

1 INTRODUÇÃO

1.1.Considerações Gerais

Um material compósito é definido como a associação de dois ou mais materiais quimicamente diferentes que são separados por uma interface distinta, com o objetivo principal de se obter características pré-determinadas, não encontradas nos materiais constituintes isoladamente.

No presente contexto pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico feito artificialmente, em contraste com um material que ocorre ou se forma naturalmente. Esse material exibirá uma proporção significativa das propriedades das duas fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação das propriedades [1].

Derek Hull [2] referencia três pontos a ser incluídos na definição de um material compósito desenvolvido para aplicações estruturais:

- Consta de dois ou mais materiais separados, física e mecanicamente diferentes.
- Pode ser desenvolvido pela mistura de materiais separados. A dispersão de um no outro poderá ser controlada para alcançar a otimização das propriedades do compósito.
- As propriedades são superiores às dos componentes individuais.

Portanto, as propriedades dos compostos dependerão dos materiais constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. Muitos desses materiais são compostos por apenas duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada freqüentemente de fase dispersa [1,2].

Em outros contextos, exigências específicas das condições de utilização podem requer a adição, à estrutura do compósito, de outros materiais nomeados como aditivos. Eles constituem a terceira fase que geralmente é encontrada neste tipo de material.

A fase dispersa normalmente é definida como o reforço que fica embebido e protegido pela matriz, embora aditivos e cargas incorporadas na matriz do compósito também sejam considerados dentro desta definição de fase.

Ao ser classificados, a distinção entre os diferentes grupos de materiais compósitos, no referente à geometria da fase dispersa pode ser apresentada segundo a Figura 1. Nesse contexto se define segundo a geometria da fase dispersa, o seu tamanho, distribuição e orientação [1].

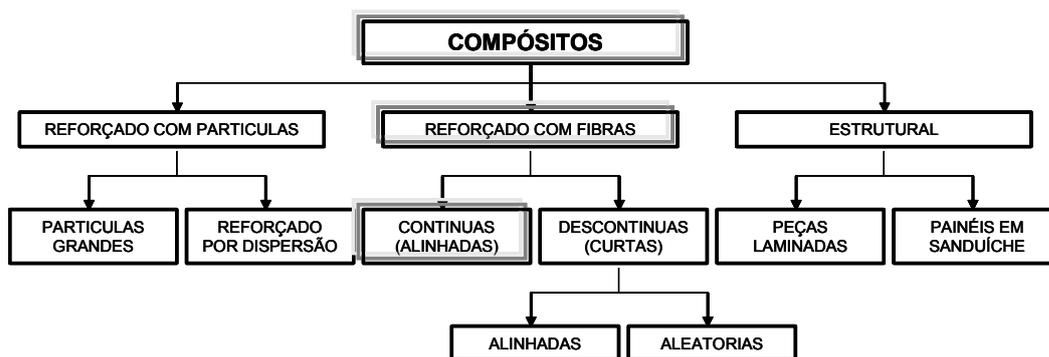


Figura 1 – Esquema de classificação dos compósitos pela geometria da fase dispersa.

Em termos de desempenho mecânico e considerando à geometria da fase dispersa, os materiais compósitos fibrosos apresentam boas propriedades. Uma ou mais fases, normalmente sob a forma de fibras, reforçam mecanicamente a fase na qual estão dispersas e que é chamada de matriz.

Considerando um reforço fibroso, o compósito poderá ser tão eficiente que apenas ele poderá ser utilizado em certas aplicações especiais onde os demais materiais de engenharia não poderão ser utilizados.

Já no que se refere à fase matriz, os compósitos poliméricos possuem ampla aplicação nas mais diversas áreas da engenharia. São designados muitas vezes pelo nome genérico de plástico reforçado (reinforced plastics) e podem ser considerados como os compósitos mais empregados atualmente.

A pesquisa de materiais estruturais com desempenhos mecânicos superiores aos tradicionais, que possuam baixas densidades e boa capacidade de resistir às agressões do meio ambiente, uma combinação incomum de propriedades exigidas em aplicações específicas, e a importância relativa dos materiais compósitos como materiais de engenharia, tendem a aumentar e tornar-se equivalente a das demais classes de materiais [2]

Com excelentes propriedades mecânicas e um ótimo desempenho em meios agressivos, eles oferecem grandes vantagens sobre os materiais convencionais como a madeira, o aço e o concreto. Além disso, suas propriedades específicas por unidade de peso têm motivado a expansão desses materiais nas mais diversas esferas.

Polímeros e compósitos têm sido usados para renovar estruturas na engenharia civil, que se encontram expostas a complexas condições no meio ambiente de serviço sob a combinação de tensões, tempo, umidade, radiação, química e gases ambientais. A expectativa de durabilidade no desempenho destes materiais é de quinze anos ou mais [3].

Conseqüentemente a caracterização dos materiais compósitos é a chave para o crescimento de seu emprego. A compreensão dos mecanismos de degradação, destes materiais, além da estimativa da preservação das propriedades ao longo de sua vida útil, são essenciais para sua utilização e otimização [4].

1.2. Objetivo do trabalho

A presente Tese de Doutorado apresenta o desenvolvimento das pesquisas realizadas e os resultados obtidos, dentro do trabalho que tem por tema: “Análise de um compósito pultrudado – Microscopia Digital, Caracterização Mecânica e Envelhecimento”.

O objetivo é expor a seqüência de estudos microestruturais e a realização de ensaios mecânicos que, em trabalho conjunto, permitiram definir uma metodologia de trabalho efetiva para caracterizar e avaliar propriedades físico-mecânicas de peças de materiais compósitos poliméricos pultrudados, reforçados com fibras de vidro (PRFV).

Alem de desenvolver uma metodologia de caracterização microestrutural a partir de imagens obtidas utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e o Processamento Digital de Imagens.

Os objetivos principais da presente pesquisa são os seguintes:

- Analisar a micromecânica do compósito polimérico pultrudado mediante o desenvolvimento de uma metodologia para a caracterização da microestrutura e através dela, obter parâmetros importantes como são fração de fibras, matriz e carga, diâmetro das fibras e comportamento da distribuição do diâmetro e circularidade das fibras.

- Avaliar o comportamento macromecânico de compósitos poliméricos pultrudados não degradados, sob tensões de flexão em três pontos com a estimativa do Módulo de Elasticidade Longitudinal e Transversal, a Tensão de flexão do material, o Limite de Resistência, as Energia de Iniciação e Propagação e a Tenacidade do material.
- Avaliar o comportamento macromecânico de compósitos poliméricos pultrudados degradados pela absorção de água, sob tensões de flexão em três pontos com a estimativa do Módulo de Elasticidade Longitudinal e Transversal, a Tensão de flexão do material, e o Limite de Resistência.
- Obter propriedades físicas importantes do material como a Constante de Difusão da água, o ponto de saturação e a obtenção da curva de absorção através do ensaio de degradação pela absorção de água.
- Avaliar o comportamento macromecânico do compósito pultrudado degradado pela exposição às radiações ultravioletas, sob tensões de flexão em três pontos com a obtenção e avaliação de propriedades mecânicas

1.3. Análise Microestrutural. Técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Processamento Digital de Imagens

Muitas das propriedades dos materiais compósitos são fortemente dependentes de parâmetros microestruturais como fração volumétrica da matriz, reforço e carga, além do diâmetro, comprimento, distribuição e arranjo ou empacotamento das fibras [2].

O efeito de cada um desses parâmetros varia de uma propriedade para outra sendo essa a importância de caracterizá-los e aproveitar os resultados na otimização do processamento dos compósitos, no desenho e na fabricação mais eficiente do material [2]

A fabricação de compósitos pultrudados é uma tarefa complexa que exige o controle apropriado de variáveis como a transferência de calor e cinética de cura da resina polimérica, velocidade de puxamento e força de tração aplicada às fibras, fração volumétrica dos elementos constituintes, condições de molhabilidade da fibra na matriz, etc.

O controle cuidadoso do processo evita defeitos nas peças fabricadas que estarão refletidos em problemas microestruturais como, por exemplo, o

desalinhamento das fibras, cujo processo de caracterização é um importante objetivo na ciência e tecnologia dos materiais compósitos [5]. Outros problemas microestruturais podem ser evitados com o controle rigoroso, como a pouca uniformidade no arranjo das fibras e a presença de vazios.

A partir da microcaracterização do material pode ser desenvolvida a análise micromecânica onde a heterogeneidade do compósito é reconhecida. Neste tipo de análise trabalha-se com as propriedades dos constituintes, seja reforço ou matriz, e com parâmetros microscópicos como o diâmetro médio do reforço, distribuição espacial e fração volumétrica.

A microcaracterização de um material pultrudado permite obter resultados importantes na estimativa do desempenho mecânico dos perfis pultrudados sob carregamento [6].

A análise qualitativa e quantitativa da microestrutura, que é realizada neste estudo em diferentes seções da peça estudada, tem um objetivo importante além de caracterizar a microestrutura do material. Essa análise permite estimar a uniformidade atingida na microestrutura do material durante o processo de fabricação na direção de seus eixos principais, que neste caso seriam na direção das fibras e no sentido transversal a elas.

Tudo isto garante a compreensão e estimativa do comportamento mecânico do material sob tensões de trabalho nestas direções principais. Daí, a importância na determinação e comparação estatística das diferentes variáveis ou dos parâmetros que caracterizam a microestrutura do material.

1.4. Análise do comportamento da resistência à flexão em três pontos

A caracterização mecânica é um importante elemento na determinação da qualidade do controle associado aos processos de fabricação de materiais compósitos e estruturais [7].

Na determinação das propriedades mecânicas do material, antes e após da degradação, foram feitos ensaios de resistência à flexão em três pontos, normalizado pela norma ASTM D790 [8]. A comparação dos resultados obtidos permite estimar a influência desses fatores degradantes no desempenho mecânico do material durante sua vida útil.

O ensaio de resistência à flexão é bastante aplicado em materiais frágeis ou de elevada dureza, pois esses materiais, devido a sua baixa ductilidade, não permitem ou dificultam a utilização de outros tipos de ensaios mecânicos [9].

O teste de flexão mede a força requerida para dobrar um feixe sob circunstância de carregamento em três pontos, embora seja possível utilizar também o sistema de carregamento em quatro pontos.

Os dados são usados freqüentemente para caracterizar materiais que devem suportar cargas sem flexionar, materiais rígidos ou semi-rígidos. Portanto a resistência à flexão não pode ser determinada em materiais que não falhem ou rompam com deformações de até 5.0% na face traccionada mais externa dos espécimes, durante o teste de flexão [8].

Segundo a norma ASTM D790 [8], existem dois procedimentos (A e B) para aplicação do ensaio. A diferença entre ambos é a taxa de carregamento no tempo que é aplicada ao material. O procedimento A é aplicado para materiais que rompem com pequena taxa de deformação imposta por unidade de tempo, da ordem de 0.01mm/mm/min. Este é o procedimento recomendado pela norma no tipo de material analisado. O procedimento B emprega taxa de deformação imposta no tempo de 0.10 mm/mm/min.

O procedimento A é utilizado para medir as propriedades de flexão, particularmente o Módulo de Flexão, que é considerado como uma indicação da rigidez de um material quando flexionado.

As propriedades de flexão podem variar com a espessura do espécime, a temperatura e as condições atmosféricas. Assim às vezes é apropriado testar os materiais nas condições que simulem o ambiente do pretendido uso.

1.5. Análise de Envelhecimento do material por absorção de água

Ainda que os compósitos de plástico reforçado sejam conhecidos como “waterproof”, à prova de água, porque podem ser aplicados na engenharia com sucesso e longa vida de serviço em contato com a umidade e soluções aquosas, a bibliografia [10] referencia que isto é possível desde que a difusão da umidade dentro da matriz polimérica não produza mudança das propriedades termofísicas, mecânicas e químicas do compósito.

Com o critério de estudar o comportamento do material em condições que simulassem aquelas a que poderia ser exposto em serviço, foi planejado o processo de degradação do compósito.

Após a degradação, o material foi novamente testado com ensaios de resistência de flexão em três pontos. Os resultados permitiram analisar as mudanças nas propriedades e comportamento estrutural do material.

O primeiro efeito da absorção de água é na resina, por hidrólise, saponificação e, em alguns casos, plastificação. Como consequência, a estabilidade do polímero é notavelmente degradada, pois ela depende das ligações químicas e da conformação das moléculas. Os polímeros termofixos são muito sensíveis porque são fortemente dependentes do grau de entrecruzamento das moléculas.

Para Gibson [7], as condições ambientais exercem uma importante influência no desempenho mecânico dos compósitos. Mudanças na temperatura e teor de umidade são fatores particularmente importantes pelos efeitos que produzem nas propriedades mecânicas de compósitos a base de matrizes poliméricas. A combinação de altas temperaturas e alta umidade pode gerar severa degradação do compósito.

Gibson R. F. [7] referencia alguns dos principais efeitos que as mudanças higro-térmicas podem ocasionar nestes compósitos:

- Propriedades como a rigidez e a resistência transversal, dominadas pela matriz, são alteradas. A absorção de umidade pela matriz polimérica causa a redução da temperatura de transição vítrea da resina, T_g , e a correspondente degradação das propriedades do compósito.
- As expansões e contrações higro-térmicas produzem mudanças na distribuição de tensões e deformações no compósito. O incremento da temperatura e/ou umidade produz dilatação na matriz polimérica enquanto a redução da temperatura e/ou umidade causa contração.

Desde que as fibras não sejam afetadas pelas condições higro-térmicas, elas resistem à dilatação/contração e às tensões residuais criadas. Para compósitos carregados na direção das fibras, a curva de comportamento tensão-deformação, será pouco afetada pelas mudanças higro-térmicas já que a rigidez e resistência das fibras estão dominando.

Ao contrário, em compósitos carregados transversalmente às fibras, o impacto da absorção de umidade e da temperatura na curva tensão-deformação é significativo, reduzindo de forma importante o Módulo de Elasticidade do material, chegando a flexibilizar a resina, Figura 2 [2,7].

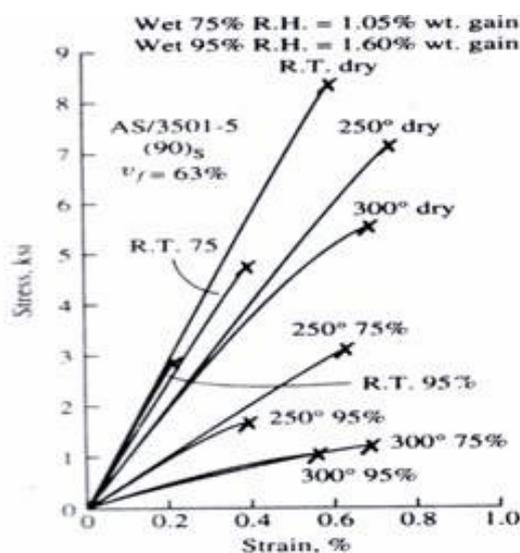


Figura 2 – Curvas tensão-deformação para compósito carbono-epóxi sob cargas transversais em condições de temperatura e umidade diferentes. [2,7].

As mudanças nas propriedades da matriz ocorrem por difusão dos agentes agressores do meio ambiente dentro do polímero. A difusão da umidade na matriz é afetada pelas fibras nos possíveis caminhos que ela pode seguir dentro do compósito. Primeiro depende do arranjo e fração volumétrica das fibras. Segundo a interface apresenta características de difusão diferentes e ação de capilaridade pode ocorrer ao longo da interface causando uma rápida difusão. Terceiro esse processo irreversível favorece a formação de micro trincas na interface e na resina, o que incrementa a velocidade de deterioração do material pela ação dos agentes degradantes do meio ambiente [2].

No caso das fibras de vidro, a degradação é iniciada pela umidade com a extração de íons na superfície das fibras, alterando sua estrutura. Esses íons combinados com a água formam bases que atacam quimicamente provocando fissuras na superfície das fibras, produzindo defeitos que degradam a resistência. Tudo isto pode levar à fragilidade e fratura prematura das fibras.

Para Hunston D. et al. [10] é possível evitar a rápida degradação das fibras e do compósito de forma geral, desenvolvendo uma seleção correta do sistema de

resina a ser empregada, das condições de processamento e atingindo um nível total de cura da matriz.

1.6. Análise de Envelhecimento do material por radiação ultravioleta

A habilidade do compósito de resistir à deterioração de suas propriedades elétricas, mecânicas e ópticas, causada pela exposição à luz, calor e água requer ser testada para muitas aplicações.

O objetivo desta análise experimental é complementar à análise proposta na Tese de Doutorado, sobre o desempenho do compósito sob condições próprias do meio de trabalho onde irá desenvolver-se.

Complementar o critério da estimativa das mudanças nas propriedades mecânicas, como resultado de condições específicas de utilização, associadas ao efeito da luz solar, a umidade e o calor que serão simuladas através de ensaios de degradação acelerada por radiações UV.

A energia transmitida pela radiação ultravioleta pode provocar a quebra das ligações moleculares fazendo a superfície de acabamento do elemento estrutural quebradiça, com mudanças ou perda de cor. A degradação foto-química ocorre preferencialmente perto da superfície do polímero, exposta a temperatura elevada e a altos níveis de radiação ultravioleta [11].

A degradação foto-oxidativa começa na superfície do polímero e as micro-rachaduras podem propagar-se através do material não oxidado, inclusive dúctil, quando submetido a tensão externa [12].

O processo apresentado atinge fundamentalmente a matriz do polímero que protege a fase fibra e pode degradar a interface que garante transmissão de esforços entre as fases constituintes.

A maioria dos polímeros tem a superfície fragilizada durante a exposição externa e o ataque preferencial é nas irregularidades, que pode levar a concentração de tensões e formação de micro-rachaduras [13].

Segundo a norma ASTM D4329 [14] os espécimes serão submetidos a períodos de exposição a radiação ultravioleta com ciclos de temperatura controlada, segundo o tipo de aplicação no qual vai ser utilizado. Os resultados dependerão de fatores como a regulação da voltagem, controle da temperatura, e condições de envelhecimento pelo tipo de lâmpada ou fonte empregada. O tempo

mínimo de exposição requerido para produzir mudanças substanciais nas propriedades de interesse deve ser avaliado.

Uma vez submetidos à radiação UV os espécimes serão testados com ensaios mecânicos para determinar a degradação de suas propriedades mecânicas.

1.7.Organização do Trabalho

No Capítulo 1 foi feita uma abordagem sobre os ensaios e testes que são utilizados nesta pesquisa, como ferramenta para obter resultados qualitativos e quantitativos de alguns dos processos que influenciam de forma significativa o comportamento físico-mecânico do material estudado, e da vida útil das estruturas que o utilizam.

No Capítulo 2 são abordados aspectos importantes acerca dos materiais que compõem o compósito objeto de estudo, assim como o desempenho e propriedades desses constituintes. É feita a abordagem do processo de pultrusão em perfis estruturais, apresentando alguns dos fatores que incidem na qualidade e otimização desse processo.

No Capítulo 3 é apresentada a peça do material analisada, com a seleção e preparação das amostras em cada um dos ensaios realizados, assim como os detalhes do procedimento experimental feito.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Finalmente, as conclusões deste estudo e as propostas para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 5