UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

FABÍOLA OTTOBONI YAMANE

FADIGA DE COMPÓSITOS DE FIBRA DE CARBONO/EPÓXI OBTIDOS PELO PROCESSO DE MOLDAGEM POR TRANSFERÊNCIA DE RESINA ASSISTIDA A VÁCUO

Itajubá 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

FABÍOLA OTTOBONI YAMANE

FADIGA DE COMPÓSITOS DE FIBRA DE CARBONO/EPÓXI OBTIDOS PELO PROCESSO DE MOLDAGEM POR TRANSFERÊNCIA DE RESINA ASSISTIDA A VÁCUO

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de *Doutor em Ciências em Materiais para Engenharia*.

Área de Concentração: Não metais

Orientadora: Profa. Dra. Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Ancelotti Júnior

Itajubá 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

FABÍOLA OTTOBONI YAMANE

FADIGA DE COMPÓSITOS DE FIBRA DE CARBONO/EPÓXI OBTIDOS PELO PROCESSO DE MOLDAGEM POR TRANSFERÊNCIA DE RESINA ASSISTIDA A VÁCUO

Tese aprovada por banca examinadora em 15 de fevereiro de 2016, conferindo ao autor o título de *Doutor em Ciências em Materiais para Engenharia*.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo (Orientadora) Prof. Dr. Antônio Carlos Ancelotti Junior (Co-orientador) Prof. Dr. Luiz Cláudio Pardini Profa. Dra. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa

Itajubá 2016

Dedico este trabalho a minha família, especialmente ao meu marido Alexandre Kenji Yamane e ao meu filho Enzo Ryu Ottoboni Yamane.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico); a FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos); e a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro.

Aos técnicos do Instituto de Engenharia Mecânica da UNIFEI e aos colegas de trabalho do NTC (Núcleo de Tecnologia em Compósitos).

RESUMO

A utilização de materiais compósitos, em especial os de fibra de carbono/resina epóxi, tem aumentado consideravelmente para aplicações industriais, em destaque para os elementos estruturais. No presente trabalho, compósitos laminados foram fabricados via VARTM -Moldagem por Transferência de Resina Assistida a Vácuo. Este processo atende os requisitos para aplicação estrutural e apresenta uma redução significativa de custo quando comparado à técnica usual de processamento em autoclave. O objetivo principal deste estudo é caracterizar as propriedades mecânicas estáticas e dinâmicas em cisalhamento no plano de um compósito de fibra de carbono/resina epóxi produzido via VARTM, incluindo o desenvolvimento de um modelo matemático de resistência residual para determinação do limite de deformação para 120.000, 480.000 e 960.000 ciclos. Os resultados obtidos mostram que os compósitos apresentaram volume de vazios abaixo de 2% e volume de fibras acima de 50%, atendendo aos requisitos para aplicação estrutural. A partir de imagens termográficas do corpo de prova durante a ciclagem foi definida a frequência de ensaio de 12 Hz para os ensaios de fadiga, a fim de assegurar que não ocorra falha prematura das amostras devido ao superaquecimento. Os efeitos do carregamento cíclico no compósito levaram a valores de resistência residual acima da média da resistência ao cisalhamento no plano dos ensaios estáticos. Os dados experimentais sugerem que a resistência residual é influenciada pelo número de ciclos préestabelecidos e pela deformação máxima aplicada em fadiga, e que o limite de deformação diminui à medida que o número de ciclos aumenta. Usando 95 % para o intervalo confiança, os valores mínimos e máximos do limite de deformação para 120.000, 480.000 e 960.000 ciclos se sobrepõem devido a grande proximidade entre eles. Os valores de limite de deformação obtidos para os ciclos estudados estão ente 10.800 e 15.700 µE, semelhantes aos encontrados para um compósito carbono/epóxi do tipo prepreg. O novo modelo demonstrou coerência com os dados experimentais e não necessitou de um elevado número de ensaios para ser implantado. Este modelo pode ser usado para prever a vida em fadiga de compósitos carbono/epóxi em um valor específico de deformação máxima aplicada e prever a resistência residual após um determinado número de ciclos.

Palavras Chave: compósitos carbono/epóxi, VARTM, cisalhamento no plano, fadiga, limite de deformação.

ABSTRACT

The use of composite materials, particularly the ones made of carbon fiber/epoxy, has considerably increased for industrial applications, especially in the structural elements. In this work, laminated composites were fabricated by VARTM - Transfer Molding Vacuum Assisted Resin. This process complies with the requirements for structural application and presents a significant cost reduction compared to the usual technique autoclaving processing. This work aims to characterize static and fatigue in plane shear properties of a carbon fiber/epoxy composite produced by VARTM, including the development of a residual strength mathematical model for limit strain determining to 120.000, 480.000 and 960.000 cycles. The results obtained up to now show that the composites exhibit voids volume less than 2 % and fiber volume and above 50%, according to the requirements for structural applications. From thermographic images of the cycling of samples was defined the frequency of 12 Hz for fatigue test in order to ensure that premature failure does not occur due to sample overheating. The effects of cyclic loading in the composite lead residual strength values above the in plane shear strength. Experimental data suggest that the residual strength is influenced by the number of cycles and the maximum strain applied in fatigue, and the limit strain decreases as the number of cycles increases. Using 95% for the confidence interval, the minimum and maximum values of the limit strain to 120,000, 480,000 and 960,000 cycles overlap due to the proximity between them. Limit strain values for the studied cycles are between 10,800 and 15,700 µɛ, similar to a prepreg carbon/epoxy composite. This new model is shown to perform very satisfactory and a reduced experimental data set is required for its implementation. This model can be used to predict the fatigue life of the carbon/epoxy composite at an applied strain and to predict the residual strength after a number of cycles.

Keywords: carbon/epoxy composite, VARTM, in plane shear, fatigue, strain limit.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Considerações iniciais	10
1.2 Justificativas	13
1.3 Objetivos	13
2 REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 Resinas epóxi	15
2.2 Reforços para compósitos poliméricos avançados	19
2.3 Compósitos de matriz epóxi reforçados com fibra de carbono	21
2.4 Processos de fabricação de materiais compósitos	21
2.5 Moldagem por transferência de resina assistida a vácuo (VARTM)	23
2.5.1 Etapas do processo VARTM	25
2.6 Influências dos parâmetros de processo na fabricação de compósitos por VARTM	28
2.6.1 Compressibilidade	28
2.6.2 Permeabilidade	30
2.6.2.1 Modelo físico-matemático da permeabilidade	31
2.6.3 Viscosidade	33
2.6.4 Pressão de vácuo	34
2.6.5 Processo de cura	34
2.7 Fadiga em compósitos	37
2.7.1 Efeito da frequência e do nível de tensão	39
2.8 Modelo de resistência residual para a determinação do limite de deformação	41
3 MATERIAL E MÉTODOS	44
3.1 Material	44
3.2 Metodologia experimental	46
3.2.1 Compressibilidade da pré-forma	47
3.2.2 Permeabilidade da pré-forma	48
3.2.3 Degaseificação e avaliação da viscosidade do sistema epóxi	49
3.2.4 Desenvolvimento do processo VARTM	50
3.2.5 Fabricação dos compósitos pelo processo VARTM	51
3.2.6 Ciclo de cura	53
3.2.7 Avaliação da robustez do método VARTM	53

3.2	2.7.1 Determinação da espessura, volume de fibras e porosidade	54
3.2	2.7.2 Microscopia óptica (MO)	57
3.2	2.7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
3.2	2.7.4 Análise dinâmico mecânica (DMA)	58
3.2	2.7.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	58
3.2	2.8 Caracterização mecânica dos compósitos	59
3.2	2.8.1 Ensaios estáticos de resistência ao cisalhamento no plano	60
3.2	2.8.2 Ensaios dinâmicos de resistência ao cisalhamento no plano	62
3.2	2.8.2.1 Influência da frequência e do nível de tensão	62
3.2	2.8.2.2 Determinação do limite de deformação	63
3.2	2.9 Análise das trincas após ensaio de fadiga	65
4 RESU	JLTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1 C	Compressibilidade da pré-forma	66
4.2 P	ermeabilidade da pré-forma	67
4.3 V	/iscosidade do sistema epóxi Araldite/Aradur 5052	68
4.4 D	Desenvolvimento do processo VARTM	71
4.4 A	valiação do processo VARTM	73
4.4	4.1 Determinação da espessura, volume de fibras e porosidade dos laminados	73
4.4	4.2 Microscopia óptica (MO)	77
4.4	4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	78
4.4	4.4 Análise dinâmico mecânica (DMA)	80
4.4	4.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	84
4.5 C	Caracterização mecânica dos compósitos	85
4.5	5.1 Ensaios estáticos de resistência ao cisalhamento no plano	85
4.5	5.2 Ensaios dinâmicos de resistência ao cisalhamento no plano	86
4.5	5.2.1 Influência da frequência e da razão de tensão	86
4.5	5.2.2 Determinação do limite de deformação	92
4.5	5.2.3 Modelo de resistência residual	97
4.6 A	Análise da trincas após ensaio de fadiga	105
5 CON	CLUSÕES	107
REFER	ÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Os materiais compósitos são aqueles gerados a partir de dois ou mais materiais, formando fases distintas. O compósito funciona como uma unidade e possui uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem. Do ponto de vista microscópico, as interações físico-químicas entre a matriz e o reforço, chamada de interface, também é considerada como uma fase adicional (DANIEL; ISHAI, 1994). Nessa distribuição de fases, os constituintes terão basicamente duas funções distintas: a matriz confere proteção ao reforço, transmite e distribui a tensão aplicada para o mesmo, que por sua vez, tem a função de suportar os carregamentos mecânicos submetidos ao compósito, contribuindo para uma maior rigidez e resistência mecânica (CALLISTER, 2002).

Os materiais compósitos são vistos como uma alternativa para os materiais tradicionais, como os metais e suas ligas, devido à sua elevada rigidez e resistência, associadas com a baixa massa específica e propriedades mecânicas ajustáveis. Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibra de carbono têm sido amplamente utilizados para a fabricação de componentes aeroespaciais, artigos esportivos, aplicações estruturais em automóveis, navios, aeronaves, dentre outros. Especialmente nas indústrias automotiva e aeroespacial, o uso desses materiais está associado com a redução de peso estrutural e a conseqüente economia de combustível e melhor desempenho (SHIMOKAWA; HAMAGUCHI, 1983).

Atualmente, os projetos da próxima geração do Airbus A350 e do Boeing 787 visam desenvolver aeronaves com mais de 50 % da sua composição feita de materiais compósitos. O método mais comum de fabricação é o método de laminação manual com cura em autoclave, um processo descontínuo, lento e de custo elevado. Além disso, é um processo difícil de automatizar e com geometria limitada das peças a serem produzidas. Entretanto, os demais processos de fabricação de custo inferior e com maior flexibilidade podem produzir peças com propriedades mecânicas inferiores. A boa notícia é que estudos comprovam que devido a recentes avanços nos processos de infusão de resina, é possível produzir peças com propriedades similares às peças obtidas por autoclave (GEORGE, 2011).

A moldagem por transferência de resina (*resin transfer molding* - RTM) é uma técnica que foi desenvolvida para algumas aplicações aeroespaciais, como radomes, a partir da década de 80 (POTTER, 1999). Trata-se de uma tecnologia de baixo custo efetivo para a produção de componentes em maior escala, que possibilita a fabricação de peças mais complexas, com um excelente controle das suas propriedades mecânicas e um curto ciclo de tempo (ANTONUCCI et al., 2000; HILLERMEIER et al., 2001).

A técnica RTM difere das outras na produção de compósitos, pelo fato do fluxo de resina ser de longo alcance, através dos poros do reforço seco e fibroso. O processo consiste em posicionar uma pré-forma de reforço seco em um molde fechado (molde e contramolde) e injetar resina sob pressão, frequentemente com o auxílio de uma bomba de vácuo ligada aos respiros, para aumentar o fluxo de resina através da pré-forma. Após o preenchimento iniciase o ciclo de cura, no qual o molde é aquecido para a polimerização da resina (YOUNG et al., 1997; BANG et al., 2001; LAWRENCE et al., 2002).

A moldagem por transferência de resina assistida a vácuo (*vacuum assisted resin transfer molding* - VARTM) foi desenvolvida como uma variante da técnica RTM para permitir a obtenção de componentes maiores, como carenagens, com a redução dos custos do molde tradicional utilizado pela técnica de RTM.

O desafio que a técnica de VARTM vem enfrentando atualmente é a sua viabilização para a manufatura de peças com responsabilidade estrutural, isto porque a utilização da bolsa flexível normalmente acarreta na degradação das propriedades mecânicas do compósito, pois a bolsa não promove a compactação adequada da pré-forma e, consequentemente, diminui a fração volumétrica de fibra do compósito (GOMES, 2010).

Em geral, as estruturas aeronáuticas fabricadas em material compósito são projetadas com base nas propriedades mecânicas estáticas do material e estas são obtidas para compósitos fabricados com volume de porosidade inferior a 2%, (ABRAHAM, 1998; NIU, 2000). Quando uma estrutura, ou uma parte dela apresenta volume de porosidade superior a 2%, em função de problemas relacionados à fabricação, a estrutura encontra-se comprometida, pois o comportamento do material sob essa condição é desconhecido.

A porosidade criada durante o processo de fabricação tem sido um parâmetro importante de estudo no desenvolvimento de novas tecnologias de processamento para materiais compósitos, uma vez que afeta negativamente as propriedades mecânicas, reduzindo a resistência ao cisalhamento interlaminar, resistência à flexão e resistência à compressão (PARK et al, 2011). Foi relatado que 1% de aumento no volume de vazios leva a uma diminuição da resistência ao cisalhamento interlaminar de 10%, e da resistência à flexão de 5% (MATSUZAKI et al, 2011).

O crescente emprego de materiais compósitos em aplicações estruturais justifica os estudos dedicados à compreensão do fenômeno de fadiga no material. Fadiga é o termo designado para descrever o fenômeno que ocorre em materiais submetidos a sucessivas repetições de aplicações de carga, ou seja, carregamento cíclico (SCHIJVE, 2004).

A avaliação do comportamento do material compósito em carregamento estático e de fadiga é fundamental, pois possibilita melhorias significativas no projeto estrutural de componentes durante a fase de projeto e permite a análise criteriosa de componentes defeituosos a fim de garantir a sua integridade em serviço.

De forma geral, os materiais compósitos apresentam menor susceptibilidade ao efeito da fadiga em relação aos materiais metálicos, mas apresentam um mecanismo de falha muito mais complexo em função da sua anisotropia (HARRIS, 2003).

Se por um lado a anisotropia dos materiais compósitos permite flexibilidade para projetar propriedades específicas para uma determinada peça em função das inúmeras orientações de fibra e sequências de empilhamento, por outro lado gera-se uma grande quantidade de variáveis, o que torna a determinação das propriedades de fadiga muito complexa e de elevado custo. Devido a esses fatos, o número de trabalhos envolvendo modelagem é relativamente maior do que o número de trabalhos experimentais, embora seja certo que a falta de trabalhos experimentais resulta em modelos pouco eficientes e confiáveis para descrever o comportamento em fadiga do material (ANCELOTTI, 2011).

A primeira etapa do trabalho visa à obtenção de compósitos carbono/epóxi fabricados por VARTM com volume de fibras acima de 50% e porosidade abaixo de 2%, atendendo os requisitos para aplicação estrutural. Somente após a consolidação do processo VARTM é que se iniciaram os ensaios dinâmicos, pois nessa etapa é fundamental que os compósitos produzidos apresentem baixa variabilidade nas propriedades.

Um modelo matemático de resistência residual em função da deformação máxima aplicada em fadiga foi desenvolvido para predição do limite de deformação do material compósito fabricado em diferentes números de ciclos. A resistência residual é uma a medida da degradação da resistência estática de um material quando este é submetido ao carregamento cíclico. Assim, após o processo de fadiga, as amostras são submetidas a ensaio estático até a ruptura para determinação da resistência residual. De uma forma geral, o limite de deformação pode ser definido como a máxima deformação que o material suporta sem apresentar ruptura após um determinado número de ciclos.

O ensaio escolhido para determinação das propriedades é o cisalhamento no plano, o qual compõe as propriedades básicas para o cálculo estrutural de peças aeronáuticas, sendo parte do processo de certificação do material. O cisalhamento no plano é uma propriedade dominada pelas características da matriz, e como a qualidade das peças produzidas pelo processo VARTM está diretamente relacionada com a integridade da mesma, é de grande importância o estudo das propriedades mecânicas relacionadas à fase matriz.

1.2 Justificativas

- ✓ O processo VARTM é promissor, com potencial para fabricação de peças para estrutura primária com custo reduzido;
- ✓ Ausência de dados sobre fadiga em compósitos fabricados por VARTM;
- ✓ Carência de informações (dados experimentais) sobre o comportamento dos materiais compósitos em fadiga, principalmente em relação ao efeito da frequência e ao limite de deformação;
- ✓ Literatura carente de modelos de resistência residual;

1.3 Objetivos

O objetivo principal é o estudo do comportamento em fadiga dos compósitos de fibra de carbono/epóxi fabricados por VARTM.

Os objetivos secundários são:

 ✓ Obtenção de compósitos de fibra de carbono/epóxi pelo processo VARTM com robustez, ou seja, baixa variabilidade;

- Estudo das propriedades de compressibilidade e permeabilidade da pré-forma de fibra de carbono, bem como a viscosidade do sistema de resina;
- ✓ Análise da temperatura de transição vítrea (T_g) e do grau de cura do compósito;
- ✓ Determinação das propriedades estáticas em cisalhamento no plano para o compósito;
- ✓ Análise do efeito da frequência e do nível de tensão na temperatura da amostra durante o ensaio de fadiga, bem como o número de ciclos para falha;
- ✓ Determinação da resistência residual após 120.000, 480.000 e 960.000 ciclos para diferentes valores de deformação aplicados;
- Elaboração de um modelo matemático de resistência residual para predição do limite de deformação;

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Resinas epóxi

Uma resina epoxídica pode ser definida como qualquer molécula contendo mais de um grupo 1,2-epóxido, também conhecido como epóxi, óxido de etileno ou oxirano (Figura 2.1); (quer esteja situado internamente, na parte terminal da cadeia ou em estruturas cíclicas), capazes de serem convertidos, mediante reação com um agente de cura, em uma rede reticulada tridimensionalmente (IRFAN, 1998; LEE; NEVILLE, 1967).



Figura 2.1 - Grupo funcional epóxi

As resinas epoxídicas foram inicialmente desenvolvidas como adesivos estruturais. A necessidade de colar estruturas metálicas foi revelada pela indústria aeronáutica na Inglaterra e, em 1944 o primeiro adesivo feito para metais foi aplicado na manufatura de bimotores de combate. O primeiro adesivo estrutural sintético foi baseado em um resol fenólico com uma resina de polivinilformaldeído pulverizada, no entanto, este apresentava certas desvantagens, pois as elevadas temperaturas de cura e a evolução de materiais voláteis requeriam o uso de pressão. Em contraste, as resinas epoxídicas podem curar em temperatura ambiente, apresentam uma reduzida produção de materiais voláteis e encolhimento mínimo (ULRICH, 1982).

O excelente desempenho e propriedades dos sistemas epóxi são obtidos pela transformação da resina epóxi em sistemas tridimensionais insolúveis e infusíveis devido à formação de ligações cruzadas durante a cura. Para isso a resina epóxi é tratada com agentes de cura ou endurecedores (ALMEIDA, 2005).

Agentes de cura ou endurecedores são compostos quimicamente ativos que promovem as reações de reticulação ao reagirem com os anéis epoxídicos mediante as reações de poliadição, formando ligações covalentes. O sólido formado em baixos níveis de conversão é frágil, mas quando se trata de conversões próximas à unidade, este possui excelentes propriedades mecânicas (ULRICH, 1982).

A cura de resinas epoxídicas com agentes de cura di ou polifuncionais contendo hidrogênios ativos, tais como poliaminas, poliácidos, polimercaptanas e polifenóis, produzem redes poliméricas termorrígidas resistentes com excelente adesão em muitos substratos. Uma ampla variedade de compostos são usados como agentes de cura, sendo que as aminas líquidas são preferidas (ULRICH, 1982).

Em termos estruturais, a cinética de polimerização das resinas epóxi apresenta três etapas bem distintas (HADAD, 1988; PRIME, 1997; UGLEA, 1998), ilustradas na Figura 2.2.



Figura 2.2 - Estágios de cura em polímeros termorrígidos

Inicialmente, com a mistura dos reagentes, ocorre apenas a difusão no estado liquido das moléculas de resina e endurecedor, caracterizando-se como uma etapa de indução (Figura 2.2a).

Apos um tempo *t*, inicia-se o crescimento e ramificação das cadeias poliméricas (Figura 2.2b), em que ligações covalentes começam a cruzar-se em uma rede reticulada (Figura 2.2c). Esta segunda etapa é a gelificação, e é governada pela cinética química de

Arrhenius. O material passa de um estado liquido para um estado borrachoso, adquirindo propriedades elásticas não presentes em moléculas de baixa massa molecular, e pré-polímeros lineares ou ramificados. A viscosidade, então constante, cresce exponencialmente. Esta transição e denominada tempo de gelificação.

Quando a reticulação das cadeias torna-se total, forma-se uma estrutura rígida, e as reações químicas cessam, permitindo apenas fenômenos de difusão no estado sólido. Ocorre então a vitrificação (Figura 2.2d), marcada por uma transição (tempo de vitrificação) de um estado líquido ou estado borrachoso para um estado vítreo, como uma consequência do incremento na massa molecular antes da gelificação, ou incremento na massa específica de emaranhamento depois da gelificação.

A Figura 2.3 mostra o comportamento típico da viscosidade de sistemas reativos em função do tempo de cura (PASCAULT et al, 2002), e sua correlação com as etapas de cura de polímeros termorrígidos. Nos tempos iniciais de cura (indução), os monômeros estão dispersos em uma única fase denominada de sol, e a viscosidade é constante. Na etapa de gelificação, rapidamente as moléculas de pré-polímero começam a reagir entre si e formar estruturas compactas internamente reticuladas, que são frequentemente denominadas de microgéis. Os microgéis constituem outra fase dentro do sistema reativo: a fase gel. Desta forma, a gelificação consiste na formação de um sistema bifásico sol-gel, onde a matriz é a fase sol, e a dispersão é a fase gel. Nesta etapa, a curva de viscosidade tem uma baixa inclinação, pois uma mudança de regime de fluxo ocorre no sistema. À medida que o tempo de cura avança, a quantidade de micropartículas reticuladas é maior do que a quantidade de monômeros não consumidos, ocorrendo uma inversão de fase: a matriz agora é a fase gel, e a dispersão é a fase sol. Esta inversão de fase é marcada pelo tempo de gelificação, e contribui para o aumento na viscosidade. Em seguida, ocorre a percolação, que é a agregação química das micropartículas através do material, originando uma grande estrutura denominada macrogel, onde a viscosidade cresce exponencialmente, tendendo para o infinito.



Figura 2.3 - Viscosidade em função do tempo de cura: reocinética de cura (PASCAULT et al, 2002)

Na literatura (TANAKA; BAUER, 1988), o sistema epóxi-amina tem sido bastante estudado por apresentar etapas bem definidas de reação de cura. O mecanismo de reação de polimerização de uma resina epóxi com uma amina como agente de cura está apresentado na Figura 2.4.



Figura 2.4 - Polimerização de uma resina epóxi com amina

Onde k_1 e k_2 são as constantes da reação catalítica; k_1 ' e k_2 ' são as constantes da reação não catalítica e a razão de reatividade pode ser descrita por $r = k_2/k_1$.

Três principais reações de cura ocorrem nesse sistema: a adição da amina primaria, a adição da amina secundaria, e a reação de esterificação do epóxi com hidroxilas geradas na reação (SCHECHTER, 1956; PRIME, 1997; UGLEA, 1998). A reação ocorre por dois mecanismos competitivos: o primeiro, catalisado pelos grupos hidroxilas inicialmente presentes no pré-polímero de epóxi; o segundo, por um mecanismo não catalítico identificado por uma reação de 2ª ordem. O mecanismo auto catalítico desaparece em altas temperaturas por causa da dificuldade na formação do complexo de transição ternário. Por outro lado, a reação não catalítica ocorre em todas as faixas de temperatura. Nos estágios iniciais de cura, quando a temperatura de transição vítrea e menor do que a temperatura de cura, a cinética e controlada pelas taxas de reações químicas pelo modelo de Arrhenius (ABREU, 2008).

2.2 Reforços para compósitos poliméricos avançados

No início da década de 1960, com o começo da utilização de reforços de elevado desempenho, as indústrias aeronáutica e espacial receberam um impulso significativo na fabricação de compósitos poliméricos avançados. No processamento de compósitos, os reforços podem ser utilizados como fibras contínuas, picadas ou na forma de partículas, entretanto, os reforços não têm utilidade estrutural se não forem aglutinados por uma matriz. A idéia básica do processamento de materiais compósitos é impregnar o reforço com uma determinada matriz, de tal forma que ao final do processo o componente sólido, com geometria definida, esteja praticamente em condições de ser utilizado (PARDINI, 2006).

Nos compósitos poliméricos avançados, as fibras contínuas são os materiais mais empregados como reforço. Quando as fibras contínuas apresentam comprimento igual à maior dimensão de uma peça, ocorre a máxima transferência das propriedades mecânicas da fibra para o compósito. Em geral, o reforço é constituído de cabos de fibras com milhares de filamentos de diâmetro da ordem de 5 a 20 µm, dependendo do tipo de fibra, possibilitando, assim, sua fabricação em máquina têxtil (MAZUR, 2010).

Segundo Harris (2003), os compósitos de fibra contínua apresentam resistência à fadiga muito superior aos compósitos de fibra curta, embora ambos apresentem características similares em relacionadas ao mecanismo de falha. Esse comportamento ocorre porque em

compósitos de fibra curta a matriz é mais solicitada a resistir esforços do que em compósitos de fibra longa. Em compósitos de fibra curta, danos localizados na matriz podem levar à ruptura sem que ocorram falhas nas fibras. Além disso, em compósitos de fibra curta há grande concentração de tensões cisalhantes nas pontas das fibras, o que fragiliza a interface fibra/matriz.

As principais funções do reforço em um compósito estrutural são suportar a carga mecânica aplicada ao compósito, prover rigidez e estabilidade ao sistema (MORGAN, 2005). Os principais reforços utilizados para a fabricação de compósitos estruturais são as fibras de carbono, de vidro e aramida. Dentre estas se destaca a fibra de carbono, que devido às propriedades mecânicas superiores, como baixa massa específica (1,7 a 2,2 g/cm³), ampla faixa de módulos (230 a 966 GPa), boa estabilidade e condutividade térmica, além de baixo coeficiente de expansão térmica e baixa resistividade elétrica (MORGAN, 2005; ZHOU et al, 2009).

As fibras de carbono de uso em estruturas aeronáuticas têm como precursores as fibras de PAN (poliacrilonitrila) (CHUNG, 1994; MORGAN, 2005). Diferentes qualidades de fibra de carbono podem ser produzidas, elas diferem entre si de acordo com a matéria prima utilizada, a temperatura e o tratamento térmico em que foram submetidas. Fibras de carbono podem ser obtidas por tratamentos térmicos a 1300°-1500°C e possuírem percentual de carbono entre 93-95%, sendo estas caracterizadas como fibras de alta resistência, ou podem ser submetidas a tratamentos térmicos na temperatura de 1900-3000°C e possuírem percentual de carbono em torno de 99%, sendo caracterizadas como fibras de alto módulo (345-956 GPa) (KRUCKENBERG, 1998).

As propriedades mecânicas dos compósitos são diretamente influenciadas pelo formato, dimensões e arquitetura dos reforços. As fibras de carbono como reforço estrutural podem se apresentar de diversas formas, sendo as mais comuns em forma de *roving*, *tapes*, mantas, pré-formas e tecidos 2D e 3D (GALVÃO, 2012). A combinação de fibras de carbono na formação de diferentes tecidos permite uma grande variedade de propriedades mecânicas e podem ser ajustadas de acordo com o projeto de uma peça específica (BROCKS et al, 2013).

2.3 Compósitos de matriz epóxi reforçados com fibra de carbono

Em função da alta demanda por materiais mais resistentes, mais leves e de custo inferior, os materiais compósitos ganharam notoriedade frente aos materiais metálicos tradicionalmente utilizados. Dentre as áreas industriais que utilizam a tecnologia de fabricação de compósitos, a indústria aeronáutica foi pioneira, impulsionando o estudo e desenvolvimento destes novos materiais e, atualmente, é considerada a principal área de aplicação destes novos materiais. Os compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras de carbono constituem atualmente um dos materiais mais dominantes com aplicação de destaque na indústria da aviação (BIENIAS et al, 2012).

A resina epoxi é uma resina termofixa com elevada resistência mecânica e rigidez, estável térmica e quimicamente e resistente ao desgaste (ZHOU et al, 2009). Possui elevada temperatura de transição vítrea (em geral varia de 80° C a 190° C), característica que garante a sua utilização na grande maioria das aplicações estruturais. As resinas epóxi apresentam massa específica da ordem de 1,2 g/cm³, resistência à tração na faixa de 60 a 100 MPa e módulo elástico de 3,0 a 4,5 GPa (MAZUMDAR, 2002).

A fibra de carbono utilizada como reforço além de conferir ao material compósito elevada resistência mecânica associada à baixa massa específica, conforme mencionado anteriormente, faz com que o material seja mais resistente à fadiga e a corrosão. Por exemplo, o limite de resistência à fadiga de um compósito reforçado com fibras de carbono é maior que a de um reforçado com fibra de vidro em função das melhores propriedades mecânicas da fibra de carbono. A resina epóxi também confere melhores propriedades em fadiga aos materiais com ela manufaturados do que as resinas poliéster, devido principalmente a sua maior tenacidade à fratura, ou seja, resistência à propagação de microtrincas (BATHIAS, 2006; SALKIND, 1972).

2.4 Processos de fabricação de materiais compósitos

Atualmente existem cinco principais maneiras para a fabricação de compósitos que estão em uso: hand lay-up, autoclave, pultrusão, enrolamento filamentar e moldagem líquida de compósitos (*liquid composite molding* - LCM). A escolha do processo dependerá dos

seguintes fatores: custo de fabricação, desempenho e complexidade geométrica. Quando a geometria da peça é complexa, como nos setores automotivo e aeroespacial, a LCM passa a ser a única alternativa (TROCHU et al, 2006).

Historicamente, a tradicional técnica de laminação manual tem sido empregada para a obtenção dos compósitos. Atualmente, essa técnica faz uso de pré-impregnados, também denominados de prepregs (reforço impregnado com resina termorrígida no estágio B de cura), que são laminados manualmente camada por camada sobre um gabarito ou molde. Após a compactação em uma bolsa de vácuo, a cura da peça é realizada em autoclave. O processo de laminação manual apresenta algumas desvantagens como, o longo tempo de processamento e, a maior susceptibilidade a erros durante a laminação (por exemplo, enrugamento do prepreg, posicionamento errado da orientação do reforço, entre outros), além disso, o custo tanto do processo quanto dos pré-impregnados é elevado (MALL et al., 2009).

LCM descreve uma série de processos de fabricação de materiais compósitos onde o reforço, que é composto por camadas de tecido de fibras entrelaçadas, se encontra devidamente posicionado em um molde antes de ser impregnado com uma matriz termofixa no estado líquido (TIMMS et al, 2012). Constitui uma família de processos de fabricação com potencial rentável de alto desempenho para produção de compósitos (LEKAKOU et al, 1998). Recentemente, tornou-se cada vez mais atrativa devido ao fácil e rápido enchimento total do molde e do baixo custo do ferramental (BENDER et al, 2006). Para execução precisa do processo de LCM, a permeabilidade do leito de fibras é um parâmetro chave (NABOVATI et al, 2010; LI et al, 2012).

As camadas de fibras podem ser colocadas em um molde rígido fechado (RTM) ou serem cobertas por uma bolsa de vácuo flexível (VARTM), normalmente de nylon, que tem a função de fechar a cavidade superior do molde, por meio da utilização de um material selante apropriado. A aplicação do vácuo tem duas finalidades: de compactar o reforço e de conduzir a resina através da pré-forma porosa de tecido (BAYLDON; DANIEL, 2009; YUEXIN et al, 2008), e pode ser aplicado também para o RTM.

2.5 Moldagem por transferência de resina assistida a vácuo (VARTM)

Uma desvantagem significativa na utilização de materiais compósitos é o elevado custo de produção. Algumas das técnicas usuais de processamento para fabricação de compósitos são de alto custo, tal como a utilização de prepregs com cura em autoclave (ASTROM, 1997). Portanto, são de grande importância o desenvolvimento e o aprimoramento de técnicas de processamento para manter e, se possível, aumentar as propriedades mecânicas dos compósitos, ao mesmo tempo em que se reduz o custo de fabricação. Uma dessas técnicas é o processo VARTM (DANIEL; ISHAI, 2006), que além do menor custo do conjunto de ferramentas necessárias para produção das peças, que são fabricadas com dimensões precisas e muito próximas do projeto final, são reduzidos também os custos com processos de acabamento, bem como o número de etapas de montagem, o número de elementos de fixação necessários e mão de obra (MALL et al, 2009). Suas aplicações vão desde embarcações marítimas até aeronaves de última geração (MATSUZAKI, 2011; BECKWITH; HYLAND, 1999).

Historicamente, têm-se indícios de que o processo de VARTM surgiu em 1947 devido a um contrato da marinha dos EUA para o desenvolvimento de barcos. No marco de sua aplicação, o processo de VARTM foi considerado vantajoso, devido à obtenção de componentes com baixo conteúdo de vazios e o custo reduzido do molde em comparação ao RTM (WILLIAMS et al., 1996).

Tradicionalmente, o processo de VARTM consiste em posicionar uma pré-forma sobre um molde rígido, posicionar os canais de vácuo e de injeção de resina, e fechar a bolsa de vácuo. Após o fechamento da bolsa, a bomba de vácuo é acionada, e assim o ar entre as fibras da pré-forma é removido, promovendo uma pré-compactação do reforço para aumentar a fração volumétrica de fibras. Finalmente, a resina flui através da pré-forma, devido à diferença de pressão entre o canal de injeção e o ponto de vácuo. O perfeito ajuste da bolsa flexível à pré-forma reduz regiões com excesso de resina, e também proporciona um melhor controle das emissões de voláteis orgânicos, em comparação aos processos que envolvem pulverização de resina e imersão (GRUJICIC et al., 2005). No processo de VARTM, o reservatório da resina é mantido à pressão atmosférica, portanto a pressão de injeção é relativamente baixa (em torno de 1 atm), quando comparada ao processo de RTM (KOEFOED, 2003).

As vantagens do processo VARTM contribuíram para a sua evolução ao longo dos anos, favorecendo a criação de patentes que apresentavam soluções aos problemas existentes. Uma patente significativa, que serve como referência mundial na fabricação de compósitos via VARTM até os dias de hoje, é a patente criada por Bill Seemann, da empresa Seemann Composites. Bill Seemann desenvolveu a técnica conhecida por SCRIMP (*Seemann composites resin infusion molding process*), em 1991. O diferencial desta técnica é a utilização de uma malha ou camada de material poroso para distribuição de resina (do inglês *distribution media* ou *high permeable medium*), que deve ser posicionada sobre a pré-forma, diminuindo, assim, o tempo de infusão, pois este material fornece um caminho de baixa resistência para a resina, promovendo uma rápida impregnação na superfície e na espessura da pré-forma (SAYRE, 2000; SONG, 2003).

As empresas EADS e Boeing patentearam modificações no aparato utilizado na fase de infusão, que são respectivamente, o processamento assistido a vácuo (*vacum assisted processing* - VAP) e o processo de infusão de resina em atmosfera controlada (*controlled atmospheric resin infusion process* - CAPRI). Esses processos têm a finalidade de viabilizar a fabricação de compósitos aeronáuticos de alto desempenho, diminuindo a variação das propriedades do compósito (GOMES, 2010).

O processo VAP utiliza uma membrana semipermeável em adição à malha de distribuição de resina empregada pelo SCRIMP. A membrana possui microporos que permitem apenas a passagem de voláteis e ar, retendo a resina. Devido à sua elevada permeabilidade à gases e máximo vácuo, a membrana permite a obtenção de estruturas com maior volume de fibra e com baixo conteúdo de vazios. Além disso, há uma maior uniformidade na distribuição da pressão durante a fase de infusão e cura, resultando em compósitos com espessura uniforme (HUGHES et al., 2007).

O processo CAPRI utiliza um recipiente de resina pressurizado, acarretando em um menor diferencial de pressão entre o canal de vácuo e o reservatório de resina, além de empregar uma pré-compactação da preforma, conhecida por *debulking*. O *debulking* consiste no processo cíclico de aplicação e remoção de vácuo. Niggemann e Heider (2005) concluíram que o processo CAPRI resulta em uma maior e mais uniforme fração volumétrica de fibras, devido ao processo de pré-compactação, e menor gradiente de espessura durante a infusão, em

função da pressurização do reservatório de resina. Porém, o processo acarretou na redução da permeabilidade da pré-forma com o consequente aumento do tempo de infusão.

Em adição aos métodos mencionados anteriormente, tem-se o processo de infusão a quente (*heated*-VARTM ou H-VARTM), que possibilita a utilização de resinas com maior temperatura de transição vítrea e a obtenção de compósitos com maior volume de fibras e melhores propriedades mecânicas. O aquecimento do sistema pode ser realizado por meio de um molde aquecido ou em estufa. A dificuldade está em se controlar com precisão a temperatura do sistema (JOHNSON; PITCHUMANI, 2006; MALL et al., 2009).

2.5.1 Etapas do processo VARTM

O processo VARTM pode ser dividido em quatro fases (GOVIGNON et al, 2010; SIMACEK et al, 2009): *lay-up*, *prefilling*, *filling* and *post-filling*, respectivamente: empilhamento das camadas, pré-preenchimento, preenchimento e pós-preenchimento.

Na fase 1, *lay-up*, a pré-forma de tecido é colocada sobre o molde. Uma camada de *peel-ply*, um tecido especial com função desmoldante, geralmente é posicionado sobre a pré-forma, facilitando a separação entre o compósito e os consumíveis (bolsa de vácuo, mídia de distribuição ou de transporte, mangueiras de vácuo, etc...). A mídia de distribuição, também conhecida como tela plástica condutora de resina, é posicionada sobre o *peel-ply* para facilitar o fluxo de resina através da pré-forma.

O *peel-ply* é um tecido fino, fabricado geralmente de nylon, teflon ou poliéster, que além de prevenir que partículas do ambiente penetrem no laminado, absorve o excesso de resina que e promove um bom acabamento superficial, o que demanda pouca preparação posterior.

A mídia de transporte (também chamada de mídia de distribuição) é um tecido bidimensional com estrutura em malha composta por monofilamentos entrelaçados, o que gera um complexo fluxo tridimensional com alto gradiente na direção de infusão da resina. O processo VARTM, teoricamente, não precisa de uma tela condutora de alta permeabilidade, porém sua utilização reduz o tempo de processo por acelerar o fluxo de resina.

Quando as conexões de entrada de resina e de saída de ar para geração de vácuo estão devidamente posicionadas, o molde é fechado com uma bolsa de vácuo vedada por uma fita especial selante. Com a cavidade selada, a entrada de resina é bloqueada e o vácuo é aplicado para compactar a pré-forma, esta fase é chamada de *pre-filling*. Ao final desta etapa a entrada de resina é liberada e ocorre a injeção da resina na pré-forma.

O filme plástico para a bolsa a vácuo é colocado sobre toda a estrutura a fim de vedála. É produzido principalmente em nylon, e deve ser impermeável a gases e líquidos. Para a produção de peças com formato complexo o filme deve ser altamente flexível. Além disso, deve ser resistente a temperaturas elevadas quando a cura da resina ocorre na presença de calor.

O selante, geralmente vendido na forma de fita, é um material pegajoso utilizado para fixar o filme plástico ao ferramental. Dessa forma ele deve possuir boa aderência a esses dois componentes, sendo capaz de vedar a montagem evitando que o ar penetre no laminado. O selante deve ser capaz de manter a estanqueidade da estrutura durante todo o processo, além de poder ser facilmente removido do ferramental.

Durante o estágio denominado *filling*, a pressão no interior da cavidade varia de acordo com a posição e o tempo. Uma vez que a frente de fluxo da resina atinge o fim da préforma, a entrada de resina é bloqueada, interrompendo o fluxo para dentro da cavidade. Quando a resina estiver completamente curada, o vácuo é liberado e o compósito pode ser removido do molde. A configuração e as diferentes fases do processo são mostradas na Figura 2.5 (YANG et al, 2012).



Figura 2.5 - Etapas do processo VARTM (YANG et al, 2012, modificado)

Um fator importante a ser considerado é a variação de espessura das peças produzidas por VARTM principalmente para produção de estruturas de grande escala, devido à pressão de compactação não ser uniforme. A pressão de compactação sobre a bolsa de vácuo diminui devido ao aumento na pressão de resina, assim, a espessura da peça varia em função das coordenadas de espaço e tempo (YENILMEZ et al, 2009).

Mesmo após a injeção de resina estar concluída, a espessura da peça ainda pode variar devido ao relaxamento da pré-forma compactada, a redistribuição e o encolhimento da resina durante os processos de *post-filling* e cura (YANG et al, 2012).

Este processo não necessita de altas pressões nem de altas temperaturas, entretanto infusões à quente tendem a ser mais rápidas do que as realizadas à temperatura ambiente, pois possibilitam reduzir a viscosidade do sistema de resina. Por esta razão, VARTM pode ser realizado com baixos custos de produção (RESENDE; BOTELHO, 2000). O ferramental utilizado no processo VARTM é um molde rígido aberto, e por não trabalhar com pressões moderadas ou altas, a matéria prima para confecção do molde pode ser mais acessível financeiramente, como por exemplo, um material compósito ou metálico de custo relativamente baixo (PRADO, 2009).

2.6 Influências dos parâmetros de processo na fabricação de compósitos por VARTM

O processo VARTM possui uma série de parâmetros específicos tais como compressibilidade e permeabilidade do reforço, viscosidade do sistema de resina, pressão de vácuo utilizada, ciclo de cura, entre outros que interferem diretamente na qualidade no produto final. Conhecer as particularidades do processo, bem como suas limitações e vantagens, confere um diferencial durante o projeto do componente, garantindo ao máximo a capacidade e o desempenho do mesmo, além de permitir um maior controle de qualidade das estruturas manufaturadas.

2.6.1 Compressibilidade

A compressibilidade do reforço é um fator importante que deve ser considerado nos processos de infusão, podendo afetar tanto o processamento quanto as propriedades do compósito. Quando o reforço é comprimido, a fração volumétrica de fibras aumenta, reduzindo a espessura, a permeabilidade e a porosidade da pré-forma.

A compressibilidade do reforço é um parâmetro importante para o VARTM, pois o fluxo de resina está no plano do tecido, e se a pressão de compactação variar ao longo do molde, regiões de espessuras não uniformes podem ser criadas.

Durante a compressibilidade do reforço ocorrem três regimes distintos. No primeiro regime, o espaçamento entre as camadas do tecido é resultado do entrelaçamento dos cabos. Ocorre em pressões muito baixas, e resulta no contato entre as fibras. No segundo regime, o reforço e os interstícios são comprimidos. É a etapa mais complexa do processo de compressão, e muitos modelos têm sido gerados para prever o comportamento do reforço nesta fase. Embora as fibras estejam se tocando, elas ainda se movem devido ao dobramento, deslizamento e alinhamento. O terceiro regime corresponde ao reforço totalmente comprimido. Nesse caso, todas as fibras estão em posição estável e não podem mais ser movidas. Muitos tecidos nessa condição comprimem à metade da sua espessura original (MASTERBERGEN, 2004).

O ensaio de compressibilidade do reforço consiste em preparar a pré-forma no empilhamento que se deseja analisar e por meio de compressão num equipamento universal de ensaios obter os dados de pressão de compressão em função da espessura ou da fração volumétrica das fibras.

A Figura 2.6 mostra um gráfico típico resultante de um ensaio de compressibilidade, a curva da fração volumétrica de fibras em função da pressão de compactação. Grimsley (2005) estudou o comportamento sob compressão para um tecido biaxial 5 HS de fibra de carbono, e concluiu que a diferença de comportamento entre pré-formas de 10 e 20 camadas não é significativa para este sistema.



Figura 2.6 - Gráfico típico de um ensaio de compressibilidade do reforço (Grimsley, 2005 Modificado)

Para o processo VARTM a pressão que atua na pré-forma compactando a mesma é igual à pressão atmosférica (LIN, LEE, e LIOU, 1993; HAMMAMI, 2001; WILLIAMS, SUMMERSCALES e GROVE, 1996; CHEN e CHOU, 2000). Conhecendo a relação entre a fração volumétrica de fibras e a pressão de compactação é possível estimar o volume de fibras no compósito que vai ser produzido.

2.6.2 Permeabilidade

Permeabilidade é a resistência ao escoamento de um fluido através de um meio sólido poroso, e indica a facilidade com que o fluido passa através dos poros existentes na pré-forma de fibras. Ela é determinada apenas pelo tamanho, forma e orientação dos poros, não dependendo das propriedades do fluido (LIANG; ZHANG; WANG, 2000). É uma característica chave da pré-forma que influencia o tempo de preenchimento durante a infusão. Como não existem normas específicas para compósitos para obtenção o valor da permeabilidade, todos os dados obtidos devem ser acompanhados de uma descrição detalhada do método e do equipamento utilizado (MULLER, 2007).

Existem diversos fatores que podem influenciar a medida de permeabilidade como a arquitetura da pré-forma, o projeto do ferramental, a sequência de empilhamento das camadas e a espessura do componente (PRADO, 2009). As propriedades mecânicas também estão relacionadas com a permeabilidade já que a impregnação e molhamento das fibras pela resina são necessários para que se obtenha o desempenho máximo do compósito (AMORIM JR, 2007).

Outros fatores que se destacam entre aqueles que exercem influência nos valores de permeabilidade são: efeitos de borda (ou aceleração da resina, do inglês *race tracking*), e arquitetura da pré-forma. O efeito de borda pode ser definido como sendo o caminho preferencial da resina ou de baixa resistência, ou seja, neste a resina apresentará um fluxo mais acelerado em comparação às outras regiões da pré-forma. No VARTM, o caminho preferencial pode ser formado em regiões onde não existe o perfeito ajuste entre a bolsa de vácuo e a pré-forma. Fibras soltas na borda da pré-forma também podem ocasionar um caminho de menor resistência para a resina e, consequentemente, de maior permeabilidade.

As pré-formas constituídas por tecidos apresentam dois fenômenos distintos de escoamento da resina durante a infusão: o macro escoamento (através dos cabos) e micro escoamento (através das fibras individuais). Os espaços vazios entre os cabos de fibras são maiores do que os vazios entre as fibras individuais, assim, promovem naturalmente uma maior permeabilidade, portanto esta região torna-se de mais fácil impregnação (KUENTZER; SIMACEK; ADVANI, 2007). Em pré-formas costuradas (*stitching*), a inserção da costura tem o efeito de aumentar a permeabilidade transversal, isto porque a costura resulta em um caminho de baixa resistência para a resina. De acordo com Koefoed (2003) a espessura da pré-forma não exerce qualquer influência na permeabilidade.

Podem-se distinguir dois tipos de permeabilidade, permeabilidade transiente (durante infusão) e a permeabilidade do estado estacionário (após infusão, reforço impregnado). A permeabilidade transiente é a permeabilidade relativa à frente de fluxo e inclui a resistência ao fluxo devido à energia das superfícies livres, a combinação particular entre a resina e a fibra, e as forças capilares. A permeabilidade de estado estacionário é a permeabilidade da pré-forma impregnada quando todas as condições e circunstâncias do processo são estabilizadas (MULLER, 2007).

2.6.2.1 Modelo físico-matemático da permeabilidade

O modelo físico-matemático geralmente aplicado para o estudo da fluidodinâmica da resina é baseado no modelo proposto pelo cientista francês Henry Darcy em 1856 para escoamento em meios porosos e tem a seguinte forma (Equação 2.1):

$$Q = -\frac{K.A.\Delta P}{\mu.\Delta L} \tag{2.1}$$

Onde Q é a vazão do fluido, K é a permeabilidade, μ é a viscosidade do fluido, A é a área, ΔP é a variação de pressão e ΔL é a distância percorrida pelo fluido.

A Equação 1 é conhecida como a equação de Darcy que é bastante presente na literatura de fluidodinâmica de meios porosos. A modelagem de um escoamento em meio poroso pela lei de Darcy deve respeitar as seguintes hipóteses (AMORIM JR, 2007):

- O fluido é newtoniano, incompressível e não cura até o fim do enchimento do molde;
- A viscosidade é constante;
- A pressão é constante ou a vazão é constante;
- O número de Reynolds é baixo (Re < 0,1);
- O microporo é ignorado;
- As forças gravitacionais e capilares são ignoradas;
- O material poroso (pré-forma) é indeformável e não se move;
- Não existem bolhas de ar.

Para cada medida de permeabilidade, a temperatura, as pressões e o fluxo do líquido usado devem ser medidos. Além disso, a viscosidade do líquido na temperatura do teste, a distância entre os transdutores de pressão e a área de seção transversal disponível para o fluxo devem ser conhecidos.

Durante o processo de infusão, o aumento na viscosidade aumenta significantemente a dificuldade na injeção da resina. Além disso, o aumento da viscosidade diminui o valor da permeabilidade para pré-formas que tenham altos valores de volume de fibra. Se volume de fibra de uma pré-forma aumentar de 56% para 62%, o valor da permeabilidade reduz pela metade (GUTOWSKI, 1986). Devido a essa dependência, a viscosidade é outra propriedade essencial aos processos de infusão.

O método do escoamento unidirecional é utilizado na obtenção da permeabilidade equivalente na direção x utilizando uma pré-forma plana retangular (GOKCE et al., 2005). A frente de escoamento do fluido observada no experimento realizado à pressão constante deve ser medida e correlacionada com o tempo. A partir destes dados juntamente com a porosidade da pré-forma, a diferença de pressão entre os pontos de injeção e vácuo, a viscosidade do fluido e a equação de Darcy derivada na direção x, calcula-se a permeabilidade (K=Kx), conforme Equação 2.2 a seguir (KOEFOED, 2003).

$$K = \frac{x^2 \cdot \mu \cdot \phi}{2(\Delta P) \cdot t} \tag{2.2}$$

Onde:

- K é a permeabilidade na direção x;
- x é a posição da frente de escoamento da resina;
- μ é a viscosidade absoluta da resina considerando fluido Newtoniano;
- φ é a porosidade da pré-forma;
- t é o tempo gasto para a frente de escoamento atingir a posição x;
- ΔP é a diferença de pressão entre o canal de vácuo e injeção.

2.6.3 Viscosidade

Viscosidade é a propriedade física de um fluido que exprime sua resistência ao cisalhamento interno. A viscosidade do sistema de resina é um parâmetro importante no processo de infusão para garantir que todo o reforço seja impregnado e assim minimizar o conteúdo de vazios (REZENDE; BOTELHO, 2000).

O tempo de gel da resina é um fator limitante no processo de redistribuição da mesma no interior da pré-forma. Se a resina iniciar o processo de gelificação, além da impossibilidade de redistribuição ocorre uma mudança significativa no gradiente de espessura. A tensão elástica na resina reticulada assume o valor da pressão de compactação, assim, a pressão de vácuo sobre a resina torna-se irrelevante. Em uma situação real, a viscosidade da resina irá variar com o tempo à medida que as ligações de reticulação avançarem (SIMACEK et al, 2009).

Nota-se que quanto maior a viscosidade de um determinado sistema de resina, maior será o tempo para a impregnação total do reforço. Nos líquidos, a viscosidade é inversamente proporcional à temperatura do sistema, ou seja, quanto maior a temperatura do sistema, menor será a viscosidade. Os sistemas termorrígidos reativos estão quimicamente em constante mudança durante o processo de cura. No decorrer da reação, o tamanho das cadeias e a densidade de ligações cruzadas aumentam, logo, a viscosidade do sistema aumenta com o tempo, mesmo à temperatura constante (PRADO, 2009).

2.6.4 Pressão de vácuo

O processo VARTM se caracteriza por utilizar baixas pressões. A injeção de resina a baixas pressões permite que as fibras do reforço se movimentem pouco durante o processamento, conferindo maior qualidade ao compósito (SAYRE, 2000). Por outro lado, valores baixos de pressão, podem acarretar em um longo tempo de injeção e dificultar a infiltração da resina na pré-forma (SAYRE, 2000; SONG, 2003).

É preciso conhecer bem os parâmetros do sistema para que a impregnação da resina sobre a fibra de carbono não seja comprometida. Quando valores de pressão de vácuo superiores são utilizados, pode ocorrer extração de resina em excesso, resultando em falta de resina no componente. Se a viscosidade de resina for muito baixa, a resina pode ser removida, resultando novamente em falta de resina no compósito. Se a viscosidade é elevada, a remoção do ar é impedida. Para um dado sistema, existe uma faixa de viscosidade na qual os vazios podem ser efetivamente removidos, sem que haja remoção de resina em excesso. (BOEY, 1992; BOEY; LYE, 1992).

Assim, a utilização da bolsa de vácuo no processo VARTM permite a obtenção de compósitos com número de vazios reduzido, desde que os parâmetros de processo estejam bem estabelecidos e controlados. Portanto, pode-se concluir que este processo apresenta dois fatores limitantes: a pressão parcial dos voláteis no sistema e as mudanças na viscosidade da resina durante o processo (NIGHTINGALE; DAY, 2002).

2.6.5 Processo de cura

Nos processos de moldagem líquida de compósitos (MLC), somente após a resina saturar totalmente a pré-forma o processo de cura pode ser iniciado. A determinação do ciclo de cura ideal vai depender do processo e dos materiais utilizados para fabricação do compósito.

A temperatura de transição vítrea e o grau de cura do compósito são parâmetros importantes que devem ser conhecidos e avaliados, pois influenciam diretamente nas propriedades finais do material. Uma das técnicas para determinação da temperatura de transição vítrea é a análise térmica dinâmico mecânica, DMA (dynamic mechanical analysis),

e para a determinação do grau de cura é a calorimetria exploratória diferencial, DSC (differential scanning calorimetry).

A técnica DMA consiste na aplicação de uma força oscilatória (tensão σ) e na medição do deslocamento resultante (deformação). A temperatura da amostra aumenta a uma taxa constante, o que leva a variações no módulo complexo, que é constituído por dois componentes, o módulo de armazenamento e do módulo de perda. O módulo de armazenamento mede a energia armazenada, o que representa a parcela elástica, e o módulo de perda mede a energia dissipada como calor, representando a parcela viscosa (MENCZEL et al. 2009). A Figura 2.7 mostra um gráfico com as curvas ideais obtidas por análise DMA. As curvas são tan δ (E''/E'), o módulo de armazenamento (E'), e o módulo de perda, (E''), em função da temperatura.



Figura 2.7 - Curvas DMA ideais mostrando o módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (E'') e o tan δ (ASTM D7028 modificado).

Para polímeros altamente reticulados, a faixa da T_g (transição vítrea) é bastante ampla e depende de parâmetros de ensaio, tais como a frequência do ensaio e a taxa de aquecimento.

Por esta técnica a faixa de T_g estende-se desde o ponto de inflexão da curva de E' até à temperatura do pico de tan δ . Por causa da faixa de temperaturas relativamente ampla de T_g de termorrígidos, seria inapropriado escolher a temperatura mais alta, pico de tan δ , como valor da T_g , em que o polímero já está num estado muito macio de borracha mostrando um módulo de armazenamento muito baixo (DOS REIS, 2012).

A técnica DSC tem com princípio a avaliação da diferença da energia absorvida ou liberada por uma substância em relação a um material de referência em função da temperatura ou tempo, quando ambos são submetidos à uma programação controlada de temperatura. Basicamente, o ensaio mede a ocorrência de reações endotérmicas e exotérmicas pela variação de energia entre a amostra e a referência, detectados por termopares alojados próximos as cápsulas com os materiais analisados (COSTA, 1998; PRIME, 1981).

A Figura 2.8 mostra uma curva DSC com um pico correspondente a um evento exotérmico, como é o caso da reação de cura em resinas epóxi. A área sob a curva corresponde à entalpia da reação exotérmica.

A área do pico é calculada ao longo do tempo de acordo com a Equação 2.3 como uma integral da diferença entre o sinal do DSC e da linha de base.

. ...

$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} [DSC(t) - linha \ de \ base(t)] dt$$
(2.3)


Figura 2.8 - Curva DSC com um evento exotérmico (ASTM E2160-01, modificado)

2.7 Fadiga em compósitos

Alguns cenários de carregamento podem levar ao crescimento de falhas pré-existentes, que por sua vez podem levar à falha estrutural de um determinado componente. Uma das causas mais frequentes é a falha devido à fadiga, que tem sido pesquisada por vários autores por meio de análise numérica (TURÓN et al. 2007; SHIVAKUMAR et al. 2005; MOURA et al. 2010) e análise experimental (MAILLET et al. 2013), embora não muito frequente devido à complexidade envolvida na realização os ensaios.

Devido à característica anisotrópica e heterogênea dos materiais compósitos, eles apresentam um complexo comportamento em fadiga. Cada uma das fases do compósito responde de forma diferente à uma carga cíclica aplicada, e a propagação de danos em escala microscópica é objeto de estudo de intensa investigação (REIFSNIDER, 1991; CORONADO et al. 2012).

Diferentemente dos materiais metálicos, os danos provocados por fadiga em compósitos são multidirecionais, propagando-se por regiões ricas em resina e promovendo falhas na interface fibra/matriz. A propagação do dano pode se alterar, passando de microtrincas na resina às grandes delaminações e, finalmente, a ruptura de fibras (REIFSNIDER, 1986; TALREJA, 1987; DEGRIECK, 2001; SEON et al, 2013). A Figura 2.9 demonstra esquematicamente esse fenômeno de propagação de danos em materiais compósitos.



Figura 2.9 - Propagação de danos em compósitos submetidos ao carregamento cíclico

A delaminação é o principal modo de falha em compósitos laminados, e pode ser descrita como a separação das camadas que compõe um determinado compósito. Este tipo de falha é induzida por tensão e cisalhamento interlaminar, que se desenvolve devido a uma variedade de fatores, tais como impacto, umidade, as descontinuidades estruturais e as variações de temperatura. Frequentemente a delaminação se inicia nas camadas mais internas do material, o que impede sua detecção por meio da inspeção visual. Em um determinado momento, a falha pode começar a crescer em resposta a um modo apropriado de carga, reduzindo drasticamente a rigidez da estrutura e, consequentemente, o seu tempo de vida (SRIDHARAM, 2008).

O comportamento em fadiga de um material é representado por curvas de tensão em função do número de ciclos de fadiga, comumente denominadas curvas SN (SN equivale à designação *stress-number of cycles*). As curvas SN são obtidas por meio de ensaio de fadiga com amplitude de tensão constante até que ocorra a ruptura ou colapso do material ensaiado. Outro parâmetro importante para o estabelecimento de curvas SN é a razão de tensão (R), que corresponde à razão entre a tensão mínima e a tensão máxima. Além disso, as curvas SN podem sofrer alterações em função da frequência de ensaio adotada (ANCELOTTI, 2011).

De acordo com Liu (2005) modelos baseados em curvas SN fornecem informações quanto ao limite de tensão e vida em fadiga, mas não consideram detalhes do mecanismo de

dano durante o processo, diferente dos modelos de resistência residual. Para a obtenção de curvas de resistência residual em função do número de ciclos as amostras são submetidas a ensaio de fadiga por um número de ciclos pré-estabelecidos, em carregamento e razão de tensão conhecidos. Após o processo de fadiga, as amostras são submetidas a ensaio estático até a ruptura para determinação da resistência residual. A vantagem dos modelos de resistência residual sobre os modelos de vida em fadiga (curvas SN) é que, embora não apresente relação direta com danos acumulados no material durante o processo de fadiga, ainda sim é possível ter noção do mesmo.

2.7.1 Efeito da frequência e do nível de tensão

De acordo com Hahn (1996) a utilização de uma elevada frequência de ensaio pode elevar o número de ciclos para a falha do material. Contudo, se a frequência for muito alta a ponto de gerar dissipação de calor em excesso, a falha pode ocorrer prematuramente. Durante a evolução de um ensaio de fadiga, uma parte da energia mecânica dissipada é transformada em calor podendo gerar o aumento de temperatura na amostra, principalmente se a frequência de ciclagem é excessiva. O aumento de temperatura em patamares superiores pode resultar em uma mudança de comportamento do material compósito em fadiga, já que pode ultrapassar seu limite de temperatura.

Stinchcomb et al (1975) obteve resultados que indicam que a frequência de 30 Hz resulta em um efeito mais degradante no comportamento em fadiga do material do que 15 ou 45 Hz. Como justificativa, o autor sugere que a não linearidade pode estar relacionada com a frequência de ressonância do material.

Gornet et al (2013) e Barron (2001) obtiveram resultados que mostram que o aumento da frequência de ensaio resulta no aumento da temperatura da amostra independentemente da orientação do reforço. Contudo, esse aumento de temperatura é maior para orientações com predomínio da matriz, como $(\pm 45^{\circ})_{4S}$, do que para orientações dominadas pela fibra, como $(0^{\circ})_{8}$, $(0^{\circ}/90^{\circ})_{4S}$, por exemplo.

Os testes de auto aquecimento são utilizados para avaliar esse aumento de temperatura da amostra durante o ensaio de fadiga, ou seja, os efeitos térmicos associados à dissipação de

energia em carregamentos cíclicos. As informações obtidas nesses testes permitem determinar quando o limite de temperatura do ensaio de fadiga para um determinado material é ultrapassado. Um aumento significativo na temperatura da amostra indica esse limite, que pode estar relacionado com a movimentação das microtrincas na matriz devido a mudanças na viscosidade do material (EZANNO et al, 2010; CHRYSOCHOOS, LOUCHE, 2000).

Minak (2010) utilizou um sistema termográfico baseado em infravermelho para avaliar o auto aquecimento de compósitos carbono/epóxi durante o ensaio de fadiga. Em seu estudo, o autor utiliza um compósito unidirecional com duas orientações de camada distintas em ensaio de fadiga em tração, com razão de tensão igual a 0,1, frequência de 5, 10 e 15 Hz e seis diferentes níveis de carga para que a falha ocorresse entre 10^3 e 10^7 ciclos. Os resultados mostram que o aumento da frequência de ensaio de 5 para 15 Hz pode elevar a temperatura da amostra em aproximadamente 27° C. A mesma relação é observada quando comparado o efeito do carregamento, ou seja, o aumento da carga aplicada de 60% para 70% da ruptura causa um aumento da temperatura da amostra ($\approx 10^{\circ}$ C) e também redução da vida em fadiga de 90%.

Hahn (1997) estuda o efeito da razão de tensão e da frequência de ensaio em fadiga na evolução de danos em compósitos quase isotrópicos, com orientação $[0/\pm 45/90]_{3S}$ e $[0/\pm 45/90]_{4S}$, fabricados em fibra de carbono/resina epóxi. Baseado nos resultados experimentais, o autor conclui que, para os compósitos estudados, a carga limite de fadiga é de cerca de 40% da tensão de ruptura na ausência de entalhe. Para tensões superiores a 40% da tensão de ruptura, ocorreram delaminações intensas nas camadas a 45°, gerando elevada concentração de tensão nas camadas a 0° e consequente ruptura. Em relação à razão de tensão, R, o autor observa que, para um mesmo carregamento em fadiga, as menores razões de tensão resultam em danos mais severos aos compósitos, ou seja, quanto menor a razão de tensão, mais severo é o ensaio. O aumento da frequência de ciclagem, de 10 para 25 Hz, com aplicação de cargas similares em fadiga resulta em uma maior severidade em relação à evolução de danos nos compósitos para um mesmo número de ciclos.

2.8 Modelo de resistência residual para a determinação do limite de deformação

A resistência residual nada mais é do que a medida da degradação da resistência estática de um material quando este é submetido ao carregamento cíclico. Uma aplicação direta dos modelos de resistência residual é no processo de certificação de compósitos estruturais, já que a metodologia atual para certificação envolve um elevado número de ensaios com uma certa complexidade. Uma vez que a resistência estática diminui após um determinado número de ciclos, é importante conhecer a resistência residual após uma fração de vida de um componente, de modo a assegurar a carga especificada no projeto (PHILIPPIDIS, 2007).

Portanto, a modelagem da resistência residual pode ser uma ferramenta poderosa para predição da vida útil de um material compósito, bem como a determinação do seu limite de deformação. O limite de deformação pode ser definido como a máxima deformação que o material suporta sem apresentar ruptura após um determinado número de ciclos. Ele pode ser expresso no formato de um intervalo com um valor máximo e mínimo de acordo com o tratamento estatístico utilizado.

Os modelos de resistência residual são baseados em uma equação que envolve a resistência estática com parâmetros de fadiga, como tensão de fadiga e número de ciclos. Assim, a obtenção da curva SN é fundamental para a qualidade do modelo. Ao contrário das curvas SN, que normalmente são modeladas por equações log-log ou linear-log, as curvas de resistência residual em função do número de ciclos podem apresentar diferentes métodos ou equações matemáticas de modelagem.

Modelos de resistência residual apresentam uma vantagem sobre os modelos de dano acumulado, pois consideram os casos de amplitude de carga variável, já que o critério de falha é descrito em termos de resistência residual, σ_R , e tensão máxima aplicada, σ_{max} , conforme a Equação 2.4.

$$\sigma_{\rm R}(n) \le \sigma_{\rm max}(n) \to {\rm Falha}$$
 (2.4)

Além disso, como a evolução dos danos é avaliada em termos de uma propriedade mecânica, a resistência da amostra, os modelos podem ser ajustados ou verificados experimentalmente. Todos os modelos de resistência residual baseiam-se nos seguintes pressupostos: de que a resistência residual é uma função monotônica decrescente em função do número de ciclos e que a resistência residual inicial é igual à força estática, σ_0 , como mostra a Equação 2.5.

$$\sigma_{\rm R} \left(0 \right) = \sigma_0 \tag{2.5}$$

E que sob fadiga de amplitude constante, a resistência residual no momento da falha em fadiga (n = N) é igual à tensão máxima aplicada conforme a Equação 2.6 (POST, 2008):

$$\sigma_{\rm R} \left({\rm N} \right) = \sigma_{\rm max} \tag{2.6}$$

Broutman e Sahu (1972) desenvolveram um modelo linear para degradação da resistência residual de compósitos reforçados com fibra de vidro, descrito na Equação 2.7.

$$\sigma_{\rm R} = \sigma_0 - (\sigma_0 - \sigma_{\rm max}).(n/N) \tag{2.7}$$

Onde σ_R é a resistência residual após n número de ciclos, σ_0 é a resistência estática média do material, σ_{max} é a tensão máxima de fadiga, N é o número de ciclos para falha. O modelo considera que a resistência residual é degradada linearmente até a falha, o que não é usual para compósitos. O trabalho desenvolvido por Philippidis (2007) mostra que o modelo proposto por Broutman e Sahu (1972) fornece resultados conservativos em qualquer circunstância. Este modelo pode ser modificado para levar em consideração a não linearidade dos materiais compósitos em relação à degradação da resistência residual. Reifsnider (1986) introduziu um parâmetro, k, na equação tornando o modelo não linear, descrito na Equação 2.8.

$$\sigma_{\rm R} = \sigma_0 - (\sigma_0 - \sigma_{\rm max}) . (n/N)^k$$
(2.8)

A equação pode então adquirir a condição linear quando o parâmetro k=1, e também atender a condição de não linearidade quando k<1 ou k>1. Para valores de k<1, a resistência residual apresenta uma queda inicial, seguida de uma redução mais acentuada até a fratura. Para valores de k>1, a resistência residual mantém-se constante (próxima à resistência estática média) inicialmente e segue até apresentar uma queda repentina da resistência residual ao final da vida. Em casos que o material apresenta resistência residual constante seguido de uma redução drástica, k>>1.

Outros autores, incluindo Hahn and Kim (1975), Hashin (1985), and Whitney (1981), desenvolveram um modelo de resistência residual equivalente ao apresentado na Equação 2.7, porém um parâmetro C exponencial foi adicionado com o intuito de ajustar dos dados experimentais conforme a Equação 2.9.

$$\sigma_{\rm R}^{\ C} = \sigma_0^{\ C} - (\sigma_0^{\ C} - \sigma_{\rm max}^{\ C}).(n/N)$$
(2.9)

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Os materiais utilizados no desenvolvimento experimental do trabalho foram:

- Tecido de fibra de carbono unidirecional GA045 fornecido pela Hexcel.
- Sistema epóxi Araldite LY 5052/Aradur 5052, fornecido pela Huntsman.
- Desmoldante Chemlease-44, fornecido pela Redelease.
- Consumíveis para o processo VARTM, fornecidos pela MAP Materiais de Alta Performance LTDA:
 - Mangueira espiral
 - Peel-ply
 - Mídia de distribuição
 - o Bolsa de vácuo
 - o Fita selante
- Ferramental de aço (base para laminação 0,65 m x 0,80 m)
- Mangueira de silicone para vácuo (13 mm x 0,4 mm)

As Tabelas 3.1 e 3.2 mostram algumas propriedades importantes da resina e do tecido de fibra de carbono de acordo com as especificações dos fabricantes.

Propriedades	Valores	Unidade
Tempo de gel a 25° C	450-500	Min
Viscosidade inicial a 25° C	500-700	cP [m.Pa.s]
Transição vítrea	52-134	°C
Resistência à tração	49-86	Mpa
Módulo elástico	3000-3350	Mpa
Deformação	1,5-8,5	%

Tabela 3.1 - Principais propriedades do sistema epóxi Araldite LY 5052/Aradur 5052

Propriedades	Valores	Unidade
Gramatura	149	g/m ²
Espessura	0,17	mm
Warp yarn	6K, 33MSI	
Weave style	Plain Heatset	

Tabela 3.2 - Principais propriedades do tecido unidirecional de fibra de carbono (Datasheet GA045)

Com o objetivo de eliminar a dispersão nos resultados devido às variações na matéria prima, foi utilizado o mesmo lote de material para a fabricação de todas as amostras avaliadas neste trabalho.

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento experimental deste trabalho situam-se no Campus Prof. José Rodrigues Seabra da Universidade Federal de Itajubá e estão descritos a seguir:

- Viscosímetro Brookfield DV-II+Pro
- Bomba de vácuo Fibermaq, BUSCH R5
- Manta de aquecimento flexível HIGHER, Higherflex
- Máquina de medir por coordenadas (MMC) Mitutoyo, modelo B251
- Balança analítica Shimadzu, AUW220D
- Vacuômetros Thermkal
- Máquina de corte Norton, modelo Clipper TR 201 E
- Microscópio Óptico Feldmann Wild Leitz com sistema de aquisição de dados Micrometrics SE Premium
- Microscópio Óptico ZEISS Jenavert, Infinity 1
- Máquina Universal de Ensaios EMIC DL 3000
- INSTRON 8874: Sistema de teste de fadiga axial-torcional
- Câmera Infravermelho FLIR E30
- DMA modelo Exstar 6000 da Seiko
- DSC modelo Q 20 da TA Instruments

3.2 Metodologia experimental

A Figura 3.1 mostra as etapas do desenvolvimento experimental do presente trabalho.



Figura 3.1 - Etapas do desenvolvimento experimental do presente trabalho

3.2.1 Compressibilidade da pré-forma

Para se obter a fração volumétrica de fibras que estão submetidas a uma determinada pressão de compactação, foi determinada a curva de compressibilidade do tecido de fibra de carbono utilizando-se a máquina universal de ensaios EMIC com dispositivo para ensaio de compressão, Figura 3.2, disponível no Laboratório de Ensaios da Universidade Federal de Itajubá.



Figura 3.2 - Dispositivo para ensaio de compressão

Foram realizados ensaios com 12 camadas de tecido de fibra de carbono, com 10 ciclos de compactação consecutivos. Os tecidos foram cortados em quadrados com 7,5 cm de lado, e a sequência de empilhamento foi de $(0^{\circ}/90^{\circ})_{3S}$, conforme Figura 3.3.



Figura 3.3 - Empilhamento das camadas de reforço para ensaio de compressibilidade

A taxa de deslocamento utilizada foi de 1 mm/min. Após a aplicação de uma força equivalente a 1 kg, o ensaio é iniciado. O final do ensaio é determinado por um limite de carga equivalente a 180 kPa.

3.2.2 Permeabilidade da pré-forma

O processo de obtenção do valor de permeabilidade unidirecional da pré-forma pode ser descrito em duas etapas, a primeira delas é a preparação da pré-forma, seguida do cálculo da permeabilidade.

A preparação da pré-forma consiste em definir a sequência de empilhamento e o número de camadas do tecido, além de remover os gases presos entre os cabos de fibra de carbono. A Tabela 3.3 apresenta a configuração da pré-forma utilizada.

Comprimento	Largura	Número de	Sequência de
[mm]	[mm]	camadas	empilhamento
300	75	12	$(0^{\circ}/90^{\circ})_{\rm S}$

Tabela 3.3 - Configuração da pré-forma para o ensaio de permeabilidade

O tecido foi cortado com um estilete e uma régua foi utilizada para a correta orientação do corte. As camadas foram empilhadas manualmente sobre um vidro plano e a bolsa de vácuo foi montada. No processo de confecção da bolsa de vácuo empregou-se um filme flexível de nylon, fita selante para vedação da bolsa no vidro, mangueira de silicone, mangueira espiral para distribuição do líquido, conexões em L e dois vacuômetros, um posicionado na entrada e outro na saída (vácuo). A Figura 3.4 ilustra o sistema utilizado para o ensaio de permeabilidade.

O líquido escolhido para o ensaio de permeabilidade foi a glucose de milho, cuja viscosidade pode ser definida a partir de diluições com água, sendo possível atingir o valor desejado facilmente.



Figura 3.4 - Ensaio de permeabilidade

Os valores de temperatura e viscosidade da glucose de milho foram obtidos a partir da medição em um viscosímetro, modelo DV-II+Pro da marca Brookfield.

O vácuo é aplicado até a estabilização dos vacuômetros e mantido por cerca de 10 minutos para garantir a remoção das bolhas de ar. O ensaio se inicia após a verificação da integridade da bolsa de vácuo, que deve ser livre de qualquer vazamento.

O processo de infusão é iniciado e gravado em vídeo. Os dados da distância de escoamento da glucose de milho através do comprimento da pré-forma em função do tempo são coletados com o auxílio de linhas de referência. As equações utilizadas no cálculo da permeabilidade estão descritas na seção 2.6.2.1.

3.2.3 Degaseificação e avaliação da viscosidade do sistema epóxi

Independente do tipo de sistema epóxi (mono ou multicomponente) é altamente recomendável degaseificar a formulação de resina antes do processo de infusão. A resina é colocada em um reservatório com pressão de vácuo controlada. A degaseificação é realizada por 10 minutos com pressão de vácuo de 26,5 PolHg.

A medição é realizada em viscosímetro Brookfield DV-II+Pro. O valor atribuído à viscosidade da resina antes da infusão é a média dos valores obtidos em 6 minutos de

medição. Após a degaseificação, a mesma amostra de resina é submetida novamente à análise viscosimétrica. Desta vez, o tempo de duração da análise foi definido de acordo com o início da gelificação, ou seja, quando a viscosidade da resina começa a subir rapidamente juntamente com a temperatura, é um indicativo de que a o processo gelificação está se iniciando, e o ensaio é então interrompido.

3.2.4 Desenvolvimento do processo VARTM

Infusões de resina preliminares foram realizadas com o intuito de desenvolver a melhor metodologia para o processo. Somente após a definição de todos os parâmetros é que se iniciaram a fabricação dos laminados que foram utilizados neste trabalho.

A primeira etapa da montagem do sistema VARTM é a construção da pré-forma seguida da preparação do ferramental e adição dos tecidos auxiliares (mídia de transporte e *peel-ply*), conforme descrito na Figura 3.5.



Figura 3.5 - Esquema dos componentes para o processo VARTM

Existem diversos parâmetros que influenciam fortemente o processo de infusão, bem como a qualidade da peça produzida. Um parâmetro importante a ser definido é o comprimento da mídia de transporte, ou mídia de distribuição. A função deste componente é facilitar o escoamento da resina através da pré-forma, que é dependente da permeabilidade da mesma. Se o comprimento da mídia de distribuição for insuficiente, a resina inicia seu processo de cura antes de atingir o final da pré-forma, e se for grande demais a resina

atravessa muito rapidamente a pré-forma podendo gerar falhas de impregnação e pontos secos.

Após a montagem do sistema VARTM, o vácuo é aplicado. A aplicação de vácuo é fundamental para que os gases e o ar sejam extraídos do sistema, minimizando as chances de porosidade no compósito, além de direcionar o fluxo de resina. O volume de fibras e o volume de vazios são propriedades que interferem diretamente nas propriedades mecânicas do compósito, portanto, os vazamentos devido a problemas nas conexões de vácuo e integridade da bolsa devem ser evitados. Assim, é preciso definir a melhor localização ao longo da placa para as conexões de vácuo e resina para garantir um volume de vazios abaixo de 2 % nas placas produzidas. O detalhamento das etapas do processo consolidado está descrito no item 3.2.5 a seguir.

3.2.5 Fabricação dos compósitos pelo processo VARTM

As placas de material compósito destinadas aos ensaios de cisalhamento no plano foram moldadas com empilhamento de 12 camadas orientadas à 0° e 90° alternada e simetricamente, $(0^{\circ}/90^{\circ})_{3S}$. Para o sistema de referência adotado a direção 0° é paralela à fibra de carbono, enquanto que a direção 90° é perpendicular. O sistema de referência está ilustrado no Figura 3.6 a seguir:



Figura 3.6 - Sistema de referência 0°, 90°

Primeiramente foi realizada a montagem da pré-forma: o rolo de tecido de fibra de carbono unidirecional (*tape*) é cortado na orientação descrita anteriormente e as camadas são cuidadosamente empilhadas, dando origem à pré-forma, que é como se fosse o esqueleto da peça a ser processada.

Em seguida ocorre a preparação do ferramental, que consiste em uma placa plana de aço impregnada por uma camada de solução desmoldante em sua superfície. A pré-forma não vai diretamente sobre o ferramental, existem tecidos auxiliares especiais que vão facilitar os processos de infusão de resina e de desmolde do compósito após a cura, são eles: mídia de transporte ou distribuição e peel-ply, respectivamente. A Figura 3.5 mostra com maior clareza a disposição da pré-forma e dos tecidos no ferramental.

Após o correto posicionamento da pré-forma e dos tecidos aplica-se o selante de borda para a vedação do sistema, e a bolsa de vácuo é então colada na parte superior do ferramental, contendo duas conexões laterais: entrada de resina e saída de vácuo. As conexões estão conectadas a uma mangueira especial em espiral aberto para facilitar a distribuição da resina e do vácuo com maior uniformidade.

A infusão de resina se inicia após o controle de qualidade do sistema de vácuo, que consiste em avaliar a presença de pequenos vazamentos de ar indesejáveis. Se o sistema mantiver uma pressão de vácuo de 26,5 PolHg durante cinco minutos, ele pode ser considerado livre de vazamentos.

O vácuo proporciona o deslocamento da resina de um lado para o outro da placa, de maneira uniforme e rápida, contribuindo também para a compactação do reforço. A Figura 3.7 mostra a montagem do sistema e a presença de uma dobra na bolsa de vácuo na linha de cada uma das mangueiras, com a finalidade de se evitar o rompimento da bolsa devido à força do vácuo e a permitir a passagem da resina.



Figura 3.7 - Montagem do sistema para o processo VARTM

3.2.6 Ciclo de cura

O ciclo de cura utilizado para os compósitos são de 4 horas à temperatura de 80° C. Após a resina completar a pré-forma no final da infusão a manta de aquecimento é posicionada sobre o ferramental juntamente com um termopar e programada para atingir a temperatura de 80° C durante 4 horas. As metodologias utilizadas para a determinação da temperatura de transição vítrea e do grau de cura estão descritas nos itens 3.2.7.4 e 3.2.7.5.

3.2.7 Avaliação da robustez do método VARTM

A avaliação de parâmetros chave que indiquem a qualidade do material compósito fabricado é de fundamental importância para o desenvolvimento do trabalho. Uma análise inicial garante uma seleção das peças produzidas em um grupo com características específicas para então se iniciar os ensaios mecânicos.

3.2.7.1 Determinação da espessura, volume de fibras e porosidade

A espessura das placas foi medida em uma MMC, máquina de medir por coordenadas da marca Mitutoyo (Figura 3.8), modelo B251, com resolução de 0,001 mm e incerteza de \pm 0,005 mm. Foram determinados os valores de espessura de 16 pontos equidistantes marcados na superfície de cada uma das placas conforme a Figura 3.9.



Figura 3.8 - Medição da espessura das placas de material compósito

1	2	3	4
	•	•	•
5	6	7	8
•	●	•	
9	10	11	12
•	•	•	•
13	14	15	16
•	•	•	●

Figura 3.9 - Pontos para medida de espessura da placa de material compósito

Dos painéis compósitos obtidos para os ensaios mecânicos foram segregadas amostras para determinação do volume de fibras e de vazios de acordo com o gabarito de corte dos corpos de prova apresentado na Figura 3.10. Os corpos de prova são cortados na orientação (+45°/-45°)_{3S} para os ensaios de cisalhamento no plano.



Figura 3.10 - Gabarito de corte dos corpos de prova

O volume de vazios é determinado conforme a Equação 3.1 (ASTM D3171-11: *Standard test methods for constituent content of composite materials*).

$$V \text{ vazios} = 1 - \frac{\left(\frac{Wf}{\rho f}\right) + \frac{(Wc - Wf)}{\rho m}}{\frac{Wc}{\rho c}}$$
(3.1)

Onde *Wf* é a massa de fibras; ρf é a massa específica da fibra; *Wc* é a massa do compósito; ρc é a massa específica do compósito e ρm é a massa específica da matriz.

O tecido de fibra de carbono utilizado apresenta uma gramatura de 0,01562 g/cm². Como a área de reforço é conhecida de acordo com o tamanho da amostra e o número de camadas, pode-se calcular facilmente a massa de fibras. Os valores de massa específica da fibra e da resina são fornecidos pelo fabricante, e a massa específica do compósito é obtida pelo método de Arquimedes (Figura 3.11) conforme descrito na norma ASTM D792-08: *Standard test methods for density and specific gravity (relative density)* of plastics by displacement.



Figura 3.11 - Medição da massa específica pelo método de Arquimedes

3.2.7.2 Microscopia óptica (MO)

As imagens obtidas da seção transversal retangular das placas mostram a morfologia interna do material compósito, bem como informações a respeito da compactação das camadas de fibra de carbono, da homogeneidade, ou seja, avaliar a distribuição do conteúdo de vazios e de resina, e da porosidade. O microscópio óptico ZEISS - Jenavert, acoplado a câmera Infinity 1 do Laboratório de Caracterização Melatógráfica da Universidade Federal de Itajubá foi utilizado para obtenção das imagens.

A preparação das amostras se resume em três etapas: embutimento, seguido do lixamento em lixa d'água 280, 400 e 600, e por último o polimento com sílica coloidal (OPU) 0,04 μm.

Após a verificação das frações volumétricas dos compósitos e a comprovação da baixa variabilidade das propriedades, a placa 5 foi escolhida para a aquisição das imagens. A Figura 3.12 mostra a região sobre a qual foram obtidas as imagens em com orientação igual a 45° na porção central do laminado.



Figura 3.12 - Região utilizada na obtenção das imagens na porção central do laminado

3.2.7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Utilizando o microscópio eletrônico de varredura EVO MA-15 do Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Itajubá, foram obtidas micrografias da seção transversal retangular das placas utilizando o detector de elétrons secundários, que indicam a morfologia da superfície analisada.

A microscopia eletrônica de varredura por possuir uma resolução mais elevada que a microscopia óptica, permite verificar a interface fibra/resina de compósitos. Esta técnica se baseia na incidência de feixe de elétrons na superfície de uma determinada amostra, que são posteriormente emitidos dessa superfície e gerando um sinal para a definição da imagem.

As amostras analisadas seguiram o mesmo processo de preparação descrito para a obtenção das imagens no microscópio óptico.

3.2.7.4 Análise dinâmico mecânica (DMA)

As análises DMA foram realizadas de acordo com a norma ASTM D7028-07: Standard test method for glass transition temperature (DMA T_g) of polymer matrix composites by dynamic mechanical analysis (DMA).

Amostras do compósito curado nas condições especificadas anteriormente (4h a 80° C) foram utilizadas para os ensaios, que foram feitos em duplicata. As condições de análise foram: frequência de oscilação igual a 1 Hz; taxa de aquecimento de 3° C/min da temperatura ambiente até 200° C no modo flexão em três pontos. A temperatura na qual o módulo de armazenamento E' começa a cair significativamente é denominada a temperatura de transição vítrea, que é obtida a partir da intersecção das duas linhas tangentes a partir dos valores de E'.

3.2.7.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises DSC foram realizadas de acordo com a norma ASTM E2160-01: *Standard test method for heat of reaction of thermally reactive materials by differential scanning calorimetry* (DSC). As condições de análise foram: taxa de aquecimento de 10° C/min da temperatura ambiente até 200° C em atmosfera de gás nitrogênio. As análises foram feitas em duplicata. O calor liberado durante a reação de cura de uma resina epóxi é proporcional ao grau de reticulação e formação das ligações cruzadas. Portanto, é possível relacionar o grau de cura da resina com a entalpia da reação de cura medida no DSC. Se uma amostra de resina após passar por um determinado processo de cura for levada para análise DSC, a curva gerada mostrará um pico exotérmico referente ao calor residual que a amostra precisa liberar para atingir a cura plena. Caso a amostra esteja totalmente curada o curva DSC não apresentará nenhum pico exotérmico (NASSEH, 2007). Conhecendo o valor da entalpia de cura para a resina epóxi 100 % curada é possível verificar o grau de cura da resina curada nas condições citadas anteriormente, ou seja, 4h a 80° C, utilizando a Equação 3.2.

Grau de Cura = 100.
$$\left(1 - \frac{\Delta H_R}{\Delta H_{100\%}}\right)$$
 (3.2)

Para obtenção do valor da entalpia de cura da resina epóxi 100 % curada ($\Delta H_{100\%}$) uma amostra da resina recém-misturada foi levada ao DSC para uma análise dinâmica a 10° C/min. A curva DSC obtida fornece a entalpia de cura da resina com taxa de conversão da resina igual 100 %.

Uma amostra da resina recém-misturada foi curada a 80° C por 4 horas e posteriormente levada ao DSC para uma análise dinâmica a 10° C/min. Se mesmo este processo a resina ainda não estiver totalmente curada a curva DSC obtida vai apresentar um pico exotérmico referente à entalpia de uma reação residual de cura (ΔH_R).

3.2.8 Caracterização mecânica dos compósitos

Os corpos de prova para os ensaios estáticos e dinâmicos foram cortados em uma máquina de corte Norton, modelo Clipper TR 201 E, nas dimensões especificadas pela norma ASTM D3518/D3518M-94 (Reapproved 2007): *Standard test method for in-plane shear response of polymer matrix composite materials by tensile test of a 45° laminate.*

3.2.8.1 Ensaios estáticos de resistência ao cisalhamento no plano

Os ensaios estáticos para determinação da resistência ao cisalhamento no plano foram realizados em uma máquina universal de ensaios INSTRON 8874 (Figura 3.13), em ambiente com temperatura de 20 °C e umidade relativa em torno de 50 %.



Figura 3.13 - Máquina universal de ensaios INSTRON 8874

Os ensaios foram realizados conforme descrito na norma ASTM D3518/D3518M-94 (Reapproved 2007). O procedimento de ensaio para obtenção da resistência ao cisalhamento no plano é muito similar ao ensaio de resistência à tração, sendo a diferença básica a orientação das fibras no compósito. O módulo de elasticidade foi determinado para deformações entre 1.500 e 5.000 μ ε, para evitar dispersões nos resultados. Para aquisição de dados de deformações longitudinal e transversal, as amostras foram instrumentadas com

extensômetros elétricos (*strain gages*) colados na região central das amostras, nas direções longitudinal e transversal à aplicação do carregamento. A resistência ao cisalhamento no plano e o módulo de cisalhamento são calculados de acordo com as equações 3.3, 3.4 e 3.5:

$$\tau = \frac{F}{2.b.h} \tag{3.3}$$

$$G = \frac{\Delta \tau}{\Delta \gamma} \tag{3.4}$$

$$\gamma = \varepsilon_l + \varepsilon_t \tag{3.5}$$

Onde τ é a resistência ao cisalhamento (MPa), *F* é a força aplicada em (N), *b* e *h* são largura e espessura em (mm), conforme mostra a Figura 3.14, *G* é o módulo de cisalhamento (GPa) e γ é a deformação em cisalhamento composta pela soma das deformações longitudinal ε_l transversal ε_t dada em (*mm/mm*).



Figura 3.14 - Representação esquemática do ensaio de cisalhamento no plano

3.2.8.2 Ensaios dinâmicos de resistência ao cisalhamento no plano

3.2.8.2.1 Influência da frequência e do nível de tensão

Os ensaios de fadiga dos compósitos foram realizados em duas etapas. A primeira etapa consiste na avaliação da influência da frequência de ensaio na vida em fadiga do material. Este estudo permitiu a escolha da frequência de ensaio que vai ser utilizada para a segunda etapa, que envolve a determinação do limite de deformação para 120.000, 480.000 e 960.000 ciclos.

Para o estudo da influência da frequência foram utilizados três valores diferentes de frequência (12, 24 e 50 Hz) e de carga (40, 45 e 50 % do valor da tensão de cisalhamento no plano na ruptura obtido nos ensaios estáticos).

Os ensaios foram filmados por uma câmera infravermelho FLIR Systems ThermaCam modelo E30, a fim de se monitorar a temperatura do corpo de prova durante o ensaio e no momento do rompimento (Figura 3.15).



Figura 3.15 - Monitoramento dos ensaios de fadiga com a câmera térmica

A máquina de ensaios foi programada para razão de tensão R = 0,1 e número de ciclos limitado a 10^6 .

Para os corpos de prova que não romperam ao final de 10^6 de ciclos, foi feito um ensaio estático de cisalhamento no plano para a obtenção da resistência residual, que consiste na tensão de cisalhamento na ruptura.

A Tabela 3.4 mostra a matriz de ensaios para o estudo da influência da frequência. Foram utilizados 2 CDP's para cada situação, totalizando 18.

1	1
Frequência (Hz)	Carga (%)
	40
12	45
	50
	40
24	45
	50
	40
50	45
	50
	Frequência (Hz) 12 24 50

Tabela 3.4 - Matriz de ensaios para o estudo da influência da frequência

3.2.8.2.2 Determinação do limite de deformação

O limite de deformação é uma informação importante para o projeto de componentes estruturais e corresponde à máxima deformação (ou carga) que a amostra pode suportar sem apresentar ruptura durante um número de ciclos especificado.

Para a determinação do limite de deformação é necessário definir o número de ciclos para o qual os compósitos devem suportar a deformação aplicada sem apresentar ruptura. Para este trabalho os números de ciclos adotados foram de 120.000, 480.000 e 960.000.

A metodologia utilizada para a determinação do limite de deformação neste trabalho pode ser descrita em duas etapas. A primeira etapa consiste na obtenção dos valores experimentais de resistência residual de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 3.16. A segunda etapa é o desenvolvimento de um modelo de resistência residual para a predição do limite de deformação.

Inicialmente, uma amostra será carregada até atingir um valor correspondente de deformação qualquer (etapa 1 do fluxograma), estimada com base na deformação registrada nos ensaios estáticos. A máquina de ensaios será programada para ciclagem em fadiga com razão de tensão R=0,1 (considerando a carga máxima correspondente à deformação aplicada), frequência de 12, 24 ou 50 Hz, dependendo dos resultados obtidos no estudo da influência da frequência, e ciclagem máxima de 120.000, 480.000 ou 96.000 ciclos (etapa 2 do fluxograma). Todos os ensaios foram realizados com controle de carga e formato de onda senoidal. Como resultado do processo de ciclagem em fadiga a uma carga (ou deformação) constante, a amostra pode resistir ou pode falhar (etapa 3 do fluxograma).



Figura 3.16 - Metodologia aplicada para obtenção dos valores de resistência residual

A aplicação de uma deformação excessiva em fadiga pode resultar na falha prematura da amostra, ou seja, a amostra não suporta a deformação aplicada durante o processo de fadiga e rompe antes do número de ciclos estabelecido. Portanto, a deformação aplicada tem que ser reduzida até que a amostra suporte o número de ciclos estipulados sem apresentar ruptura (etapa 4 do fluxograma).

Se a amostra suportar a deformação aplicada pelo número de ciclos estabelecidos, a resistência residual, σ_R , deve ser obtida por meio de um ensaio estático (etapa 5 do fluxograma). Neste caso, a deformação aplicada tem que ser aumentada para a próxima amostra (etapa 6 do fluxograma). Os valores adotados para redução ou aumento de deformação foram escolhidos aleatoriamente, tendo como referência a aproximação do limite de deformação.

O modelo de resistência residual desenvolvido neste trabalho é baseado no modelo proposto por Reifsnider (1986), descrito na Equação 3.6.

$$\sigma_{\rm R} = \sigma_0 - (\sigma_0 - \sigma_{\rm max}).(n/N)^{\rm k}$$
(3.6)

Onde σ_R é a resistência residual após n número de ciclos, σ_0 é a resistência estática média do material, σ_{max} é a tensão máxima de fadiga, N é o número de ciclos para falha, e k é um parâmetro de ajuste dos dados experimentais.

A partir dos dados dos corpos de prova que falharam é possível construir um gráfico da tensão de fadiga normalizada, S (sendo S = σ_{max}/σ_0), em função do número de ciclos para falha. Assim a equação do modelo fica em função da deformação, da resistência estática média, do número de ciclos e do fator k, já que a tensão máxima de fadiga pode ser escrita em função da deformação.

3.2.9 Análise das trincas após ensaio de fadiga

Imagens das falhas resultantes dos ensaios de fadiga foram obtidas por meio da técnica de microscopia óptica utilizando-se um microscópio Feldmann Wild Leitz com sistema de aquisição de dados Micrometrics SE Premium. O objetivo das análises é identificar e diferenciar as falhas ocorridas em função de esforços cíclicos nos corpos de prova que não romperam ao final de 120.000 e 960.000 ciclos. A tensão máxima de fadiga escolhida para estes ensaios foi igual a 30 MPa, um valor dentro da faixa de interesse deste trabalho no qual a probabilidade de falha antes de 960.000 ciclos é muito baixa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Compressibilidade da pré-forma

A curva de compressibilidade da pré-forma de carbono, ou seja, a pressão de compactação (kPa) em função da a fração volumétrica de fibras (%), está apresentada na Figura 4.1. As curvas mostradas são correspondentes aos valores obtidos após a 1^a, 5^a e 10^a compactações consecutivas.



Figura 4.1 - Curva de compressibilidade: pressão de compactação [kPa] em função do volume de fibras [%]

O principal objetivo deste ensaio é obter uma estimativa do volume de fibras no compósito a partir da curva de compressibilidade encontrada para a pré-forma na mesma sequência de empilhamento utilizada no processo VARTM. Considerando a pressão

atmosférica local igual a 100,39 kPa, a fração volumétrica de fibras estimada utilizando a curva de compressibilidade é de 55,76 % avaliando a 1ª compactação, 59,21 % avaliando a 5ª compactação e 62,69 % avaliando a 10ª compactação.

Conforme o esperado, ao final da 10^a compactação consecutiva a pré-forma atinge o valor mais elevado de volume de fibras devido a uma melhor acomodação das fibras de carbono. O tipo de tecido utilizado (GA045) bem como a sequência de empilhamento da pré-forma permitem uma fração volumétrica acima de 50 % para a pressão de compactação característica do processo VARTM.

4.2 Permeabilidade da pré-forma

O gráfico da distância percorrida pelo fluido elevada ao quadrado (x^2) em função do tempo permite o cálculo da permeabilidade unidirecional. Reescrevendo a Equação 2.2 define-se o eixo da abscissa e ordenada (Equação 4.1).

$$x^{2} = \left[\frac{2.(\Delta P).K}{\mu\phi}\right].t$$
(4.1)

A partir do gráfico da Figura 4.2 é possível verificar que os dados são lineares, sendo válida a consideração da permeabilidade unidirecional. Portanto, a permeabilidade pode ser calculada por meio da Equação 4.1, utilizando-se o valor do coeficiente angular da reta.

Os dados experimentais utilizados no cálculo foram: pressão relativa lida na bomba de vácuo durante infusão, $\Delta P = 84638,82$ Pa; viscosidade do fluido, $\mu = 8,16$ kg/m.s e porosidade da pré-forma, $\phi = 50,93$ %. Assim, o valor obtido para permeabilidade foi de $3,16.10^{-8}$ m².

A permeabilidade da pré-forma é considerada um parâmetro chave do processo VARTM e seu valor deve ser conhecido para futuras aplicações em softwares de simulação para infusões de peças com geometrias complexas.



Figura 4.2 - Distância percorrida ao quadrado em função do tempo

4.3 Viscosidade do sistema epóxi Araldite/Aradur 5052

A viscosidade do sistema epóxi foi medida antes e depois do processo de degaseificação, com o intuito de verificar a influência do mesmo no perfil de viscosidade da resina em estudo. A Figura 4.3 apresenta a variação da viscosidade e da temperatura da resina epóxi Araldite/Aradur 5052 em função do tempo antes e depois da degaseificação.

O comportamento da curva viscosimétrica antes da degaseificação indica que a viscosidade inicial da resina é de 497 cP, com a tendência de ligeira diminuição em função do tempo. Após aproximadamente 6 minutos a viscosidade da resina é de 469 cP. A temperatura inicial é de 22° C e a final de 24° C. O pequeno aumento de temperatura da resina justifica a queda nos valores de viscosidade no intervalo de tempo estudado.



Figura 4.3 - Viscosidade e temperatura da resina em função do tempo antes e depois do processo de degaseificação

Após a degaseificação, a mesma amostra de resina foi submetida novamente à análise viscosimétrica. O tempo de duração da análise foi definido de acordo com o início do processo de gelificação. O comportamento da curva viscosimétrica indica que a viscosidade inicial da resina é de 576 cP, cerca de 22 % acima da viscosidade medida antes da degaseificação. Em seguida, é observada uma tendência de diminuição da viscosidade em função do tempo, acompanhada de um patamar mínimo de viscosidade por volta de 513 cP durante aproximadamente 15 minutos. Após este patamar a viscosidade da resina volta a aumentar, juntamente com a temperatura, indicando o início do processo de cura.

Sabe-se que para a produção de compósitos via VARTM contendo reforço de fibras secas é necessária à utilização de uma matriz polimérica de baixa viscosidade, para que haja uma impregnação completa deste reforço pela matriz (JONHSON, PITCHUMANI, 2006). Segundo informações de fabricantes de resinas, para processos de infusão, a faixa de viscosidade do sistema de resina epóxi recomendada é de até 650 cP (MIL HDBK 17-F).

De acordo com Brunetti (2008), quanto maior a viscosidade da resina, maior será o tempo de infusão. Como a viscosidade de um fluido está diretamente ligada à temperatura, pode-se dizer que a temperatura de infusão afeta indiretamente o tempo de infusão. Em alguns casos na indústria, a fim de se diminuir os tempos de infusão e, consequentemente, aumentar a produtividade, a resina a ser injetada no molde é pré-aquecida, e em alguns casos, o molde que receberá a resina pode possuir um sistema de resistências internas de forma a ter seu aquecimento realizado.

No entanto, o aquecimento do molde deve ser uma variável controlada. Kaynak, Akgul e Isitman (2008) mostraram a influência da temperatura do molde nas propriedades mecânicas dos materiais produzidos. Eles concluíram que as propriedades mecânicas dos compósitos são crescentes até uma determinada temperatura de infusão, quando há uma redução consequente da viscosidade da resina, proporcionando uma considerável redução no volume de vazios. Quando a temperatura ultrapassa este valor ótimo, as propriedades passam a ser decrescentes devido à presença de vazios formados pela expansão térmica de micro bolhas contidas na resina antes da injeção.

Outro fator a ser considerado é o tempo de gel. O processamento deve ocorrer antes do tempo de gel, isto porque após esse ser atingido, ocorre a densificação das ligações cruzadas, acarretando em uma diminuição da flexibilidade e mobilidade das cadeias do polímero, com o consequente aumento da viscosidade do sistema. Valores de viscosidade elevados dificultam o fluxo de resina no processo de infusão, impedindo a correta permeação desta através do reforço seco, resultando em regiões não impregnadas pela resina e/ou regiões com bolsas de resinas, que favorecem a formação de microtrincas e tensões residuais (POTTER, 1999).

Os resultados indicam que o processo de gelificação da resina se iniciou cerca de 20 minutos após a degaseificação, que é quando a viscosidade começa a subir após passar pelo patamar mínimo de viscosidade. Considerando que o primeiro ensaio durou 6 minutos e o processo de degaseificação da resina durou 10 minutos, pode-se dizer que o tempo de trabalho do sistema epóxi nessas condições é cerca de 40 minutos.

Os valores de viscosidade obtidos bem como o tempo de trabalho da resina estão de acordo com os parâmetros de processamento exigidos para o processo VARTM.

4.4 Desenvolvimento do processo VARTM

Antes de definir os parâmetros do sistema VARTM utilizado na fabricação de todas as placas utilizadas neste trabalho, infusões de resina preliminares foram executadas a fim de definir as variáveis do processo.

A primeira infusão realizada foi denominada de infusão 1. O comprimento da mídia de distribuição utilizada na infusão 1 foi igual a 1/3 do comprimento da pré-forma de carbono unidirecional (*tape*), ou seja, 10 cm. A Figura 4.4 mostra o laminado após o processo de infusão. O comprimento da mídia não foi suficiente para permitir a impregnação total da pré-forma, visto que a permeabilidade do *tape* é relativamente baixa e a pressão de vácuo não foi suficiente para fazer com que a resina chegue até o final. Assim, nas próximas infusões foi definido como comprimento da mídia de distribuição igual a 4/5 da pré-forma (24 cm), conforme a Figura 4.5. Esse sistema de infusão foi denominado de tipo A.



Figura 4.4 - Laminado após a infusão 1



Figura 4.5 - Sistema de infusão tipo A

Após a definição do tamanho ideal da mídia de transferência para a pré-forma em estudo, o sistema de infusão tipo A foi utilizado na fabricação dos laminados subsequentes. Porém, no decorrer das próximas infusões outro problema surgiu: vazamento de ar devido à vedação ineficiente das conexões da bolsa de vácuo, levando ao aparecimento de bolhas. A Figura 4.6 mostra as bolhas de ar na superfície do compósito (abaixo da mídia de transferência).



Figura 4.6 - Bolhas de ar devido a vazamento nas conexões
Assim, um novo modelo de fechamento da bolsa de vácuo foi proposto, e está ilustrado na Figura 4.7. Esse sistema de infusão foi denominado de tipo B. Neste novo modelo, as conexões para entrada de resina e saída de vácuo são realizadas pela lateral da bolsa, com conectores retos tipo espigão. Este sistema evita os vazamentos inerentes ao furo feito na superfície da bolsa para o encaixe do conector em T. Portanto, este sistema foi utilizado para a fabricação de todas as placas utilizadas neste trabalho.



Figura 4.7 - Sistema de infusão tipo B

4.4 Avaliação do processo VARTM

4.4.1 Determinação da espessura, volume de fibras e porosidade dos laminados

Durante o desenvolvimento deste trabalho foram fabricadas um total de 13 placas planas do material compósito laminado carbono/epóxi, sendo que 8 delas foram utilizadas para a caracterização físico-química, morfológica e mecânica. Somente foram utilizadas as placas com volume de fibra acima de 50 % e porosidade abaixo de 2 %.

As placas que apresentaram problemas durante a fabricação, como vazamento de ar na bolsa de vácuo durante o processo de infusão foram descartadas e os resultados de espessura média por camada obtida estão descritos na Tabela 4.1 a seguir, juntamente com os resultados referentes às placas aprovadas.

			Espessu	ra média	por cama	da [mm]		
Laminados	1	2	3	4	5			
reprovados	0,21	0,21	0,23	0,17	0,24			
Laminados	6	7	8	9	10	11	12	13
aprovados	0,19	0,19	0,19	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18

Tabela 4.1 - Espessura média por camada dos laminados reprovados e dos aprovados

O valor de espessura é um indicativo de qualidade do processo, que está diretamente relacionado com as frações volumétricas de fibras, resina e vazios no compósito. Valores acima do esperado indicam um compósito com maior volume de resina do que o necessário, levando a um valor reduzido de volume de fibras. Por outro lado, valores de espessura abaixo do esperado indicam que o compósito não possui matriz em quantidade suficiente para impregnar todas as fibras, consequentemente o compósito pode apresentar regiões com falhas de impregnação de resina, os chamados pontos secos, aumentando o volume de vazios.

Para os laminados aprovados foi realizada uma avaliação mais detalhada da espessura, na qual 16 pontos distribuídos ao longo da placa foram medidos com o intuito de avaliar a possível diferença de espessura entre a região próxima a entrada de resina e a região próxima à saída de vácuo. A Tabela 4.2 mostra os valores médios de espessura e o desvio padrão dos 16 pontos (Figura 3.9) distribuídos ao longo dos laminados de fibra de carbono/epóxi fabricados via VARTM, assim como a Figura 4.8.

Placas	6	7	8	9	10	11	12	13
Média	2,26	2,24	2,36	2,22	2,19	2,18	2,20	2,17
Desvio	0,03	0,06	0,07	0,07	0,05	0,02	0,03	0,02

Tabela 4.2 - Espessura média dos laminados aprovados (6-13)



Figura 4.8 - Espessura média dos laminados aprovados (6-13)

Devido ao gradiente de pressão inerente ao processo VARTM, existe uma tendência de variação da espessura ao longo da placa a ser produzida (ACHESON, 2004; LOPATNIKOV, 2004). Li (2008) obteve valores de desvio padrão iguais a 2,65; 2,98 e 3,64 % em relação a espessura média de laminados produzidos por VARTM.

A partir da média entre as placas aprovadas o valor encontrado de espessura foi igual a $2,23 \pm 0,06$ mm. Os valores de espessura obtidos em cada uma das placas apresentaram no máximo um desvio padrão correspondente a 3,15 %, confirmando a homogeneidade do material produzido e a qualidade do processo.

Para uma análise mais completa da qualidade do processo de infusão, foram avaliadas separadamente quatro regiões distintas das placas (Figura 3.10): amostras 1 e 2 próximas à saída de vácuo, e amostras 3 e 4 próximas à entrada de resina. Os resultados estão descritos na Tabela 4.3 e na Figura 4.9, e são a média dos valores obtidos para as oito placas aprovadas mencionadas anteriormente.

A rea o staro o	Volume de Fibras		Volume d	Volume de Resina		Volume de Vazios	
Amostras	(%)		(%	(%)		(%)	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	
1 (Vácuo)	53,50	1,58	45,00	1,72	1,50	0,39	
2 (Vácuo)	53,70	2,10	44,75	2,24	1,55	0,33	
3 (Resina)	53,36	1,88	45,19	2,21	1,45	0,46	
4 (Resina)	52,30	1,67	46,28	1,77	1,42	0,18	

Tabela 4.3 - Análise das amostras próximas à saída de vácuo e à entrada de resina



Figura 4.9 - Fração volumétrica de fibra, resina e vazios nas regiões 1-4

Pode-se afirmar que não existe diferença significativa ao se comparar o volume de fibras, de resina e de vazios das amostras próximas ao ponto de vácuo com as amostras próximas a entrada de resina.

De uma forma geral, a Tabela 4.4 mostra a média dos valores obtidos de volume de fibras, de resina e porosidade das placas de material compósito produzidas para o desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 4.4 - Volume de fibras, de resina e porosidade dos laminados aprovados				
	Volume de Fibras (%)	Volume de Resina (%)	Porosidade (%)	
Média	53,12	45,39	1,49	
Desvio	1,56	1,63	0,15	

Os valores indicam que o laminado fabricado possui baixa variabilidade, comprovando a robustez do processo VARTM, além de atingir os requisitos para aplicação estrutural.

4.4.2 Microscopia óptica (MO)

As imagens obtidas por microscopia óptica (Figura 4.10) revelam algumas áreas ricas em resina nas amostras analisadas. O processo VARTM não utiliza valores de pressão elevados, assim, são esperados teores de resina acima dos encontrados para compósitos fabricados pelo processo de cura em autoclave. As imagens mostram uniformidade da disposição das fibras.



Figura 4.10 - Imagens do compósito obtidas no microscópio óptico

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras analisadas por microscopia eletrônica de varredura foram retiradas das mesmas regiões selecionadas para as observações feitas por microscopia óptica. As micrografias 1 e 2 foram obtidas com magnificação de 3.000 e 12.000 vezes, respectivamente.

Assim como na microscopia óptica, é possível observar regiões com excesso de resina. A micrografia 2 da Figura 4.11 mostra em detalhe a região da interface fibra/matriz. Verificase que existe uma boa adesão entre a fibra e a matriz, sem a presença de espaços vazios. No aspecto geral das imagens obtidas, o compósito apresenta uma morfologia bem homogênea, com baixa porosidade.

Os vazios (ou porosidade) são defeitos internos que ocorrem nos materiais compósitos durante o processo de fabricação. Na literatura, as palavras "porosidade" e "vazios" são empregadas indistintamente e com o mesmo significado, e são utilizadas indistintamente no presente trabalho. Os vazios podem ser caracterizados pela formação de micro bolhas de gás que, ao serem aprisionadas no compósito, tendem a se localizar entre as camadas do mesmo, nas regiões ricas em resina, principalmente nas proximidades dos cabos (ANCELOTTI,

2011). A porosidade em materiais compósitos pode ser resultado da falta de robustez e qualidade do processo em uma das etapas do processo de fabricação. Ocasionalmente, a umidade associada à resina também pode contribuir para a formação de vazios, sendo necessário o armazenamento apropriado do material em condições específicas (NIU, 2000).

Em geral, os vazios localizados nas regiões ricas em resina são maiores (macro vazios com 30-600 μ m) que os localizados nos cabos do tecido (micro vazios com 7-30 μ m), que ocorrem com maior frequência (ANCELOTTI, 2006). A Figura 4.12 mostra a presença de macro e micro vazios no compósito.



Figura 4.11 - Imagens do compósito obtidas no microscópio eletrônico de varredura



Figura 4.12 - Micrografia do compósito contendo macro e micro vazios

4.4.4 Análise dinâmico mecânica (DMA)

A temperatura de transição vítrea (T_g) de acordo com a norma ASTM D4092-07(2013): *Standard terminology for plastics: dynamic mechanical properties*; pode ser definida como o ponto médio da faixa de temperatura aproximada sobre a qual a transição vítrea ocorre. Propriedades como o módulo de armazenamento, coeficiente de expansão térmica e capacidade calorífica passam por mudanças significativas durante esta faixa de temperatura.

Os gráficos obtidos a partir das análises DMA para a obtenção da temperatura de transição vítrea estão mostrados nas Figuras 4.13 e 4.14 a seguir. De acordo com a norma ASTM D7028-07 a temperatura na qual o módulo de armazenamento E' começa a cair significativamente é denominada a temperatura de transição vítrea, que é obtida por meio da intersecção das duas linhas tangentes a partir dos valores de E' em um gráfico log(E') em função da temperatura. O valor encontrado foi igual a 81,4 ° C. A temperatura encontrada no pico da curva tan δ em função da temperatura (110,7° C) é um parâmetro importante e deve ser reportado, pois a transição vítrea pode ser descrita como uma faixa de temperatura que se estende desde o ponto de inflexão do E' até o pico da curva tan δ .



Figura 4.13 - Obtenção da temperatura de transição vítrea por DMA



Figura 4.14 - Curva tan δ em função da temperatura [°C]

A transição vítrea é considerada um importante efeito térmico caracterizado como uma transição termodinâmica de segunda ordem e encontra-se relacionado com a temperatura na qual as macromoléculas adquirem maior grau de liberdade, passando de um estado vítreo para um estado borrachoso com um maior grau de mobilidade nas cadeias poliméricas; porém, sem mudanças estruturais, ou seja, sem mudança de estado físico do material (ORTIZ, 2008). A temperatura de transição vítrea pode variar de acordo com o aumento ou a diminuição das forças intermoleculares que estão relacionadas com a rigidez da cadeia polimérica. Assim, tratamentos térmicos de pós-cura em resinas termorrígidas podem favorecer a formação de ligações cruzadas, aumentando o valor da T_g (BANDEIRA, 2011). Estudos indicam que a T_g aumenta com o grau de cura, ou seja, aumenta linearmente durante os estágios iniciais, quando o grau de reticulação ainda é baixo, e exponencialmente nos últimos estágios, quando o polímero é altamente reticulado. Isto sugere uma maior sensibilidade nos últimos estágios de cura (DOS REIS, 2012).

Neste trabalho não foi possível a implementação de uma etapa de pós-cura dos compósitos fabricados, visto que características do material utilizado como reforço impossibilitaram o uso de tratamentos térmicos acima de 80° C. Testes preliminares mostraram o aparecimento de gotículas de material fundido na seção transversal do corpo de prova após o compósito ser submetido a temperatura de 120° C durante 30 minutos, conforme mostrado na Figura 4.15.



Figura 4.15 - Gotículas de material fundido após o corpo de prova ser submetido a 120° C por 30 minutos

Essas gotículas podem ser constituídas por dois tipos distintos de materiais que estão presentes no reforço: as fibras transparentes (denominadas de trama) que entrelaçam as fibras de carbono (denominadas urdume) mantendo-as juntas ou o adesivo visível que mantem essas fibras coladas ao tecido de carbono.

Com o intuito de identificar a temperatura na qual ocorre o surgimento dessas gotículas foi realizado um ensaio DSC no material. O equipamento de DSC utilizado é da marca TA Instruments ®, modelo Q20, e a taxa de aquecimento foi de 1° C/min da temperatura ambiente até 150° C. A curva DSC obtida está descrita na Figura 4.16 a seguir.



Figura 4.16 - Curva DSC para as gotículas de material fundido

A taxa de aquecimento reduzida permite a detecção de dois picos de fusão, comprovando a presença de dois materiais distintos na composição das gotículas, um deles a aproximadamente 70°C e o outro com o pico mais acentuado a 80°C. Assim, foi definido que os compósitos em estudo não vão passar por uma etapa de pós-cura, pois o surgimento dessas gotículas pode afetar as propriedades finais do material. A possibilidade do aparecimento de

poros no interior do compósito pode afetar os valores de resistência e os resultados dos ensaios de fadiga, visto que a robustez do compósito ficará comprometida.

Em vista dos resultados obtidos os corpos de prova foram colocados somente em estufa a 50° C durante 4 h antes dos ensaios mecânicos estáticos e dinâmicos, com o intuito de remover toda umidade. Como a etapa de pós-cura não foi realizada, é de grande importância o conhecimento do valor do grau de cura, ou grau de reticulação do compósito, que será discutido na próxima seção.

4.4.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 4.17 mostra o perfil de uma reação de cura da resina epóxi em estudo, com entalpia de cura (Δ H) igual a 568,4 J/g. A Figura 4.18 mostra o ensaio de uma amostra de resina após ser submetida a uma temperatura de 80° C durante 4 horas, indicando a presença de uma reação exotérmica correspondente a uma cura residual com liberação de energia soba forma de calor igual a 8,3 J/g, também chamada de entalpia de cura residual. As curvas DSC obtidas indicam que o percentual de cura dos compósitos fabricados nas condições pré-estabelecidas foi de 98,5%.



Figura 4.17 - Curva DSC da resina epóxi para obtenção da entalpia de cura



Figura 4.18 - Curva DSC da resina epóxi após o ciclo de cura pré-estabelecido

O resultado obtido está de acordo com os valores especificados pela literatura, que determinam que o teor de reticulação após a cura seja superior a 95%, ou seja, o material deve apresentar uma cura residual menor que 5%. Nas resinas epóxi, este percentual de material não curado visa permitir uma maior movimentação das cadeias, melhorando a resistência ao impacto do produto final e aumentando o tempo de vida dos artefatos (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

4.5 Caracterização mecânica dos compósitos

4.5.1 Ensaios estáticos de resistência ao cisalhamento no plano

Os resultados dos ensaios de resistência ao cisalhamento no plano são apresentados na Tabela 4.5, e a curva média da tensão de cisalhamento em função da deformação na Figura 4.19.

Resistência máxima ao cisalhamento no	Deformação	Módulo em
plano	(ruptura)	cisalhamento
66,74 ± 2,16 MPa	202488,9 με	5,66 ± 1,17 GPa

Tabela 4.5 - Resultados dos ensaios estáticos de resistência ao cisalhamento no plano



Figura 4.19 - Curva média da tensão de cisalhamento em função da deformação

A partir desses ensaios foram definidos os valores de tensão de fadiga para os ensaios dinâmicos que estão descritos nos itens a seguir.

4.5.2 Ensaios dinâmicos de resistência ao cisalhamento no plano

4.5.2.1 Influência da frequência e da razão de tensão

Os resultados dos ensaios de fadiga com níveis de tensão de 40, 45 e 50 % da resistência máxima ao cisalhamento no plano e frequência de ensaio de 12, 24 e 50 Hz estão apresentados na Tabela 4.6, e consistem na temperatura do corpo de prova e no número de ciclos no instante da ruptura.

Nível de	Frequência de ensaio						
tensão	12 Hz		24 Hz		50 Hz		
[%]	Temperatura	N° de	Temperatura	N° de	Temperatura	N° de	
[/0]	[°C]	ciclos	[°C]	ciclos	[°C]	ciclos	
40	*	*	114,8	26.000	131,4	4.193	
40	*	*	118,0	61.000	129,4	5.340	
45	*	*	116,0	5.893	124,9	2.385	
45	*	*	114,8	5.922	127,8	3.147	
50	101,5	15.000	104,4	2.794	114,4	1.944	
50	114,5	26.000	113,3	2.960	113,8	2.096	

Tabela 4.6 - Temperatura e número de ciclos no instante da ruptura

*corpo de prova não rompeu ao final de 10^6 ciclos.

Analisando os testes de fadiga realizados com frequência de ensaio igual a 12 Hz pode-se observar que as amostras com 40 e 45 % de nível de tensão não falharam ao final dos 10⁶ ciclos. O monitoramento da temperatura dos corpos de prova utilizando a câmera térmica indicou que a temperatura máxima observada durante estes ensaios foi de 45° C, para todos os corpos de prova. Com o intuito de avaliar o efeito do carregamento cíclico no material, ensaios para o cálculo da resistência residual foram realizados nessas amostras que não falharam e estão descritos na Tabela 4.7.

Nível de tensão (%)	Resistência residual (MPa)
40	70,69
40	66,62
45	69,82
45	68,20

Tabela 4.7 – Resistência residual para amostras com frequência de ensaio igual a 12 Hz e que não falharam ao final de 10⁶ ciclos

Os valores de resistência residual indicam que o carregamento cíclico em uma frequência igual a 12 Hz não causa ao material um efeito significativo na resistência ao cisalhamento no plano nos ensaios com baixos níveis de tensão, mesmo após um elevado número de ciclos.

É importante ressaltar que os valores de resistência residual encontrados são superiores que a média obtida nos ensaios estáticos. Ancelotti (2011) observou o mesmo comportamento em compósitos pré-impregnados carbono/epóxi. Este fenômeno será discutido com mais detalhes na próxima seção (4.5.2.2).

As amostras ensaiadas com nível de tensão igual a 50 % falharam ao atingirem um valor baixo de número de ciclos (<26.000). As curvas da temperatura em função do número de ciclos (log) estão mostradas na Figura 4.20. Após cerca de 15.000 e 26.000 ciclos a temperatura aumentou abruptamente de 23 para 101,1 e 114,5° C, indicando a evolução dos danos até a ruptura da amostra. Os resultados obtidos indicam que a falha por cisalhamento no plano nos compósitos estudados pode ocorrer de maneira catastrófica e que a medição da temperatura durante o processo de fadiga é um parâmetro importante que pode ser utilizado para prever a falha.



Figura 4.20 - Temperatura em função do número de ciclos para frequência de ensaio de 12 Hz

As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam a evolução da temperatura em três diferentes níveis de tensão para frequências de ciclagem iguais a 24 e 50 Hz, respectivamente. A partir destes ensaios é possível correlacionar o aumento de temperatura, o nível de tensão e a vida em fadiga nas condições pré-estabelecidas.

O aumento no nível de tensão gera uma redução na vida em fadiga devido ao superaquecimento do corpo de prova. O mesmo comportamento foi observado para as frequências de ensaio de 24 e 50 Hz. O número de ciclos tolerado pelo material antes da falha se reduz quando o nível de tensão aumenta, conforme o esperado. Os valores de temperatura do corpo de prova no momento da ruptura são maiores para os materiais que resistiram a um maior número de ciclos. Este fato pode estar associado com o fenômeno de crescimento e expansão das microtrincas na estrutura do compósito enquanto o mesmo é submetido à fadiga.

As amostras ensaiadas com frequência de ensaio igual a 50 Hz sofreram uma falha prematura, o que pode estar relacionado com uma dissipação de calor ineficiente devido ao curto período de tempo.



Figura 4.21 - Temperatura em função do número de ciclos para frequência de ensaio de 24 Hz



Figura 4.22 - Temperatura em função do número de ciclos para frequência de ensaio de 50 Hz

A Figura 4.23 mostra claramente a relação entre cada nível de tensão para as frequências de ensaio de 12, 24 e 50 Hz na vida em fadiga. Existe uma tendência de diminuição da vida em fadiga enquanto a frequência de ensaio e o nível de tensão aumentam.



Figura 4.23 - Número de ciclos em função da frequência de ensaio para níveis de tensão de 40, 45 e 50 %.

O aumento de temperatura pode ser atribuído ao número de fontes de aquecimento incluindo a fricção e o comportamento viscoelástico da matriz (BARRON, 2001). Para avaliar melhor este fenômeno do aumento de temperatura imagens termográficas dos corpos de prova ensaiados com 50 % de nível de tensão e com frequência de ensaio de 12, 24 e 50 Hz estão mostrados na Figura 4.24 (a,b,c - 12 Hz; d,e,f - 24 Hz e g,h,i - 50 Hz).

Foram definidos dois pontos de medição em cada corpo de prova durante o ensaio, um no centro e outro na região mais quente, que era definido conforme o decorrer do ensaio. Para a análise da evolução do processo de aquecimento foram escolhidos três valores de temperatura: 35° C (Fig. 4.24 a,d,g), 70° C (Fig. 4.24 b,e,h) e no instante da ruptura (Fig. 4.24 c,f,i) que é de aproximadamente 100° C. O tempo para as amostras atingirem 70° C e se romperem está descrito na Figura 4.24, contando a partir de 35° C.

Nos ensaios realizados a 12 Hz o tempo requerido para a falha foi de 14 min e 38 s; enquanto 24 Hz e 50 Hz foi de 2 min e de 56 s respectivamente. O efeito mais significativo de histerese ocorre a 50 Hz. O monitoramento da temperatura durante a ciclagem pode ser usado para prever falhas em compósitos.



g - min. 0 s.



Figura 4.24 - Imagens termográficas dos ensaios com 50 % de nível de tensão para 12 Hz (a, b, c), 24 Hz (d, e, f) e 50 Hz (g, h, i)

4.5.2.2 Determinação do limite de deformação

Os ensaios de fadiga para determinação do limite de deformação foram realizados com o objetivo de verificar o comportamento do material após a o processo de ciclagem com 120.000, 480.000 e 960.000 ciclos. Os resultados são apresentados na forma de resistência residual em função da deformação aplicada na amostra durante os ensaios dinâmicos, nas Figuras 4.25, 4.26 e 4.27. Os gráficos obtidos também apresentam a correlação entre a deformação aplicada e a tensão máxima de fadiga (σ_{max}). As amostras que apresentaram ruptura durante o ensaio de fadiga, ou seja, antes de completar 120.000, 480.000 ou 960.000 ciclos; são apresentadas no gráfico como resistência residual nula. O valor de referência mostrado nos gráficos é a média obtida nos ensaios estáticos, juntamente com o intervalo de confiança de \pm 95 %.



Figura 4.25 - Resistência residual em função da deformação aplicada para 120.000 ciclos



Figura 4.26 - Resistência residual em função da deformação aplicada para 480.000 ciclos



Figura 4.27 - Resistência residual em função da deformação aplicada para 960.000 ciclos

É possível observar três regiões distintas nos gráficos, uma indicando sobrevivência, outra indicando falha e uma região de transição entre as amostras que sobreviveram ao número de ciclos estabelecidos e as amostras que falharam antes de completar a ciclagem estipulada.

A Figura 4.28 mostra todos os corpos de prova juntos no mesmo gráfico para uma melhor visualização da dispersão entre os valores de resistência residual. Observa-se que todas as amostras apresentam resistência residual acima do valor estático médio. Este fenômeno também ocorreu no item 4.5.2.1 - Influência da frequência e da razão de tensão. O comportamento fica mais acentuado para as amostras que sobreviveram a 480.000 e 960.000 ciclos, porém, sem uma tendência definida dos valores de resistência residual, seja em relação ao número de ciclos ou a deformação aplicada. Valores de resistência residual acima da resistência estática média também foram encontrados por Awerbuch (1977), Shokrieh (2003) e Ancelotti (2011). Shokrieh (2003) constata em seu trabalho um aumento entre 8% e 13% da resistência residual em relação à resistência à tração estática para um compósito de fibra de carbono/epóxi unidirecional quando submetidos à ciclagem com valores de tensão entre 60% e 80% da tensão de ruptura. Ancelotti (2011) observou um comportamento similar em compósitos com porosidade abaixo de 2 % para ensaios de tração e cisalhamento no plano, sendo que neste último, o fenômeno foi mais acentuado. O aumento do valor da resistência residual em tração pode ser justificado pela redistribuição de tensões que ocorre após o rompimento de fibras desalinhadas e das fibras de menor resistência, para as regiões de maior resistência do compósito (AWERBUCH, 1977).

O aumento nos valores de resistência residual em cisalhamento no plano pode ser justificado pela redistribuição de tensões que ocorre no material compósito devido ao surgimento de trincas na matriz e micro delaminações durante o processo de ciclagem. Esta redistribuição ocasiona uma resistência mecânica final dominada pela fibra de carbono, e não mais pelo sistema fibra/matriz, fazendo com que os valores de resistência residual se tornem superiores que a média do estático (AWERBUCH, 1977; TALREJA, 1987).



Figura 4.28 - Resistência residual em função da deformação aplicada após 120.000, 480.000 e 960.000 ciclos

À medida que os valores de deformação aplicados vão aumentando ocorre uma queda abrupta da resistência residual. De acordo com os resultados obtidos por Ancelotti (2011) a queda na resistência residual seguida pela falha em carregamento cisalhante é repentina, enquanto a queda da resistência residual seguida pela falha do compósito em carregamento de tração é mais suave.

Basicamente o ensaio de cisalhamento planar utiliza os mesmos métodos e dispositivos de um ensaio de tração, no entanto, a principal diferença está na orientação das camadas do laminado a ser ensaiado, pois estas devem estar orientadas a 45° em relação ao eixo de aplicação da carga. O cisalhamento no plano é uma propriedade dominada pelas características da matriz, enquanto que a tração é uma propriedade dominada pela direção do reforço. Propriedades relacionadas ao cisalhamento são relativamente mais sensíveis a defeitos como vazios e trincas, já que o esforço se concentra na interface fibra/matriz ou entre as camadas do laminado, onde preferencialmente se localizam estes defeitos.

A ruptura proveniente do ensaio de cisalhamento é decorrente da falha na matriz. Como no ensaio de resistência residual o material apresenta trincas pré-existentes devido à fadiga, e a falha ocorre de maneira abrupta. Diferentemente do ensaio de tração, no qual a falha ocorre no reforço, e várias fibras de carbono vão se rompendo em instantes diferentes.

Para definir com maior precisão intervalo correspondente ao limite de deformação do compósito para diferentes números de ciclos foi desenvolvido um modelo de resistência residual, que está descrito no próximo item.

4.5.2.3 Modelo de resistência residual

Foi desenvolvido um modelo matemático para predição do limite de deformação em cisalhamento no plano relacionando a resistência residual com a deformação aplicada e a vida em fadiga para 120.000, 480.000 e 960.000 ciclos.

Como apresentado anteriormente, pode-se escrever o modelo proposto por Reifsnider (1986), conforme a equação 4.2.

$$\sigma_{\rm R} = \sigma_0 - (\sigma_0 - \sigma_{\rm max}) \cdot (n/N)^{\rm k} \tag{4.2}$$

Onde:

- $\sigma_R \acute{e}$ a resistência residual;
- σ₀ é a resistência estática média;
- σ_{max} é a tensão máxima de fadiga aplicada;
- n é o número de ciclos para o qual a resistência residual observada;
- N é o número de ciclos para falha;
- k é um fator que depende do material ajustado aos resultados experimentais.

A partir dos resultados experimentais para determinação do limite de deformação pode-se representar graficamente as curvas de tensão normalizada (S) em fadiga em função do

número de ciclos para a falha (N) utilizando os resultados referentes às amostras que romperam antes de completar 120.000, 480.000 e 960.000 ciclos. A tensão normalizada (S) é a razão entre a tensão máxima de fadiga aplicada e a resistência média dos ensaios estáticos, Equação 4.3.

$$S = \frac{\sigma_{max}}{\sigma_0} \tag{4.3}$$

Os resultados são apresentados na Figura 4.29 com o ajuste da linha de tendência e os limites inferiores e superiores correspondentes a 95% de confiabilidade. Para um melhor ajuste da linha de tendência foi adicionado um último ponto na curva SN referente a um corpo de prova que não falhou após 6.3×10^6 ciclos. A relação entre a vida em fadiga (N) e a tensão média normalizada (S) pode ser representada pela Equação 4.4 a seguir.

$$S = 0.41 + 0.60. N^{-0.18}$$
(4.4)



Figura 4.29 - Tensão de fadiga normalizada em função do número de ciclos para falha

Em cisalhamento, a relação entre tensão e a deformação na região de interesse, ou seja, próxima ao limite de deformação do compósito, não é proporcional; então, a lei de Hooke não pode ser utilizada. A relação entre a deformação aplicada e a tensão de fadiga pode ser obtida experimentalmente, levando a um modelo não linear descrito na Equação 4.5:

$$\sigma_{max} = 0.37. \, \varepsilon^{0.46} \tag{4.5}$$

Substituindo as Equações 4.3, 4.4 e 4.5 na Equação 4.2, o modelo de resistência residual proposto por Reifsnider se torna função do valor médio da resistência estática (σ_0), da deformação (ϵ), do número de ciclos para os ensaios de resistência residual (n) e do parâmetro k, que depende do ajuste do material aos resultados experimentais, apresentado na Equação 4.6.

$$\sigma_R = \sigma_0 - (\sigma_0 - 0.37\varepsilon^{0.46}) \left[\frac{n}{\left(\frac{0.37\varepsilon^{0.46}}{\sigma_0} - 0.41}\right)^{\frac{1}{-0.18}}} \right]^k$$
(4.6)

Uma desvantagem do modelo proposto por Reifsnider é que ele não prevê valores de resistência residual (σ_R) acima da do valor médio da resistência estática (σ_0). Para valores muito baixos de tensão máxima de fadiga (σ_{max}) o número de ciclos para falha (N) é tão alto que o segundo termo da Equação 4.2 se aproxima de zero, fazendo com que a resistência residual seja igual ao valor médio da resistência estática. Assim, o maior valor de resistência residual aceito pelo modelo original é o valor médio da resistência estática.

Como já foi visto anteriormente na Fig. 49, os valores obtidos de resistência residual estão fora do intervalo de confiança utilizado de ± 95 %, o que indica que o fenômeno em estudo (resistência residual acima da média do estático) não ocorre devido de uma variação

inerente do material, mas que pode estar relacionado com os danos gerados pelo processo de ciclagem.

Os dados experimentais sugerem que a resistência residual é influenciada pelo número de ciclos pré-estabelecidos e pela deformação máxima aplicada em fadiga. Com o intuito de adicionar esse desvio ao modelo proposto um fator α foi inserido multiplicando o primeiro termo do modelo baseado em Reifsnider, originando a Equação 4.7. Esse fator permite a ocorrência de valores de resistência residual acima do valor médio da resistência estática, fazendo com que o modelo modificado se ajuste de forma adequada aos dados experimentais obtidos.

$$\sigma_R = \alpha \cdot \sigma_0 - (\sigma_0 - \sigma_{max}) \cdot (\frac{n}{N})^k \tag{4.7}$$

Uma forma de explicar esse aumento da resistência residual é relacionar com os danos acumulados. O efeito de acúmulo de danos em materiais compósitos é um fenômeno complexo, que resulta na redução de resistência, rigidez ou vida em fadiga. Tal complexidade deve-se à presença de várias interfaces (fibra/matriz/vazios) que causam redistribuições de tensão contínuas no material, levando a vários modos de falha em diferentes circunstâncias (REIFSNIDER, 1991). Em geral, os modos de falha inerentes ao processo de fadiga são associados à formação de microtrincas, degradação química, deformação plástica, delaminação, falha adesiva entre interfaces (matriz/fibra) ou a superposição desses modos de falha.

A Figura 4.30 demostra como é a evolução dos danos em função do número de ciclos durante o processo de fadiga em um compósito e em um material homogêneo, como um metal. Para os compósitos, no primeiro estágio ocorre um rápido aumento no índice de danos, seguido por um período no qual a evolução dos danos ocorre de forma mais lenta. Esta fase é a mais longa de todo o processo, e quando o material se aproxima da falha ocorre um aumento significativo do índice de danos, porém não tão acentuado quanto o observado na fase inicial.

As regiões correspondentes a 120.000, 480.000 e 960.000 ciclos podem estar em estágios distintos do diagrama, o que justifica a diferença de comportamento entre os valores de resistência residual obtidos.



Figura 4.30 - Indíce de danos em função da razão de ciclos (MAO,2002)

A equação final do modelo de resistência residual proposto neste trabalho está descrita na Equação 4.8:

$$\sigma_{R} = \alpha \sigma_{0} - (\sigma_{0} - 0.37\varepsilon^{0.46}) \cdot \left[\frac{n}{\left(\frac{0.37\varepsilon^{0.46}}{\sigma_{0}} - 0.41\right)^{\frac{1}{-0.18}}} \right]^{k}$$
(4.8)

Segundo Philippidis (2007), o expoente k depende de vários fatores incluindo o tipo de material e os parâmetros do ensaio de fadiga (frequência, razão de tensão etc...). Para o carregamento de tração, cujo domínio é do reforço, o melhor ajuste ocorre para k<1, e para o carregamento de cisalhamento, cujo domínio é da matriz, o melhor ajuste ocorre para k>>1. Em um estudo comparativo envolvendo modelos de resistência residual, Philippidis (2006) mostra que o expoente k para um compósito de fibra de carbono/resina epóxi unidirecional em cisalhamento no plano é 3,12.

As constantes que dependem da natureza do material compósito, α e k, foram determinadas a partir dos dados experimentais obtidos nos ensaios mecânicos. O tratamento dos dados foi realizado utilizando o algoritmo Simplex no software OriginPro 9.0 e os valores encontrados estão descritos na Tabela 4.8. Os gráficos finais com intervalo de confiança de 95 % estão mostrados nas Figuras 4.31, 4.32 e 4.33.

Darâmatros	Núme		
Farametros	120.000	480.000	960.000
К	5.07	13.97	4.26
А	1.04	1.09	1.09

Tabela 4.8 - Parâmetros k e α para 120.000, 480.000 e 960.000 ciclos



Figura 4.31 - Limite de deformação para 120.000 ciclos



Figura 4.32 - Limite de deformação para 480.000 ciclos



Figura 4.33 - Limite de deformação para 960.000 ciclos

Neste trabalho o intervalo correspondente ao limite de deformação foi definido com base em bandas de confiança de 95 %, o que significa que abaixo do valor mínimo estipulado os corpos de prova sobrevivem com 95 % de confiança, e acima do valor máximo os corpos de prova falham com 95 % de confiança. Os intervalos correspondentes aos limites de deformação para 120.000, 480.000 e 960.000 ciclos estão mostrados na Tabela 4.9 a seguir.

Limi	te de deformação para cada n	(με)
120.000 ciclos	480.000 ciclos	960.000 ciclos
12.300 - 15.700	11.200 - 14.800	10.800 - 14.500

Tabela 4.9 - Limite de deformação para 120.000, 480.000 e 960.000 ciclos

Conforme o número de ciclos aumenta, o limite de deformação diminui. Este comportamento está de acordo com o esperado, desde que os valores de resistência residual apresentam uma tendência de reduzirem drasticamente com o aumento da deformação aplicada em fadiga. Utilizando o intervalo de confiança de 95 %, o valor mínimo do limite de deformação para 120.000 ciclos se sobrepõe aos intervalos para 480.000 e 960.000 ciclos devido à proximidade entre eles.

Os resultados encontrados utilizando o modelo desenvolvido estão de acordo com os dados experimentais. O modelo proposto aceita valores de resistência residual acima da média da resistência obtida nos ensaios estáticos devido à introdução do parâmetro α , que está relacionado com os efeitos provenientes da ciclagem. Para o carregamento do tipo cisalhamento no plano, que é uma propriedade dominada pelas características da matriz, o melhor ajuste ocorre quando k > 1 para todos os números de ciclos estudados, conforme descrito na literatura (PHILIPPIDIS, 2006, 2007).

Ancelotti (2011) obteve o valor de limite de deformação igual a 13.728 με para 120.000 ciclos para um compósito do tipo prepreg. Portanto, pode-se dizer que o processo de fabricação não influenciou o valor do limite de deformação.

4.6 Análise da trincas após ensaio de fadiga

As imagens obtidas da seção transversal dos corpos de prova após 120.000 e 960.000 ciclos estão descritas na Figura 4.34 a seguir, juntamente com as imagens obtidas antes da ciclagem para efeito de comparação.

Analisando o compósito após passar por 960.000 ciclos nas condições estudadas é possível identificar claramente o surgimento de microtrincas na fase matriz perpendiculares à direção do carregamento. Por outro lado, para a amostra do mesmo material que ficou em fadiga durante 120.000 ciclos pode-se observar o mesmo modo de falha, porém em menor quantidade.



Figura 4.34 - Imagens da seção transversal dos CDP's antes e depois de 120.000 e 960.000 ciclos.

Assim, pode-se afirmar que o carregamento cíclico é responsável pelo aparecimento de microtrincas na matriz. É interessante ressaltar que os valores adquiridos de resistência residual para 120.000 e 960.000 ciclos são bastante similares, indicando que esta propriedade não é sensível o suficiente para levar em consideração as microtrincas geradas na matriz após o processo de ciclagem. Existem outras variáveis no sistema que afetam os resultados de

resistência residual, como por exemplo, a redistribuição de tensões que já foi discutida anteriormente.

A quantidade maior de microtrincas encontradas no CDP após 960.000 ciclos quando comparadas com o CDP após 120.000 ciclos confirmam o resultado do limite de deformação, que é menor para 960.000 ciclos, já que corresponde à máxima deformação que a amostra pode suportar sem apresentar ruptura.

5 CONCLUSÕES

Os laminados carbono/epóxi fabricados por VARTM atingiram os requisitos para aplicação estrutural, com porosidade abaixo de 2% e volume de fibras acima de 50%. O processo apresenta robustez, sendo capaz de produzir placas de material compósito com baixa variabilidade das propriedades.

As micrografias obtidas por microscopia óptica mostraram algumas áreas ricas em resina, o que é de se esperar para compósitos fabricados por VARTM. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica mostraram uma boa adesão entre a fibra e a matriz.

O compósito fabricado apresentou uma temperatura de transição vítrea entre 81,4 e 110,7° C com um grau de cura igual a 98,5%, utilizando as técnicas DMA e DSC, respectivamente.

A definição dos parâmetros para os testes de fadiga, como a frequência de ensaio e o nível de tensão, é fundamental para evitar interpretações incorretas dos resultados obtidos. Enquanto que o uso de baixos valores de frequência leva a ensaios muito longos, valores elevados de frequência associados com níveis de tensão mais altos podem levar a superaquecimento e falha prematura das amostras. Nas condições estudadas pode-se concluir que a frequência de ensaio igual a 12 Hz não causa superaquecimento nos compósitos durante os ensaios de fadiga.

Os efeitos do carregamento cíclico nas propriedades do material compósito foram analisados e um modelo para prever a degradação da resistência residual foi desenvolvido neste trabalho. Valores de resistência residual para os materiais após específicos ciclos de fadiga (120.000, 480.000 e 960.000) foram obtidos para diferentes valores de deformação máxima aplicada. Um novo modelo baseado em Reifsnider foi proposto para prever o limite de deformação do compósito nas condições estudadas.

É importante ressaltar que para todos os ciclos estudados foram obtidos valores de resistência residual acima da média da resistência ao cisalhamento no plano dos ensaios estáticos. Os dados experimentais sugerem que a resistência residual também pode ser influenciada pelo número de ciclos pré-estabelecidos e pela deformação máxima aplicada em fadiga.

O carregamento cíclico é responsável pelo aparecimento de microtrincas na matriz. Analisando as imagens obtidas após 960.000 ciclos é possível identificar claramente a presença de microtrincas perpendiculares à direção do carregamento. Após 120.000 ciclos este modo de falha também aparece, porém em menor quantidade. Os valores adquiridos de resistência residual para 120.000 e 960.000 ciclos são semelhantes, assim, esta propriedade não tem sensibilidade o suficiente para mensurar a quantidade de microtrincas que surgiram na matriz, já que existem outros fatores que influenciam a resistência residual, como redistribuição de tensões na estrutura do compósito.

À medida que o número de ciclos aumenta, o limite de deformação diminui. Usando 95 % para o intervalo confiança, os valores mínimos e máximos do limite de deformação para 120.000, 480.000 e 960.000 ciclos se sobrepõem devido a grande proximidade entre eles. Os valores de limite de deformação obtidos para os ciclos estudados estão ente 10.800 e 15.700 $\mu\epsilon$. Para 120.000 ciclos, o valor é semelhante a um compósito do tipo prepreg, indicando que o método de processamento não influenciou no limite de deformação.

O novo modelo demonstrou coerência com os dados experimentais e não necessitou de um elevado número de ensaios para ser implantado. Este modelo pode ser usado para prever a vida em fadiga de compósitos carbono/epóxi em um valor específico de deformação máxima aplicada e prever a resistência residual após um determinado número de ciclos.
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, D.; MATTHEWS, S.; MCLLHAGGER, R. A comparison of physical properties of glass fibre epoxy composites produced by wet lay-up with autoclave consolidation and resin transfer molding. **Composites Part A,** v. 29, p. 795-801, 1998.

ABREU, M. M. S. P. **Estudo da reocinética de cura de resinas epoxídicas por meio de diferentes técnicas de análise**. Dissertação de Mestrado, Engenharia de Materiais - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paul, Lorena 2008.

ACHESON, J. A.; SIMACEK, P.; ADVANI, S. G. The implications of fiber compaction and saturation on fully coupled VARTM simulation. **Composites Part A**, v. 35, n. 2, p. 159-169, 2004.

ALMEIDA, C. N. **Propriedades mecânicas e térmicas do sistema epóxi dgeba/etilenodiamina modificado com nanoplataformas de silsesquioxano substituídas com grupos ésteres**. Dissertação de Mestrado, Ciência dos Materiais - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

ALVES, L. O. **Síntese de oligossilsesquioxanos e sua incorporação em resina epoxídica.** Dissertação de Mestrado, Engenharia Aeronáutica e Mecânica - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2012.

AMORIM JÚNIOR, W. F. **Processamento de placa espessa de compósito através de moldagem por transferência de resina.** Tese de Doutorado, Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

ANCELOTTI JR, A. C. **Influência da porosidade na resistência à fadiga de compósitos de fibra de carbono/epóxi**. Tese de Doutorado, Engenharia Aeronáutica e Mecânica - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2011.

ANTONUCCI, V.; GIORDANO, M.; NICOLAIS, L.; DI VITA, G. A simulation of the nonisothermal resin transfer molding process. **Polymer Engineering and Science**, v. 40, p. 2471-2481, 2000.

ASTROM, B. T. Manufacturing of polymer composites. London: Chapman and Hall, 1997.

AWERBUCH, J.; HAHN, H. T. Fatigue and proof-testing of unidirectional graphite/epoxy composite. In: Reifsnider KL and Lauraitis KN (eds) **Fatigue of filamentary composite materials**. Philadelphia, 1977.

BANDEIRA, C.F. **Avaliação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos.** Dissertação de Mestrado, Engenharia Mecânica -Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011. BANG, K. G.; KWON, J. W.; LEE, D. G.; LEE, J. W. Measurement of the degree of cure of glass fiber-epoxy composites using dielectrometry. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 113, p. 209-214, 2001.

BARRON, V.; BUGGY, M.; McKENNA, N. H. Frequency effects on the fatigue behavior on carbon fibre reinforced polymer laminates. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 1755-1761, 2001.

BAYLDON, J. M.; DANIEL, I. M. Flow modeling of the VARTM process including progressive satuation effects. **Composites Part A**, v. 40, p. 1044-1052, 2009.

BECKWITH, S.W.; HYLAND, C.R. **Resin transfer moulding:** a decade of technology advances. [S. l.]: SAMPE International Business Office, p. 187, 1999.

BENDER, D.; SCHUSTER, J.; HEIDER, D. Flow rate control during vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM) processing. **Compos Sci Technol**, v. 66, p. 2265-2271, 2006.

BIENIAS, J.; DEBSKI, H.; SUROWSKA, B.; SADOWSKI, T. Analysis of microstructure damage in carbon/epoxy composites using FEM. **Computational Materials Science**, v. 64, p. 168-172, 2012.

BOEY, F. Y. C. Effect of moisture content on the high pressure microwave curing of a thermoset fiber reinforced composite. **Plym Mater Sci Eng**, v. 66, p. 442, 1992.

BOEY, F. Y. C.; LYE, S. W. Void reduction in autoclave processing of thermoset composites. Part 2: Void reduction in a microwave curing process. **Composites**, v. 23, p. 266-270, 1992.

BROCKS, T.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C. Effect of fiber surface on flexural strength in carbon fabric reinforced epoxy composites. **Applied Surface Science**, IN PRESS, 2013.

BROUTMAN, L. J.; SAHU, S. A new theory to predict cumulative fatigue damage in fiberglass reinforced plastics, In: **Composite materials: testing and design**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1972.

BRUNETTI, F. Mecânica dos Fluidos. 2. Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais:** uma introdução. São Paulo: LTC, p. 359, 2002.

CHEN, B.; CHOU, T. Compaction of woven-fabric preforms: nesting and multi-layer deformation. **Composites Science and Technology**, v. 60, n. 12, p. 2223-2231, 2000.

CHRYSOCHOOS A., LOUCHE H., An infrared image processing to analyze the calorific effects accompanying strain localization. **International Journal of Engineering Science**, v. 38, p. 1759-1788, 2000.

CHUNG, D. D., **Carbon fiber composites**. Butterworth-Heinemann, Newton-MA, USA, 1994.

CORONADO, P.; ARGÜELLES, A.; VIÑA, J.; MOLLÓN, V.; VIÑA, I. Influence of temperature on a carbon–fibre epoxy composite subjected to static and fatigue loading under mode-I delamination. International Journal of Solids and Structures, v. 49, p. 2934-2940, 2012.

COSTA, M. L. Estabelecimento de parâmetros de processamento de compósitos estruturais via análises térmicas e viscosimétricas. Dissertação de Mestrado, Engenharia Aeronáutica e Mecânica - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1998.

DANIEL, I. M.; ISHAI, O. **Engineering mechanics of composite materials**. New York: Oxford University Press, p. 416, 1994.

DANIEL, I. M.; ISHAI, O. **Engineering mechanics of composite materials.** 2nd ed. New York: Oxford University Press; 2006.

DEGRIECK, J.; PAEPEGEM, W. V. Fatigue damage modeling of fibre-reinforced composite materials: Review. **Applied Mechanics Review**, v. 54, n. 4, p. 279-300, 2001.

DHARAM, C. K. A hysteresis-based damage parameter for notched composite laminates subjected to cyclic loading. **Journal of Materials Science**, v.42, p. 2204-2207, 2007.

DOS REIS, A. C. M. **Efeito da temperatura de cura na temperatura de transição vítrea de um adesivo estrutural.** Dissertação de Mestrado, Engenharia Mecânica - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2012.

EZANNO, A.; DOUDARD, C.; CALLOCH, S.; MILLOT, T.; HEUZÉ, J. L. Fast characterization, of high-cycle fatigue properties of a cast copper-aluminium alloy by self-heating measurements under cycle loadings. **Procedia Engineering**, v. 2, p. 967-976, 2010.

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

GEORGE, A. Optimization of Resin Infusion Processing for Composite Materials: notched specimens of a carbon eight-harness-satin laminate. **Journal of Composites Materials,** v. 17, p. 64-76, 1983.

GOKCE, A.; MOURAD CHOHRA, M.; ADVANI, S.G.; SHAWN M.; WALSH, S. M. Permeability estimation algorithm to simultaneously characterize the distribution media and the fabric preform in vacuum assisted resin transfer molding process. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 2129-2139, 2005.

GOMES, P. P. Caracterização e simulação do fluxo de resina do processo de VARTM na obtenção de compósitos carbono/epóxi. Tese de Doutorado, Engenharia Aeronáutica e Mecânica - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2010.

GORNET, L.; WESPHAL, O.; BURTIN, C.; BAILLEUL, J.; ROZYCKI, P.; STAINIER, L. Rapid determination of the high cycle fatigue limit curve of carbon fiber epoxy matrix composite laminates by thermography methodology: tests and finite element simulations. **Procedia Engineering**, v. 66, p. 697-704, 2013.

GOVIGNON, Q.; BICKERTON, S.; KELLY, P.A. Simulation of the reinforcement compaction and resin flow during the complete resin infusion process. **Compos. Part A**, v. 41, p. 45-57, 2010.

GRIMSLEY, B. W. Characterization of the vacuum assisted resin transfer molding process for fabrication of aerospace composites. PhD Thesis, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2005.

GRUJICIC, M.; CHITTAJALLUA, K.M.; WALSH, S. Non-isothermal preform infiltration during the vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM) process. **Applied Surface Science**, v. 245, p.51-64, 2005.

GUTOWSKI, T. G. Applications of the resin flow/ fiber deformation model. In: INTERNATIONAL SAMPE SYMPOSIUM, Massachusetts. **Proceedings** Massachusetts: MIT, 1986.

HADAD, D. K. Physical and chemical characterization of epoxy resins. In: MAY, C. A. **Epoxy Resins**: chemistry and technology. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, p. 1089-1172, 1988.

HAHN, H. T.; KIM, R. Y. Proof testing of composite materials. Journal of Composite Materials, v. 9, p. 297-311, 1975.

HAHN, H. T.; TIMMER, J. L.; BARTLEY-CHO, J.; LEE, S.; LIM, S. G. **The effect of preloading on fatigue damage in composite structures**: part I. Washington, DC: Federal Aviation Administration, Department of Transportation, 1996.

HAHN, H. T.; BARTLEY-CHO, J.; LIM, S. G. The effect of loading parameters on fatigue of composite laminates: Part II. Washington, DC: Federal Aviation Administration, Department of Transportation, 1997.

HAMMAMI, A. Compaction in the vacuum resin infusion molding process. **Polymer Composites**, v. 22, n. 3, p. 337-348, 2001.

HARRIS, B. Fatigue in Composites. Boca Raton, FL: CRC Press, 2003.

HASHIN, Z. Cumulative damage theory for composite materials: residual life and residual strength methods. **Composites Science and Technology**, v. 23, p. 1-19, 1985.

HILLERMEIER, R. W.; SEFERIS, J. C. Interlayer toughening of resin transfer molding composites. **Composites: Part A**, v. 32, p. 721-729, 2001.

HUGHES, C. J.; HEIDER, D.; GILLESPIE, J. W.; AMOUROUX, S. C. VARTM Variability and Substantiation, **Center for Composites Materials**, University of Delaware, 2007.

IRFAN, M. H. **Thermosetting polymers in construction applications.** Netherlands: Kluwer Academic Publ. 1998, p. 8-26.

JOHNSON, R. J.; PITCHUMANI, R. Simulation of active flow control based on localized preform heating in a VARTM process. **Composites: Part A**, v.37, p.1815–1830, 2006.

KAYNAK, C.; AKGUL, E.; ISITMAN, N. A. Effects of RTM mold temperature and vacuum on the mechanical properties of epoxy/glass fiber composite plates. **Journal of Composite Materials**, v. 42, n. 15, p. 1505-1521, 2008.

KOEFOED, M. S. **Modeling and simulation of the VARTM process for wind turbine blades.** Tese de Doutorado – Institute of Mechanical Engineering, Aalborg University, Denmark, 2003.

KRUCKENBERG, Teresa M. et al. **Resin transfer moulding for aerospace strucutres**. London: Kluwer Academics, p. 522, 1998.

KUENTZER, N.; SIMACEK, P.; ADVANI, S. G., Walsh, S. Correlation of void distribution to VARTM manufacturing techniques, **Composites: Part A**, v.38, p.802–813, 2007.

LAWRENCE, J. M.; HSIAO, K. T.; DON, R. C.; SIMACEK, P.; ESTRADA, G.; SOZER, E. M.; STADFELD, H. C.; ADVANI, S. G. An approach to couple mold design and on line control to manufacture complex composites parts by resin transfer molding. **Composites: Part A**, v. 33, p. 981-990, 2002.

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

LEKAKOU, C.; BADER, M. G. Mathematical modelling of macro and microinfiltration in resin transfer moulding (RTM). **Composites: Part A**, v. 29, p. 29-37, 1998.

LI, J.; ZHANG, C.; LIANG, R.; WANG, B.; WALSH, S. Modeling and analysis of thickness gradient and variations in vacuum-assisted resin transfer molding process. Polymer Composites, v. 29, n. 5, p.473-482, 2008.

LI, M.; WANG, S.; GU, Y.; LI, Y.; POTTER, K.; ZHANG, Z. Evaluation of throughthickness permeability and the capillary effect in vacuum assisted liquid molding process. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 873-878, 2012.

LIANG, Z.; ZHANG, C.; WANG, B. In-situ measurement and monitoring of fiber preform permeability for liquid composite molding. In: **Proceedings of the 45th International SAMPE Symposium and Exhibition - Science of Advanced Materials and Process Engineering Series,** v. 45, p. 2053-2062, Long Beach, 2000.

LIN, R. J.; LEE, L. J.; LIOU, M. J. Mold filling and curing analysisin liquid composite molding. **Polymer Composites**, v. 14, n. 1, p. 71-81,1993.

LIU, Y.; MAHADEVAN, S. Probabilistic fatigue life prediction of multidirecional composite laminates. **Composite Structures**, v. 69, p. 11-19, 2005.

LOPATNIKOV, S.; SIMACEK, P.; GILLESPIE Jr, J. W. A closed form solution to describe infusion of resin under vacuum in deformable fibrous porous media. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 12, p. 191-204, 2004.

MAILLET, I.; MICHEL, L.; RICO, G.; FRESSINET, M.; GOURINAT, Y. A new test methodology based on structural resonance for mode I fatigue delamination growth in an unidirectional composite. **Composites Structures**, v. 97, p. 353-362, 2013.

MALL, S.; KATWYK, D. W.; BOLICK, R. L.; KELKAR, A. D.; DAVIS, D. C. Tensioncompression fatigue behavior of a H-VARTM manufactured unnotched and notched carbon/epoxy composite. **Composite Structures**, v. 90, p. 201-207, 2009.

MAO, H.; MAHADEVAN, S. Fatigue damage modelling of composite materials. **Composite Structures**, v. 58, p 405-410, 2002.

MATSUZAKI, R.; KOBAYASHI, S.; TODOROKI, A.; MIZUTANI, Y. Full-field monitoring of resin flow using an area-sensor array in a VaRTM process. **Composites: Part A**, v. 42, p. 550-559, 2011.

MAZUMDAR, S. K., Composites manufacturing, materials, product and process engineering. Boca Raton, Florida: CRC Press LCC, 2002.

MAZUR, R. L. Obtenção e Caracterização de Compósitos de Fibras de Carbono/PEKK com Aplicações Aeronáuticas. Tese de Doutorado, Engenharia Mecãnica - Universidade Estadual Paulista - UNESP, Guaratinguetá, 2010.

MILITARY SPECIFICATIONS/DOD, **MIL HDBK 17-F**: Composite Materials Handbook. USA: Department of Defense, 2002. (v.1, revision F).

MINAK, G., The determination of the fatigue life of laminated graphite-epoxy composite by means of temperature measurement. **Journal of Composite Materials**, v. 44, p. 1739-1752, 2010.

MORGAN, P., **Carbon fibers and their composites**. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, 2005.

MOURA, M. F. S. F.; CAMPILHO, R. D. S. G.; AMARO, A. M.; REIS P. N. Interlaminar and intralaminar fracture characterization of composites under mode I loading. **Composite Structures**, v. 92, p. 144-149, 2010.

MULLER, J. M. **RTM Material selection, material properties and process specification.** Amsterdam: Nationaal Lucht Em Ruimtevaartlaboratorium, 2007. (Technical Report NLR-CR-2007-294).

NABOVATI, A.; LLEWELLIN, E. W.; SOUSA, A. C. M. Through-thickness permeability prediction of three-dimensional multifilament woven fabrics. **Composites: Part A**, v. 41, p. 453-463, 2010.

NASSEH, J. **Métodos avançados de construção em compósitos**. Barracuda Composites, Rio de Janeiro, 2007.

NIGHTINGALE, C.; DAY, R. J. Flexural and interlaminar shear strength properties of carbon fiber/epoxy composites cured thermally and with microwave radiation. **Composites: Part A**, v. 33, p. 1021-1030, 2002.

NIU, M. C. Y. **Composite Airframe Structures: Practical Design Information and Data**. 3.ed.: Hong Kong Conmilit Press Limited, 2000.

ORTIZ, E. C. Avaliação do comportamento dinâmico-mecânico de compósito carbono/epóxi/termoplástico em espectro amplo de frequências. Dissertação de Mestrado, Física e Química dos Materiais Aeroespaciais - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São Jose dos Campos, 2008.

PARDINI, L. C.; NETO, F. L., **Compósitos Estruturais**; Edgar Blücher, Edgard Blucher, 309 f., 1 ed. 2006.

PARK, C. H.; LEBEL, A.; SAOUAB, A.; BRÉARD, J.; LEE, W. I. Modeling and simulation of voids and saturation in liquid composite molding processes. **Composites: Part A**, v. 42, p. 658-668, 2011.

PASCAULT, J. P. et al. Are Cured Thermosets Inhomogeneous? **Thermosetting Polymers**. New York: Marcel Dekker, 2002.

PHILIPPIDIS T. P. PASSIPOULARIDIS, V. A. Validated engineering model for residual strength prediction. Report, Wieringerwer Obtimat Blades, 2006.

PHILIPPIDIS T. P. PASSIPOULARIDIS, V. A. Residual strength after fatigue in composites: Theory vs. Experimental. **International Journal of Fatigue**, v. 29, p. 2104-2116, 2007.

POST, N. L. Reliability based design methodology incorporating residual strength prediction of structural fiber reinforced polymer composites under stochastic variable amplitude fatigue loading. PhD Thesis, Engineering Mechanics - Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2008.

POTTER, K. D. The early history of the resin transfer molding process for aerospace Applications. **Composites: Part A**, v. 30, p. 619-621, 1999.

PRADO, V. J. S. Moldagem de Compósitos pelo Processo de Infusão de Resina:
Correlação de Propriedades. Dissertação de Mestrado, Engenharia Aeronáutica e Mecânica
Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2009.

PRIME, R. B. Thermosets. In: TURI, E. A. **Thermal characterization of polymeric materials.** San Diego: Academic Press, p. 1380-1766, 1997.

PRIME, R. B. Thermosets in thermal characterization of polymeric materials. London: Academic Press, p.435-569, 1981.

REIFSNIDER, K. L.; Fatigue of Composite Materials. Elsevier Science Publishers, New York, USA, 1991.

REIFSNIDER, K. L.; STINCHCOMB, W. W. A Critical element model of the residual strength and life of fatigue loaded composite coupons, In: HAHN, H. T. (Ed.). **Composite materials: fatigue and fracture**, p. 298-313, 1986.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia,** v.10, n.2, p. 288-239, 2000.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos estruturais: tecnologia e prática.** São Paulo: Artlibre Editora, p. 396, 2011.

SAYRE, J. R. Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding (VARTM) Model Development, Verification, and Process Analysis. PhD Thesis - Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2000.

SCHIJVE, J. **Fatigue of Structures and Materials**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.

SEON, G.; MAKEEV, A.; NIKISHKOV, Y.; LEE, E. Effects of defects on interlaminar tensile fatigue behavior of carbon/epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 89, p.194-201, 2013.

SHECHTER, L.; WYNSTRA, J.; KURKJY, R. P. Glycidyl ether reactions with amines. Industrial and Engineering. Chemistry, v. 48, p. 94-97, 1956.

SHIMOKAWA, T.; HAMAGUCHI Y. Distributions of fatigue life and fatigue strength in notched specimens of a carbon eight-harness-satin laminate. **Journal of Composite Materials**, v. 17, p. 64-76, 1983.

SHIVAKUMAR, K.; CHEN, H.; ABALI, F.; LE, D.; DAVIS, C. A total fatigue life model for mode I delaminated composites laminates. **International Journal of Fatigue**, v. 28, p. 179-184, 2005.

SHOKRIEH, M. M.; LESSARD, L. B. **Fatigue under multiaxial stress systems**. In: Harris B (eds) *Fatigue in Composites*. Boca Raton, 2003.

SIMACEK, P.; HEIDER, D.; GILLESPIE JR., J. W.; ADVANI, S. Post-filling flow in vacuum assisted resin transfer molding process: Theoretical analysis. **Compos. Part A**, v. 40, p. 913-924, 2009.

SONG, X. Vacuum assisted resin transfer molding (VARTM): model development and Verification. Tese de Doutorado – Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2003.

SRIDHARAM, S. **Delamination behavior composites**. Introduction. USA, Washington University in St Louis, p. 21-23, 2008.

STINCHCOMB, W. W.; REINFSNIDER, K. L.; MARCUS, L. A.; WILLIANS, R. S. Effects of frequency on the mechanical response of two composite materials. In: HANCOCK, J. R. (Ed.). **Fatigue of composite materials**, p. 115-129, 1975.

TALREJA, R. Fatigue of Composite Materials. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc, 1987.

TAN, T. F.; DHARAN, C. K. Cyclic hysteresis evolution as a damage parameter for notched composite laminates. **Journal of Composite Materials**, v. 44, n.16, p. 1977-1990, 2010.

TANAKA, Y.; BAUER, R. Curing reactions. In: MAY, C. A. **Epoxy Resins:** chemistry and technology. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., p. 285-463, 1988.

TIMMS, J.; BICKERTON, S.; KELLY, P. A. Laminate thickness and resin pressure evolution during axisymmetric liquid composite moulding with flexible tooling. **Composites: Part A**, v. 43, p. 621-630, 2012.

TROCHU, F.; RUIZ, E.; ACHIM, V.; SOUKANE, S. Advanced numerical simulation of liquid composite molding for process analysis and optimization. **Composites: Part A**, v. 37, p. 890-902, 2006.

TURÓN, A.; COSTA.; J.; CAMANHO, P. P.; DÁVILA, C. G. Simulation of delamination in composites under high cycle fatigue. **Composites Part A**, v. 38, n. 11, p. 2270-2282, 2007.

UGLEA, C. V. Epoxy resins. In: _____. Oligomer technology and applications. New York: Marcel Dekker, p. 393-456, 1998.

ULRICH, H. Introduction to industrial polymers. New York: Macmillan Publ., 1982.

WILLIAMS, C.; SUMMERSCALES, J.; GROVE, S. Resin Infusion under Flexible Tooling (RIFT): a review. **Composites: Part A**, v. 27, p. 517-524, 1996.

WHITNEY, J. M. Fatigue characterization of composite materials. In Fatigue of Fiberous Composite Materials, ASTM STP 723, p. 133-151, 1981.

YANG, J.; XIAO, J.; ZENG, J.; JIANG, D.; PENG, C. Compaction Behavior and Part Thickness Variation in Vacuum Infusion Molding Process. **Applied Composite Materials**, v. 19, p. 443-458, 2012.

YENILMEZ, B.; SENAN, M.; SOZER, E. M. Variation of part thickness and compaction pressure in vacuum infusion process. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1710-1719, 2009.

YOUNG, W. B.; LAI, C. L. Analysis of the edge effect in resin transfer molding. **Composites: Part A**, v. 28, p. 817-822, 1997.

YUEXIN, D.; ZHAOYUAN, T.; YAN, Z.; JING, S. Compression responses of preform in vacuum infusion process. **Chinese Journal of Aeronautics**, v. 21, p. 370-377, 2008.

ZHOU, X. H.; SUN, Y. S.; WANG, W. S. Influences of carbon fabric/epoxy composites fabrication process on its friction and wear properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 4553-4557, 2009.