



Daniela Gomes Schmidt

**Avaliação estrutural de dois materiais
compósitos após exposição a alta
temperatura**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Roberto Moraes d'Almeida

Rio de Janeiro
Julho de 2016



Daniela Gomes Schmidt

**Avaliação estrutural de dois materiais
compósitos após exposição a alta
temperatura**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. José Roberto Moraes d'Almeida

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia Química e de Materiais -
PUC Rio

Prof. Flávio de Andrade Silva

Departamento de Engenharia Civil – PUC Rio

Dra. Nara Guidacci Berry

Petrobras - CENPES

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial de Pós-Graduação
do Centro Técnico Científico da PUC-Rio

Rio de Janeiro, 22 de julho de 2016.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Daniela Gomes Schmidt

Graduada em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Rio de Janeiro em 2003. Pós-graduação em Automação Industrial dos Sistemas de Produção, Refino e Transporte de Petróleo, pelo SENAI Rio, em 2005. Atuação profissional na área de óleo e gás como Engenheira de Equipamentos e na área de materiais não metálicos. Interesse em desenvolvimento com materiais compósitos de matriz polimérica.

Ficha Catalográfica

Schmidt, Daniela Gomes

Avaliação estrutural de dois materiais compósitos após exposição a alta temperatura / Daniela Gomes Schmidt ; orientador: José Roberto Moraes d'Almeida – 2016.

203 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2016.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Integridade mecânica. 3. Compósitos. 4. Resina fenólica. 5. Resina isoftálica. 6. Degradação térmica. I. D'Almeida, José Roberto Moraes. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Aos meus filhos Marina e Pedro Luiz,
pelo amor incondicional.

Agradecimentos

A Deus, criador, que me deu forças para chegar até aqui.

Aos meus pais David e Soneli por todo amor e presença constante em todas as dificuldades e vitórias, primordiais para a formação de meu carácter.

À minha irmã Juliana pelo carinho e amizade.

Ao meu marido, Gustavo, pelo amor e compreensão em todos os momentos.

Aos meus filhos Marina e Pedro Luiz pelo amor e compreensão, mesmo privados de uma dedicação plena, pelos momentos em que tiveram que suportar minha ausência para que este trabalho pudesse ser realizado.

À minha tia Tanha e ao meu padrasto Luiz Fernando que sempre torceram por mim e ajudaram muito com as crianças.

Ao meu orientador José Roberto d'Almeida pela competente e constante orientação. Por todo o conhecimento e ensinamento compartilhado durante a elaboração desta dissertação. Pela serenidade e paciência.

Ao professor Marcos Henrique de Pinho Maurício e aluna de iniciação científica Luiza Gabriela pelo apoio técnico na realização das análises das microestruturas dos materiais, pelas técnicas de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

À PETROBRAS e meus gestores, pela oportunidade de aprendizado contínuo e pela permissão concedida para que eu pudesse me dedicar à realização do meu mestrado.

Aos colegas do grupo de Especialistas em Materiais não Metálicos pelo incentivo, em especial ao Reuther pela motivação diária.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio, docentes, colaboradores e técnicos de laboratório, em especial aos colegas Asafe, Max e Geovane que contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos professores membros da banca examinadora por aceitarem prontamente o convite para avaliação deste trabalho e principalmente pelo conhecimento compartilhado.

Resumo

Schmidt, Daniela Gomes; D'Almeida, José Roberto Moraes. **Avaliação estrutural de dois materiais compósitos após exposição a alta temperatura**. Rio de Janeiro, 2016. 203p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A utilização de materiais compósitos de matriz polimérica em plataformas de petróleo é impulsionada pela necessidade de aumentar a vida útil dos componentes em ambientes corrosivos, contribuindo para uma menor demanda de manutenção e uma maior continuidade operacional. No entanto, estes materiais têm limitações quando são expostos a altas temperaturas e esta aplicação em navios e plataformas flutuantes está sujeita às regras das Sociedades Classificadoras. Um dos requisitos é a demonstração de que as grades em compósito retêm um nível significativo de integridade mecânica após exposição a temperaturas elevadas, típica de um incêndio. No Brasil, a aplicação de grades de piso em material compósito para plataformas de petróleo teve início em meados dos anos 90. Durante os primeiros anos, estas grades eram fornecidas com matriz de resina poliéster, pois, além de atender aos requisitos de desempenho da época, tinham um custo mais favorável. Atualmente, para convés aberto, onde pessoas podem permanecer como um refúgio seguro temporário ou estações de embarque de botes salva-vidas, os critérios de segurança das Sociedades Classificadoras são mais restritivos e apenas grades de piso em resina fenólica podem ser utilizadas. Este estudo tem como objetivo avaliar o comportamento mecânico de dois materiais compósitos após exposição a uma temperatura de 250°C. O primeiro material consiste de um compósito de matriz poliéster isoftálica e o segundo de resina fenólica, ambos reforçados com fibra de vidro. Análise termogravimétrica foi aplicada para avaliar a estabilidade térmica dos materiais. As microestruturas foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Corpos de provas dos materiais como recebido e após degradação térmica foram submetidos a ensaios de flexão em três pontos.

Palavras chave

Integridade mecânica; compósitos; resina fenólica; resina isoftálica; degradação térmica.

Abstract

Schmidt, Daniela Gomes; D'Almeida, José Roberto (Advisor). **Structural evaluation of two composite materials submitted to high temperature.** Rio de Janeiro, 2016. 203p. MSc Dissertation - Departamento de Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The use of non-metallic composites floor gratings in offshore platforms is driven by the need of increased component life in corrosive environments. As a result, these floor gratings contribute to a lower demand of maintenance and greater operational continuity. However, these composite materials have limitations when are exposed to high temperatures. The application of these floor gratings on ships and floating offshore platforms is subject to the acceptance of Classification Societies rules. One of the requirements is to demonstrate that the gratings retain a significant level of mechanical integrity during and after a high temperature exposure, as a fire scenario. In Brazil, in the mid-90s, polyester resin was chosen as matrix for composite floor gratings. Nowadays, for open decks on oil exploration platforms where groups of people are likely to assemble such as temporary safe refuge or lifeboat embarkation area, due to more restrictive safety criteria as smoke density, gas toxicity and mechanical integrity in fires, only phenolic-based gratings are acceptable. This study aims to evaluate and compare the mechanical behavior of two composite materials after being exposed to a thermal degradation. One material consists of an isophthalic polyester resin and the other of a phenolic resin. Thermogravimetric analysis was applied to evaluate the thermal stability of materials. Evaluation of flexural mechanical properties of these composites, as received and after being exposed to 250°C, were performed. The microstructures of the two polymeric glass fiber-reinforced composites were characterized using optical microscopy and also by scanning electron microscopy.

Keywords

Mechanical integrity; composites; phenolic resin; isophthalic resin; thermal degradation.

Sumário

1	Introdução	17
1.1	Considerações Gerais	17
1.2	Objetivos	18
2	Revisão Bibliográfica.....	19
2.1	Considerações Gerais	19
2.2	Aplicações de materiais compósitos em Unidades Estacionárias de Produção.....	24
2.3	Processo de Pultrusão	27
2.4	Compósitos de resina polimérica obtidos pelo processo de pultrusão	29
2.4.1	Resina Poliéster Isoftálica	30
2.4.2	Resinas Fenólicas	32
2.4.3	Fibras de Vidro	36
3	Comportamento dos materiais compósitos em exposição a altas temperaturas	38
3.1	Considerações Gerais	38
3.2	Decomposição térmica de polímeros e compósitos de matriz polimérica	38
3.2.1	Decomposição térmica de resinas poliésteres	41
3.2.2	Decomposição térmica de resinas fenólicas	42
4	Procedimento Experimental	46
4.1	Materiais empregados	46
4.2	Análise Termogravimétrica	47
4.3	Caracterização microestrutural.....	49
4.4	Ensaio de Flexão em três pontos para avaliação dos materiais pela macromecânica	54
4.5	Ensaio de exposição dos materiais a alta temperatura	56
5	Discussão dos resultados experimentais	59
5.1	Análise Termogravimétrica dos materiais estudados	59
5.2	Avaliação da microestrutura dos materiais	63
5.3	Análise micromecânica pela regra das misturas	73

5.4	Resultados e análises dos ensaios de flexão sem degradação térmica (como recebido).....	75
5.5	Comparação dos resultados da análise micromecânica com os ensaios de flexão	84
5.6	Resultados do ensaio de degradação térmica.....	85
5.7	Resultados e análises dos ensaios de flexão após degradação térmica	90
5.7.1	Matriz isoftálica	90
5.7.2	Matriz fenólica	103
5.8	Comparação entre os resultados do estudo para os compósitos de resina isoftálica e fenólica	114
6	Conclusão	117
6.1	Sugestões de trabalhos futuros.....	118
7	Referências Bibliográficas.....	119
8	Apêndices	122

Lista de Figuras

Figura 1- Importância relativa dos materiais ao longo da história (Fonte: STAAB, 1999).	20
Figura 2 - Classificação de materiais compósitos quanto ao tipo de reforço (FONTE: adaptado de CALLISTER, 2007).	21
Figura 3 - Representação esquemática do comportamento de um material isotrópico (a) e de um material anisotrópico (b). (Fonte: STABB, 1999).....	24
Figura 4 – Exemplos de utilização de material compósito em instalações marítimas de produção de petróleo (Fonte: acervo pessoal).....	25
Figura 5 - Grades de piso montada com perfis pultrudados confeccionada com resina fenólica (cortesia STRATUS).....	26
Figura 6 - Esquema do processo de fabricação por pultrusão (FONTE: adaptado de página eletrônica STRONGWELL).....	28
Figura 7 - Esquema de um perfil pultrudado (FONTE: adaptado de página eletrônica STRONGWELL).	29
Figura 8 - Poliéster insaturado.	31
Figura 9 – Grupo funcional do fenol (FONTE: elaborado pela autora).....	33
Figura 10 - Polimerização do Fenol e formação das resinas novolaca e resol (FONTE: Revista Virtual de Química, volume 7).....	33
Figura 11 - Esquema simplificado de produção da resina fenólica (adaptado de LEITE, 2002).....	34
Figura 12 - Ciclo de combustão de materiais poliméricos (FONTE: adaptado de MOURITZ e GIBSON, 2006).....	39
Figura 13 - Curvas da análise termogravimétrica para resina poliéster. 1. Ortoftálica; 2. Isoftálica; 3. Halogenada (ácido HET); 4. Estervinílica e 5. Bisfenol A (Fonte: adaptado de MOURITZ e GIBSON, 2006).....	42
Figura 14 - Variação da resistência a tração, compressão e flexão da resina fenólica em função da temperatura (FONTE: BORGES, 2004).	43
Figura 15 - Comparação entre a densidade óptica da fumaça para as resinas fenólica, epóxi e poliéster em função do tempo (FONTE: BORGES, 2004).	43
Figura 16 - Curva de análise termogravimétrica para um compósito de resina fenólica reforçado com fibra de vidro (FONTE: adaptado de MOURITZ e GIBSON, 2006).	45
Figura 17 - Perfil I em resina isoftálica reforçada com fibra de vidro.	46

Figura 18 - Perfil quadrado em resina isoftálica reforçada com fibra de vidro.	47
Figura 19 - Perfil I em resina fenólica reforçada com fibra de vidro.	47
Figura 20 - Equipamento para análise termogravimétrica.	49
Figura 21 - Politriz automática para polimento das amostras.	51
Figura 22 - Amostras de compósitos em resina isoftálica (a) e resina fenólica (b) para microscopia.	52
Figura 23 - Microscópio Óptico (a) e Microscópio Eletrônico de Varredura (b) utilizados na análise das microscopias.	53
Figura 24 - Dispositivo para ensaio de flexão a três pontos do Laboratório de Microcaracterização de Materiais.	54
Figura 25 - Dispositivo para ensaio de flexão em três pontos do Laboratório de Estruturas e Materiais da Civil.	55
Figura 26 - Desenho esquemático da aplicação da carga no ensaio de flexão em três pontos.	55
Figura 27 - Forno mufla para ensaio de exposição à alta temperatura.	58
Figura 28 - TGA e DTG da resina isoftálica sem reforço.	59
Figura 29- Comparação entre as curvas obtidas nos ensaios TGA para compósitos de resina isoftálica e fenólica.	61
Figura 30 - Imagem do compósito de resina poliéster isoftálica capturada por microscópio óptico com lente de 20 X.	64
Figura 31 - Imagem do compósito de resina fenólica capturada por microscópio óptico com lente de 20 X.	64
Figura 32 - Composição de algumas imagens do composto de resina isoftálica capturadas por MEV.	65
Figura 33 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do compósito de resina isoftálica com identificação de pontos para análise dos elementos constituintes.	66
Figura 34 - Elementos constituintes do ponto 1 da Figura 33 – aditivo anti chama.	66
Figura 35 - Elementos constituintes do ponto 3 da Figura 33 – matriz isoftálica.	66
Figura 36 - Elementos constituintes do ponto 5 da Figura 33 – fibra de vidro.	67
Figura 37 - Composição de algumas imagens do composto de resina fenólica capturadas por MEV.	68

Figura 38 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do compósito de resina fenólica com identificação de pontos para análise dos elementos constituintes.....	69
Figura 39 - Elementos constituintes do ponto 1 da Figura 36 – fibra de vidro.	69
Figura 40 - Elementos constituintes do ponto 2 da Figura - matriz fenólica.	69
Figura 41 - Curvas Tensão-Deformação para o compósito de resina isoftálica sem degradação térmica (como recebido).	77
Figura 42 - Curvas Tensão-Deformação para o compósito de resina fenólica sem degradação térmica (como recebido).	78
Figura 43 - Energias de iniciação para os compósitos de resina isoftálica (como recebido).	79
Figura 44 - Energias de iniciação para os compósitos de resina fenólica (como recebido).	80
Figura 45 - Copos de Prova de compósito em resina isoftálica após ensaio de flexão em três pontos, mostrando ruptura por tração da camada mais externa do material.....	83
Figura 46 - Corpos de prova de compósito em resina fenólica após ensaio de flexão em três pontos.	83
Figura 47– Detalhe das delaminações ocorridas nos corpos de prova do compósito em resina fenólica após ensaio de flexão em três pontos.....	84
Figura 48 - Corpos de prova de compósitos de matriz isoftálica após ensaio de exposição a 250 °C por 30 minutos.	86
Figura 49 - Corpos de prova de compósitos de matriz isoftálica após ensaio de exposição a 250 °C por 60 minutos.	86
Figura 50 - Corpos de prova de compósitos de matriz isoftálica após ensaio de exposição a 250 °C por 90 minutos.	87
Figura 51 - Corpos de prova de compósitos de matriz isoftálica após ensaio de exposição a 250 °C por 120 minutos.	87
Figura 52 - Corpos de prova de compósitos de matriz fenólica após ensaio de exposição a 250 °C por 30 minutos.	88
Figura 53 - Corpos de prova de compósitos de matriz fenólica após ensaio de exposição a 250 °C por 60 minutos.	88
Figura 54 - Corpos de prova de compósitos de matriz fenólica após ensaio de exposição a 250 °C por 90 minutos.	89
Figura 55 - Corpos de prova de compósitos de matriz fenólica após ensaio de exposição a 250 °C por 120 minutos.	89

Figura 56 - Curva Tensão x Deformação para corpo de prova em compósito isoftálico com 30 minutos de exposição térmica a 250 °C.	91
Figura 57 - Detalhes do corpo de prova 04 de compósito isoftálico com 30 minutos de exposição a 250 °C.....	91
Figura 58 - Curva Tensão x Deformação para corpo de prova em compósito isoftálico com 60 minutos de exposição térmica a 250 °C.	92
Figura 59 - Detalhes do corpo de prova 02 de compósito isoftálico com 60 minutos de exposição térmica a 250 °C.....	92
Figura 60 - Curva Tensão x Deformação para corpo de prova em compósito isoftálico com 90 minutos de exposição térmica a 250 °C.	93
Figura 61 - Detalhes do corpo de prova 02 de compósito isoftálico com 90 minutos de exposição térmica a 250 °C.....	93
Figura 62 - Curva Tensão x Deformação para corpo de prova em compósito isoftálico com 120 minutos de exposição térmica a 250°C.	94
Figura 63 - Detalhes do corpo de prova 02 de compósito isoftálico com 120 minutos de exposição térmica a 250 °C.....	94
Figura 64 - Gráfico de caixa para os resultados de resistência à flexão para o compósito isoftálico antes e após exposição a 250 °C.	96
Figura 65 - Gráfico de caixa para os resultados de módulo tangente de flexão para o compósito isoftálico antes e após exposição a 250 °C.	96
Figura 66 - Gráfico de caixa para os resultados de deformação máxima para o compósito isoftálico antes e após exposição a 250 °C.....	97
Figura 67 - Energia de iniciação para corpo de prova em compósito isoftálico com 30 minutos de exposição térmica a 250 °C.....	99
Figura 68 - Energia de iniciação para corpo de prova em compósito isoftálico com 60 minutos de exposição térmica a 250 °C.....	99
Figura 69 - Energia de Iniciação para corpo de prova em compósito isoftálico com 90 minutos de exposição térmica a 250 °C.....	100
Figura 70 - Energia de iniciação para corpo de prova em compósito isoftálico com 120 minutos de exposição térmica a 250 °C.	100
Figura 71 - Diagrama de caixa com representação da variação da energia total ou tenacidade dos corpos de prova de compósito isoftálico antes e após exposição a 250 °C.....	101
Figura 72 - Diagrama de caixa com representação da variação da energia de iniciação de defeitos macroscópicos dos corpos de prova de compósito isoftálico antes e após exposição a 250 °C.....	102

Figura 73 - Diagrama de caixa com representação da variação da energia de propagação de defeitos macroscópicos dos corpos de prova de compósito isoftálico antes e após exposição a 250 °C.	102
Figura 74 - Curva Tensão x Deformação para corpo de prova em compósito fenólico com 30 minutos de exposição térmica a 250 °C.	104
Figura 75 – Detalhe do corpo de prova 01 de compósito fenólico com 30 minutos de exposição térmica a 250 °C.....	104
Figura 76 - Curva Tensão x Deformação para corpo de prova em compósito fenólico com 60 minutos de exposição térmica a 250 °C.	105
Figura 77 - Detalhe do corpo de prova 03 de compósito fenólico com 60 minutos de exposição térmica a 250 °C.....	105
Figura 78 - Curva Tensão x Deformação para corpo de prova em compósito fenólico com 90 minutos de exposição térmica a 250 °C.	106
Figura 79 – Detalhe do corpo de prova 04 de compósito fenólico com 90 minutos de exposição térmica a 250 °.	106
Figura 80 – Curva Tensão x Deformação para corpo de prova em compósito fenólico com 120 minutos de exposição térmica a 250 °C.....	107
Figura 81 - Detalhe do corpo de prova 04 de compósito fenólico com 120 minutos de exposição térmica a 250 °C.....	107
Figura 82 - Gráfico de caixa para os resultados de resistência à flexão para o compósito fenólico antes e após exposição a 250 °C.....	108
Figura 83 - Gráfico de caixa para os resultados de resistência à flexão para o compósito fenólico antes e após exposição a 250 °C.....	109
Figura 84 - Gráfico de caixa para os resultados para deformação máxima à flexão para o compósito fenólico antes e após exposição a 250 °C.....	109
Figura 85 - - Energia de iniciação para corpo de prova em compósito fenólico com 30 minutos de exposição térmica a 250 °C.	110
Figura 86 - Energia de iniciação para corpo de prova em compósito fenólico com 60 minutos de exposição térmica a 250 °C.	111
Figura 87 - Energia de iniciação para corpo de prova em compósito fenólico com 90 minutos de exposição térmica a 250 °C.	111
Figura 88 - Energia de iniciação para corpo de prova em compósito fenólico com 120 minutos de exposição térmica a 250 °C.	112
Figura 89- Gráfico de caixa para os resultados de Energia Total (tenacidade) para o compósito fenólico antes e após exposição a 250 °C.	113

Figura 90 - Gráfico de caixa para os resultados de Energia de iniciação de defeitos macroscópicos dos corpos de prova de compósito fenólico antes e após exposição a 250 °C.	113
Figura 91 - Gráfico de caixa para os resultados de Energia de propagação de defeitos macroscópicos dos corpos de prova de o compósito fenólico antes e após exposição a 250 °C.	114

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades da resina poliéster (FONTE: CHACÓN, 2008).	32
Tabela 2 - Propriedades Resina Fenólica pura (MILANESE ET al, 2012).....	36
Tabela 3 - Propriedades mecânicas da fibra de vidro tipo E (FONTE: CHACÓN, 2008).	37
Tabela 4 - Composição aproximada da fibra de vidro tipo E (FONTE: CHACÓN, 2008).	37
Tabela 5 - Resultados da TGA para o compósito de resina isoftálica.	60
Tabela 6 - Resultados da TGA para o compósito de resina fenólica.....	60
Tabela 7 - Percentual de área dos componentes do material compósito de resina isoftálica.	70
Tabela 8 - Percentual de área dos componentes do material compósito de resina fenólica.	71
Tabela 9 - Resumo dos módulos dos componentes e respectivas frações volumétricas.....	74
Tabela 10 – Resumo das propriedades mecânicas obtidas para o compósito de resina isoftálica.....	81
Tabela 11 - Resumo das propriedades mecânicas obtidas para o compósito de resina fenólica.	81
Tabela 12 - Comparação dos resultados para o compósito de resina isoftálica (Fonte: PEPPER, 2012)	84
Tabela 13 – Comparação dos resultados para o compósito de resina fenólica (Fonte: MICHELENA et al, 2013).....	85
Tabela 14 - Resumo com os resultados médios dos ensaios de flexão para o compósito de resina isoftálica.	90
Tabela 15 - Resumo com os resultados médios dos ensaios de flexão para o compósito de resina fenólica.	103