ensaios realizados com 5 MPa, quando os valores do parâmetro próximos à temperatura de transição vítrea foram maiores.

Essa redução dos valores do parâmetro E_K está associada à redução da rigidez dos materiais, isso ocorre graças à capacidade de absorver energia, com ganho de mobilidade molecular, corroborando para maiores deformações em maiores temperaturas, aumentando a

deformação viscoelástica relacionada ao tempo de relaxação (GEORGIOPOULOS; KONTOU; CHRISTOPOULOS, 2015; YANG *et al.*, 2006; MILITKÝ; JABBAR, 2015), o que justifica os valores E_K decaírem de forma mais significativa após a temperatura de transição vítrea, como observado para todas as amostras estudadas.

Os valores de η_K reduziram com o aumento da temperatura, apenas a amostra C na tensão de 1 MPa fugiu desse padrão, que apresentou o maior valor para a temperatura de 210 °C. A redução desse parâmetro, assim como o a redução de E_K , acontece por meio da maior mobilidade das cadeias com o aumento da temperatura. Em maiores temperaturas a manifestação da parte viscosa das amostras é mais predominante, por esse motivo ocorre a redução da rigidez. Na literatura, estudos realizados por Georgiopoulos *et al.* (2015), Yang *et al.* (2006), e Lorandi *et al.* (2018), relatam a mesma característica (GEORGIOPOULOS; KONTOU; CHRISTOPOULOS, 2015; LORANDI *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2006).

Foi observado que com o aumento da tensão houve o aumento do valor η_K . Essa característica pode indicar maior dificuldade de mobilidade por parte das cadeias poliméricas, dificultando a manifestação da parte viscosa, aumentando sua rigidez. Por outro lado, em maiores tensões, a variação da temperatura influenciou a redução mais significativa do parâmetro η_K , ou seja, nessa condição o material é mais sensível à variação de temperatura, como observado para todas as amostras analisadas.

A diferença nas frações de vazios presentes em cada amostra afetou os resultados. Como esses parâmetros estão relacionados com a rigidez apresentada pelos materiais, logo seus valores podem estar associados à mobilidade na matriz polimérica. A amostra A, com a menor fração volumétrica de vazios, apresentou os maiores valores, quando comparada às demais amostras. Isso indica a menor mobilidade das cadeias poliméricas e menor ação da parte viscosa para esse material, justificando o resultado de E_M . A amostra A com poros com diâmetros menores e formatos esféricos e em regiões próximas ao centro da amostra, apresentou resultados mais satisfatórios de E_M , quando comparada às outras amostras com poros maiores ou então localizados próximos à superfície da amostra (poros abertos).

Para os polímeros amorfos e semicristalinos o parâmetro η_K está relacionado com as deformações irreversíveis ocorridas na região amorfa da matriz polimérica. Os resultados de η_K mostraram que esse parâmetro sofreu forte influência com variação da temperatura, devido à redução da viscosidade e à maior mobilidade das moléculas poliméricas, em temperaturas maiores. Já a variação de tensão não mostrou ter uma relação particular com os valores de η_K . Os resultados mostraram a redução do valor do parâmetro com o aumento da temperatura para todas as amostras ensaiadas, sendo mais significativa sob a tensão de 1 MPa. Yang *et al.*

(2006) também verificaram que em baixas tensões a variação da temperatura influencia o parâmetro η_K de forma mais significativa (YANG *et al.*, 2006; MILITKÝ; JABBAR, 2015).

5.10.3 Modelo de Weibull

Os ajustes das curvas no modelo de Weibull, das três amostras ensaiadas, foram realizados nas três temperaturas e nas três tensões e pode ser observado na Figura 43.

Com base na Eq. (11) foram obtidos os valores de cada parâmetro do modelo de Weibull (ϵ_i , ϵ_c , n e β_c) sendo estes, representados na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores dos parâmetros para o modelo de Weibull.

Parâmetros de Weibull																
Tensão (MPa)	Temperatura (°C)	ϵ_i			ϵ_c			n			β_c			R^2		
		Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra A	Amostra B	Amostra C
1	50	3.0401E-5	3.3427E-5	5.9967E-5	1.7998E-5	1.90025E-5	4.6741E-5	1.4051E+2	1.5256E+2	9.4545E+2	0.7775	0.8383	0.3685	0.9944	0.9953	0.9865
	170	2.9836E-5	3.6015E-5	5.5620E-5	3.1404E-4	6.2261E-4	6.0052E-4	2.4770E+5	1.3793E+6	2.0734E+6	0.4033	0.3814	0.3214	0.9971	0.9960	0.9963
	210	3.2415E-5	2.4813E-5	3.5461E-5	2.0159E-3	1.4140E-3	2.1560E-3	1.1612E+6	4.9118E+5	4.9172E+5	0.3923	0.3471	0.3732	0.9974	0.9989	0.9987
5	50	9.0853E-5	1.5762E-4	8.5644E-5	9.8489E-5	9.4932E-5	1.1351E-4	3.0687E+4	5.0721E+3	4.3376E+4	0.2358	0.2499	0.1460	0.9856	0.9810	0.9793
	170	7.9352E-5	1.8264E-4	9.6927E-5	5.4675E-4	7.5911E-4	8.8782E-4	9.0966E+5	1.8497E+6	6.7125E+6	0.2754	0.2213	0.2933	0.9963	0.9952	0.9909
	210	-3.8644E-5	-3.8980E-4	-1.4279E-4	1.2817E-3	2.1811E-3	1.7431E-3	1.1018E+5	3.1918E+3	7.9500E+4	0.1717	0.1201	0.1476	0.9989	0.9985	0.9989
10	50	9.4999E-5	1.1788E-4	1.6378E-4	2.4112E-4	4.1397E-4	2.1309E-4	9.3761E+4	3.6596E+5	6.0635E+4	0.3809	0.3767	0.2940	0.9846	0.9848	0.9800
	170	1.0473E-4	9.8409E-5	6.7415E-4	3.6910E-3	4.0023E-3	-4.8292E-4	3.3808E+8	8.0387E+8	1.9958E+4	0.2551	0.2469	-0.1579	0.9975	0.9970	0.9852
	210	-4.3484E-5	-1.9962E-4	-2.0496E-4	1.9073E-3	2.4313E-3	2.3690E-3	1.3245E+5	5.5758E+4	4.1869E+4	0.1889	0.1493	0.1278	0.9989	0.9986	0.9976

Fonte: Elaborado pelo autor.

O parâmetro ε_i da equação de Weibull se deve à deformação instantânea a partir do início da ampliação da carga. Os resultados demonstraram a relação direta entre a tensão e os valores assumidos pelo parâmetro, sendo que o acréscimo de carga contribuiu para o aumento dos valores de ε_i . Essa relação já era esperada, pois a deformação instantânea é influenciada pela tensão inicialmente aplicada no ensaio. O número de travas ativadas é maior, ou seja, a quantidade de segmentos de cadeias ativadas simultaneamente aumenta de acordo com o grau da tensão estática. Os resultados não demonstraram uma relação específica entre o parâmetro com a variação da temperatura.

O parâmetro ε_c refere-se ao número de ativações acumuladas com o tempo, que mostrou seguir a mesma tendência de ε_i , ou seja, os maiores valores ocorreram de acordo com aumento da tensão (FANCEY, 2005).

Logo, os resultados sugerem que a tensão aplicada nas amostras causa a ativação progressiva dos elementos de trava, o aumento de tensão proporciona a maior quantidade de travas ativadas ao longo do tempo. No aspecto molecular, esse comportamento pode ser relacionado à maior quantidade de segmentos das cadeias que atuam de maneira cooperativa, para assim vencer as barreiras energéticas para a movimentação molecular, ou seja, indicam que as mudanças viscoelásticas podem ocorrer por meio de saltos incrementais, e os segmentos moleculares saltam entre posições de relativa estabilidade. Os resultados obtidos para esse parâmetro também foram influenciados pela variação de temperatura, seu valor aumentou de acordo com o aumento da temperatura, isso indica que temperaturas mais elevadas corroboram para a maior ativação desses elementos (LORANDI *et al.*, 2018; FANCEY, 2005).

O parâmetro n da equação deve-se ao tempo de vida característico para fluência, sendo uma constante que depende do material e da temperatura. Em geral, a tendência observada entre a variação da temperatura e os valores de n , é que esse parâmetro aumenta até temperaturas próximas à região de transição vítrea, e diminui na região elastomérica. Como os compósitos são constituídos pela mesma matriz polimérica e o mesmo reforço, não se pode dizer que a variação observada foi devido aos materiais utilizados. Isto pode indicar que a variação observada entre as amostras está associada à diferença volumétrica de vazios presentes, sendo que a amostra A apresentou os menores valores e apresenta a menor fração volumétrica de poros (e poros com diâmetros menores). A variação da tensão influenciou o parâmetro n e o acréscimo da tensão aumentou o valor de n para a maioria dos casos estudados neste trabalho. Essa relação deve-se aos valores mais altos de ε_c , quando é

necessário mais tempo para uma parte maior dos segmentos da cadeia serem ativadas devido ao aumento de tensão imposta (LORANDI *et al.*, 2018; FANCEY, 2005).

O parâmetro β_c refere-se ao formato da curva. Estudos anteriores como o proposto por Ornaghi *et al.* (2010) indicam que a largura da curva de $\tan \delta$ pode estar relacionada com o expoente β , que indica a distribuição do tempo de relaxação das cadeias, onde valores mais altos para esse parâmetro indicam uma distribuição mais estreita e valores mais baixos representam uma distribuição mais ampla. Foi observado uma relação entre os valores β_c com a variação da temperatura. Com o aumento da temperatura os valores de β_c diminuíram, isso foi característico para todas as amostras ensaiadas e para todos os níveis de tensão, sendo mais sensível sob a tensão de 1 MPa, nas demais tensões os valores de β_c ficaram mais próximos entre si (LORANDI *et al.*, 2018; FANCEY, 2005).

6 CONCLUSÃO

O presente estudo possibilitou determinar o efeito do teor de vazios no comportamento de fluência de compósitos de vidro/epóxi em níveis de baixa tensão (1, 5 e 10 MPa). O conteúdo e a morfologia dos vazios influenciaram a análise dinâmico-mecânica e os parâmetros dos modelos de ajuste. O compósito com menor teor de vazios apresentou maior módulo de armazenamento na região vítrea em comparação aos compósitos com maior teor de vazios. Porém, à medida que os compósitos passam pela região vítrea, a diminuição do módulo de armazenamento foi mais atenuada para o laminado com menor volume de vazio, devido à maior dissipação de energia (observada pela curva de perda) em uma faixa de temperaturas mais estreita.

Além disso, ao analisar as curvas de fluência, os compósitos contendo maior conteúdo de vazios mostraram ter menor capacidade de carga, devido à menor transferência de tensão. As curvas de fluência mostraram a mesma tendência para todos os compósitos analisados, independentemente do conteúdo de vazios. Os modelos de fluência utilizados (Findley, Burger e Weibull) mostraram um excelente ajuste para todos os compósitos em todas as temperaturas e níveis de tensão, apresentando coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,98. Os modelos de Findley, Burger e Weibull se adaptaram melhor à temperatura. O modelo de Weibull, por possuir uma quantidade maior de parâmetros, seu ajuste à curva experimental torna-se mais difícil, porém ele fornece melhores informações a respeito das características do material analisado.

Para os três compósitos, nos ensaios de fluência a deformação em função do tempo aumentou com o aumento da temperatura, devido à maior mobilidade molecular causada pelo acúmulo de energia recebida. Verificou-se que a deformação também aumentou com a aplicação de tensões de carregamento maiores.

Conclui-se também que a utilização da microtomografia computacional de raios X foi viável e mais eficiente que a técnica de digestão ácida na caracterização de vazios, pois permitiu uma caracterização mais completa quanto à presença de vazios no material, possibilitou conhecer a morfologia dos poros e sua distribuição. O diâmetro dos poros mostrou influenciar a resistência à fluência dos compósitos, principalmente no ensaio sob maior tensão. Quando os conteúdos de vazios presentes nas amostras são semelhantes (como nas amostras A e B), porém com tamanhos diferentes, verificou-se que os poros maiores (amostra B) contribuíram para uma maior deformação por fluência do material.

Foi verificado que o aumento da porosidade elíptica e irregular diminui a resistência à fluência por ocuparem um volume maior no compósito. Essa declaração mostra que a morfologia do vazio apresenta um efeito significativo na deformação por fluência.

6.1 TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

ALVES, F. C. *et al.* Influence of void content and morphology on the creep behavior on glass/epoxy composites. **Composites Communications**, Amsterdam, v. 25, p. 100712, 2021a.

ALVES, F. C. *et al.* The relation of porosity and creep behavior of glass fiber/epoxy composite: Design of experiments approach. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 42, p. 5869-5879, 2021b.

REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, D.; MCILHAGGER, R. Investigations into various methods of liquid injection to achieve mouldings with minimum void contents and full wet out. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 29, n. 5–6, p. 533–539, 1998.
- ALMEIDA, J. H. *et al.* On creep, recovery, and stress relaxation of carbon fiber-reinforced epoxy filament wound composites. **Polymer Engineering and Science**, Stanford, v. 58, n. 10, p. 1837–1842, 2018. a.
- ALMEIDA, J. H. S. *et al.* Creep and interfacial behavior of carbon fiber reinforced epoxy filament wound laminates. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 39, p. 2199–2206, 2018. b.
- ALMEIDA, J. H. S. *et al.* Study of hybrid intralaminar carbon/glass composites. **Materials and Design**, Dartford, v. 42, p. 111–117, 2012.
- ALVES, F. C. *et al.* Influence of void content and morphology on the creep behavior on glass/epoxy composites. **Composites Communications**, Amsterdam, v. 25, p. 100712, 2021a.
- ALVES, F. C. *et al.* The relation of porosity and creep behavior of glass fiber/epoxy composite: Design of experiments approach. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 42, p. 5869–5879, 2021b.
- ALVES, H. D. L. **Análise da porosidade de sedimentos geológicos usando a técnica de microtomografia computadorizada**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Nuclear. Programa de Pós-graduação em Engenharia Nuclear) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM E2550**: standard test method for thermal stability by thermogravimetry. Pennsylvania: ASTM, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3171**: standard test methods for constituent content of composite materials. Pennsylvania: ASTM, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D3878-15**: standard terminology for composite materials. Pennsylvania: ASTM, 2015.
- ANCELOTTI, A. C. **Efeito da porosidade na resistência ao cisalhamento e nas propriedades dinâmicas de compósitos de fibra de carbono/resina epóxi**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2006.
- AUENHAMMER, R. M.; MIKKELSEN, L. P.; ASP, L. E.; BLINZLER, B. J. Automated X-ray computer tomography segmentation method for finite element analysis of non-crimp fabric reinforced composites. **Composite Structures**, London, v. 256, p. 113136, 2020.
- BALASUBRAMANIAN, M. **Composite materials and processing**. India: CRC Press, 2013.

BEL, S.; BOISSE, P.; DUMONT, F. Analyses of the deformation mechanisms of non-crimp fabric composite reinforcements during preforming. **Applied Composite Materials**, Dordrecht, v. 19, n. 3–4, p. 513–528, 2011.

BINETRUY, C. H.; PABIOT, J. T. Tow impregnation model and void formation mechanisms during RTM. **Journal of Composites Materials**, London, v. 32, p. 223–245, 1998.

BLACKMORE, B.; LI, D.; GAO, J. Detachment of bubbles in slit microchannels by shearing flow. **Journal of Colloid and Interface Science**, Philadelphia, v. 241, n. 2, p. 514–520, 2001.

BOTELHO, E. C. *et al.* Processing and hygrothermal effects on viscoelastic behavior of glass fiber/epoxy composites. **Journal of Materials Science**, New York, v. 40, n. 14, p. 3615–3623, 2005.

BOTELHO, E. C.; PARDINI, L. C. A review on the development and properties of continuous fiber / epoxy / aluminum hybrid composites for aircraft structures 2 . The production of metal / laminate hybrid composites. **Materials Research**, São Carlos, v. 9, n. 3, p. 247–256, 2006.

BOWLES, K. J.; FRIMPONG, S. Void effects on the interlaminar shear strength of unidirectional graphite-fiber-reinforced composites. **Journal of Composite Materials**, London, v. 26, n. 10, p. 1487–1509, 1992.

BRANDY, S. G.; CLAUSER, H. R.; VACCARI, J. A. **Metals handbook**. 2. ed. McGraw-Hill: Springer, 1984.

BROCKS, T. *et al.* Experimental rtm manufacturing analysis of carbon/epoxy composites for aerospace application: Non-crimp and woven fabric differences. **Materials Research**, São Carlos, v. 16, n. 5, p. 1175–1182, 2013.

BRUKER. **SKYSCAN 1272 user manual**. Billerica: Microtomography, [2020]. Disponível em: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/microscopes/3d-x-ray-microscopes/skyscan-1272.html>. Acesso em: 15 jan. 2020.

BOUAFIF, H.; PERRÉ, P.; CLOUTIER, A. Creep behaviour of HDPE/wood particle composites. **International Journal of Microstructure and Materials Properties**. Geneva, v. 8, n. 3, p. 225-238, 2013.

CÂNDIDO, G. M. *et al.* Fractografia de compósito estrutural aeronáutico submetido ao ensaio de tenacidade à fratura interlaminar em Modo II. **Polimeros**, São Carlos, v. 24, n. 1, p. 65–71, 2014.

CARVALHO, W. S. **Caracterização de pastilhas de hidroxiapatita por microtomografia computadorizada de raios X visando a construção de um fantoma de tecido ósseo de baixo custo**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ciências. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, p. 255-263, 2005.

CHOI, J. H.; DHARAN, C. K. H. Mold fill time and void reduction in resin transfer molding achieved by articulated tooling. **Journal of Composite Materials**, London, v. 36, n. 19, p. 2267–2285, 2002.

CHUNG, D. D. L. **Composite materials: science and applications**. Engineering materials and processes. India: Springer-Verlag, London, 2010.

CIOFFI, M. O. H. *et al.* Carbon fiber non-crimp multi-axial reinforcement and epoxy mono-component system composite: Fatigue behavior. **Procedia Engineering**, Amsterdam, v. 2, n. 1, p. 341–348, 2010.

COSTA, E. F. R. *et al.* RTM processing and electrical performance of carbon nanotube modified epoxy/fibre composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 43, n. 4, p. 593–602, 2011.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; ALMEIDA, S. F. M. Efeito do arranjo das fibras na resistência de compósitos com resina epóxi na presença de vazios. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14., 2000, São Pedro, Brasil. **Anais [...]**. São Pedro, Brasil, 2000.

DA SILVA, Í. B. X-ray Computed Microtomography technique applied for cementitious materials: A review. **Micron**, Oxford, v. 107, n. January, p. 1–8, 2018.

DENG, S.; HOU, M.; YE, L. Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data. **Polymer Testing**, London, v. 26, n. 6, p. 803–813, 2007.

DEVI, L. U.; BHAGAWAN, S. S.; THOMAS, S. Dynamic mechanical analysis of pineapple leaf/glass hybrid fiber reinforced polyester composites. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 31, p. 956-965, 2010.

DONG, C.; DAVIES, I. J. Flexural strength of bidirectional hybrid epoxy composites reinforced by e glass and T700S carbon fibres. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 72, p. 65–71, 2015.

DUAN, X.; YAO, W. X. Multi-directional stiffness degradation induced by matrix cracking in composite laminates. **International Journal of Fatigue**, London, v. 24, p. 119-125, 2002.

EDGREN, F.; ASP, L. E. Approximate analytical constitutive model for non-crimp fabric composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 36, n. 2, p. 173–181, 2005.

FANCEY, K. S. A latch-based weibull model for polymerie creep and recovery. **Journal of Polymer Engineering**, Berlin, v. 21, n. 6, p. 489–510, 2001.

FANCEY, K. S. A mechanical model for creep, recovery and stress relaxation in polymeric materials. **Journal of Materials Science**, New York, v. 40, n. 18, p. 4827–4831, 2005.

FINDLEY, W. N.; LAI, J. S. **Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials:** with an introduction to linear viscoelasticity. Amsterdam: North- Holland, 1976.

FLIEGENER, S.; HOHE, J.; GUMBSCH, P. The creep behavior of long fiber reinforced thermoplastics examined by microstructural simulations. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 131, p. 1–11, 2016.

FONTES, A. V. **Estudo da integridade de juntas adesivas ponto e bolsa por microtomografia por transmissão de raios x.** 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

FONTES, R. S. **Compósitos poliméricos reforçados por tecidos multiaxiais acoplados:** anisotropia, configuração e concentração da deformação. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

FRATTA, C. D. *et al.* Characterization of textile permeability as a function of fiber volume content with a single unidirectional injection experiment. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, Essex, v. 77, p. 238–247, 2015.

FRISHFELDS, V.; LUNDSTRÖM, T. S.; JAKOVICS, A. Bubble motion through non-crimp fabrics during composites manufacturing. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 39, n. 2, p. 243–251, 2008.

GALVÃO, L. F. B. **A influência do processo de cura nas propriedades do compósito estrutural carbono/epóxi fabricado via VARTM:** processamento e caracterização. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

GAY, D.; HOA, S.; TSAI, S. **Composite materials:** design and applications. 2. ed. Oxford: Taylor Francis, 2003.

GEORGIOPOULOS, P.; KONTOU, E.; CHRISTOPOULOS, A. Short-term creep behavior of a biodegradable polymer reinforced with wood-fibers. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 80, p. 134–144, 2015.

GOERTZEN, W. K.; KESSLER, M. R. Creep behavior of carbon fiber/epoxy matrix composites. **Materials Science and Engineering A**, Amsterdam, v. 421, n. 1–2, p. 217–225, 2006.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity.** 2 ed. London: Academic press, 1982.

GUEDES, R. M. Mathematical analysis of energies for viscoelastic materials and energy based failure criteria for creep loading. **Mechanics Time-Dependent Materials**, Dordrecht, v. 8, n. 2, p. 169–192, 2004.

GUERMAZI, N. *et al.* Investigations on the fabrication and the characterization of glass/epoxy, carbon/epoxy and hybrid composites used in the reinforcement and the repair of

aeronautic structures. **Materials and Design**, Dartford, v. 56, p. 714–724, 2014.

HAMIDI, Y. K.; AKTAS, L.; ALTAN, M. C. Effect of packing on void morphology in resin transfer molded E-glass/ epoxy composites. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 26, n. 5, p. 614–627, 2005. a.

HAMIDI, Y. K.; AKTAS, L.; ALTAN, M. C. Three-dimensional features of void morphology in resin transfer molded composites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 65, n. 7–8, p. 1306–1320, 2005. b.

HSU, D. K. Ultrasonic measurements of porosity in woven graphite polyimide composites. **Review of Progress in Quantitative Non Destructive Evaluation**. New York: Plenum press, 1988.

HSU, D. K.; UHL, K. M. A morphological study of porosity defects in carbon epoxy composites. **Review of Progress in Quantitative Non Destructive Evaluation**. New York: Plenum press, 1987.

IKEGAWA, N.; HAMADA, H.; MAEKAWA, Z. Effect of compression process on void behavior in structural resin transfer molding. **Polymer Engineering & Science**, Hoboken, v. 36, n. 7, p. 953–962, 1996.

KELLER, M. W.; JELLISON, B. D.; ELLISON, T. Moisture effects on the thermal and creep performance of carbon fiber/epoxy composites for structural pipeline repair. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 45, n. 1, p. 1173–1180, 2013.

KONG, H.; MOURITZ, A. P.; PATON, R. Tensile extension properties and deformation mechanisms of multiaxial non-crimp fabrics. **Composite Structures**, London, v. 66, n. 1–4, p. 249–259, 2004.

KOTHARI, V. K. **Manufactured fiber technology**. London: Chapman and Hall press, 1997.

KOZIOL, M. Mechanical performance of GFRP laminates manufactured from deformed stitched and three-dimensional woven preforms. **Journal of Composite Materials**, London, v. 50, n. 19, p. 2617–2631, 2016.

LEE, C. L.; WEI, K. H. Effect of material and process variables on the performance of resin-transfer-molded epoxy fabric composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 77, n. 10, p. 2149–2155, 2000.

LEE, H.; NEVILLE, K. **Handbook of epoxy resin**. New York: McGraw-Hill, 1967.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LITTLE, J. E.; YUAN, X.; JONES, M. I. Characterisation of voids in fibre reinforced composite materials. **NDT and E International**, London, v. 46, n. 1, p. 122–127, 2012.

LOPES, P. E. *et al.* High CNT content composites with CNT Buckypaper and epoxy resin matrix: Impregnation behaviour composite production and characterization. **Composite**

Structures, London, v. 92, n. 6, p. 1291–1298, 2010.

LORANDI, N. P. *et al.* On the creep behavior of carbon/epoxy non-crimp fabric composites. **Materials Research**, São Carlos, v. 21, n. 3, 2018.

LORANDI, N. P.; CIOFFI, M. O. H.; ORNAGHI, H. L. J. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. **Scientia cum Industria**, Caxias do Sul, v. 4, p. 48–60, 2016.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros:** determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro, p. 366, 2001. E-papers.

LUNDSTROM, T. S. Bubble transport through constricted capillary tubes with application to resin transfer molding. **Polymer**, London, v. 17, n. 6, 1996.

MACHADO, A. C. *et al.* X-ray microtomography of hydrochloric acid propagation in carbonate rocks. **Applied Radiation and Isotopes**, Oxford, v. 96, p. 129–134, 2015.

MANSON, J. A.; SPERLING, L.N. **Polymer blends and composites**. New York: Plenum press, 1976.

MARKLUND, E.; ASP, L. E.; OLSSON, R. Transverse strength of unidirectional non-crimp fabric composites: Multiscale modelling. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 65, p. 47–56, 2014.

MAZUMDAR, S. K. **Composites manufacturing:** materials, product, and process engineering. CRC press, Oxford: Taylor Francis, 2002.

MAZUR, R. L. **Obtenção e caracterização de compósitos de fibras de carbono/pekk com aplicações aeronáuticas**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

MEHDIKHANI, M. *et al.* Detailed characterization of voids in multidirectional carbon fiber/epoxy composite laminates using X-ray micro-computed tomography. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 125, n. Jan., p. 105532, 2019a.

MEHDIKHANI, M. *et al.* Voids in fiber-reinforced polymer composites: A review on their formation, characteristics, and effects on mechanical performance. **Journal of Composite Materials**, London, v. 53, n. 12, p. 1579–1669, 2019b.

MIKHALUK, D. S. *et al.* Experimental observations and finite element modelling of damage initiation and evolution in carbon/epoxy non-crimp fabric composites. **Engineering Fracture Mechanics**, Oxford, v. 75, n. 9, p. 2751–2766, 2008.

MILITKÝ, J.; JABBAR, A. Comparative evaluation of fiber treatments on the creep behavior of jute/green epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 80, p. 361–368, 2015.

MONTICELI, F. M. **Otimização da determinação de vazios em compósitos híbridos processados por RTM**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

MONTICELI, F. M. *et al.* Three-dimensional porosity characterization in carbon/glass fiber epoxy hybrid composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 125, p. 105555, 2019.

MONTICELI, F. M. *et al.* On the 3D void formation of hybrid carbon/glass fiber composite laminates: a statistical approach. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 137, p. 106036, 2020.

MONTORO, S. R. Influence of carbon fiber addition in physical-thermal properties of composites obtained by RTM. **Journal of Research Updates in Polymer Science**, Mississauga, v. 2, p. 24-29, 2013.

MONTORO, S. R. **Influência dos parâmetros de processamento por RTM no volume de vazios em compósitos carbono/epóxi**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

NAIK, N. K.; SIRISHA, M.; INANI, A. Permeability characterization of polymer matrix composites by RTM/VARTM. **Progress in Aerospace Sciences**, Oxford, v. 65, p. 22–40, 2014.

NIELSEN, L. E.; LANDEL, R. F. **Mechanical properties of polymers and composites**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1994.

NIKISHKOV, Y.; SEON, G.; MAKEEV, A. Structural analysis of composites with porosity defects based on X-ray computed tomography. **Journal of Composite Materials**, London, v. 48, n. 17, p. 2131–2144, 2014.

NIU, M. C. Y. **Composite airframe structures: practical design information and data**. 2. ed. Hong Kong: Conmilit Press, 1992.

OLIVEIRA, A.; BECKER, C. M.; AMICO, S. C. Efeito de aditivos desaerantes nas características de compósitos de epóxi/fibras de vidro. **Polimeros**, São Carlos, v. 24, n. 1, p. 117–122, 2014.

ORNAGHI, H. L. **Caracterização mecânica e dinâmico-mecânica de compósitos híbridos vidro/sisal moldados por RTM**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

ORNAGHI, H. L. **Comportamento térmico de fibras vegetais e propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos poliméricos com fibra de sisal**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

ORNAGHI, H. L. *et al.* Mechanical and dynamic mechanical analysis of hybrid composites molded by resin transfer molding. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 118, p.

887–896, 2010.

ORNAGHI, H. L.; ORNAGHI, F. G.; BENINI, K. C. C. C.; BIANCHI, O. A comprehensive kinetic simulation of different types of plant fibers: autocatalytic degradation mechanism. **Cellulose**, Dordrecht, v. 26, n. 12, p. 7145–7157, 2019.

PARDINI, L. C. **Comportamento dinâmico mecânico e fratura de materiais compostos epóxi/elastômero/fibra de carbono**. 1990. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.

PARDINI, L. C.; LEVY NETO, F. **Compósitos estruturais-ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

PARK, C. H. *et al.* Modeling and simulation of voids and saturation in liquid composite molding processes. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 42, n. 6, p. 658–668, 2011.

PARNAS, R. S. *et al.* The interaction between micro- and macro-scopic flow in RTM preforms. **Composite Structures**, London, v. 27, n. 1–2, p. 93–107, 1994.

PASCAULT, J. P. *et al.* **Thermosetting polymers**. New York: Marcel Dekker, 2002.

PATEL, N.; LEE, L. J. Liquid composite molding. Part I. **Polymer**, London, v. 17, n. 1, 1996. a.

PATEL, N.; LEE, L. J. Modeling of void formation and removal in liquid composite molding. Part I: Wettability analysis. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 17, n. 1, p. 96–103, 1996. b.

PATEL, N.; LEE, L. J. Modeling of void formation and removal in liquid composite molding. Part II: Model development and implementation. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 17, n. 1, p. 104–114, 1996. c.

PENN, L.S; CHIAO, T.T. **Epoxy resins, in handbook of composites**. Van Nostrand Reinhold: New York, 1982.

PÉREZ, C. J.; ALVAREZ, V. A.; VÁZQUEZ, A. Creep behaviour of layered silicate/starch-polycaprolactone blends nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, Amsterdam, v. 480, n. 1–2, p. 259–265, 2008.

PIRES, E. N. Efeito do Tratamento alcalino de fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi. **Polimeros**, São Carlos, v. 22, n. 4, p. 339–344, 2012.

PISTOR, V. *et al.* Dynamic mechanical characterization of epoxy/epoxycyclohexyl-POSS nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, Amsterdam, v. 532, p. 339–345, 2012.

POWLES, J. G. Cole-Cole plots as they should be. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 56, n. 2, p. 35–47, 1993.

PULNGERN, T. *et al.* Effect of temperature on mechanical properties and creep responses for

wood/PVC composites. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 111, p. 191–198, 2016.

RAGHAVAN, J.; MESHII, M. Creep of Polymer Composites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 57, n. 12, p. 1673–1688, 1998.

REIS, A. K. *et al.* Creep behavior of polyetherimide semipreg and epoxy prepreg composites: structure vs. property relationship. **Journal of Composite Materials**, London, v.54, n. x, p. 4121–4131, 2020.

ROHATGI, V.; PATEL, N.; JAMES LEE, L. Experimental investigation of flow-induced microvoids during impregnation of unidirectional stitched fiberglass mat. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 17, n. 2, p. 161–170, 1996.

ROMANZINI, D. *et al.* Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites. **Materials and Design**, Dartford, v. 47, n. May, p. 9–15, 2013.

ROSS, C. A.; CRISTESCU, N.; SIERAKOWSKI, R. L. Experimental studies on failure mechanisms of impacted composite plates. **Fibre Science and Technology**, Oxford, v. 9, n. 3, p. 177–188, 1976.

RUBIN, A. M.; JERINA, K. L. Evaluation of porosity in composite aircraft structures. **Mechanics of Composite Materials**, New York, v. 30, n. 6, p. 587–600, 1994.

RUIZ, E. *et al.* Optimization of injection flow rate to minimize micro/macro-voids formation in resin transfer molded composites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 66, n. 3–4, p. 475–486, 2006.

SABA, N. *et al.* Thermal and dynamic mechanical properties of cellulose nanofibers reinforced epoxy composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 102, p. 822–828, 2017.

SALVATORI, D. *et al.* Permeability and capillary effects in a channel-wise non-crimp fabric. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 108, p. 41–52, 2018.

SCHELL, J. S. U. *et al.* Micro-computed tomography determination of glass fibre reinforced polymer meso-structure. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 66, n. 13, p. 2016–2022, 2006.

SCHELL, J. S. U. *et al.* Numerical prediction and experimental characterisation of meso-scale-voids in liquid composite moulding. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 38, n. 12, p. 2460–2470, 2007.

SEVOSTIANOV, I.; VERIJENKO, V. E.; VON KLEMPERER, C. J. Mathematical model of cavitation during resin film infusion process. **Composite Structures**, London, v. 48, n. 1, p. 197–203, 2000.

SHIH, C. H.; LEE, L. J. Analysis of void removal in liquid composite molding using microflow models. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 23, n. 1, p. 120–131, 2002. a.

SHIINO, M. Y. *et al.* Assessment of cumulative damage by using ultrasonic C-scan on carbon fiber/epoxy composites under thermal cycling. **Materials Research**, São Carlos, v. 15, n. 4, p. 495–499, 2012.

SHIINO, M. Y. **Fadiga em compósitos 5HS carbono/epóxi processados via RTM: relação entre cargas axiais no plano e modos de delaminação.** 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

SHIINO, M. Y.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C. Evaluation of stitched fabric composite processed by RTM in quasi-static test. **Procedia Engineering**, Amsterdam, v. 10, p. 2603–2608, 2011.

SONG, A. G. W.; LIANG, G.; YUAN, L. Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 257, n. 9, p. 4069–4074, 2011.

SONG, W.; LIANG, G.; YUAN, L. Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 257, n. 9, p. 4069–4074, 2011.

STAMOPOULOS, A. G. *et al.* Evaluation of porosity effects on the mechanical properties of carbon fiber-reinforced plastic unidirectional laminates by X-ray computed tomography and mechanical testing. **Journal of Composite Materials**, London, v. 50, n. 15, p. 2087–2098, 2016.

STARK, W.; JAUNICH, M.; MCHUGH, J. Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of epoxy carbon-fibre prepreps partially cured in a discontinued autoclave analogue process. **Polymer Testing**, London, v. 41, p. 140–148, 2015.

STONE, D. E. W.; CLARKE, B. Ultrasonic attenuation as a measure of void content in carbon-fibre reinforced plastics. **Non-Destructive Testing**, London, v. 8, n. 3, p. 137–145, 1975.

SULLIVAN, J. L. Creep and physical aging of composites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 39, n. 3, p. 207–232, 1990.

SULLIVAN, J. L.; BLAIS, E. J.; HOUSTON, D. Physical aging in the creep behavior of thermosetting and thermoplastic composites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 47, n. 4, p. 389–403, 1993.

UMER, R. *et al.* Creep compaction and μ CT based permeability measurement of aerospace-grade out-of-life prepreps. **Materials Today Communications**, Oxford, v. 25, n. July, p. 101419, 2020.

VAN VELTHEM, P. *et al.* Phenoxo nanocomposite carriers for delivery of nanofillers in epoxy matrix for resin transfer molding (RTM)-manufactured composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 76, p. 82–91, 2015.

VARNA, J. *et al.* Effect of voids on failure mechanisms in RTM laminates. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 53, n. 2, p. 241–249, 1995.

WILLIAMS, C.; SUMMERSCALES, J.; GROVE, S. Resin infusion under flexible tooling (RIFT): a review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 27, n. 7 PART A, p. 517–524, 1996.

WU, C. M.; LIN, P. C.; MURAKAMI, R. Long-term creep behavior of self-reinforced PET composites. **Express Polymer Letters**, Budapest, v. 11, n. 10, p. 820–831, 2017.

WUNDERLICH, B. **Thermal characterization of polymer materials**. 2. ed. New York: Academic Press, 1997.

YANG, J. L. *et al.* On the characterization of tensile creep resistance of polyamide 66 nanocomposites. Part II: Modeling and prediction of long-term performance. **Polymer**, London, v. 47, n. 19, p. 6745–6758, 2006.

ZACHARUK, M. *et al.* Estudo da reação entre polietileno glicol e resina epoxídica na presença de N,N-dimetilbenzilamina. **Polimeros**, São Carlos, v. 21, n. 1, p. 73–77, 2011.

ZENG, X. *et al.* Geometrical modelling of 3D woven reinforcements for polymer composites: prediction of fabric permeability and composite mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 56, p. 150–160, 2014.