DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL COMPÓSITO VISANDO A FABRICAÇÃO DE RISERS RÍGIDOS POR ENROLAMENTO FILAMENTAR

Ana Beatriz Simões Camussi

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

Veron a Mide a. Caledo

Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

Prof^a. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

<u>Claudio</u> <u>de Marin Me</u> Luiz Cláudio de Marco Meniconi,

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL MAIO DE 2007

CAMUSSI, ANA BEATRIZ SIMÕES

Desenvolvimento de Material Compósito Visando a Fabricação de Risers Rígidos por Enrolamento Filamentar [Rio de Janeiro] 2007 XV, 174 p, 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007) Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

- 1. Riser rígido
- 2. Enrolamento filamentar
- 3. Ensaio de tração de compósitos
 - I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Respondeu-lhe Jesus: Eu sou o caminho, a verdade e a vida. Ninguém vai ao Pai, senão por mim.

(João 14:6)

Quem crer e for batizado, será salvo, quem, porém não crer, será condenado.

(Marcos 16:16)

AGRADECIMENTOS

A Deus Pai, a Jesus e ao Espírito Santo de Deus que me deram a capacitação intelectual, renovo físico e espiritual, força, saúde e toda sorte de benção necessária para conclusão e sucesso desse projeto, que se tornaria inviável sem a participação Deles.

Aos professores Fernando Luiz Bastian e Verônica Calado pelo acompanhamento contínuo, orientação, confiança, disponibilidade, prontidão, amizade e oportunidade de desenvolver este trabalho em conjunto.

A Luiz Cláudio de Marco Meniconi pela colaboração com materiais e dados científicos para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao meu noivo Irwin pelo amor, paciência, compreensão, auxílio, incentivo, conselhos e companhia durante todas as fases. Te amo.

A minha tia mãe Idevanda e toda família (tios, primos e primas) pela compreensão, apoio e incentivo durante o período em que tive que me dedicar a esse trabalho e me ausentar em vários momentos.

Aos técnicos Robson e Oswaldo do PEMM, a Rosana e Vilaça do laboratório de Analises térmicas da Escola de Química, a Flávio da Física pelo auxilio que forneceram durante a fase experimental.

A Cleber pelo auxílio na parte experimental e caronas após expediente ao término das análises.

A Ledjane pela amizade que construímos nesse período, incentivo e conselhos dentre outras contribuições para o sucesso deste trabalho.

A Rafael pela contribuição direta na parte experimental.

A Wanderley pelos conselhos e contribuição ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Compósitos pelo carinho, amizade, incentivo e pelo maravilhoso clima de amizade do nosso laboratório de pesquisa sempre saudável e harmonioso, indispensável para realização dos trabalhos.

A minha futura sogra Nadja pelos conselhos e incentivo.

Aos queridos Vera Lúcia, Ivo, Júlia, Joana, Ariane, Vinicius e Vera dos Santos pelas orações, amizade e o apoio.

Aos meus pastores Miguel, Sílvio, Eraldo e irmãos na fé pelas orações e sustento nessa caminhada.

A CAPES pela bolsa de pós-graduação a nível de mestrado durante uma parte dos trabalhos.

Aos meu gerentes Jose Xavier Borges e Renata Baruzzi e amigos do trabalho (Braga, Adriana e Ralf) pelo apoio e disponibilização para consecução deste trabalho.

A todos que participaram direta e indiretamente para a conclusão deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL COMPÓSITO VISANDO A FABRICAÇÃO DE RISERS RÍGIDOS POR ENROLAMENTO FILAMENTAR

Ana Beatriz Simões Camussi Maio/2007

Orientadores: Fernando Luiz Bastian Verônica Maria de Araújo Calado Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O uso dos materiais compósitos vem se expandindo no setor petrolífero. Eles têm se mostrado como uma boa alternativa para construção de dutos, inclusive risers, devido a sua excelente relação resistência/peso. Desse modo, muitas pesquisas vêm sendo realizadas para viabilizar sua fabricação. Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de caracterizar alguns sistemas poliméricos e compósitos, e selecionar o material com o maior potencial para aplicação em risers fabricados pelo método de enrolamento filamentar. Inicialmente foram analisadas cinco matrizes poliméricas comerciais e a partir dos resultados foi escolhido um desses sistemas para fabricação dos compósitos epóxi/vidro e epóxi/carbono unidirecionais orientados a (0°), (90°) e (±45°). Esses foram caracterizados mecanicamente através do ensaio de tração (ASTM D 3039/00) e tiveram seus resultados comparados. A escolha pela utilização da resina epóxi foi baseada em algumas de suas propriedades de grande importância à fabricação e operação de equipamentos submarinos tais como absorção de água e contração volumétrica reduzidas. Para fabricação dos compósitos foram escolhidas as fibras de vidro e de carbono, que já vêm sendo muito utilizadas nesse setor industrial. As propriedades mecânicas analisadas foram: tensão de ruptura, módulo de elasticidade e alongamento total dos compósitos. Os resultados obtidos mostram que a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade do compósito com fibra de carbono são superiores. Entretanto, possui menor alongamento que o compósito com fibra de vidro. Dependendo do nível das solicitações em condições operacionais, o compósito epóxi/vidro se torna uma alternativa viável, devido ao maior alongamento, que facilita o armazenamento e o transporte em carretéis. Porém, outras análises seriam necessárias para afirmar qual dos dois materiais é o mais indicado para a aplicação em questão, aliado às condições operacionais que podem variar para cada campo exploratório de petróleo.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DEVELOPMENT OF A COMPOSITE MATERIAL FOR RIGID RISERS FABRICATED BY FILAMENT WINDING

Ana Beatriz Simões Camussi May/2007

Advisors: Fernando Luiz Bastian

Verônica Maria de Araújo Calado Department: Metallurgical and Materials Engineering

The application of composite materials in petroleum industry is increasing continuously. They are a very good alternative material for risers because of their excellent strength to weight ratio. So, many researchs are being developed in order to have materials with excellent properties. The objective of this work was to characterize some resins and composites, and to select the material with the highest potential to manufacture risers by filament winding. First, five commercial resins were selected and characterized to choose one to manufacture glass/epoxy and carbon/epoxy composites with (0°) , (90°) and $(\pm 45^{\circ})$. These composites were statistically compared by using the results from tensile tests (ASTM D 3039/00). The use of epoxy was based on its very important properties for the construction of marine equipments, such as low water absorption and low shrinkage. For the composite manufacturing process herein, glass and carbon fibers were choosen because their common use in the industries. It was analyzed the composite tensile strength, Young's modulus and strain to failure. The results showed that the ultimate tensile and the Young's modulus of carbon/epoxy were higher than those of glass/epoxy, although they presented lower strain to failure than glass/epoxy composite. Depending on the effort levels in operational conditions, the glass/epoxy could be a good alternative because of its higher strain, which facilitates the storage and transportation in spools. But other analyses are needed in order to decide the most appropriate composite to use in risers under operational conditions of each petroleum well.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1 Objetivo	3
1.2 Metodologia	4
1.3 Estrutura da Dissertação	5
2 Povisão Bibliográfica	6
	0
2.1 Condiçãos do Operação	0
2.1.2 <i>Piecere</i> Compéditor	12
2.1.2 Comparação entre <i>Piecre</i> Compósitos o <i>Piecre</i> Metélicos	10
2.2 Materiaia Compésitor	
2.2 Materials Compositos	
2.2.1 Fase Matriz	
2.2.1.1.1 Reação de Polimenzação du Cura dos Sistemas P	35
2.2.1.1.2 Critérios de Seleção de Resina Epóxi	
2.2.1.1.3 Fratura de Polímeros	
2.2.2 Fase de Reforço	
2.2.2.1 Fibra de Carbono	47
2.2.2.2 Fibra de Vidro	
2.2.2.3 Comparações	51
2.2.3 Propriedades dos Materiais Compósitos	
2.2.4 Métodos de Fabricação de Compósitos	
2.2.4.1 Enrolamento Filamentar	57
2.2.4.2 Laminação Manual	62
2.2.5 Mecanismos de Falha em Ensaios de Tração de Laminados C	ompósitos
3. Materiais e Métodos Experimentais	70
3.1 Considerações Iniciais	70
3.2 Descrição dos Materiais	70
3.2.1 Descrição dos Sistemas Poliméricos	72
3.2.2 Descrição dos Reforços	75
3.3 Metodologia Experimental	77

3.3.1 Seleção da matriz	77
3.3.1.1 Pico Exotérmico	79
3.3.1.2 Temperatura de Transição Vítrea (T _g)	80
3.3.1.3 Calor Total da Reação (∆H total)	
3.3.1.4 Tempo de Gel	85
3.3.1.5 Temperatura de Degradação (T _{degr})	
3.3.1.6 Análise de Infravermelho	87
3.3.1.7 Ensaio Mecânico de Tração	
3.3.1.8 Análise do Processo de Cura do Polímero	93
3.3.2 Fabricação dos Compósitos	94
3.3.2.1 Análise Microscópica Óptica do Compósito	100
3.3.2.2 Análise Dinâmico-Mecânica	101
3.3.2.3 Ensaio Mecânico de Tração	102
3.3.2.4 Análise Microscópica de Varredura da Superfície de Fra	tura 106
3.3.3 Análise Estatística	107
4. Capítulo IV Resultados e Discussões	108
4.1 Considerações iniciais	108
4.2 Seleção da Matriz	109
4.2.1 Pico Exotérmico	109
4.2.2 Temperatura de Transição Vítrea (T _g)	110
4.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura	112
4.2.4 Medidas de Tempo de Gel	113
4.2.5 Análise Termogravimétrica	114
4.2.6 Análise do Processo de Cura do Polímero	116
4.2.7 Análise de Infravermelho	116
4.2.8 Medidas de Tensão de Ruptura, Módulo de Elasticidade e Alo	ongamento
Total dos Sistemas Poliméricos	119
4.2.9 Aspectos da Fratura dos Sistemas Poliméricos 1 e 4	121
4.2.10 Análise Estatística dos Sistemas Poliméricos 1 e 4	124
4.3 Fabricação do Laminado Compósito e Ensaio de Tração dos Corpos	s de Prova
	125
4.3.1 Aspecto da Superfície dos Compósitos Lan	ninados
	126
4.3.2 Caracterização Microestrutural dos Compósitos	127
4.3.3 Análise da Temperatura de Transição Vítrea dos Compósitos	130

4.3.4 Medidas de Tensão de Ruptura, Módulo de Elasticidade e Alongamento
Total dos Compósitos131
4.3.5 Análise estatística das Propriedades Mecânicas de Tração em Função da
Orientação das Fibras137
4.3.6 Aspecto da Fratura dos Corpos de Prova do Ensaio de Tração 142
4.3.7 Análise Microscópica - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 150
5. Conclusões163
6. Sugestões para trabalhos Futuros 165
7. Referências Bibliográficas

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Portifólio exploratório da Petrobras
Figura 2.2: Produção nacional de óleo, condensado e LGN pela Petrobras nos últimos 10 anos7
Figura 2.3: Ilustração da taxa de crescimento anual de produção de petróleo em águas profundas no Golfo do México
Figura 2.4: (a) <i>Riser</i> Flexível e (b) <i>Riser</i> Rígido
Figura 2.5: Ilustração de diferentes configurações de <i>risers</i> instalados
Figura 2.6: Ilustração de uma configuração de <i>risers</i> instalados em catenária11
Figura 2.7: Transporte e lançamento de <i>riser</i>
Figura 2.8: <i>Risers</i> flexíveis enrolados em carretéis
Figura 2.9: Ilustração esquemática dos esforços a que os <i>risers</i> estão submetidos 13
Figura 2.10:Tubo compósito flexível (resina epóxi) enrolado em um carretel (cortesia da Fiberspar)
Figura 2.11: Ilustração esquemática da parede do tubo compósito
Figura 2.12: Desenho esquemático da construção do <i>riser</i> de compósito21
Figura 2.13: ilustração da fabricação de um <i>riser</i> de material compósito com <i>liner</i> de titânio e juntas nas extremidades
Figura 2.14: Ilustração esquemática do arranjo de fibras do <i>riser</i> compósito analisado.
Figura 2.15: Ilustração da seção de um duto de compósito bobinável
Figura 2.16: Ilustração da fabricação do duto de compósito bobinável pela técnica de enrolamento filamentar
Figura 2.17: Dois carretéis sendo preparados para operação de instalação25
Figura 2.18: Dois <i>risers</i> de exportação com dutos de compósito bobináveis instalados. Fonte: NOLET e FEECHAN (2003)
Figura 2.19: Propriedades elásticas do laminado em função da orientação das fibras de carbono
Figura 2.20: <i>Riser</i> de exportação em formato W – <i>Lazy W</i>
Figura 2.21: Esquema de ligação do grupo químico epóxi
Figura 2.22: Estrutura química do (a) Bisfenol A e da (b) Epicloridrina
Figura 2.23: Estrutura química idealizada de um típico epóxi (Diglicidil Éter de Bisfenol- A)
Figura 2.24: Representação esquemática da resina epóxi em uma estrutura curada 3D
Figura 2.25: Formação de marcas cônicas em superfícies de fratura na região de elevada velocidade de propagação de trincas
Figura 2.26: Simulação computacional do tipo de superfície de fratura para diferentes razões de velocidades

Figura 2.27: Microestrutura da zona de crescimento de velocidade rápida - região C da superfície de fratura obtida no MEV (x400), com destaque para as marcas cônicas. Figura 2.28: Tipos de reforço de vidro: (a) fibra contínua, (b) fio picado, (c) tecido trançado e (d) manta de fios picados......43 Figura 2.29: Ilustração esquemática da organização hierárquica do compósito........43 Figura 2.30: Aspecto dos compósitos com fibras (a) picadas orientadas aleatoriamente ou (b) contínuas orientadas unidirecionalmente......44 Figura 2.31: Decréscimo do limite de resistência com o aumento do diâmetro da fibra. Figura 2.32: Evolução do custo x volume x aplicação das fibras de carbono ao longo Figura 2.33: Fibras de carbono (a) roving; corte transversal da mecha (yarn) no MEV Figura 2.35: Comparação de propriedades entre fibra de carbono, fibra de vidro, Figura 2.36: Comparação entre os compósitos de fibra e os materiais metálicos, no que se refere aos valores de tensão específica (resistência/densidade) e módulo Figura 2.37: Padrões de enrolamento: (a) longitudinal ou polar, (b) helicoidal e (c) circunferencial......57 Figura 2.38: Ilustração de equipamento de enrolamento filamentar (filament winding). Figura 2.40: Curvas características de tensão versus deformação para laminados compósitos com fibras orientadas em diversos ângulos.64 Figura 2.41: Ilustração do modelo de fratura na tração de laminados unidirecionais a Figura 2.42: Micrografia (SEM) das superfícies de fratura dos corpos de prova do ensaio de tração orientados a ±45º.....67 Figura 2.43: Ilustração do modelo de fratura na tração de laminados a ±45°......67 Figura 2.44: Ilustração esquemática do modelo de fratura na flexão dos corpos de Figura 2.45: Representação de alguns tipos de modos de fratura dos corpos de prova de ensaio de tração de materiais compósitos.69 Figura 3.1: Foto ilustrativa da fibra de vidro (721B-AA-750A) utilizada na fabricação do compósito......75 Figura 3.2: Foto ilustrativa da fibra de carbono (24K HTA) utilizada na fabricação do compósito......76 Figura 3.3: Fluxograma esquemático para seleção do sistema polimérico......78 Figura 3.4: Foto ilustrativa do (a) banho termostático utilizado na obtenção do pico exotérmico. (b) Camisas de latão para proteção do termopar......80 Figura 3.5: Foto ilustrativa do equipamento de DSC utilizado nas análises térmicas..81

Figura 3.6: Foto ilustrativa da balança utilizada para pesar as cápsulas para análise em DSC
Figura 3.7: Ilustração da curva obtida na análise calorimétrica diferencial de varredura para a obtenção da T_g do polímero83
Figura 3.8: Curva obtida na análise calorimétrica diferencial de varredura de uma resina epóxi
Figura 3.9: Foto ilustrativa do reômetro utilizado para determinação do tempo de gel. 85
Figura 3.10: Foto ilustrativa do equipamento utilizado nas análises termogravimétricas, mostrando, em detalhe, a cápsula de alimentação da amostra
Figura 3.11: Foto ilustrativa do equipamento para análise de infravermelho
Figura 3.12: Foto ilustrativa da (a) caixa de acrílico com os padrões dos corpos de prova colados ao fundo e do (b) molde de silicone para confecção dos corpos de prova de tração
Figura 3.13: Desenho do corpo de prova de tração polimérico segundo a norma ASTM D 638/00
Figura 3.14: Foto ilustrativa do corpo de prova de tração polimérico fabricado com o molde de silicone
Figura 3.15: Foto ilustrativa do equipamento para realização do ensaio de tração 91
Figura 3.16: Foto ilustrativa do extensômetro utilizado no ensaio de tração
Figura 3.17: Foto ilustrativa do microscópio estereoscópico utilizado para análise das superfícies de fratura
Figura 3.18: Fotos ilustrativas das etapas da confecção do laminado compósito95
Figura 3.19: Foto ilustrativa do (a) picnômetro sobre a balança para determinação da massa do polímero. Em (b), picnômetro em detalhe97
Figura 3.20: Foto ilustrativa de pedaços das fibras de (a) vidro e (b) carbono para determinação do peso das lâminas
Figura 3.21: Foto ilustrativa do laminado epóxi/vidro fabricado com (a) $v_{\rm f}$ =55% e (b) $v_{\rm f}$ =40%
Figura 3.22: Foto ilustrativa dos laminados epóxi/vidro e epóxi/carbono: (a) e (b) unidirecionais e (c) e (d) a $(0^{\circ}/90^{\circ})_{3}$ respectivamente
Figura 3.23: Fluxograma esquemático para fabricação e caracterização do material compósito
Figura 3.24: Foto ilustrativa do microscópio óptico utilizado na análise da superfície dos compósitos
Figura 3.25: Foto ilustrativa do equipamento de DMA utilizado na obtenção da T _g do material analisado
Figura 3.26: Ilustração esquemática do corpo de prova de tração orientado a 90º103
Figura 3.27: Foto ilustrativa de tecido cortado para colocação dos <i>tabs</i> 104
Figura 3.28: Foto ilustrativa dos corpos de prova de compósito (a) epóxi/vidro e (b) epóxi/carbono com <i>tab</i> nas extremidades
Figura 3.29: Foto ilustrativa do microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado na análise da superfície de fratura dos compósitos
Figura 4.1: Valores médios de temperatura do pico exotérmico para uma massa média de 28 gramas

Figura 4.2: Representação da relação do pico exotérmico com o tempo de gel para massa média de 28 gramas
Figura 4.3: Ilustração da curva obtida na análise de DSC para cálculo da T_g do sistema 2
Figura 4.4: Ilustração das curvas obtidas com três réplicas na análise de DSC para cálculo de (a) entalpia de reação e T_{pico} ; (b) $T_{inicial}$ e T_{final} do sistema 1
Figura 4.5: Curva viscosidade <i>versus</i> tempo, obtida para a determinação do tempo de gel do sistema polimérico 1114
Figura 4.6: Ilustração da curva obtida na análise da temperatura de degradação do sistema 1 por TGA
Figura 4.7: Espectros de infravermelho dos sistemas (a) 1 e (b) 4 117
Figura 4.8: Curvas típicas de tensão versus deformação dos sistemas 1 e 4 120
Figura 4.9: Corpo de prova fraturado durante o ensaio de tração com carregamento uniaxial
Figura 4.10: (a) Superfície de fratura do corpo de prova do sistema polimérico 4 ensaiado sob tração uniaxial, (b) detalhe da região A e B, (c) detalhe da região C 122
Figura 4.11: (a) Superfícies de fratura do corpo de prova do sistema polimérico 1 ensaiado sob tração uniaxial, (b) detalhe da região A e B, (c) detalhe da região C 123
Figura 4.12: Gráfico das médias para (a) tensão de ruptura e (b) alongamento total dos sistemas poliméricos 1 e 4 125
Figura 4.13: Corpos de prova de tração do compósito epóxi/carbono laminados manualmente e usinados com orientação de fibra (a) a 0° e (b) a \pm 45°
Figura 4.14: Superfície do corpo de prova do compósito (a) epóxi/vidro e (b)epóxi/carbono, obtidas no microscópio estereoscópico
Figura 4.15: Micrografias do compósito epóxi/vidro longitudinal (a)50x atacado, (b)100x atacado; (c)200x e (d)500x; e transversal (e)50x, (f)100x, (g)200x e (h)500x
Figura 4.16: Micrografias do compósito epóxi/carbono longitudinal (a)50x, (b)100x, (c)200x e (d)500x; e transversal (e)50x, (f)100x, (g)200x e (h)500x129
Figura 4.17: Curvas tensão versus deformação para o compósito epóxi/carbono e epóxi/vidro orientados a (a) 0°, (b) \pm 45° e (c) 90°133
Figura 4.18: Dados experimentais obtidos através do ensaio de tração para os compósitos epóxi/vidro e epóxi/carbono: (a) tensão de ruptura, (b) módulo de elasticidade e (c) alongamento total
Figura 4.19: Fratura dos corpos de prova de epóxi/vidro orientado a 0º após ensaio de tração com carregamento uniaxial
Figura 4.20: Fratura dos corpos de prova de epóxi/vidro orientado a ±45º após ensaio de tração com carregamento uniaxial
Figura 4.21: Fratura dos corpos de prova de epóxi/vidro orientado a 90º após ensaio de tração com carregamento uniaxial
Figura 4.22: Fratura do corpo de prova de epóxi/carbono orientado a 0º após ensaio de tração com carregamento uniaxial
Figura 4.23: Fratura do corpo de prova de epóxi/carbono orientado a ±45º após ensaio de tração com carregamento uniaxial
Figura 4.24: Fraturas dos corpos de prova de epóxi/carbono, orientados a 90°, após ensaio de tração com carregamento uniaxial

Figura 4.25: Corpo de prova de compósito epóxi/carbono unidirecional orientado a 0°.
Figura 4.26: Imagens da superfície de fratura do laminado epóxi/carbono orientado a 0º com vista transversal. Aumento de (a) 60x e (b) 4000x151
Figura 4.27: Corpo de prova de compósito epóxi/carbono unidirecional orientado a 0º. 152
Figura 4.28: Imagens da superfície de fratura do laminado epóxi/carbono orientado a 0º com vista longitudinal. Aumento de (a) 60x e (b) 600x153
Figura 4.29: Corpo de prova de compósito epóxi/vidro unidirecional orientado a 0°.
Figura 4.30: Imagens da superfície de fratura do laminado epóxi/vidro orientado a 0° com vista transversal. Aumento de (a) 120x e (b) 350x
Figura 4.31: Corpo de prova de compósito epóxi/carbono orientado a ±45° 155
Figura 4.32: Imagens da superfície de fratura do laminado epóxi/carbono orientado a ±45°. Aumento de (a) 100x e (b) 350x
Figura 4.33: Corpo de prova de compósito epóxi/vidro orientado a ±45° 157
Figura 4.34: Imagens da superfície de fratura do laminado epóxi/vidro orientado a ±45°. Aumento de (a) 60x, (b) 100x, (c) 200x e (d) 350x
Figura 4.35: Corpo de prova de compósito epóxi/carbono unidirecional orientado a 90°.
Figura 4.36: Imagens da superfície de fratura do laminado epóxi/carbono unidirecional orientado a 90°. Aumento de 200x
Figura 4.37: Imagens da superfície de fratura do laminado epóxi/carbono unidirecional orientado a 90º. Aumento de 350x
Figura 4.38: Corpo de prova de compósito epóxi/vidro unidirecional orientado a ±90°.
Figura 4.39: Imagem da superfície de fratura do laminado epóxi/vidro unidirecional orientado a 90º. Aumento de 350x
Figura 4.40: Imagens da superfície de fratura do laminado epóxi/vidro unidirecional orientado a 90° Aumento de (a) 100x e (b) 350x

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Arranjos analisados para risers de injeção de água em catenária	28
Tabela 2.2: Eficiência de reforço de compósitos reforçados com fibras para diferen orientações das fibras e várias direções de aplicação de tensão	ntes 46
Tabela 2.3: Propriedades dos compósitos poliméricos	. 56
Tabela 2.4: Códigos e modos típicos de falha no ensaio de tração de compósitos	69
Tabela 3.1: Sistemas poliméricos estudados	71
Tabela 3.2: Propriedades do sistema polimérico 1 conforme o fabricante	72
Tabela 3.3: Propriedades do sistema polimérico 2 conforme o fabricante	73
Tabela 3.4: Propriedades do sistema polimérico 3 conforme o fabricante	73
Tabela 3.5: Propriedades do sistema polimérico 4 conforme o fabricante	74
Tabela 3.6: Propriedades do sistema polimérico 5 conforme o fabricante	74
Tabela 3.7: Propriedades do filamento de vidro	75
Tabela 3.8: Propriedades do filamento de carbono	76
Tabela 3.9: Configuração das lâminas de fibra	103
Tabela 4.1: Valores médios do pico exotérmico dos sistemas poliméricos	109
Tabela 4.2: Valores médios da temperatura de transição vítrea (T _g) dos sister poliméricos.	mas 111
Tabela 4.3: Medidas de ΔH , T _{inicial} , T _{final} e T _{pico}	112
Tabela 4.4: Medidas de tensão de ruptura, alongamento total e módulo elasticidade	de 119
Tabela 4.5: Medidas de temperatura de transição vítrea dos compósitos epóxi/vide epóxi/carbono	ro e 130
Tabela 4.6: Medidas de Tensão de Ruptura, Alongamento Total e Módulo Elasticidade Experimental	de 134
Tabela 4.7: Comparação sintetizada das propriedades dos compósitos epóxi/vidr epóxi/carbono	ro e 142
Tabela 4.8: Modos de falha dos corpos de prova de tração	143

1 INTRODUÇÃO

O suprimento energético do mundo tem sido largamente efetuado através de reservas de combustíveis fósseis, como o petróleo. Recentemente, novas reservas de óleo e gás têm sido descobertas em águas oceânicas ultraprofundas, tornando-se fontes promissoras de energia.

A exploração e a produção de petróleo e gás são realizadas por meio de equipamentos próprios, dentre os quais estão os dutos responsáveis pela ligação entre os poços e a plataforma, divididos em duas seções: "linhas dinâmicas ou *risers*" e "linhas estáticas ou *flowlines*". Dentre suas funções, podemos citar o transporte de produtos fluidos e a utilização como linhas de controle e acionamento hidráulico ou elétrico de válvulas e dispositivos de segurança (LIMA *et al.*, 2002).

Os *risers* em serviço devem ser capazes de resistir às forças estáticas e dinâmicas exercidas pelo ambiente e operação, garantindo a economia e a segurança da produção.

Linhas rígidas metálicas e linhas flexíveis têm sido continuamente desenvolvidas para serem utilizadas a profundidades de lâmina d'água cada vez maiores. Entretanto, quanto maior a profundidade, os *risers* flexíveis apresentam maior probabilidade de problemas de integridade estrutural, sendo isso, portanto um limitante para sua aplicação nessas condições. E da mesma forma, utilizando *risers* rígidos metálicos a grandes profundidades, seu peso se torna um fator crítico.

As linhas rígidas metálicas também apresentam alguns problemas como a elevada susceptibilidade à corrosão, dificuldade de execução das soldas circunferenciais, ocasionando defeitos, e necessidade de resistência à fadiga, devido à flexão dinâmica ocasionada pelas correntes marinhas, ondas e ventos.

Frente às desvantagens dos materiais metálicos e à descoberta de reservas em lâminas d'água cada vez mais profundas, pesquisas têm sido realizadas para obtenção de materiais compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras com as características adequadas para suportar as condições de fabricação, transporte, instalação e operação, sendo uma alternativa aos materiais metálicos.

1

Verifica-se uma demanda por materiais leves e capazes de resistir às grandes lâminas d'água e ao agressivo ambiente marinho, caracterizado por altas pressões hidrostáticas, vibrações e baixas temperaturas. E adiciona-se o fato da indústria *offshore* estar em evolução, oferecendo muitas oportunidades para uso de compósitos de alto desempenho, pois esses podem reduzir grandemente o peso sobre a plataforma, diminuindo o custo dos sistemas para exploração e produção de petróleo.

Com interesse de desenvolver uma pesquisa visando dar uma contribuição aos estudos que emergem nesse campo do conhecimento, delinearam-se o objetivo e a metodologia, a serem adotados na presente dissertação de mestrado, apresentados a seguir.

1.1 OBJETIVO

O objetivo principal desta pesquisa é determinar e analisar as propriedades mecânicas dos materiais compósitos epóxi/vidro e epóxi/carbono para uma possível aplicação em *risers* rígidos bobináveis fabricados por enrolamento filamentar.

Para consecução desse objetivo foram necessários:

- Selecionar, a partir de sua caracterização, uma matriz de resina epóxi para fabricação dos compósitos;
- Produzir os laminados compósitos e caracterizá-los mecanicamente;
- Comparar os compósitos caracterizados, focalizando em suas principais propriedades mecânicas;

Espera-se que os resultados obtidos na caracterização desses compósitos sejam de valia para o avanço tecnológico do uso de *risers* de compósitos na indústria do petróleo.

As propriedades dos materiais obtidas neste trabalho poderão ser correlacionadas às condições operacionais a que diferentes tipos de *risers* estão submetidos e, assim, verificar a sua aplicabilidade nesses equipamentos.

1.2 METODOLOGIA

Para atingir os objetivos propostos, cinco sistemas poliméricos epoxídicos foram selecionados, considerando o método de fabricação do *riser* e uma elevada temperatura de transição vítrea do material. Em seguida, foram analisados química (DSC, TGA, reômetria, etc.) e microscopicamente. Posteriormente, foi feita uma caracterização mecânica por meio do ensaio de tração segundo a norma ASTM D 638/00, e em seguida, uma análise da superfície de fratura através do microscópio eletrônico de varredura.

A partir dos resultados obtidos, um polímero foi escolhido como matriz dos laminados compósitos epóxi/vidro e epóxi/carbono, baseado nos critérios de menor pico exotérmico, maior temperatura de transição vítrea, maior tensão de ruptura e maior alongamento total. Os laminados foram produzidos com três diferentes angulações de fibra – $(0^{\circ})_5$, $(90^{\circ})_5$ e $(\pm 45^{\circ})_3$. A partir desses, foram usinados corpos de prova para realizar a caracterização mecânica e análise microscópica. O ensaio de tração baseou-se na norma ASTM D 3039/00. Obtiveram-se dos ensaios, valores de tensão de ruptura, alongamento total e módulo de elasticidade.

Com base nesses dados, foi possível analisar a diferença entre resinas, fibras e a influência das angulações sobre as propriedades mecânicas dos compósitos.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

No Capítulo 2, é feita uma revisão bibliográfica. Nele, são apresentados os *risers*, sua classificação, condições de operação e características quanto aos materiais utilizados. Descrevem-se os materiais compósitos, enfatizando os constituintes utilizados neste trabalho e métodos de fabricação.

No Capítulo 3, são descritos os materiais utilizados na presente dissertação e a metodologia aplicada para caracterização dos mesmos. Toda etapa experimental é explicada, assim como as análises da resina e do compósito, a produção dos corpos de prova e variáveis observadas.

No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos e discussão dos mesmos.

Nos últimos capítulos, estão expostas as conclusões e sugestões para futuros trabalhos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RISERS

A indústria de petróleo brasileira é marcada pela forte atuação da Petrobras. Desde 1983, a Petrobras tem realizado importantes descobertas em águas profundas (campos de Albacora e Marlin) e a partir de 1996 em águas ultraprofundas (campo de Roncador – Bacia de Campos). Em 2004, a produção da Bacia de Campos correspondia a 73% do petróleo (óleo e gás) e 79% do óleo produzido por dia no Brasil (PETROBRAS, 2005).

Do portifólio exploratório da Petrobras, 26% das áreas de concessão estão em águas profundas e 38% em águas ultraprofundas, para uma área total de 161,2 mil km², Figura 2.1.



Figura 2.1: Portifólio exploratório da Petrobras. Fonte: PETROBRAS (2005).

A Figura 2.2 mostra a evolução da produção nacional de óleo, condensado e LGN (líquido de gás natural) pela Petrobras nos últimos 10 anos. A média diária do período foi de 1,42 milhões de bpd (barris de petróleo por dia) e o volume em 2007 foi de 1,79 milhões de bpd. Nesse período, houve um crescimento de 51% da produção nacional explorada pela empresa (PETROBRAS, 2007).



Figura 2.2: Produção nacional de óleo, condensado e LGN pela Petrobras nos últimos 10 anos. Fonte: Petrobras (2007).

A região do Golfo do México foi uma das primeiras áreas no mundo a iniciar a atividade de exploração *offshore* de petróleo em 1950 (ORTIZ NETO e COSTA, 2006). Esse é um grande produtor de petróleo com reservas estimadas em 32 bilhões de boe (barris de óleo equivalente). No ano 2000, a produção anual alcançou 522 milhões de barris, com perspectivas de crescimento (PELSOCI, 2004).

O crescimento da exploração de petróleo em águas profundas foi grande entre os anos de 1996 a 2003, como ilustra a Figura 2.3. No ano 2000, as reservas em águas profundas produziram 271 milhões de barris.



Figura 2.3: Ilustração da taxa de crescimento anual de produção de petróleo em águas profundas no Golfo do México. Fonte: PELSOCI (2004).

Na produção de petróleo *offshore* são utilizados dutos principalmente para transportar fluidos, como óleo misturado com água, gás e sedimentos, do solo marinho às plataformas de produção flutuantes. Esses dutos são denominados linhas dinâmicas ou *risers*.

Quanto à utilização, os risers são classificados como de:

- Perfuração: quando utilizados na perfuração de poços;
- Completação: quando tem a finalidade de colocar o poço em produção;

 Produção: quando utilizado para conduzir o petróleo bruto do poço à superfície, para ser separado em óleo, água e gás;

• Exportação: para enviar o óleo e o gás produzido da plataforma a outra unidade ou terra; e

• Injeção: para injetar gás ou água dentro do reservatório de forma a melhorar a performance do mesmo ou para injetar gás diretamente no poço (gás *lift*) de forma a diminuir a densidade do petróleo, facilitando assim sua subida à plataforma.

Quanto a sua constituição estrutural, os *risers* podem ser classificados como flexíveis ou rígidos, Figura 2.4. Os *risers* flexíveis são dutos construídos em múltiplas camadas sobrepostas de diferentes materiais, Figura 2.4 (a). Os *risers* rígidos, Figura 2.4 (b), são constituídos de um único material, formando um tubo longo e esbelto







Figura 2.4: (a) Riser Flexível e (b) Riser Rígido. Fonte: VILAS (2004).

Um material utilizado em *risers* rígidos é o aço, nesse caso o equipamento pode ser revestido externa ou internamente com camadas protetoras. A camada de revestimento interno é conhecida como *liner*.

As várias camadas dos *risers* flexíveis fornecem estanqueidade interna e externa, bem como resistência aos diversos carregamentos mecânicos a que estão submetidos em operação. Eles são mais complexos e caros que os *risers* rígidos, além de serem limitados na profundidade da lâmina d'água - LDA - pela maior probabilidade de ocorrerem problemas de integridade estrutural. Deste modo, à medida que a LDA aumenta, o comprimento do *riser*, e conseqüentemente, seu peso também aumentam, até um determinado valor, em que as armaduras de aço não resistem à solicitação imposta, levando ao colapso do equipamento. Além disso, devido às crescentes pressões externas com o aumento da profundidade, a estrutura fica mais susceptível ao colapso devido àquelas pressões.

Dados técnicos de fabricantes de *risers* do ano de 2006 mostram como limitantes à utilização de *risers* flexíveis os valores atuais de aproximadamente 3000m de lâmina d'água para diâmetros nominais de 6" e 1300m de lâmina d'água para diâmetros nominais de 16".

Quanto às configurações geométricas, os *risers* são dispostos em campo de acordo com sua finalidade e características de operação. Dentre as configurações de linhas rígidas e flexíveis, representadas nas Figura 2.5 e 2.6, estão: a) *riser* flexível saindo da plataforma ligado a um *flowline* de duto rígido posicionado no solo marinho; b) um único duto rígido em catenária, saindo da plataforma até o poço, resistente aos esforços estáticos e dinâmicos presentes; e c) uma combinação de *risers* flexíveis e rígidos, conhecidos como *risers* híbridos (MARCO FILHO, 2002).



Figura 2.5: Ilustração de diferentes configurações de risers instalados. Fonte: MATTOS (2002).



Figura 2.6: Ilustração de uma configuração de *risers* instalados em catenária. Fonte: MATTOS (2002).

Os *risers* rígidos podem ser produzidos em seções curtas (em torno de 10 a 25m) a serem soldados no local do lançamento ou por processos contínuos, obtendose longas extensões de dutos que podem ser enrolados em grandes carretéis, facilitando seu transporte, manuseio e estocagem, Figura 2.7. Ao colocá-los em carretéis, deve-se ter o cuidado para não danificá-los plasticamente, causando mudanças microestruturais e geométricas, como ovalizações. Assim como os rígidos, as linhas flexíveis podem ser armazenadas em carretéis, Figura 2.8.



Figura 2.7: Transporte e lançamento de riser. Fonte: VILAS (2004).



Figura 2.8: Risers flexíveis enrolados em carretéis. Fonte: TECHNIP (2006).

Serão abordados, posteriormente, as vantagens, desvantagens e o desenvolvimento tecnológico dos dutos compósitos para seu transporte em carretéis.

2.1.1 Condições de Operação

Considerando a viabilidade econômica, a segurança estrutural, a segurança ambiental e riscos aceitáveis, LIMA *et al.* (2002) afirmaram que os *risers* são considerados componentes críticos do sistema de produção ao avançar para lâminas d'águas mais profundas. Isso está relacionado ao fato de estarem continuamente sujeitos às severas condições ambientais e operacionais e ações dinâmicas, podendo ter o seu comportamento afetado por tais condições.

Segundo PINHO (2001), quando os *risers* operam em águas ultraprofundas, estão submetidos a uma complexa configuração de carregamentos com um comportamento não linear de difícil previsão. Os esforços atuantes são classificados como estáticos e dinâmicos. Próximo à superfície, os esforços que predominam são os dinâmicos. Já em regiões mais profundas, próximo ao solo marinho, os esforços que predominam são os estáticos.

Os *risers* estão submetidos aos esforços decorrentes da ação das ondas e das correntes marítimas escoando através dos dutos, das baixas temperaturas do fundo

do oceano, dos efeitos de altas pressões externas e internas, e do ambiente agressivo externo (água do mar) e interno (fluido transportado) (MARCO FILHO, 2002).

Devem-se ainda considerar a tração aplicada externamente no seu topo, o peso próprio de toda coluna e o do fluido interno, o empuxo e os esforços devido aos movimentos da plataforma (PINHO, 2001).

Em plataformas Semi-Submersível ou FPSO (*Floating Production Storage Offloading*), próximo à superfície, são utilizados *risers* flexíveis por acomodarem grandes movimentos e serem resistentes aos esforços dinâmicos, como os oriundos das ondas e dos movimentos da plataforma, conforme ilustrado na Figura 2.9.



Figura 2.9: Ilustração esquemática dos esforços a que os *risers* estão submetidos. Fonte: MARCO FILHO (2002).

No solo marinho, esforços dinâmicos oriundos das correntes são minimizados, agindo, predominantemente, os esforços estáticos. Nessa região, utilizam-se as linhas estáticas, conhecidas como *flowlines*, que podem ser formadas de dutos rígidos de aço ou dutos flexíveis, ilustrados anteriormente na Figura 2.5.

MARCO FILHO (2002) disse que os *risers* rígidos, juntamente com os sistemas híbridos (rígido e flexível), são indicados para operar em águas ultraprofundas. Isso

decorre pelos dutos rígidos apresentarem uma maior faixa de diâmetros e resistência à pressão externa, comparados aos flexíveis. O autor adiciona que a fabricação dos *risers* rígidos é muito mais simples e barata que a dos flexíveis.

Adicionalmente, LIMA *et al.* (2002) afirmaram que quanto maior a lâmina d'água, os *risers* rígidos em catenária apresentam maior flexibilidade, o que os tornam uma alternativa economicamente atraente.

Já os *risers* flexíveis, possuem boa flexibilidade, porém, quanto maior a profundidade, maior a probabilidade de apresentarem problemas de integridade estrutural, sendo isso, portanto um limitante para sua aplicação nessas condições.

Em relação às dificuldades na utilização de *risers* rígidos de aço, encontram-se problemas como:

- falhas por fadiga nas juntas soldadas circunferenciais,
- ovalização pela estocagem em carretéis,
- ação do peso,
- susceptibilidade à corrosão.

A região da junta soldada dos dutos de aço é uma área propícia à iniciação de trincas e conseqüente fratura por fadiga, devido a concentradores de tensão externos (topo e fundo da solda) e internos (defeitos de soldagem). Esses defeitos internos podem ser aumentados, devido às deformações plásticas originadas pelas tensões atingidas no dobramento, desdobramento e retificação (PINHEIRO e PASQUALINO, 2004).

Segundo FROUFE (2006), danos podem ser ocasionados nos *risers* durante sua instalação e operação diminuindo a vida útil dos mesmos. Durante a fabricação e na instalação, podem ser causados danos como defeitos nos materiais ou nas juntas soldadas (falta de penetração, por exemplo) e deformações plásticas, respectivamente, diminuindo, assim sua vida em fadiga.

Na operação, a fadiga é causada pelo carregamento cíclico nos *risers*, oriundo da combinação dos movimentos das plataformas, carregamentos de ondas e correntezas. Os danos ocorrem principalmente nas juntas soldadas de topo e na região do ponto de contato da linha com o solo marinho (*touch down point – TDP*) do *riser* (LANGNER *apud* FROUFE, 2006).

14

A ovalização e outros danos ao equipamento, resultantes da estocagem de *risers* em carretéis, podem ser introduzidos devido à flexão durante o armazenamento. Quanto menor o raio de enrolamento, maior a deformação a que o *riser* será submetido e maior a probabilidade de danificá-lo. Tecnicamente, entretanto, é desejado um raio de enrolamento o menor possível para que uma maior porção de duto seja transportada.

NOVITSKY e GRAY (2003) afirmaram que o método de instalação por enrolamento das linhas tubulares pode submeter o material a um número de ciclos de deformação na sua faixa plástica. A ovalização final dependerá das características do material, das curvaturas efetuadas e da interação com o navio de lançamento.

Para avaliar a ovalização resultante, pesquisadores têm feito simulações do processo de instalação das linhas com elementos finitos. Isso permite desenvolver uma análise detalhada e simular o complexo estado de tensões e eventos da vizinhança, típicos do processo de instalação das linhas.

Os *risers* de aço utilizados se tornam cada vez mais pesados à medida que a lâmina d'água aumenta devido à ação do peso próprio, exigindo tracionamento dispendioso e sistemas de flutuação. Para águas ultraprofundas, o tamanho e o peso dos *risers* convencionais se tornam economicamente proibitivos, inibindo a exploração de grandes reservas (SILVERMAN *apud* PELSOCI, 2004).

OCHOA e SALAMA (2005) disseram que apesar da experiência da indústria no uso de TLP¹ com *risers* metálicos, esse conceito está sendo substituído, no caso de águas profundas, por causa de dois motivos principais: os tendões em aço não podem exceder profundidade em torno de 1500 m e *risers* de aço a tais profundidades são muito pesados requerendo mecanismos de elevado tracionamento, que só podem ser acomodados em grandes plataformas.

Diante desses problemas, o uso de materiais mais leves que o aço está sendo analisado. Na indústria *offshore*, os materiais compósitos possuem amplas possibilidades de aplicação e são objetos de pesquisas desenvolvimento.

¹ TLP (*Tension Legs Plataform*): tipo de plataforma com pernas atirantadas (estiradas).

Dentre os benefícios que esses materiais mais leves podem trazer, destacamse a redução do capital investido, devido ao seu baixo peso, resultando em menor tração no topo e conseqüente diminuição dos requisitos de flutuabilidade; o aumento do número de *risers* suportados pela plataforma, aumento da capacidade de carga útil, aumento da produção com reservas em paralelo, possibilidade de alcançar reservas a maiores profundidades e possibilidade de fabricação dos dutos em processos contínuos, obtendo-se longas seções e diminuindo as conexões entre as partes (PRICE, 2002, PELSOCI, 2004 e JHONSON *et al.* 1999).

PRICE (2002) adicionou outros potenciais benefícios advindos da utilização de materiais compósitos: redução da carga no convés, permitindo uma redução no peso estrutural do mesmo; redução no sistema de amarração e simplificação da ancoragem e fundação; redução da manutenção; redução nos custos de instalação e recuperação; redução na proteção catódica e aumento do isolamento térmico.

BLACK (2006) citou a vantagem da diminuição do tamanho das estruturas da plataforma através da utilização desses materiais no convés (*deck ou topside*), reduzindo, portanto, os custos de infra-estrutura. GIBSON (2002) falou sobre as vantagens da redução da seção transversal do *riser* externo, levando a menores forças de arrasto, e conseqüente, redução do tracionamento.

2.1.2 Risers Compósitos

Os *risers* compósitos são projetados com fibras orientadas e determinada espessura de camadas para resistir ao carregamento imposto em serviço. Em aplicações *offshore*, os carregamentos trativos são suportados pelas fibras orientadas axialmente ou enroladas helicoidalmente com ângulos pequenos em relação ao eixo do tubo. Já a pressão interna e externa é suportada por fibras enroladas circunferencialmente (DELUCA *apud* PELSOCI, 2004).

A possibilidade que os materiais compósitos oferecem de direcionar as fibras minimiza a quantidade de material parasítico nas direções não carregadas, que contribui para a redução do peso da estrutura (PELSOCI, 2004).

Segundo RODRIGUEZ e OCHOA (2004), o custo inicial da matéria-prima e da fabricação dos *risers* compósitos é relativamente elevado. No entanto, esse fato é superado, quando se considera o reduzido custo de instalação, a elevada resistência à

16

corrosão do material e a reduzida necessidade de manutenção durante o tempo de vida útil.

Muitas pesquisas ainda vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de produzir um produto comercialmente viável e seguro. O estado da arte para *risers* compósitos será apresentado a seguir.

Em meados da década de 80, empresas de petróleo se esforçavam para tornar comercialmente viável a produção de dutos compósitos bobináveis (*spoolables*). As maiores vantagens observadas foram a resistência à corrosão e o fato de poderem ser fabricados continuamente, diminuindo o número de conexões (BLACK, 2006).

Apesar do objetivo e dos esforços terem sido direcionados para aplicação em sistemas *offshore*, submetidos a altas pressões, o sucesso desse empreendimento foi concretamente obtido nos sistemas *onshore*. Prova disso foram os mais de 1,8 milhões de metros de dutos de compósitos bobináveis *onshore* que já haviam sido lançados nos cinco anos anteriores na América do Norte e a pretensão de lançar mais 1,2 milhões de metros nos próximos anos (BLACK, 2006).

WILLIANS e SAS-JAWORSKY II (2000) definiram um duto compósito bobinável como uma estrutura tubular clássica de fibra/resina, projetada para ser capaz de fletir a uma razão relativamente pequena do raio de curvatura pelo raio do duto (medida da deformação axial) sem sofrer um dano significativo. O duto deve estar disponível em longos comprimentos (centenas de metros) com a possibilidade de ser enrolado em um carretel.

Esses dutos bobináveis podem ser constituídos de um *liner* termoplástico extrudado, recoberto com uma camada estrutural de fibra de vidro ou de carbono com resina epóxi, que são cobertos com uma camada de sacrifício de resina termoplástica reforçada com fibra de vidro ou sem reforço (BLACK, 2006).

A Figura 2.10 ilustra um tubo compósito (epóxi/fibra de vidro ou carbono) enrolado em um carretel.



Figura 2.10:Tubo compósito flexível (resina epóxi) enrolado em um carretel (cortesia da Fiberspar). Fonte: GIBSON (2002)

Quanto aos dutos bobináveis, FEECHAN e FOWLER (2001) afirmaram que o transporte e o uso de um duto contínuo reforçado com fibras demandam alta tolerância a deformações na flexão e conservação das propriedades mecânicas após repetidos enrolamentos e ciclos de flexão (curvatura). Estudos na ocasião indicavam 3% de deformação no enrolamento dos dutos por longos períodos. Esse valor é 50% maior do que o geralmente utilizado em dutos de aço a serem enrolados. Os autores ressaltam que os dutos de aço não são tão flexíveis e possuem vida em fadiga menor que a dos compósitos. Segundo eles, para os tubos compósitos bobináveis, praticamente não ocorrem modos de fratura por fadiga em flexão e por corrosão.

RODRIGUEZ e OCHOA (2004) pesquisaram o diâmetro mínimo do carretel para armazenamento de um tubo compósito sem comprometer sua integridade estrutural através de simulações numéricas e experimentos. Modelos de elementos finitos foram desenvolvidos para simular o teste de flexão em quatro pontos em diferentes tubos compósitos. Os resultados computacionais foram comparados aos dados experimentais com sucesso. O parâmetro analisado foi o momento de flexão dos tubos produzidos por enrolamento filamentar.

Os arranjos para os tubos compósitos analisados foram: epóxi/carbono orientado a ($\pm 45^{\circ}$) e ($\pm 55^{\circ}$); epóxi/vidro a ($\pm 45^{\circ}$) e ($\pm 55^{\circ}$); híbrido com 50% de epóxi/carbono a ($\pm 45^{\circ}$) e ($\pm 55^{\circ}$) e híbrido com 25% de epóxi/carbono a ($\pm 45^{\circ}$) e ($\pm 55^{\circ}$), com todos os arranjos assimétricos. Os tubos foram construídos com diâmetro interno de 5,48 cm, diferentes espessuras (0,26cm e 0,32cm) e comprimentos (1,22m e 1,52m) para ambos compósitos com fibra de carbono e de vidro.

Os resultados obtidos para os tubos orientados a (±45°) mostram o melhor desempenho do tubo epóxi/vidro, seguido do tubo híbrido com 25% de epóxi/carbono, cujo momento de flexão foi 17% maior que o tubo epóxi/carbono. Em termos práticos, significa que o tubo epóxi/vidro pode ser enrolado em um carretel com raio mínimo de aproximadamente 1,3m, o tubo híbrido 25% em um raio de 2,1m e o tubo epóxi/carbono em um raio de 2,43m.

Analisando os resultados para a orientação de $(\pm 55^{\circ})$, o tubo epóxi/vidro apresentou o melhor desempenho com maior momento de flexão, o que equivaleria a ser enrolado em um carretel com raio mínimo de 1,4 m; seguido do híbrido 25% com um raio de 1,7 m e posteriormente o epóxi/carbono com um raio de 2,0 m.

O tubo compósito epóxi/vidro apresentou o melhor desempenho, podendo ser enrolado em carretéis menores que os tubos de epóxi/carbono antes de comprometer sua integridade estrutural.

Analisando o universo pesquisado, há diversos trabalhos mostrando que os materiais compósitos são muito promissores para aplicações *onshore* e *offshore*. Muitos avaliam a viabilidade econômica e técnica da utilização desses materiais, através de simulações com elementos finitos. Porém, são poucos os trabalhos experimentais com uso de protótipos ou em tamanho real disponibilizados na literatura. A seguir serão apresentados alguns desses.

JOHNSON *et al.* (1999) realizaram testes em 80 protótipos de *risers* de produção. A Figura 2.11 ilustra a estrutura da parede tubular do *riser* compósito. A estrutura é híbrida, consistindo de fibra de carbono, fibra de vidro e matriz de resina epóxi. O tubo foi fabricado pelo método do enrolamento filamentar molhado e posteriormente curado com aporte de calor. *Liners* interno e externo de resina termoplástica ou elastômero foram usados. Os dutos foram construídos com um diâmetro nominal de 255 mm para operar a uma lâmina d'água de 914m a 1524m de água.

19



Figura 2.11: Ilustração esquemática da parede do tubo compósito. Fonte: JOHNSON *et al.* (1999).

No projeto, a quantidade de camadas de fibra de carbono enroladas circunferencialmente é determinada pela pressão na cabeça do poço. Essas camadas são distribuídas uniformemente entre as superfícies interna e externa da parede do tubo para maximizar a resistência à pressão externa de colapso. Para aumentar a resistência da parede do tubo a falhas e ao impacto, as camadas de fibra de carbono são misturadas com fibra de vidro tipo E.

As camadas circunferenciais de fibra de vidro tipo E no meio da parede tubular são usadas como núcleo do material para aumentar a estabilidade da seção transversal, através do aumento da distância entre os reforços circunferenciais interno e externo de carbono.

As camadas helicoidais de baixo ângulo de fibra de carbono fornecem a resistência axial e rigidez. O requisito mínimo de rigidez axial determina a espessura dessa camada de baixo ângulo.

Após alguns ensaios, os autores concluíram que o desempenho sob fadiga estava de acordo com os critérios e que o projeto de *risers* compósitos havia atingido os objetivos quanto ao custo, peso da estrutura e desempenho.

STORHAUG *et al.* (2001) mostraram que tendões e *risers* (com juntas) híbridos de compósitos (produção e perfuração) foram construídos, testados e qualificados. Os testes foram realizados em uma plataforma tipo TLP no mar do Norte.

A Figura 2.12 mostra um desenho esquemático do *riser* de compósito com junta (conector) metálica utilizada. Os principais componentes desse projeto são um conector metálico (titânio), um *liner* metálico ou elastomérico, um laminado compósito estrutural de fibra de carbono e uma camada de proteção externa. O *liner* metálico (titânio) é utilizado quando se necessita de resistência mecânica devido à rotação de ferramentas.



Figura 2.12: Desenho esquemático da construção do *riser* de compósito. Fonte: STORHAUG *et al.* (2001).

A Figura 2.13 mostra algumas fases da fabricação de um *riser* híbrido de perfuração, construído com a técnica de enrolamento filamentar e projetado com 56cm de diâmetro e 15m de comprimento, em um total de aproximadamente 40 camadas de fibra de carbono e carbono/vidro aplicadas nas direções longitudinal e transversal. Para assegurar a precisão, o processo é todo automatizado e controlado por computadores. Após o enrolamento das fibras, o *riser* foi curado em um forno com temperatura específica e controlada.


Figura 2.13: ilustração da fabricação de um *riser* de material compósito com *liner* de titânio e juntas nas extremidades. Fonte: STORHAUG *et al.* (2001).

A primeira demonstração em campo de um *riser* de compósito, descrita anteriormente por STORHAUG *et al.* (2001), envolveu a instalação desse segmento em *risers* de perfuração de alta pressão, a perfuração de três poços e testes de qualificação, satisfazendo os requerimentos operacionais e ambientais. SALAMA *et al.* (2001) disseram que essa operação obteve sucesso, aumentando a confiabilidade nos *risers* de compósitos. No entanto, algumas dificuldades comerciais e de custo do produto ainda precisam ser superadas.

MENICONI *et al.* (2001) analisaram, por elementos finitos, a viabilidade técnica do uso de um compósito híbrido em *risers* de produção para uma TLP fixada a 1000m de lamina d'água.

O *riser* de compósito simulado era constituído de fibras de vidro e carbono em uma matriz epóxi. Segundo os autores, a resina epóxi foi escolhida por possuir boas propriedades mecânicas, fácil processamento e bom desempenho a elevadas temperaturas.

O tubo possui duas camadas (internas e externas) de epóxi/fibra de vidro tipo E enroladas circunferencialmente (90°) para resistir às tensões circunferenciais com carregamentos de até 20,7MPa considerados em serviço. A fibra de vidro foi utilizada por possuir rigidez e resistência adequadas, além do baixo preço, se comparado ao da fibra de carbono.

Fibras de carbono foram enroladas a um ângulo de ± 20°, contribuindo grandemente para a resistência axial e a rigidez do tubo. As camadas foram projetadas para resistir às tensões no topo do *riser* a 1000m de lamina d'água. Segundo os autores, essas fibras foram escolhidas devido ao baixo peso, resistência à fadiga e elevada tensão de ruptura trativa, associada à boa resistência química à água do mar.

Para o *liner* interno, foi considerada a borracha nitrílica Buna-N para aumentar a proteção contra penetração da água. Ela também age isolando e, conseqüentemente, protegendo as fibras de vidro da água do mar. E, finalmente, uma camada externa de polietileno para proteger a superfície do duto de choques e abrasão. A Figura 2.14 ilustra o arranjo.



Figura 2.14: Ilustração esquemática do arranjo de fibras do *riser* compósito analisado. Fonte: MENICONI *et al.* (2001).

A principal conclusão dos autores foi o resultado positivo das análises, confirmando a viabilidade técnica do uso dos materiais compósitos nesses equipamentos, além da confirmação dos benefícios propostos pelo uso do material, já citados anteriormente, relativos ao peso, tracionamento, corrosão e fadiga.

O trabalho de NOLET e FEECHAN (2003) abordou a reabilitação de linhas estáticas (*flowlines*) de aço com conexões através de sua substituição por linhas bobináveis de compósito reforçado, em águas rasas do Golfo do México. Essas linhas consistem em um *liner* termoplástico (barreira de pressão) revestido por uma camada de reforço estrutural, cuja seção é apresentada na Figura 2.15.



Figura 2.15: Ilustração da seção de um duto de compósito bobinável. Fonte: NOLET e FEECHAN (2003).

O *liner* termoplástico é fabricado com polietileno de alta densidade (HDPE) ou polietileno reticulado (PEX). O duto é fabricado por enrolamento filamentar, em um processo contínuo onde as fibras que fornecem a resistência estrutural são molhadas na resina epóxi. Essas são enroladas nas direções axial e circunferencial sobre o *liner* termoplástico, que atua como mandril, conforme ilustrado na Figura 2.16.



Figura 2.16: Ilustração da fabricação do duto de compósito bobinável pela técnica de enrolamento filamentar. Fonte: NOLET e FEECHAN (2003).

Essas linhas foram qualificadas para uso com óleo e gás na exploração e injeção, a pressões até 20,7 MPa e temperatura de 80° C. Sua instalação é considerada rápida por serem fabricadas em comprimento contínuo de 6000 m e armazenadas em grandes carretéis, Figura 2.17. As linhas convencionais com uniões demandam maior mão-de-obra, material, equipamentos, etc.



Figura 2.17: Dois carretéis sendo preparados para operação de instalação. Fonte: NOLET e FEECHAN (2003).

A Figura 2.18 mostra dois *risers* de exportação de material compósito bobináveis em operação em uma plataforma de petróleo.



Figura 2.18: Dois *risers* de exportação com dutos de compósito bobináveis instalados. Fonte: NOLET e FEECHAN (2003).

Segundo WILLIANS e SAS-JAWORSKY II (2000), para acomodar um duto compósito em carretéis, é desejável que o duto possua uma capacidade de ser repetidamente submetido a carregamentos com deformações axiais na ordem de 2% ou maior. Esse valor supera a deformação de ruptura de algumas fibras, por exemplo, a fibra de carbono. No entanto, considerando um laminado multidirecional, sem fibras na direção longitudinal, pode-se experimentar maiores deformações no laminado antes da ruptura do material.

A Figura 2.19 apresenta as propriedades elásticas de laminados com fibra de carbono ($\pm \theta$) em função da orientação das fibras.



Figura 2.19: Propriedades elásticas do laminado em função da orientação das fibras de carbono. Fonte: WILLIANS e SAS-JAWORSKY II (2000).

No gráfico, observa-se que o módulo de elasticidade axial para um laminado unidirecional orientado axialmente (0°) chega a 19,6 Mpsi (135 GPa) e rapidamente o valor da propriedade diminui entre os ângulos de 5° e 45°, seguido de pequena variação entre 45° e 90°.

No caso de um laminado com fibra de carbono orientado a $\pm 45^{\circ}$, a deformação da fibra é aproximadamente 12% da deformação axial imposta. Essa deformação a $\pm 45^{\circ}$ foi menor do que a deformação das fibras orientadas a 0°. Além disso, o módulo

de cisalhamento alcança seu valor máximo a ±45°, fazendo dessa uma boa orientação para dutos projetados para suportar carregamentos de torção.

O gráfico da Figura 2.19 mostra ainda que maiores valores de deformações podem ser impostos no compósito sem exceder a deformação máxima da fibra. Assim, ajustando a fibra para uma orientação maior que ±30°, pode-se aplicar uma deformação axial considerada elevada na flexão sem exceder o limite máximo permitido pela fibra.

Nos próximos parágrafos serão citados trabalhos que se referem a comparações entre os *risers* metálicos e os *risers* de material compósito.

2.1.3 Comparação entre *Risers* Compósitos e *Risers* Metálicos

SCOTT (2006) comparou a característica de durabilidade dos *risers* de compósito e os de aço. Em um ambiente onde há um elevado carregamento trativo em regime cíclico, a deformação dos *risers* é algo comum. Quando o *riser* passa de uma deformação elástica para a plástica, há um estreitamento das paredes do duto.

Considerando que o *riser* de aço é normalmente projetado para trabalhar sob carregamentos dinâmicos a tensões que chegam a 80% do seu limite de escoamento, ou seja, próximo ao regime plástico, o uso do compósito pode ser vantajoso. Ao utilizar o *riser* de compósito sob o mesmo carregamento dinâmico, ele trabalhará com 60% de seu limite de escoamento; desse modo, sua durabilidade seria superior à do *riser* de aço e requereria menor manutenção.

Quanto ao peso desses equipamentos, JACOB (1998) disse que o peso seco de um *riser* compósito (carbono/epóxi) é cerca da metade do peso seco de um *riser* fabricado com aço. E o peso de um *riser* compósito submerso (peso molhado) é cerca de 65% do peso do aço.

Quanto às linhas contínuas bobináveis, os materiais compósitos têm como benefícios a maior resistência à corrosão comparada ao aço, instalação rápida, o baixo número de conectores utilizados, maior confiabilidade no sistema por eliminar as conexões, reduções significativas no custo, comparando-se aos métodos tradicionais (linhas de aço com conectores) e menos pessoas no local da instalação, diretamente relacionado ao menor risco de acidentes e segurança (NOLET e FEECHAM, 2003).

ODRU *et al.* (2002) avaliaram as vantagens técnicas e econômicas para as aplicações de *risers* em catenária e linhas de exportação com o uso de materiais compósitos e metálicos.

No estudo, foram propostos e analisados quatro arranjos para os *risers* de compósito para injeção de água, Tabela 2.1. A fibra de carbono foi utilizada para fornecer resistência estrutural sob carregamento e a fibra de vidro foi utilizada para aumentar a espessura, tornando o tubo mais robusto para resistir a colisões e manejos.

		C10	C'10	C20	C'20
Fibra de Carbono	Orientação	90°/10°	90°/10°	60°/20°	90°/10°
	Espessura	1,9 mm	8 mm	2,6 mm	16 mm
Fibra de Vidro	Orientação	55°	10°	55°	10°
	Espessura	8,1 mm	2 mm	17,4 mm	4 mm
Rigidez Axial (MN)		175	1020	175	2040
Peso Aparente (N/m)		95	63	187	118

Tabela 2.1: Arranjos analisados para risers de injeção de água em catenária

Fonte: ODRU et al. (2002).

Dois arranjos, C10 e C20, possuem a espessura mínima de fibras de carbono necessária para resistir ao carregamento e o restante da espessura em fibra de vidro para fornecer a espessura total de 10 e 20mm, respectivamente. Os outros dois arranjos, C'10 e C'20, possuem essencialmente fibra de carbono, resultando em uma maior rigidez axial. As quatro estruturas foram analisadas considerando um diâmetro de tubo de 11 ½" (292mm), uma pressão de injeção no topo de 1,5MPa e uma profundidade de 2500m de água.

Ao analisarem os *risers* de injeção de água em catenária, concluíram ser tecnicamente aceitável a utilização do compósito e do aço em 2500m de coluna d'água nos mares do Brasil e do Golfo da Guiné. A fabricação com aço, no entanto, requer o uso de um aço de alto grau (P110), enquanto o uso de compósito permite maior facilidade em seu projeto.

A avaliação econômica mostra uma grande redução no peso próprio dos *risers* sustentados pelas embarcações quando são utilizados compósitos em vez do aço (392t de economia considerando um peso de 420t para o duto de aço e 28t para o duto de compósito). Porém, como as plataformas FPSO são capazes de suportar um peso elevado, essa redução em peso causa pouca influência para sua estrutura.

O maior benefício trazido pelos compósitos está na simplificação do método de lançamento ao permitir a utilização de pequenos navios. Além disso, devido à característica de flutuabilidade dos *risers* de compósitos quando vazios, oferecem a possibilidade de serem lançados cheios de água, mantendo um peso considerado baixo. Desse modo, não necessitariam de requisitos para resistir à pressão de colapso.

A viabilidade técnica dos *risers* de compósitos de produção também foi avaliada. Considerando a possibilidade de estarem vazios ou cheios de gás, o *riser* inaceitavelmente flutua, ao contrário do *riser* de aço. Nesse caso, os autores alertam que o peso do equipamento deve ser ajustado evitando a flutuação quando cheio de gás, pois a leveza do material pode gerar grandes deflexões sob o efeito das correntezas.

Como sugestão para solução do problema, foi proposta a construção do *riser* com uma carcaça interna de aço, como nos *risers* flexíveis, permitindo a fixação do *liner* interno e ajuste do peso. A especificação para o estudo foi um diâmetro interno de 8" (457,2mm), pressão de serviço no topo entre 10MPa e 35MPa e uma profundidade de 2500m, devendo resistir aos requisitos de tracionamento e pressão. O arranjo estudado foi uma orientação de 60°/20° para as fibras de carbono com espessura de 6,5mm e fibras de vidro orientadas a 55°, com espessura de 13,5 mm.

Analisando as linhas de exportação submersas no formato W (*Lazy* W), Figura 2.20, foi concluído que a utilização do aço limita seu diâmetro a 16" (406,4mm) por não alcançar os requisitos de fadiga. O uso do compósito permite um diâmetro de 22" (558,8mm), pela característica do material em possuir uma boa resistência à fadiga.



Figura 2.20: Riser de exportação em formato W - Lazy W. Fonte: ODRU et al. (2002).

Em outro trabalho, ODRU *et al.* (2003) afirmaram que os dutos de compósitos são mais competitivos, devido aos baixos níveis de tensões induzidas pelo peso próprio, elevada flexibilidade e resistência à fadiga.

BOTKER e JOHANNESSEN (2002) discutiram que o uso das plataformas TLP's pode ser otimizado através do uso de tendões e *risers* de compósito. Com a utilização dos compósitos, essas plataformas se tornariam uma alternativa atraente para aplicações em águas ultraprofundas (~2500m).

Caso fossem instalados *risers* de aço, a utilização das TLP's a tais profundidades ficaria financeira e tecnicamente impossibilitada. Nos diversos estudos desenvolvidos, no que tange à utilização dos compósitos, foram verificadas a integridade estrutural, a fabricação e a possibilidade das instalações dos *risers* e tendões através de análises, testes em protótipos e demonstrações em tamanho real.

A análise de custo indicou o potencial do uso dos compósitos; uma economia de aproximadamente 10% do custo total da plataforma se comparado aos *risers* de aço convencionais. Além disso, não se pode deixar de citar o melhor desempenho contra corrosão e fadiga dos compósitos comparados ao aço.

2.2 MATERIAIS COMPÓSITOS

Segundo MIRACLE e DONALDSON (2003), o material compósito é a combinação macroscópica de dois ou mais materiais distintos, cuja interface entre eles é reconhecível. Uma definição mais prática se restringe a enfatizar que são materiais que possuem uma matriz contínua que envolve, une e dá forma a um conjunto de constituintes mais resistentes – o reforço. O material compósito resultante possui propriedades estruturais balanceadas e superiores a cada um de seus constituintes separadamente. Geralmente, esses materiais são otimizados para alcançar propriedades específicas para uma dada faixa de aplicação.

As propriedades finais dos compósitos são funções das propriedades das respectivas fases constituintes, da proporção relativa entre elas e da geometria da fase reforço (forma, tamanho, distribuição, e orientação de partículas ou fibras). Essa diversidade encontrada nos materiais compósitos proporciona grande flexibilidade aos projetos (CHAWLA, 1987).

A seguir serão discutidas em detalhes as fases matriz e de reforço.

2.2.1 Fase Matriz

Uma variedade de resinas termoplásticas e termorrígidas tem sido utilizada como matriz do compósito, nesse caso denominada "matriz polimérica". A matriz polimérica deve ser capaz de absorver energia e reduzir a concentração de tensões, fornecendo características como ductilidade e resistência à fratura, a fim de maximizar a durabilidade do compósito. Além disso, é desejável que apresente um bom desempenho em ambientes guentes e úmidos PILATO (1994).

Os componentes poliméricos utilizados para fabricação dos compósitos reforçados com fibra são preferencialmente líquidos e pouco viscosos para permitir sua fácil impregnação nas fibras.

As resinas termoplásticas são polímeros com estrutura linear ou ramificada, solúveis em solventes compatíveis e que fundem quando submetidas ao aquecimento. As termorrígidas são insolúveis, infundíveis sob calor e, no máximo, apresentam um

suave inchamento quando em contato com solventes afins; possuem uma estrutura molecular tridimensional, reticulada e com ligações cruzadas.

Por serem altamente reticuladas, as ligações cruzadas entre as cadeias moleculares causam baixa resistência à fratura, que pode ser minimizada pela adição de elastômeros ou borrachas modificadas (na forma de pequenas - poucos micrômetros ou menos - inclusões macias), que misturados à resina epóxi, formam um sistema multifásico (CHAWLA, 1987).

Sob a ação do calor, as resinas termorrígidas começam a sofrer perdas em suas propriedades, como a tenacidade, e com a continuação do aquecimento, decompõem-se até a queima total do material. Elas se limitam a uma temperatura máxima em serviço, definida com base na temperatura de transição vítrea da resina ou temperatura de distorção quente, que varia em função da sua arquitetura molecular.

A temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura na qual ocorre a transição entre um comportamento borrachoso (dúctil) e um comportamento vítreo (frágil) do polímero em função da variação de temperatura. Está diretamente relacionada à porção amorfa do polímero e não à porção cristalina. Desse modo, quanto maior a parte amorfa, mais significativa essa transição.

O fornecimento de energia ao polímero, através do aumento da temperatura, permite a maior mobilidade das cadeias, que se rearranjam alterando as propriedades dos materiais. Desse modo, é importante estabelecer um limite de temperatura de serviço a partir do qual as propriedades do material sofrem alterações significativas.

Existem diferentes técnicas para obtenção do valor da T_g dos polímeros, apresentando vantagens e desvantagens que nortearão a seleção da técnica a ser utilizada. Elas fornecerão resultados semelhantes, porém a diferença é considerada aceitável. Um dos métodos de análise da T_g se baseia na mudança do calor específico - C_p - do material. Em outro método, ela se baseia na mudança do módulo de elasticidade do material. Em ambas a temperatura de transição vítrea é detectada através da mudança de uma propriedade do material.

Dentre as resinas mais utilizadas como matrizes poliméricas dos compósitos estão: epóxi, poliéster e viniléster.

As resinas epóxi são caracterizadas por possuírem as melhores propriedades em termos de resistência mecânica. Possuem boa resistência química, sistemas com

alta viscosidade, maior custo e ampla faixa de aplicação. Dependendo do agente, a cura pode ser em temperatura ambiente ou a quente.

As resinas poliésteres podem ser classificadas em ortoftálicas e isoftálicas. O primeiro grupo de resinas possui um amplo uso nos plásticos reforçados com fibra de vidro, resistências mecânica e à corrosão moderadas, baixas temperaturas de cura e baixo custo. As isoftálicas apresentam melhores propriedades, diferindo das anteriores quanto à melhor resistência mecânica e à corrosão e ao custo mais elevado (LANEY, 2002).

As resinas vinilésteres são uma combinação das resinas poliéster e epóxi, possuem excelente resistência à corrosão, boa resistência mecânica, boa tenacidade e custo intermediário entre o poliéster e o epóxi. São amplamente usadas como *liner* de corrosão dos plásticos reforçados com fibra de vidro (LANEY, 2002).

Se comparada as poliéster e viniléster, a resina epóxi possui uma maior resistência à absorção de umidade (SPSYSTEMS, 2005).

Neste trabalho, as resinas epóxi foram selecionadas para serem a matriz do compósito polimérico a ser fabricado por possuírem boas propriedades de resistência mecânica, e menor absorção de umidade, já que é visada a aplicação em *risers*, equipamentos que trabalham em condições marítimas e sob grandes solicitações.

2.2.1.1 Resina Epóxi

A resina epóxi é um polímero termorrígido, cujo grupo químico funcional "epóxi", também denominado "epoxídico", "etoxileno" ou "oxirano", localiza-se nas extremidades, internamente ou presentes em estruturas cíclicas de cadeias químicas. Ele é constituído por moléculas formadas por dois átomos de carbono e um de oxigênio, como mostra o esquema abaixo (MARGOLIS, 1985).



Figura 2.21: Esquema de ligação do grupo químico epóxi.

O polímero epóxi, utilizado por muitos pesquisadores e que será aqui, é uma combinação do Bisfenol A com a Epicloridrina. A Figura 2.22 mostra o esquema da estrutura química da (a) Epicloridrina e do (b) Bisfenol A, cuja reação ocorre em meio alcalino através da absorção do HCI durante a polimerização (FUJIYAMA, 2004). O resultado da reação desses dois componentes é a resina epóxi.





A estrutura química idealizada de um típico epóxi (Diglicidil Éter de Bisfenol-A) é formada por uma longa cadeia molecular, cujo grupamento reativo encontra-se no final da mesma, Figura 2.23. A molécula contém dois anéis aromáticos em seu centro, os quais promovem uma maior absorção das tensões mecânicas e térmicas, do que os grupos lineares, e ainda conferem à resina boa rigidez, tenacidade e propriedades resistentes ao calor (SPSYSTEMS, 2005).



Figura 2.23: Estrutura química idealizada de um típico epóxi (Diglicidil Éter de Bisfenol-A). Fonte: BRUINS (1968).

O grupo epóxi é capaz de reagir com um grande número de moléculas para formar resinas termorrígidas de elevada performance sem a evolução de subprodutos. Os agentes de cura podem ser classificados como co-reagentes, sendo incorporados à estrutura macromolecular (Figura 2.24) ou como aqueles que promovem a reticulação catalítica (PILATO, 1994).

Os agentes de cura co-reagentes são reagentes polifuncionais que são usados aproximadamente em quantidades estequiométricas com a resina epóxi. As poliaminas freqüentemente usadas são as alifáticas, aromáticas, cicloalifáticas e heterocíclicas. Dependendo da basicidade relativa da poliamina, as reações de reticulação podem ocorrer prontamente em temperatura ambiente (poliamina alifática

primária) ou requererem elevadas temperaturas como as aminas aromáticas (PILATO, 1994).

A Figura 2.24 representa esquematicamente a estrutura 3D da resina epoxídica, cujo agente de cura é uma amina, introduzida através de uma "reação de adição", onde, como se pode ver, ambos os materiais fazem parte da reação química.



Figura 2.24: Representação esquemática da resina epóxi em uma estrutura curada 3D. Fonte: SPSYSTEMS (2005)

2.2.1.1.1 Reação de Polimerização ou Cura dos Sistemas Poliméricos

Isoladamente, a resina não efetua o processo de reticulação ou cura, necessitando da adição do agente de cura a ser misturado em quantidades estequiométricas para iniciar a reação. Depois da homogeneização da mistura, inicia-se uma reação química em cadeia a qual pode ser acelerada pelo uso de substâncias denominadas aceleradores, que aumentam a velocidade de reação, e também pela própria ação do aumento da temperatura.

A resina líquida e o agente de cura produzem um sistema de baixa viscosidade, facilmente manuseável, durante seu processamento. A cura ocorre a diferentes temperaturas, que variam em função do agente de cura utilizado.

É essencial que seja obtida uma correta razão de mistura entre a resina e o agente de cura, a fim de evitar que uma das duas porções não reaja, afetando as propriedades finais do polímero após a cura (SPSYSTEMS, 2005).

Após a adição do agente de cura e, facultativamente do acelerador, à resina, o sistema polimérico vai se tornando mais viscoso e perdendo sua capacidade de fluir, saindo do estado líquido para um estado gelatinoso. Esse instante é chamado de "ponto de gel". Em outras palavras, é o momento em que há um aumento abrupto da viscosidade do polímero. O período de tempo necessário para chegar a esse ponto é denominado "tempo de gel".

Durante o processo de fabricação de componentes compósitos, é relevante o conhecimento do tempo de gel durante a polimerização da resina. Essa propriedade determina a transição do estado líquido para o borrachoso, a partir do qual a resina perde suas propriedades de fluidez, dificultando a molhabilidade da fibra pela resina, logo influenciando diretamente as propriedades mecânicas dos compósitos. Desse modo, o tempo de gel é capaz de determinar o tempo de processamento da resina.

A partir do ponto de gel, a resina epóxi continuará endurecendo até alcançar o estado sólido. Esse processo completo é conhecido como "polimerização" ou "cura" da resina. Parâmetros do processo de cura como tempo, temperatura e quantidade de endurecedor influenciam diretamente a estrutura molecular das resinas, logo, as suas propriedades finais (SPSYSTEMS, 2005).

O processo de cura pode ser acelerado com o fornecimento de energia à reação. Isso é usualmente feito em processos de cura que duram muitas horas, até dias, em temperatura ambiente. O próprio calor gerado pela reação de polimerização (processo exotérmico) pode auto-acelerar a cura da resina.

O processo de pós-cura pode ser entendido como o fornecimento de energia ao sistema para que as cadeias ganhem certa mobilidade e continuem o processo de reticulação. Esse aporte de energia ao sistema promove variações na estrutura molecular, trazendo benefícios como o aumento da T_g, devido à maior quantidade de ligações cruzadas promovida entre as moléculas (SPSYSTEMS, 2005).

A estrutura molecular da resina epóxi pode ser modificada através do uso de diferentes agentes de cura e das condições de cura.

A utilização da resina epóxi é muito versátil, devido à ampla variedade de resinas básicas, agentes de cura, catalisadores e aditivos disponíveis, que satisfazem, desse modo, propriedades e características de processo exigidas por diversas

aplicações. Podem ser obtidas diferentes propriedades, variando de materiais flexíveis a outros mais rígidos (BRUINS, 1968).

2.2.1.1.2 Critérios de Seleção de Resina Epóxi

Na seleção de uma resina epóxi para as matrizes dos compósitos poliméricos, devem-se considerar muitos fatores. Um critério importante é o pico exotérmico. Ele significa a máxima temperatura que a resina alcança durante a cura. Se essa temperatura for muito alta, pode gerar elevados gradientes térmicos no material, e conseqüentemente, ele poderá apresentar tensões residuais internas levando a uma falha prematura.

Outro critério de grande importância no processo de seleção é a T_g da resina e a sua resistência ao sistema calor/umidade. Essas propriedades são ditadas pela estrutura da resina epóxi, o tipo de agente de cura e as condições de reação (PILATO, 1994).

As resinas epóxi são susceptíveis aos efeitos higrotérmicos (atuação da temperatura e da umidade), resultando, em alguns casos, em uma considerável degradação das características mecânicas dos seus compósitos. Os polímeros absorvem umidade por difusão; ocorre uma certa dilatação e plastificação do polímero, reduzindo a temperatura de transição vítrea (T_g). O amaciamento da matriz (plastificação) resulta em uma redução do suporte da matriz pelas fibras. Essa sustentação é mais crítica em carregamentos compressivos e, em menor proporção, estendido a carregamentos cisalhantes (CHAWLA, 1987).

Em ambientes marítimos, a habilidade de resistir à degradação causada pela absorção de água é de grande importância. Todas as resinas absorvem alguma umidade, aumentando seu peso. No entanto, o mais importante é como essa umidade irá influenciar as propriedades, principalmente a ligação entre a matriz e a fibra, levando a uma gradual perda da resistência mecânica ao longo do tempo.

CUNHA (2006) analisou os efeitos higrotérmicos sobre a resistência à tração de compósitos epóxi/carbono unidirecionais. Os corpos de prova foram submetidos à câmara de climatização (água destilada) e à câmara de névoa salina (água salgada) em temperatura ambiente e a 80°C. Ambos condicionamentos promoveram a diminuição da resistência, tanto a altas temperaturas quanto em temperatura

ambiente. A maior influência se deu na amostra sob climatização ensaiada em elevada temperatura, com decréscimo de 51% de sua resistência. Desse modo, o autor concluiu que o efeito combinado da elevada temperatura de ensaio e do condicionamento, em câmara de umidade controlada, reduz as resistências à tração longitudinal, e principalmente transversal, devido à degradação da matriz.

Segundo PILATO (1994), um ciclo de mudança contínua de um ambiente úmido-seco pode levar a um ligeiro aumento no volume do polímero ou inchamento. A ação reversível de dilatação/contração sob essas condições pode causar microtrincas. Contudo, deseja-se que a resina trabalhe bem, dentro de um intervalo de temperaturas e umidade, provendo as propriedades necessárias à estrutura compósita.

Uma das grandes vantagens da resina epóxi é a baixa contração durante a cura. Alguns benefícios obtidos são a minimização das tensões internas e a menor perturbação da interface resina líquida/reforço durante a cura, resultando em uma ligação matriz/fibra mais homogênea e uma melhor adesão. Isso permite melhor transferência do carregamento da matriz para a fibra. Isso se deve à sua composição química e à presença de hidroxilas e de grupos éter (SPSYSTEMS, 2005).

A resina epóxi é caracterizada por possuir excelentes propriedades mecânicas, excelente capacidade de adesão, resistência química, isolamento elétrico e resistência à degradação por água, sendo essa devido à ausência de grupamento éster. Essa última propriedade a faz ideal para o uso como material primário na construção de barcos e outras aplicações marítimas (SPSYSTEMS, 2005), além de uma vasta aplicação industrial por sua versatilidade e boas propriedades.

A resina epóxi possui um bom tempo de processamento e é adequada para o processo de enrolamento filamentar e muitos outros, como moldagem por transferência de resina (RTM) (MARGOLIS, 1985).

Além dessas vantagens, podem-se citar: variedade de características de flexibilidade e resistência; resistência à fadiga e fluência; grande variedade de opções de agentes de cura; ausência de vapores de estireno e toxidade; longo tempo disponível para trabalho (CHARLES, 2000).

Algumas de suas desvantagens são: presença de alguma toxidade quando não curados; dificuldade de combinar tenacidade e resistência a elevadas temperaturas;

elevada liberação de fumos quando em fogo (menor que a do grupamento éster); e pode ser sensível à degradação por luz ultravioleta.

2.2.1.1.3 Fratura de Polímeros

De acordo com a teoria de propagação das trincas em materiais poliméricos, a superfície de fratura das resinas epóxi pode ser caracterizada por três regiões distintas: de iniciação, de transição e de propagação.

A região de iniciação da trinca – Região A - circunda o defeito que dá origem ao processo de ruptura do material. Essa região possui uma superfície plana e lisa, ou seja, com baixa rugosidade. Portanto, sua aparência é espelhada ao redor da falha e está associada com a propagação da trinca em um único plano e com uma velocidade de propagação muito baixa. Segundo D'ALMEIDA *apud* SOUSA (2004), quanto menor a região A, mais frágil é o material.

Segundo PURSLOW *apud* SOUSA (2004), a baixa rugosidade da região A está relacionada ao baixo nível de concentração de tensões na iniciação da trinca e à baixíssima velocidade de propagação da trinca principal.

Adjacente à região espelhada, encontra-se uma região de transição - região B entre uma região de propagação à baixa velocidade para outra de alta velocidade. Sua aparência é o de marcas radiais espaçadas perpendiculares à direção de crescimento da trinca.

As trincas iniciadas anteriormente na região A tornam-se instáveis e começam a aumentar sua velocidade de propagação no interior do material; contudo, ainda são consideradas de baixas velocidades. Um aumento progressivo da rugosidade da superfície de fratura ocorre devido ao aumento do nível de concentração de tensão na região à frente da ponta da trinca (LOW e MAY e CANTWELL *et al. apud* SOUSA, 2004).

A região mais afastada do ponto de iniciação da trinca - região C - é caracterizada pela propagação da trinca a alta velocidade. Sua aparência é mais rugosa com a presença de marcas cônicas ou linhas semi-elípticas.

As marcas cônicas são características da região C da fratura do tipo frágil de alguns polímeros. Segundo OWEN e ROSE e D'ALMEIDA *et al. apud* SOUSA (2004),

essas marcas cônicas são o lugar geométrico do encontro da frente de propagação da trinca principal com a frente de propagação das microtrincas secundárias que se propagam radialmente em outro plano.

LIN e CHEN (2005) afirmaram que essa conicidade pode ser entendida como a interseção entre o movimento planar da frente da trinca e o crescimento radial de "microfissuras" (*craze*) circulares ou frente das trincas secundárias.

Para o autor, as microfissuras podem ser consideradas microtrincas unidas por "fibrilas" (*fibrils*), cuja formação é acompanhada do aumento volumétrico da amostra. Sua importância consiste por caracterizarem o primeiro estágio do processo de fratura em materiais poliméricos e por estarem associadas à deformação plástica não uniforme. Essa deformação promove o aparecimento de vazios a partir das imperfeições preexistentes no polímero, como poros e sujeiras (NARKIS *apud* SOUSA, 2004).

Esse mecanismo de deformação é denominado *crazing* e pode não se manifestar em todos os polímeros.

A Figura 2.25 ilustra esquematicamente a formação das marcas cônicas na superfície de fratura dos polímeros.



Figura 2.25: Formação de marcas cônicas em superfícies de fratura na região de elevada velocidade de propagação de trincas. Fonte LIN e CHEN (2005)

Na Figura 2.25, as linhas paralelas representam o movimento da frente da trinca principal e os círculos concêntricos representam o crescimento circular das

microfissuras ou frente de trinca secundária. Os três primeiros pontos de intercessão consecutivos no tempo reproduzem a forma de uma conicidade na estrutura.

Crazes ou trincas secundárias se iniciam no ponto focal da seção cônica, representado pelo ponto central na Figura 2.25. Esse é o local da concentração de tensão devido a não homogeneidade do material, arranhões, falhas ou impurezas.

O tipo de superfície de fratura depende da razão entre a velocidade de propagação da trinca principal com a velocidade do crescimento radial das microfissuras (*crazes*) ou das trincas secundárias.

O fenômeno do surgimento de formas cônicas na região de rápida propagação da trinca pode ser interpretado como uma mudança no tipo de superfície de fratura, de uma forma parabólica (*flat parabola*) no início, para uma forma elíptica (*prolate parabola*) em função do aumento da razão entre a velocidade de propagação da trinca principal com a velocidade do crescimento radial das microfissuras (*crazes*) ou das trincas secundárias. Se essa razão entre as velocidades continuar a aumentar, a superfície de fratura tenderá a formas próximas a círculos (LIN e CHEN, 2005).

A Figura 2.26 demonstra uma simulação desse fenômeno que ocorre na superfície de fratura para as razões de velocidade da trinca de 0,1, 1, 2, 5, 10 e 20 (LIN e CHEN, 2005).



Figura 2.26: Simulação computacional do tipo de superfície de fratura para diferentes razões de velocidades. Fonte: LIN e CHEN (2005).

MIRACLE e DONALDSON (2003) afirmaram que as marcas parabólicas são produzidas pela nucleação e crescimento de cavidades adiante da frente da trinca que está avançando. A Figura 2.27 ilustra as citadas marcas parabólicas ou cônicas.



Figura 2.27: Microestrutura da zona de crescimento de velocidade rápida – região C da superfície de fratura obtida no MEV (x400), com destaque para as marcas cônicas. Fonte LIN e CHEN (2005)

2.2.2 Fase de Reforço

Os reforços possuem variadas formas e tamanhos, como ilustrados na Figura 2.28. Podem ser da forma de partículas (reforço por dispersão), "wiskers", fios descontínuos (picados), fibras contínuas, tecidos e mantas. É sabido que a grande maioria dos materiais é mais resistente e rígida na forma fibrosa do que em qualquer outra forma, por isso a grande atração pelos materiais fibrosos. Uma explicação mais detalhada pode ser encontrada em GIBSON (1994).







Figura 2.28: Tipos de reforço de vidro: (a) fibra contínua, (b) fio picado, (c) tecido trançado e (d) manta de fios picados. Fonte: NIPPON ELETRIC GLASS (2007)

O interesse tecnológico é pelas fibras avançadas, as quais possuem elevadas resistência e rigidez associadas à baixa densidade. Algumas dessas são as fibras de vidro, aramida, boro, silício, carbono e alumina. Têm-se ainda várias fibras naturais utilizadas em situações que não envolvem elevadas tensões. Sua grande vantagem, nesse caso, é o baixo custo (CALLISTER, 1999).

Será adotada nesta dissertação a seguinte nomenclatura, conforme ilustração da Figura 2.29, incluída para facilitar o entendimento do leitor.



Figura 2.29: Ilustração esquemática da organização hierárquica do compósito. Fonte: EBELING *et al.*(1997).

Os compósitos estruturais, reforçados com fibras contínuas e alinhadas, normalmente apresentam anisotropia, gerando direções de maior e menor resistência

à tração. Já os compósitos reforçados com partículas ou fibras curtas (descontínuas) orientadas aleatoriamente apresentam propriedades mecânicas e físicas que pouco variam em função da direção estudada no material. A Figura 2.30 ilustra alguns dos tipos de reforço citados.



Figura 2.30: Aspecto dos compósitos com fibras (a) picadas orientadas aleatoriamente ou (b) contínuas orientadas unidirecionalmente. Fonte: KURUVILLA *et al.* (1999)

As fibras que reforçam um compósito podem apresentar-se sob a forma de tecido ou de longas fibras contínuas. Um conjunto de fios enrolados em uma bobina ou carretel é denominado *"roving"*. Esse último pode ser utilizado quando se deseja privilegiar alguma direção com determinada propriedade. As fibras que reforçam os materiais compósitos são constituídas, na verdade, por inúmeros fios. Essa geometria filamentar se deve ao fato de que vários materiais são mais resistentes sob a forma de fios, como citado anteriormente e ilustrado através da Figura 2.31.



Figura 2.31: Decréscimo do limite de resistência com o aumento do diâmetro da fibra. Fonte: GIBSON (1994).

A resistência mecânica da maioria das fibras de reforço é consideravelmente mais elevada do que aquelas dos sistemas de resina não reforçadas. As propriedades mecânicas do compósito resina/fibra são, conseqüentemente, dominadas pela contribuição da fibra ao compósito.

A interação da superfície da fibra e da resina é controlada pelo grau de ligação que existe entre elas. Isso é fortemente influenciado pelo tratamento dado à superfície da fibra. Nas fibras de vidro, por exemplo, são efetuados tratamentos das superfícies dos fios de vidro com "silano" para melhor aderência fibra/matriz.

O diâmetro do fio também é um fator importante; os de menor diâmetro fornecem elevadas áreas de superfície por unidade de volume de fibra, distribuindo as cargas interfaciais fibra/matriz.

Como regra geral, a rigidez e a resistência em tração de um laminado aumentarão na proporção da quantidade presente de fibras. Entretanto, em torno de aproximadamente 60-70% de fração volumétrica (dependendo do modo com que as fibras foram arranjadas), a resistência do laminado alcançará um pico e começará então a diminuir (CALLISTER, 1999).

Isso ocorre devido à falta de resina para envolver as fibras completamente, favorecendo mecanismos de falha como os observados em EBELING (1997), onde a trinca percorre o caminho mais fácil que é o centro das fibras, por não haver tanta penetração da resina para molhar as fibras, como acontece na interface fibra/matriz.

COHEN *et al.* (2001) constataram esse limite de aumento da resistência em função da fração volumétrica de fibras em um estudo aplicado a vasos de pressão fabricados por enrolamento filamentar. Eles concluíram que a resistência cresce com o aumento da fração volumétrica fibras até 65%, enquanto que a deformação cresce com o aumento da fração volumétrica fibras até 52%. A partir desses valores, ambas variáveis decrescem.

Quanto à orientação, uma vez que as fibras de reforço são projetadas para serem carregadas ao longo de seu comprimento, e não transversalmente, a orientação dessas cria propriedades diferentes em função da direção de carregamento nos compósitos fibrosos alinhados. Essa característica anisotrópica pode ser usada com grande vantagem nos projetos, colocando a maioria das fibras ao longo das principais

direções de carga. Isso minimiza a quantidade de material parasítico que é posto em orientações onde quase não há carga (CALLISTER, 1999).

As camadas de reforço sobrepostas em diferentes direções apresentam uma orientação preferencial de alta resistência que varia com cada camada sucessiva. A seqüência de empilhamento (*stacking sequence*) de lâminas de reforço é determinada segundo as propriedades que se deseja obter para cada direção do laminado de modo a resistir à solicitação imposta à estrutura.

Ao longo da direção de alinhamento (longitudinal) das fibras, são obtidos os valores máximos de resistência e reforço. Na direção transversal, o reforço com fibras contínuas é quase inexistente e a fratura ocorre geralmente em níveis de tensões de tração relativamente baixos. Para outras orientações de tensão, a resistência do compósito se encontra entre esses extremos. As eficiências dos reforços com fibras para várias situações estão apresentadas na Tabela 2.2. Essa eficiência é tomada como sendo igual à unidade para o carregamento e fibras orientadas na mesma direção e igual a zero em uma direção de carregamento perpendicular à das fibras (CALLISTER, 1999).

Orientação da fibra	Direção do carregamento	Eficiência do reforço
	Paralela às fibras	1
Todas as fibras paralelas		
	Perpendicular às fibras	0
Fibras distribuídas aleatoriamente e uniformemente dentro de um plano específico	Qualquer direção no plano das fibras	3/8
Fibras distribuídas aleatoriamente e uniformemente dentro das três dimensões no espaço	Qualquer direção	1/5

Tabela 2.2: Eficiência de reforço de compósitos reforçados com fibras para diferentes orientações das fibras e várias direções de aplicação de tensão

Fonte: modificado de CALLISTER (1999).

Tomando como referência um compósito com fibras contínuas e alinhadas, cujo carregamento é realizado paralelamente as fibras, a Tabela 2.2 mostra que a eficiência de um compósito com reforço descontínuo, não considerando sua espessura, é 3/8 da eficiência do referido compósito; entretanto, ele apresenta características transversalmente isotrópicas. Já a eficiência desse tipo de reforço para um volume com espessura significativa é 1/5 da eficiência do compósito de referência. Contudo, as propriedades mecânicas desse laminado são isotrópicas.

As aplicações que envolvem solicitações atuando totalmente multidirecionais podem utilizar normalmente fibras descontínuas, distribuídas de maneira aleatória no material da matriz.

2.2.2.1 Fibra de Carbono

Segundo STORHAUG *et al.* (2001), as fibras de carbono tinham um custo inicialmente alto e com aplicações limitadas, porém vêm se tornando uma boa alternativa em relação ao custo para uma grande variedade de aplicações. A principal razão é que a disponibilidade das mesmas tem crescido e seu custo diminuído.

A Figura 2.32 mostra a relação custo x volume x aplicação das fibras desde sua introdução comercial na década de 70. Acredita-se que a tendência da queda do preço e do aumento do volume de produção irá continuar com a introdução do material em larga escala em indústrias como as de construção, marítima e automotiva.



Figura 2.32: Evolução do custo x volume x aplicação das fibras de carbono ao longo dos anos. Fonte: STORHAUG *et al.* (2001).

As fibras de carbono são muito utilizadas como fibras de reforço nos compósitos de matriz polimérica. Elas são caracterizadas por uma elevada resistência e rigidez; baixa densidade; e coeficiente negativo de expansão térmica axial (a base de piche) (CAHN *et al.*, 1993 e PILATO, 1994).

Depois de fabricadas, elas são tratadas quimicamente para aumentar a adesão à matriz, melhorando as propriedades dos compósitos. Esse tratamento também proporciona proteção às fibras durante operações como tecelagem, além de melhorar a molhabilidade das fibras pelo sistema polimérico (BARRACUDA ADVANCED COMPOSITES, 2007).

A Figura 2.33 apresenta micrografias de fibras de carbono em diferentes aumentos.



Figura 2.33: Fibras de carbono (a) *roving*; corte transversal da mecha (*yarn*) no MEV (b) 3000x de aumento e (c) 20000x de aumento. Fonte: (CARBON FIBER MANUFACTING ASSOCIATION, 2005)

As aplicações podem ser diversas. A maior utilização está na indústria aeroespacial, em partes de asas de aviões, fuselagens, naves espaciais, mísseis, etc. Também são encontradas nas indústrias de esportes (raquetes de tênis, hastes de pesca, tacos de golfe), agricultura, dispositivos médicos, dentre outras (MARGOLIS, 1985).

Segundo SHEN (1995), o uso da fibra de carbono de alto módulo na fabricação de vasos de pressão pelo método de enrolamento filamentar provê elevado desempenho e ampla faixa de temperaturas de utilização. Vasos de pressão fabricados com compósitos de fibra de carbono estão sendo muito utilizados devido ao seu baixo custo, economia em peso e segurança.

Como vantagens na utilização dessas fibras de carbono, têm-se (CHUNG, 1994):

- Excelentes propriedades mecânicas, possuindo elevada tensão de ruptura, independente da temperatura;
- Excelente comportamento sob fadiga;
- Elevada resistência à umidade;
- Boa condutividade térmica e elétrica;
- Boa compatibilidade com a maioria das matrizes poliméricas;
- Baixa densidade;
- Resistência à corrosão;
- Estabilidade dimensional; e
- Elevada relação resistência/peso.

Algumas de suas desvantagens são (CHUNG, 1994):

- Baixa resistência ao impacto;
- Baixa resistência à abrasão;
- Anisotropia (direção axial versus transversal);
- Baixa resistência ao oxigênio, quando a temperaturas acima dos 400°C; e
- Originam corrosão galvânica quando em contacto com os metais, principalmente os metais leves.

2.2.2.2 Fibra de Vidro

A estrutura básica das fibras de vidro é o sistema amorfo tridimensional de Si – O. Essas fibras são isotrópicas, possuindo o mesmo módulo de elasticidade nas direções longitudinal e transversal. É bastante resistente quando comprimido e possui um limite de resistência em tração da ordem de 69 a 138MPa, enquanto que o vidro na forma de fibra tem um limite de resistência de 690 a 5516MPa (CAHN *et al.*, 1993).

Devido a sua elevada resistência, baixo coeficiente de expansão térmica e um custo relativamente baixo (comparado à fibra de carbono), as fibras de vidro são usualmente utilizadas como material de reforço nos compósitos de matrizes poliméricas, tais como vasos de pressão, coifas, componentes de aviões, produtos automotivos e militares, tanques de armazenamento, barcos e utensílios esportivos (LUBIN, 1969).

A Figura 16 mostra algumas formas de apresentação da fibra de vidro.



(a)

(b)

Figura 2.34: Ilustração de (a) *roving* de fibra de vidro e (b) outras formas. Fonte: OWENSCORNING (2005)

Dentre as fibras de vidro comumente utilizadas como reforço dos compósitos avançados, destacam-se as fibras tipo E e S, assim denominadas por uma classificação de acordo com suas propriedades.

As fibras do tipo E são caracterizadas pelo bom balanceamento de propriedades, possibilitando uma grande variedade de aplicações. Comparada ao tipo S, possui uma relação preço por peso menor, estabilidade química e ambiental, resistência à umidade, elevada resistência mecânica, alta rigidez e oferece propriedades térmicas e elétricas muito atrativas. O tipo E representa mais de 90% do volume de utilização da fibra de vidro, sendo portanto a fibra mais utilizada. Inicialmente, foi destinada à indústria elétrica que acabou generalizando seu uso devido às suas características apropriadas (MARGOLIS, 1985 e VIZINHA, 2004).

O tipo S foi desenvolvido com propriedades mais nobres que o tipo E, tais como: resistência mecânica à temperatura ambiente e elevadas temperaturas, rigidez e corrosão (CAHN, 1993). Desse modo, seu custo é mais elevado, o que restringe seu uso. No entanto, dependendo da aplicação destinada, ainda é mais vantajosa. Suas principais vantagens em relação ao tipo E são uma resistência à tração 35 a 40% maior, resistência à compressão 20 a 25% maior, densidade 2 a 4% menor e módulo de elasticidade 18 a 20% maior. Também apresenta maior resistência ao ataque por ácidos fortes e uma degradação mais rápida por bases fortes que o tipo E (MARGOLIS, 1985).

As fibras de vidro, de uma maneira geral, comparadas a outros tipos de fibra, apresentam algumas propriedades vantajosas, dentre as quais as que mais se destacam são (VIZINHA, 2004):

- Boa relação resistência/peso;
- Boa resistência à umidade, à fadiga, ao envelhecimento, a ataques microbiológicos e à corrosão. Resistem bem, igualmente, a meios químicos, exceto nos fortemente alcalinos e fluorídricos;
- Adaptável a todos os tipos de solicitações;
- Baixa condutividade térmica, associada a uma boa estabilidade dimensional e a um baixo coeficiente de dilatação;
- Compatibilidade com todo o tipo de matrizes poliméricas;
- Não inflamável;
- Facilidade de produção e baixo custo.

Algumas de suas desvantagens são:

- Baixíssima resistência a ácidos fortes ou meios alcalinos (MARGOLIS, 1985);
- Propriedades mecânicas específicas inferiores à fibra de carbono, conforme apresentado na Figura 2.35.

2.2.2.3 Comparações

Ao comparar a densidade, expansão térmica relativa, rigidez e resistência específicas dos materiais fibra de carbono, fibra de vidro, alumínio e aço entre si, observam-se diferenças significativas, Figura 2.35.



Figura 2.35: Comparação de propriedades entre fibra de carbono, fibra de vidro, alumínio e aço. Fonte: BARRACUDA ADVANCED COMPOSITES (2005)

A fibra de carbono possui os menores valores de densidade e expansão térmica relativa, assim como os maiores valores de rigidez e resistência específicas. Dependendo da aplicação a que se destinam, podem ser a melhor alternativa.

A fibra de vidro apresenta valores de densidade semelhantes ao alumínio e resistência específica muito próxima ao aço e alumínio. Já em relação à expansão térmica relativa e à rigidez específica, os valores são expressivamente diferentes.

Ao selecionar o material, deve-se analisar o conjunto de suas propriedades e determinar o mais adequado à aplicação desejada.

2.2.3 Propriedades dos Materiais Compósitos

Compósitos avançados podem ser caracterizados por possuírem baixa densidade, altos valores de tensão axial ou longitudinal, rigidez, resistência mecânica e resistência à fadiga, assim como baixos valores de peso e expansão térmica quando comparados com o aço ou o alumínio.

Segundo CALLISTER (1999), dentre as diferentes configurações, os denominados laminados compósitos são estruturas produzidas a partir de um conjunto de vários painéis ou lâminas ou folhas bidimensionais de material compósito. Cada uma dessas camadas pode ter uma particularidade de reforço e propriedades que variam em função da direção de solicitação, devido à presença de uma possível direção preferencial de alta resistência.

Essas camadas são empilhadas umas sobre as outras, a fim de gerar um material com resistência relativamente alta em diversas direções no plano bidimensional e com as características desejadas. No entanto, a resistência em qualquer direção relativa do laminado é menor do que aquela obtida se as fibras de todas as camadas estivessem dispostas unidirecionalmente na direção do carregamento.

PILATO (1994) afirma que muitas indústrias de materiais compósitos têm custo competitivo com as de materiais metálicos e, em muitos casos, são capazes de substituí-los, devido a propriedades superiores como baixa taxa de corrosão e alta resistência à fadiga, menor custo de equipamentos e fácil fabricação.

Comparando os materiais compósitos com os metálicos, observa-se que os primeiros possuem (VIZINHA, 2004):

- menor densidade, permitindo redução de peso significativa;
- propriedades mecânicas de resistência e rigidez idênticas;
- maior relação resistência/peso;
- possibilidade de fabricação de componentes de geometria complexa;
- menor custo de produção;
- flexibilidade nos projetos;
- melhor resistência à corrosão, ao ataque químico e ao meio exterior;
- menores temperaturas e pressões de moldagem;

- elevada precisão nos componentes moldados; e
- a possibilidade de dispor os constituintes de forma a dar ao material as propriedades requeridas em função da direção de solicitação.

A Figura 2.36 mostra uma comparação entre as resistências em tração e os módulos de elasticidade específicos dos compósitos e metais. Como pode ser visto, os compósitos podem apresentar propriedades superiores às dos metais.



Figura 2.36: Comparação entre os compósitos de fibra e os materiais metálicos, no que se refere aos valores de tensão específica (resistência/densidade) e módulo específico (módulo de elasticidade/densidade) sob tração. Fonte: VIZINHA (2004).

É essencial que as forças de ligação adesivas entre a fibra e a matriz sejam fortes, com o objetivo de minimizar o descolamento das fibras que podem levar a mecanismos de fratura tais como *pull out e* delaminação.

O desempenho mecânico e a integridade estrutural do compósito dependem em grande parte da estrutura e da qualidade da interface fibra/matriz. Uma ligação adequada é essencial para maximizar a transmissão do carregamento da matriz de baixa resistência para as fibras mais resistentes (PILATO, 1994).

Ressalta-se a importância da reação química na interface, em particular para matrizes poliméricas, por proverem a adesão necessária entre duas superfícies dissimilares. Para esse fim, são utilizados, por exemplo, agentes de acoplamento (silano, por exemplo) nas fibras de vidro e tratamentos de oxidação da superfície das fibras de carbono para aplicação com matrizes poliméricas. A ligação é formada entre grupos químicos com afinidade à matriz e às superfícies da fibra, sendo a resistência da ligação função do número e do tipo de ligações efetuadas. A compatibilidade química entre a fibra e a matriz é necessária, evitando que ocorram reações indesejáveis na interface, principalmente a elevadas temperaturas (CAHN, 1993).

Para determinar propriedades como módulo de elasticidade, razão de Poisson e módulo de cisalhamento a partir do conhecimento das propriedades de cada fase, inicialmente, foram desenvolvidas as equações da regra de misturas **direta** - equações (2.1) e (2.2) - e **inversa** - equações (2.3) e (2.4). Destaca-se que um dos elementos-chave é a caracterização do volume ou peso relativo das partes constituintes.

$$E_{lc} = E_f v_f + E_m v_m \tag{2.1}$$

$$\gamma_c = \gamma_f v_f + \gamma_m v_m \tag{2.2}$$

$$\frac{1}{E_{tc}} = \frac{v_f}{E_f} + \frac{v_m}{E_m}$$
(2.3)

$$\frac{1}{G_c} = \frac{v_f}{G_f} + \frac{v_m}{G_m}$$
(2.4)

em que: E₁ = módulo de elasticidade longitudinal

E_t = módulo de elasticidade transversal

G = módulo de cisalhamento

 γ = razão Poisson

v = fração volumétrica de fibra

índices *c* de compósitos, *f* de fibra e *m* matriz

A análise micromecânica e a caracterização experimental são essenciais para a compreensão do comportamento dos compósitos (GIBSON, 1994). Outros modelos mais precisos foram desenvolvidos, porém não serão apresentados neste trabalho. Na literatura, valores de algumas propriedades mecânicas dos laminados compósitos unidirecionais estão disponíveis para consulta. Alguns deles serão mencionados resumidamente na Tabela 2.3, devido à importância que possuem para este trabalho.

	Fração Volumétrica de fibras	Tensão de Ruptura Trativa (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Razão de Poisson	Tensão Cisalhante Máxima (MPa)
Epóxi/Vidro tipo S	60%	1344	53	0,272 axial 0,08 transversal	42
Epóxi/Carbono (Thornel T300)	60%	1800	140	0,3 axial 0,02 transversal	104

Tabela 2.3: Pro	priedades dos	compósitos	poliméricos

Fonte: MARGOLIS (1986) e PILATO (1994)

2.2.4 Métodos de Fabricação de Compósitos

Os materiais compósitos podem ser fabricados através de diferentes processos. Dentre os muitos métodos de fabricação existentes, os mais observados na literatura são:

- Pultrusão
- Moldagem por Transferência de Resina RTM
- Moldagem por injeção
- Moldagem por compressão
- Moldagem por pistola (*Spray-up*)
- Enrolamento Filamentar
- Laminação manual
- Laminação contínua

Dentre esses, serão descritos a seguir os dois processos mais relacionados a esse trabalho.

- Enrolamento Filamentar
- Laminação manual

2.2.4.1 Enrolamento Filamentar

SHEN (1995) afirmou que o enrolamento filamentar (*filament winding*) é um método automatizado e econômico para deposição de material de reforço em orientações específicas com diversas aplicações úteis.

Nesse processo de fabricação, as fibras de reforço contínuas são posicionadas de maneira precisa e de acordo com um padrão pré-determinado para compor uma forma oca, geralmente cilíndrica (CALLISTER, 1999).

Dutos com múltiplas camadas e diferentes orientações de fibra podem ser confeccionados através desse processo de fabricação. É possível obter as propriedades desejadas a partir da determinação das orientações das fibras enroladas nas diversas camadas e da sua espessura em conjunto com as propriedades da matriz polimérica.

O número apropriado de camadas é aplicado até alcançar a espessura desejada, determinada em função do carregamento ao qual o material será submetido em serviço (CALLISTER, 1999).

São possíveis três diferentes orientações básicas de enrolamento, de forma a dar as características mecânicas desejadas à estrutura. São elas: circunferencial (~90°), helicoidal (5 - 80°) e longitudinal ou polar (~0°). Os ângulos estão referenciados ao eixo longitudinal.

A escolha do ângulo é baseada na forma da peça e na orientação do reforço requerida. Os padrões circunferencial e longitudinal cobrem a superfície do mandril com uma simples camada de reforço. No padrão helicoidal, as fibras são enroladas em orientações negativa e positiva alternadamente a fim de cobrir a superfície do mandril, resultando em uma dupla camada (SHEN, 1995).



Figura 2.37: Padrões de enrolamento: (a) longitudinal ou polar, (b) helicoidal e (c) circunferencial. Fonte: SHEN (1995).
As peças fabricadas pelo processo de enrolamento filamentar apresentam razões resistência/peso muito altas. Essa técnica permite ainda um alto grau de controle sobre a uniformidade e a orientação do enrolamento. Além disso, quando automatizado, o processo é ainda mais atrativo. Exemplos de estruturas são as carcaças de motores de foguetes, tanques de armazenamento, tubulações e vasos cilíndricos e esféricos muito grandes.

As opções de materiais utilizados - resinas e fibras - podem ser quaisquer. Fibras de vidro, carbono e aramida são rotineiramente utilizadas com resinas epóxi, poliéster e viniléster (CALLISTER, 1999).

As "faixas" ou "bandas" - conjunto de fibras individuais provenientes dos *rovings* - passam através de um banho de resina, sendo em seguida enroladas continuamente ao redor de um mandril. Em geral, utilizam-se equipamentos de enrolamento automático, Figura 2.38.

A orientação da fibra é controlada pela velocidade transversal do cabeçote de enrolamento da fibra e pela velocidade de rotação do mandril, Figura 2.38.



Figura 2.38: Ilustração de equipamento de enrolamento filamentar (*filament winding*). Fonte: SPSYSTEMS (2005).

Após a fabricação da estrutura, a cura da resina pode ser efetuada de diferentes formas em função do tipo de matriz utilizada. Algumas delas são: (a) colocar a peça em um forno (gás ou elétrico); (b) passar fluido quente através do mandril; (c) em temperatura ambiente, (d) autoclave, (e) forno microondas, ou ainda (f) aquecedores infravermelhos (CALLISTER, 1999, SHEN, 1995 e PETERS, 1991). Durante a cura deve-se manter o mandril em rotação para dar uniformidade à peça, evitando que a resina escorra ou se concentre em uma determinada parte da mesma. A etapa seguinte é a remoção da estrutura do mandril.

A peça ainda pode requerer um acabamento para alcançar as dimensões finais ou um acabamento superficial. Em muitas aplicações onde a abrasão está presente, é feito um recobrimento com camada resistente à abrasão.

Outra alternativa ao enrolamento de fibras molhadas (*wetwind*), referido anteriormente, é o enrolamento de fibras pré-impregnadas com largura de banda definida, seguida de cura e remoção do mandril (COHEN, 1997).

A diferença entre esses dois processos está no banho de resina pelo qual a fibra seca passa no primeiro método, enquanto que no segundo a fibra já está pré - impregnada com a matriz e é enrolada diretamente do *roving* para o mandril (COHEN, 1997).

Segundo SHEN (1995), essa técnica é caracterizada pela simplicidade da maquinaria utilizada. O mandril geralmente é a maior peça. Quando projetado, algumas considerações devem ser feitas:

- a) deve-se escolher um mandril de aço, preferencialmente, a um de alumínio, quando se tratar de mandris removíveis, pois os de aço são mais resistentes à abrasão e possuem um coeficiente de expansão térmica menor, fornecendo maior precisão às dimensões da peça;
- b) analisar a necessidade do uso de anéis pinados ("coroa de Cristo") ao final do mandril para evitar o escorregamento das fibras em um enrolamento de baixo ângulo; e
- c) considerar a expansão térmica dos moldes para mandris solúveis, a fim de se obterem as dimensões desejadas do mandril à temperatura ambiente.

SHEN (1995) ainda afirma que para a maioria dos vasos de pressão fabricados, faz-se necessário o uso de *liners* para evitar o vazamento de gás ou

59

líquido pressurizados, através da parede do vaso. O *liner* pode ser metálico, plástico ou borrachoso. Os rígidos são mais desejados por suportarem melhor o tensionamento durante o enrolamento. O *liner* borrachoso requer um material solúvel - areia, gesso, sal ou liga de baixo ponto de fusão - para sustentá-lo durante o enrolamento.

Algumas variáveis do processo de fabricação de tubos compósitos influenciam as propriedades mecânicas do produto final. Para determinar essas variáveis de fabricação, como ângulos de enrolamento, seqüência de empilhamento de camadas, número de camadas para cada ângulo, número total de camadas, espessura de cada camada e espessura total da parede do tubo, é necessário conhecer o processo de fabricação e as condições de serviço a que a estrutura será submetida (BUARQUE, 2004).

A escolha do arranjo dos ângulos de enrolamento será função do carregamento dominante que o tubo deverá suportar. A característica anisotrópica do material compósito, que permite à peça apresentar máxima resistência na direção de maior solicitação, depende desse parâmetro (BUARQUE, 2004).

Outras variáveis que influenciam a qualidade e as propriedades do produto final fabricado através desse método são: velocidade de enrolamento; tensão de enrolamento na fibra; viscosidade da resina; intervalo de tempo entre o enrolamento das camadas; regulagem do orifício para retirada do excesso de resina e utilização de fibras pré-impregnadas (*prepregs*). As três primeiras variáveis citadas no parágrafo anterior influenciam na distribuição da fração volumétrica de fibras ao longo da espessura do material compósito (BUARQUE, 2004).

Segundo BUARQUE (2004), aumentando-se o tracionamento da fibra e a velocidade do enrolamento, aliado à baixa viscosidade da resina, contribui-se para um efeito semelhante a um gradiente de fração volumétrica de fibras aumentando para o interior da estrutura tubular, na direção das camadas mais internas.

A regulagem do orifício para retirada do excesso de resina está diretamente relacionada com o controle da fração volumétrica de fibras do material compósito. Entretanto, reduzindo demasiadamente o seu diâmetro, com o objetivo de atingir altos valores de fração volumétrica de fibras, podem-se causar danos à superfície das fibras, introduzindo defeitos capazes de iniciar mecanismos de falha (BUARQUE, 2004).

60

A utilização de fibras pré-impregnadas (*prepregs*) no enrolamento filamentar uniformiza a distribuição de fração volumétrica de fibras ao longo da parede da estrutura. No entanto, esse tipo de fabricação tem proporcionado valores elevados de fração volumétrica de vazios no material. Esse problema ocorre pela evolução de voláteis durante a cura, uma vez que as resinas empregadas nos *prepregs* possuem maior quantidade de aditivos em sua composição para que possam ser estocadas no primeiro estágio de cura (BUARQUE, 2004).

As principais vantagens do processo de enrolamento filamentar descrita em SPSYSTEMS (2005) são:

- fácil automatização;
- através do controle da tensão de enrolamento das fibras, essas podem ser enroladas conjuntamente, bem compactadas e comprimidas a fim de produzir elevadas frações volumétricas de fibra;
- o volume de resina pode ser controlado pela retirada do excesso de resina em cada faixa de fibra através da contração do orifício por onde passa;
- menor custo de produção para um grande número de peças por ser um processo automatizado, utilizando menos mão-de-obra do que em outros processos;
- o custo da fibra (*roving*) é minimizado, uma vez que não há processos secundários para convertê-la, previamente, em um tecido para uso;
- as propriedades estruturais dos laminados podem ser muito boas, uma vez que camadas de fibras unidirecionais podem ser postas em um arranjo complexo para resistir às forças aplicadas.

As principais desvantagens são (SPSYSTEMS, 2005):

- maior consumo de tempo em relação a processos como o de moldagem por injeção;
- a fibra não é facilmente colocada na posição exata ao longo do comprimento do componente;
- o custo do mandril para componentes muito grandes pode ser elevado;
- a superfície externa não é moldada, deixando um mau acabamento superficial;

- as propriedades de rigidez e resistência longitudinal são baixas dependendo do ângulo empregado. Para minimizar esse efeito, é desejável o emprego de baixos ângulos de enrolamento;
- a remoção do mandril, quando requerida, dificulta, ou impossibilita a fabricação de peças com as extremidades fechadas (SHEN, 1995).

2.2.4.2 Laminação Manual

O método de laminação manual ou *Hand Lay-up* é um processo de fabricação muito simples e muito utilizado com diversos fins, na construção de barcos, reparo de dutos, revestimento de aeronaves, piscinas, etc. A Figura 2.39 apresenta um esquema desse processo de fabricação.



Figura 2.39: Esquema do processo de fabricação Hand Lay-up. Fonte: HULL (2004)

O método consiste na colocação de um tecido ou fibra estrutural em um molde ou forma, sobre o qual é aplicada a resina líquida, que pode ser espalhada uniformemente com rolos ou espátulas. A utilização dessas ferramentas é realizada, visando a homogeneidade das propriedades, penetração da resina na fibra e redução de vazios no compósito. Entre o molde e o reforço costuma-se colocar uma camada polimérica chamada de *gel coat*. Segundo alguns fabricantes, o *gel coat* é uma proteção superficial de resina em um laminado de plástico reforçado, para proporcionar ao produto acabado uma maior resistência química ou a intempéries (SAINT-GOBAIN VETROTEX, 2006).

Para fabricar o compósito, sucessivas camadas de fibras e resina são dispostas, conforme mencionado anteriormente. Após a cura, o compósito é retirado

do molde para realização do acabamento, por exemplo, a pintura. É freqüente o uso de desmoldantes para facilitar a extração do material do molde.

Essa técnica vem sendo utilizada há vários anos, possui princípios simples e um custo de ferramentas relativamente baixo, além da possibilidade de produzir peças de diversos tamanhos. Dentre as desvantagens apresentadas pela técnica estão: baixo nível de acabamento - rugoso - da face que não está em contato com o molde; considerável inclusão de vazios; e necessidade das formas não serem excessivamente complexas (NETCOMPOSITES, 2005).

2.2.5 Mecanismos de Falha em Ensaios de Tração de Laminados Compósitos

O ensaio de tração é amplamente utilizado para a determinação de algumas propriedades mecânicas dos materiais.

KAYNAK (2005) utilizou o ensaio de tração em anéis compósitos para determinar as diferentes propriedades de cinco compósitos distintos ensaiados. Os compósitos foram produzidos com a mesma matriz utilizada no presente trabalho, reforçada com fibras de carbono e vidro. O autor conclui que a tensão trativa circunferencial e o módulo de elasticidade circunferencial são fortemente dependentes do ângulo de enrolamento (α) das amostras. Cita ainda que as amostras a 90° e ±65° apresentaram valores muito superiores às de ângulos ±45°, ±25° e 0°. Essas três últimas produziram valores de módulo de elasticidade circunferencial muito parecidos.

Outras conclusões observadas pelo autor foram: a superioridade das propriedades dos compósitos com fibras de carbono sobre os de fibras de vidro; os mecanismos dominantes de falha para α =90° são fratura da fibra e descolamento da interface; para α =±45°, é o descolamento da interface e para α =0°, é o trincamento da matriz. O uso de resinas epóxi similares não trouxe influência significativa e a dispersão dos resultados do compósito com fibra de carbono foi relativamente maior que o de fibra de vidro.

Algumas considerações sobre os mecanismos de falha e do comportamento da curva tensão *versus* deformação dos laminados compósitos com fibras contínuas quando submetidos ao ensaio de tração serão feitas nesta seção.

Segundo MALLICK (1993), em função da orientação (θ) das fibras submetidas a esforços de tração longitudinais, determinados mecanismos de falha e comportamentos observados na curva tensão *versus* deformação são esperados para os laminados unidirecionais.

Para as fibras orientadas paralelamente à direção de carregamento (θ = 0°), a curva tensão *versus* deformação geralmente é linear até a fratura.

Para amostras com 0° < θ < 90°, a curva tensão-deformação pode exibir uma não linearidade.

Ainda, segundo o autor, laminados compósitos multidirecionais ($\pm \theta$) podem exibir dois tipos de não linearidade.

No primeiro é observado o efeito de enrijecimento, no qual o módulo de elasticidade cresce com o aumento do carregamento, geralmente para valores de θ próximos a zero (±15°).

No segundo é observado o efeito do amolecimento, onde o módulo de elasticidade decresce com o aumento do carregamento. Esse efeito apresenta-se em laminados com maiores valores de θ .

A Figura 2.40 ilustra o comportamento das curvas tensão *versus* deformação de acordo com a orientação das fibras ($\pm \theta$).



Figura 2.40: Curvas características de tensão *versus* deformação para laminados compósitos com fibras orientadas em diversos ângulos. Fonte: MALLICK (1993).

Comparando os valores de tensão de ruptura e módulo de elasticidade de laminados com orientação de fibras variando entre 0° e 90°, destaca-se que os maiores valores das propriedades são obtidos para θ =0°, fibras alinhadas à direção de carregamento. Já os menores valores são obtidos com θ = 90°.

Para os ângulos intermediários, os valores encontrados estão dentro da faixa. Isso ocorre em função de quem domina o processo de fratura. No primeiro caso, $\theta=0^{\circ}$, a fibra é quem conduz o processo. Já para $\theta=90^{\circ}$, quem conduz é a matriz ou a interface fibra/matriz.

Os mecanismos de falha predominantes observados nos laminados compósitos variam em função da orientação das fibras e das propriedades de seus constituintes, podendo atuar em conjunto. Para θ =0°, os mecanismos de falha observados são: ruptura da fibra pela tensão aplicada, acompanhada de um descolamento ao longo da interface fibra/matriz paralelamente à direção das fibras, conhecido como separação longitudinal - *longitudinal splitting*. Quando rompidos, os compósitos orientados a 0° podem apresentar uma aparência de "vassoura".

Para $0^{\circ} < \theta < 90^{\circ}$, a fratura pode ocorrer por uma combinação de mecanismos de falha como: cisalhamento na interface fibra/matriz, cisalhamento da matriz e ruptura da matriz por tração.

Particularmente nos laminados orientados a ±45°, alguns dos mecanismos de falha esperados são: formação de delaminação nas bordas (*edges*), crescimento dessas trincas através da largura paralelo à direção das fibras, delaminação nas interfaces +45°/-45° e fratura de uma ou múltiplas camadas (MALLICK, 1993).

Para amostras com θ =90°, a ruptura do laminado é governada por uma ruptura da matriz ou da interface fibra/matriz.

Para muitas dessas amostras, inclusive para θ =90°, marcas na matriz, paralelas à direção das fibras, podem aparecer quando sob carregamento. Essas são conhecidas como "*craze marks*".

O autor ainda cita que nos laminados multidirecionais com camadas orientadas a 90° e submetidos ao ensaio de tração, a fratura se inicia com o aparecimento de microtrincas transversais nessas camadas. Com o aumento do nível de tensão, as microtrincas aumentam em número até chegar um estágio de saturação, denominado Estado Característico de Falha (*CDS - Characteristic Damage State*). Como resultado

65

do microtrincamento transversal, podem seguir alguns tipos de falha, como delaminação, fratura da fibra ou trincamento longitudinal.

MARIOKA e TOMITA (2000) estudaram a influência do arranjo de camadas sobre as propriedades mecânicas e a fratura de laminados epóxi/carbono. O estudo mostra que para os corpos de prova orientados a 0°, as trincas se iniciam pela ruptura da fibra e por *pull-out*. A Figura 2.41 ilustra esquematicamente a fratura do corpo de prova unidirecional orientado a 0°.



Figura 2.41: Ilustração do modelo de fratura na tração de laminados unidirecionais a 0º. Fonte: MARIOKA e TOMITA (2000).

Segundo JANG e KISHI (2005), na fratura dos corpos de prova orientados a 0°, a ruptura da fibra depende do nível de tensões, que é transmitido da matriz para a fibra em função da interface fibra/matriz. A matriz sujeita a uma grande deformação também irá causar uma grande deformação na fibra através da interface. A ruptura da fibra irá ocorrer repentinamente quando a deformação da mesma exceder seu limite de deformação tolerado.

MARIOKA e TOMITA (2000) afirmaram que para os corpos de prova ±45° sob tração, a fratura ocorre predominantemente com a iniciação da trinca através da delaminação na interface fibra/matriz e se propagarão ao longo das camadas ±45°, como ilustrado nas Figura 2.42 e 2.43.



Figura 2.42: Micrografia (SEM) das superfícies de fratura dos corpos de prova do ensaio de tração orientados a ±45°. Fonte: MARIOKA e TOMITA (2000).



Figura 2.43: Ilustração do modelo de fratura na tração de laminados a ±45°. Fonte: MARIOKA e TOMITA (2000).

Os corpos de prova a $\pm 45^{\circ}$ apresentaram valores de energia de fratura sob flexão (~13J/cm³) e de impacto Charpy (~7J/cm³) superiores aos valores apresentados pelos corpos de prova orientados a 90°, 0°/90° e ao simétrico 0°/90°/ $\pm 45^{\circ}$. Porém, esses corpos de prova a $\pm 45^{\circ}$ apresentaram tais propriedades, aproximadamente 30% inferiores às propriedades dos corpos de prova orientados a 0°.

No teste de tração, ±45° também possui propriedades inferiores a 0°, mas essa diferença foi menor do que a citada nos testes de flexão e ensaio Charpy.

Comparando diretamente ±45° com 0°/90°, os primeiros corpos de prova apresentaram um decréscimo significativo na tensão de ruptura sob tração, porém um grande acréscimo nos valores de tensão de ruptura sob flexão e energia de impacto Charpy. Esse aumento na tenacidade ocorre pelo fato da trinca principal ser iniciada com a quebra da fibra no ponto de cruzamento das camadas $\pm 45^{\circ}$, propagando-se em *zig zag* ao longo das interfaces $\pm 45^{\circ}$, Figura 2.44, o que requer uma elevada energia de propagação da trinca MARIOKA e TOMITA (2000).



Figura 2.44: Ilustração esquemática do modelo de fratura na flexão dos corpos de prova a ±45°. Fonte: MARIOKA e TOMITA (2000).

Baseado na norma ASTM D 3039/00, são apresentados os aspectos da fratura de corpos de tração ensaiados e sua classificação.

Para facilitar o entendimento, na Figura 2.45 e na Tabela 2.4 são apresentados os códigos utilizados para caracterizar os modos de falha.



Figura 2.45: Representação de alguns tipos de modos de fratura dos corpos de prova de ensaio de tração de materiais compósitos. Fonte: ASTM D 3039/00.

Tabala 0 1.	Cádiana	madaa tínia	aa da falha	no onooio o	la tracão i	da aamnáaitaa
I abela Z.4.	CODIDOSE	e mooos noic	os de laina	no ensaio c	е пасао (de compositos.

Primeiro Caracter		Segundo Caracter		Terceiro Caracter	
Tipo de Falha	Código	Área da Falha	Código	Localização da Falha	Código
Angular	А	Dentro grip/tab	I	Fundo	В
Delaminação nas Bordas	D	No grip/tab	A	Торо	Т
Grip/tab	G	<1W do grip/tab	W	Esquerda	L
Lateral	L	<i>Gage</i> – seção útil	G	Direita	R
Múltiplos Modos	М	Múltiplas áreas	М	Meio	М
Longitudinal Splitting	S	Vários	V	Vários	V
Explosão	Х	Desconhecida	U	Desconhecido	U
Outros	0				

Fonte: modificado de ASTM D 3039/00

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Este capítulo discorre sobre os materiais – sistemas poliméricos e elementos de reforço - e a metodologia experimental utilizados neste trabalho.

Inicialmente, com base nos resultados das análises térmicas dos sistemas poliméricos, foram selecionados, de acordo com alguns critérios, os sistemas que apresentaram os melhores desempenhos. A partir de então, corpos de prova de compósito puderam ser fabricados com dois tipos de reforço e então ensaiados sob tração. Seus desempenhos mecânicos foram comparados e o sistema polimérico de melhor desempenho foi selecionado.

3.2 DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais compósitos aqui usados foram produzidos com cinco sistemas poliméricos comerciais usados em enrolamento filamentar e com fibras de vidro ou de carbono. O sistema polimérico, que neste trabalho foi denominado simplificadamente de *sistema*, consiste de uma mistura dos componentes resina epóxi, agente de cura e acelerador, esse último facultativo.

Os sistemas poliméricos comerciais foram obtidos através de representantes ou revendedores no Brasil, após pesquisa no mercado nacional. Os sistemas foram selecionados de forma a apresentar algumas características mais propícias ao processo de fabricação por enrolamento filamentar e para aplicação em *risers*. Desse modo, possuem algumas características em comum: são de cura a quente, mesma faixa de viscosidade e tempo de gel em torno de 1 hora. Ressalta-se que todas as resinas utilizadas no presente trabalho são à base de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

Segundo os fabricantes dos sistemas poliméricos utilizados, há necessidade de se realizar a cura a uma temperatura elevada, nesse caso a 80°C, para obtenção de um polímero com alta temperatura de transição vítrea (T_g) e alta resistência térmica durante as aplicações. A viscosidade deve proporcionar molhabilidade da fibra durante a fabricação do compósito.

70

O tempo de gel foi escolhido de acordo com o tempo médio necessário para produzir uma seção completa do duto com aproximadamente 6 a 9 metros. Foi informado por técnicos de uma empresa de fabricação nacional de dutos, que em uma hora seria possível fabricar de 6 a 9 metros de duto com mandril fixo em processos contínuos. O comprimento de duto produzido varia em função do diâmetro e espessura requeridos. Então, será adotado aqui um tempo mínimo de gel de 60 minutos.

Os materiais poliméricos para compor a matriz do compósito a ser fabricado foram escolhidos tendo em vista as propriedades citadas anteriormente e a indicação dos fabricantes. Cinco sistemas poliméricos comerciais foram estudados, os quais são mostrados na Tabela 3.1. O sistema a ser escolhido será aquele que apresentar as propriedades mais próximas às desejadas para aplicação específica, que são: maior resistência mecânica, maior T_g, tempo de gel mínimo de 60 minutos e maior deformação total.

A maior T_g é responsável pela obtenção de um material mais resistente a elevadas temperaturas de operação dos *risers*. A menor temperatura de pico exotérmico se faz necessária de modo a evitar elevados gradientes térmicos no interior do compósito.

Sistema	Resina	Agente de cura	Acelerador	Razão em peso
1	Araldite LY 1556	Aradur 917	DY 070	100/90/2
2	Araldite LY 1564	Aradur 2954	-	100/35
3	Dow 383	Epoxitec XG106	-	100/40
4	Tenax RR 128	Tenax BB 270	Tenax BD 1006	100/80/1
5	Dow 383	Tenax BB 270	Tenax BD 1006	100/80/1

Tabela 3.1: Sistemas poliméricos estudados

3.2.1 Descrição dos Sistemas Poliméricos

a) Sistema 1

Esse sistema polimérico é proveniente da companhia Huntsman Ltda. O sistema possui baixa viscosidade, o que facilita a impregnação da fibra, e elevado tempo de processamento. Esse é o tempo máximo que a resina pode permanecer no reservatório da máquina de enrolamento filamentar, nas condições de fabricação e temperatura do reservatório (HUNTSMAN, 2005).

O sistema 1 é constituído pelos componentes apresentados na Tabela 3.2, juntamente com suas propriedades:

	Resina Epóxi	Agente de cura	Acelerador	
Nome	Araldite LY 1556	Aradur 917	DY 070	
Base	epóxi	anidrido	imidazole	
Razão em peso	100	90	2	
Aspecto visual	Líquido amarelado claro	Líquido transparente	Líquido transparente	
Quantidade de Epóxi (ISO 3000) (eq/kg)	5,30 - 5,45	-	-	
Viscosidade a 25°C (ISO 12058-1) (mPa s)	10000 - 12000	50 - 100	≤ 5 0	
Densidade a 25°C (ISO 1675) (g/cm ³)	1,15 – 1,20	1,20 – 1,25	0,95 – 1,05	
Ponto de fulgor (ISO 2719) (°C)	> 200	195	92	
Tempo de Gel à 80°C (min)	65 - 75			
Tempo de Processabilidade a 23°C (h)	48 - 54			
Razão de Poisson	0,35			

Tabela 3.2: Propriedades do sistema polimérico 1 conforme o fabricante

Fonte: HUNTSMAN (2005)

b) Sistema 2

Também proveniente da companhia Huntsman Ltda, o sistema apresenta baixa viscosidade e longo tempo de processamento a altas temperaturas, o que facilita a impregnação da fibra (HUNTSMAN, 2005).

O sistema é constituído pelos componentes apresentados na Tabela 3.3, juntamente com suas propriedades:

	Resina Epóxi	Agente de cura	
Nome	Araldite LY 1564	Aradur 2954	
Base	Epóxi	Poliamina cicloalifática	
Razão em peso	100	35	
Aspecto visual	Líquido transparente	Líquido transparente	
Quantidade de Epóxi (ISO 3000) (eq/kg)	Não informado	-	
Viscosidade a 25°C (ISO 12058-1) (mPa s)	1200 – 1400	70 – 120	
Densidade a 25°C (ISO 1675) (g/cm ³)	1,1 – 1,2	0,94 – 0,95	
Ponto de fulgor (ISO 2719) (°C)	185	173	
Tempo de Gel à 80°C (min)	35 - 45		
Tempo de Processabilidade a 23°C (h)	8 - 10		
Razão de Poisson	0,35		

Tabela 3.3: Propriedades do sistema polimérico 2 conforme o fabricante

Fonte: HUNTSMAN (2005)

c) Sistema 3

A resina epóxi deste sistema polimérico foi fabricada pela Dow Chemical Co e o agente de cura fornecido pela Epoxitec. O agente de cura tem como base o aduto de poliamina aromática, também chamado de aduto aromático ativado. As suas propriedades são apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Propriedades do sistema polimérico 3 conforme o fabricante

	Resina Epóxi	Agente de cura
Nome	Dow 383	XG 106
Base	epóxi	aduto de poliamina aromático
Razão em peso	100	40
Aspecto visual	Líquido transparente	Líquido castanho escuro
Peso Equivalente Epóxi (EEW)	176 - 183	-
Viscosidade a 25°C (mPa s)	9000 - 10500	3800 - 5800
Densidade a 25°C / 20°C (g/ml)	1,16	1,11
Ponto de fulgor (°C)	251	-
Eplicloridrina Residual Máx	5,0	-
Índice de Amina	-	4,70 – 5,10

*EEW (equivalent epoxy weight) significa o peso equivalente em epóxi da resina. Em outros termos: peso molecular da resina / nº de anéis epoxídicos. Fonte: DOW CHEMICAL (2005) e EPOXITECH (2005)

d) Sistema 4

Este sistema polimérico, fabricado pela Tenax Co., é apresentado na Tabela 3.5, a seguir.

	Resina Epóxi	Agente de cura	Acelerador
Nome	Tenax RR 128	Tenax BB 270	Tenax BD 1006
Base	epóxi	Anidrido	dimetilbenzilamina
Razão em peso	100	80	1
Aspecto visual	Líquido transparente	Líquido amarelado	Líquido amarelado
Peso Equivalente Epóxi (EEW)	182 - 192	-	-
Viscosidade cinemática a 25°C (mPa s)	12000 - 13000	45 – 85	-
Peso específico (g/cm ³)	1,16	-	-
Peso Molecular de anidrido		160 – 170	-

Tabela 3.5: Propriedades do sistema polimérico 4 conforme o fabricante

Fonte: SILAEX (2006)

e) Sistema 5

A resina deste sistema polimérico foi produzida pela Dow Chemical Co, como produto da reação da Epicloridrina com Bisfenol A. O agente de cura e o acelerador foram produzidos pela Tenax Co.

Os constituintes utilizados são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Propriedades do sistema polimérico 5 conforme o fabricante

	/ .		
	Resina Epoxi	Agente de cura	Acelerador
Nome	Dow 383	Tenax BB 270	Tenax BD 1006
Base	Epóxi	anidrido	dimetilbenzilamina
Razão em peso	100	80	1
Aspecto visual	Líquido transparente	Líquido amarelado	Líquido amarelado
Peso Equivalente Epóxi (EEW)*	176 - 183	-	-
Viscosidade cinemática a 25°C (mPa s)	9000 - 10500	45 - 85	-
Densidade a 25°C (ISO 1675) (g/ml)	1,16	-	-
Eplicloridrina Residual Max	5,0	-	-
Peso Molecular de anidrido	-	160 - 170	-

Fonte: DOWCHEMICAL (2005) e SILAEX (2006)

A seguir, especificam-se os reforços selecionados nesta pesquisa.

3.2.2 Descrição dos Reforços

As fibras de vidro e de carbono foram utilizadas como reforço do material compósito e são descritas a seguir.

a) Fibra de vidro

A fibra de vidro utilizada foi do tipo S, 721 ZenTron B *high strengh fiber*, número de identificação 721B-AA-750, *tex* nominal de 675 (735 *yards*/libras ou 1,48 m/g), na forma de *roving* com fibra não torcida - doada pela Owens Corning/Advanced Glassfiber Yarns, Figura 3.1.



Figura 3.1: Foto ilustrativa da fibra de vidro (721B-AA-750A) utilizada na fabricação do compósito.

As propriedades do filamento de vidro estão na Tabela 3.7.

Tex nominal (g/km de filamento)	675
Tensão de ruptura (MPa)	3882
Módulo de elasticidade (GPa)	94
Alongamento (%)	5,4 - 5,8
Diâmetro (µm)	13
Densidade (g/cm3)	2,46 - 2,49

Tabela 3.7: Propriedades do filamento de vidro

Essa fibra é indicada para os processos de fabricação de pultrusão e enrolamento filamentar. Além disso, é otimizada para melhor compatibilidade com a resina epóxi através do tratamento com silano (OWENS CORNING, 2005).

b) Fibra de carbono

A fibra de carbono utilizada foi do tipo STS, identificação 24K HTA – 7C F301, na forma de *roving* não torcido, doada pela Toho Tenax América, Inc, Figura 3.2. É uma fibra classificada como de alta resistência, produzida a partir do precursor PAN (poliacrilonitrila) e com tratamento de superfície para promover adesão a matrizes poliméricas orgânicas (TOHO TENAX, 2007).



Figura 3.2: Foto ilustrativa da fibra de carbono (24K HTA) utilizada na fabricação do compósito.

Algumas de suas propriedades são apresentadas na Tabela 3.8.

Filamentos	24000
Tex (g/km de filamento)	1600
Tensão de ruptura (MPa)	3920
Módulo de elasticidade (GPa)	235
Alongamento (%)	1,7
Diâmetro (µm)	7
Densidade (g/cm ³)	1,76

Tabela 3.8: Propriedades do filamento de carbono

3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia utilizada no trabalho experimental é relatada a seguir. Ela foi dividida em: seleção de matriz e fabricação de compósitos.

Descrevem-se as análises térmicas e ensaios realizados, além da etapa de preparação das amostras e dos corpos de prova.

3.3.1 Seleção da Matriz

A seleção da matriz polimérica foi efetuada partindo de cinco sistemas poliméricos, e com base nos critérios de menor pico exotérmico e maior temperatura de transição vítrea (T_g), buscou-se escolher apenas dois sistemas.

Esses dois sistemas escolhidos foram caracterizados, e segundo os critérios de maior tensão de ruptura e maior alongamento total, fora selecionado apenas um sistema. Esse fora utilizado como matriz do compósito fabricado com fibra de vidro e de carbono.

Para facilitar o entendimento do leitor, o fluxograma da Figura 3.3 mostra todas as técnicas utilizadas nesta etapa para definir qual a matriz segundo os critérios de desempenho.



Figura 3.3: Fluxograma esquemático para seleção do sistema polimérico.

Conforme o fluxograma, no trabalho foram estabelecidos alguns critérios relativos ao processo de fabricação dos dutos (tempo de gel, pico exotérmico) e outros, relativos à operação dos dutos (T_g, pico exotérmico, resistência à tração), para auxiliar a seleção da matriz.

Dos cinco sistemas propostos foram selecionados os dois que possuíam o menor pico exotérmico e a maior T_g. A fim de adquirir maior conhecimento sobre os materiais selecionados, outras propriedades desses dois sistemas foram analisadas; são elas: entalpia total da reação - Δ H total -, temperatura de início e fim de cura, tempo de gel, temperatura de degradação do polímero - T_{degr} -, espectro de infravermelho, módulo de elasticidade - E -, tensão de ruptura – σ_R -, alongamento total - ξ (%) - e fractografia.

Com base nos critérios de maior tensão de ruptura e de maior alongamento até a ruptura do polímero sob carga trativa, um sistema polimérico foi selecionado para constituir a matriz do compósito fabricado.

As análises térmicas realizadas serão apresentadas na ordem de sua execução. Em todas as análises, foram efetuadas três réplicas para cada sistema polimérico para obter confiabilidade nos valores dos resultados e viabilizar o tratamento estatístico.

As primeiras análises realizadas nos cinco sistemas foram a determinação do pico exotérmico e da T_g . Essas serão descritas a seguir.

Todas as análises térmicas dos sistemas poliméricos foram realizadas no Laboratório de Reologia e Análises Térmicas (LABTeR) da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

3.3.1.1 Pico exotérmico

O pico exotérmico é a maior temperatura que a resina pode alcançar em seu processo de cura, devido à liberação de calor durante a reação. Ao longo da polimerização ou reticulação das cadeias, ocorrem os fenômenos de gelificação e vitrificação. Na gelificação, o polímero passa de um estado líquido para um gel viscoso. Em seguida, as cadeias perdem a mobilidade, passando para o estado sólido - vitrificação. A máxima temperatura alcançada durante a reação de polimerização ocorre durante a gelificação do polímero.

Uma alta temperatura de pico exotérmico não é desejada, visto que provocaria elevados gradientes térmicos na peça, acarretando tensões residuais no material durante a fabricação. Essas tensões fragilizam o compósito.

Para sua determinação, foi necessário um banho termostático em água e um termopar para verificar a máxima temperatura alcançada pelo polímero durante a sua cura. A temperatura do banho foi de 80°C, uma vez que essa é a temperatura de cura indicada pelo fabricante para o sistema em questão.

O procedimento efetuado consistiu em pesar os componentes nas devidas proporções, resultando em uma massa total de aproximadamente 28 gramas. Essa massa foi misturada vigorosamente por 1 minuto e, em seguida, mergulhado um

79

termopar encamisado, fabricado com latão, para verificação da temperatura. O recipiente contendo o sistema polimérico foi colocado no banho a 80°C, sendo possível medir a máxima temperatura alcançada pelo sistema durante a polimerização.

A influência da camisa de latão para o termopar foi verificada através da comparação dessa leitura com aquela obtida por um termômetro de mercúrio colocado no interior do banho. As leituras foram iguais. A finalidade da camisa de latão foi a de evitar que o fio do termopar ficasse preso ao polímero curado.

Todas as análises foram realizadas nas mesmas condições de massa e temperatura para serem comparadas entre si. O equipamento utilizado e as camisas de latão estão mostrados na Figura 3.4.



Figura 3.4: Foto ilustrativa do (a) banho termostático utilizado na obtenção do pico exotérmico. (b) Camisas de latão para proteção do termopar.

3.3.1.2 Temperatura de Transição Vítrea (T_g)

A T_g pode ser obtida através de diferentes técnicas. Neste trabalho, ela foi obtida pela técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC – *Differential Scanning Calorimeter*), uma vez que o analisador dinâmico-mecânico não estava

disponível no momento deste estudo. Este equipamento utiliza a técnica de Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) para obtenção da T_g, permitindo uma determinação bem mais precisa.

A Figura 3.5 apresenta o DSC utilizado neste trabalho cujo fabricante é a *PerkinElmer*, modelo *Diamond*. As especificações do aparelho são dadas a seguir:

- Faixa de temperatura: -65°C a 500°C
- Precisão: 0,01°C
- Sensibilidade do calorímetro: 0,2µW
- Taxa de aquecimento/resfriamento: 0,01°C/min a 500°C/min



Figura 3.5: Foto ilustrativa do equipamento de DSC utilizado nas análises térmicas.

Na calorimetria diferencial de varredura (DSC), mede-se a variação de entalpia entre o material em análise e uma amostra inerte como padrão que pode ser um cadinho vazio ou alumina em pó, colocadas em fornos separados. A amostra e a referência devem estar a mesma temperatura durante a análise, o que é feito através da adição ou retirada de calor controlada pelo equipamento. É medido o fluxo de calor e não a variação de temperatura.

O procedimento de preparação da amostra consistiu em pesar os componentes nas devidas proporções e misturar essa massa formada vigorosamente por 1 minuto. Em seguida, aproximadamente 10 mg do material eram colocados na cápsula de alumínio do DSC. A balança utilizada para essa pesagem foi a *PerkinElmer,* modelo ADS-06, com precisão de 0,001mg, Figura 3.6.





Ao final da pesagem, a cápsula era rapidamente colocada no equipamento, onde a amostra era submetida às seguintes corridas dinâmicas:

- Aquecimento: intervalo de 0°C a 250°C em uma taxa de 10°C/min. O objetivo dessa corrida é promover a cura do polímero, determinando assim a temperatura de início de cura, o calor total liberado pela reação, a temperatura em que ocorre a máxima liberação de calor e a temperatura final de cura.
- Resfriamento: intervalo de 0°C a 250°C em uma taxa de 500°C/min
- Aquecimento: intervalo de 0°C a 250°C em uma taxa de 10°C/min. O objetivo desse segundo aquecimento é verificar se ainda há liberação de calor - o que indicaria cura incompleta no primeiro aquecimento – e também a T_g do sistema.

A Figura 3.7 ilustra as curvas de aquecimento e resfriamento realizadas no DSC para obtenção da T_g do sistema polimérico. A T_g é obtida a partir da segunda curva de aquecimento através da mudança na linha de base.



Figura 3.7: Ilustração da curva obtida na análise calorimétrica diferencial de varredura para a obtenção da T_g do polímero.

A partir dos resultados das análises da temperatura do pico exotérmico e de transição vítrea, optou-se por dois dentre os cinco sistemas em questão, em função dos seguintes critérios de escolha mencionados anteriormente: menor valor de pico exotérmico e maior T_g.

Os critérios e análises mencionados foram usados como redutores do campo de amostragem, resultando em dois sistemas, conforme será visto no próximo capítulo. As demais análises têm por finalidade aprofundar a caracterização e determinar o melhor sistema dentre esses dois selecionados.

Assim, as análises adicionais foram para determinação do tempo de gel, da entalpia total da reação de cura (Δ H total), do início e término da cura, da temperatura onde ocorre a máxima liberação de calor, de propriedades mecânicas – tensão de ruptura, módulo de elasticidade e alongamento total - e da análise fractográfica dos dois sistemas.

O calor total da reação de cura - ∆H total (J/g) – representa a energia total liberada durante a cura (reação exotérmica). Essa propriedade tem influência direta no pico exotérmico e conseqüentemente na intensidade das tensões residuais no polímero.

Os valores de Δ H relacionados ao processo de cura foram obtidos através do cálculo da área sob a curva da reação de cura exotérmica obtida na análise pela técnica DSC.

A Figura 3.8 apresenta um exemplo de uma análise de DSC, operando no modo dinâmico, em que se observa o calor total da reação exotérmica, as temperaturas de início (T_{onset} ou $T_{inicial}$) e término (T_{endset} ou T_{final}) de cura e a temperatura em que ocorre a máxima liberação de energia (T_{pico}). Esses valores são determinados pelo programa do equipamento, uma vez delimitados os pontos definidos pelo operador.



Figura 3.8: Curva obtida na análise calorimétrica diferencial de varredura de uma resina epóxi.

A importância em definir os valores de $T_{inicial}$ e T_{final} consiste em conhecer a faixa de temperaturas em que a cura do polímero é efetuada. Em outras palavras, a

faixa de trabalho do polímero. Esses dados não foram utilizados como parte do critério de seleção dos sistemas.

3.3.1.4 Tempo de Gel

O tempo a partir do qual o polímero deixa de ter uma aparência de líquido viscoso e se transforma em um gel é chamado de tempo de gel. A partir desse momento, algumas características, como a molhabilidade, ficam comprometidas, influenciando as propriedades mecânicas do compósito.

Esse tempo pode ser obtido através de ensaios reológicos, onde o comportamento mecânico de materiais sob a ação de uma tensão de cisalhamento é investigado.

O equipamento utilizado foi um reômetro do tipo tensão controlada, acoplado a um aquecedor de placas elétricas, Figura 3.9. A geometria utilizada foi de placa-placa com diâmetro de 25 mm e um espaçamento de 1 mm. Essas placas foram revestidas com placas de alumínio, a fim de evitar que o polímero aderisse a elas ao curar.



Figura 3.9: Foto ilustrativa do reômetro utilizado para determinação do tempo de gel.

As especificações do equipamento utilizado para determinação do tempo de gel são:

- Modelo: SR5
- Fabricante: Rheometrics Scientific
- Faixa de trabalho: 0,001 a 50 mN
- Velocidade angular: 0 a 100 rad/s
- Intervalo de freqüência dinâmica: 0,00005 a 500 rad/s

O aparelho foi calibrado com um fluido padrão fornecido pelo fabricante, o polimetilsiloxano (PDMS). Os parâmetros utilizados na análise foram: temperatura igual a 80°C e tensões cisalhantes aplicadas iguais a 1, 10, 50 e 100 Pa, de acordo com o tempo da corrida experimental. Essa variação de tensão foi necessária, visto que a resina no início era líquida (exigindo uma menor tensão cisalhante) e durante a reação de cura, ela se tornava gelificada e depois sólida. Nessa faixa de valores, foi verificado que se está no regime de viscoelasticidade linear.

3.3.1.5 Temperatura de Degradação (T_{degr})

A termogravimetria mede a variação de massa de uma substância em função da temperatura, quando a mesma é submetida a uma programação controlada de temperatura.

A Figura 3.10 mostra o analisador termogravimétrico da *PerkinElmer* usado no trabalho.



Figura 3.10: Foto ilustrativa do equipamento utilizado nas análises termogravimétricas, mostrando, em detalhe, a cápsula de alimentação da amostra.

O resultado é uma curva de perda percentual de massa do polímero em função da temperatura. Essa perda de massa é medida através de uma microbalança com precisão de 10⁻⁴ mg.

Ao analisar a degradação térmica, verifica-se a estabilidade do polímero com a temperatura, o que é de suma importância para a aplicação em tubos e *risers*, por exemplo, que transportem fluidos com temperaturas elevadas.

As especificações do equipamento utilizado na análise termogravimétrica são:

- Modelo: TGA Pyris 1
- Fabricante: PerkinElmer
- Faixa de temperatura: ambiente a 1000°C, com precisão de ± 2°C
- Taxa de varredura: 0,1 a 200 °C/min
- Sensibilidade da balança: 0.1 µg
- Precisão da balança: 0,001%
- Cápsula de Platina com capacidade de 60 µL

Os parâmetros utilizados na análise foram:

- Taxa: 10°C/min
- Intervalo de temperatura: 25º a 500ºC
- Vazão de nitrogênio na amostra: 20 ml/min
- Vazão de nitrogênio na balança: 40 ml/min

3.3.1.6 Análise de Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho provê informações úteis para identificação dos componentes de um sistema polimérico (CAHN, 1993). A reação de cura, entenda-se grau de cura, pode também ser acompanhada por essa técnica, embora não se possa determinar diretamente o calor da reação e as temperaturas de início e término de cura.

As análises de infravermelho foram realizadas no Laboratório de Catálise Orgânica e Produtos de Petróleo da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O polímero foi curado em estufa segundo o ciclo de cura explicitado na seção 3.3.1.7. Após resfriamento em temperatura ambiente, raspas do polímero curado (obtidas com lâmina metálica) foram retiradas para efetuar a análise. A Figura 3.11 ilustra o equipamento utilizado.



Figura 3.11: Foto ilustrativa do equipamento para análise de infravermelho.

As especificações do equipamento utilizado na análise são:

- Modelo: Espctômetro Spectrum One FT-IR
- Fabricante: *PerkinElmer*
- Os parâmetros utilizados na análise foram:
- Temperatura: 20°C
- Umidade relativa do ambiente: aproximadamente 60%
- Número de varreduras: 20
- Faixa de comprimento de onda: 4000 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹
- Resolução: 4,0 cm⁻¹
- Velocidade de varredura: 0,20 cm/s
- Acessório: Universal ATR Sampling Acessory

3.3.1.7 Ensaio Mecânico de Tração

O ensaio de tração foi realizado no Laboratório de Propriedades Mecânicas do PEMM/COPPE na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

A finalidade do ensaio foi a determinação do limite de resistência, do módulo de elasticidade e da deformação do sistema polimérico. A deformação é um parâmetro importante para definir a dimensão do raio de curvatura possível para os *risers*, para o respectivo transporte e estocagem em carretéis, antes do lançamento ao mar.

Os corpos de prova de tração de resina foram confeccionados em moldes de silicone branco resistentes à alta temperatura (aproximadamente 140 °C). Ressalta-se que o molde de silicone foi confeccionado com espessura de 4 cm, conforme indicação do fornecedor, de modo a evitar sua deformação. Em moldes com espessuras menores (1,5 cm), observou-se uma deformação por flexão durante a póscura do polímero.

As Figura 3.12 a 3.14 apresentam a caixa de acrílico, o molde de silicone, os corpos de prova com a dimensão segundo ASTM D 638/00 e o corpo de prova final obtido neste mesmo trabalho, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 3.12: Foto ilustrativa da (a) caixa de acrílico com os padrões dos corpos de prova colados ao fundo e do (b) molde de silicone para confecção dos corpos de prova de tração.



Figura 3.13: Desenho do corpo de prova de tração polimérico segundo a norma ASTM D 638/00.



Figura 3.14: Foto ilustrativa do corpo de prova de tração polimérico fabricado com o molde de silicone.

O silicone líquido foi vazado em uma pequena caixa de acrílico com padrões de náilon colados com fita adesiva dupla face ao fundo da caixa. O desmoldante FD11 (base de cera) do fabricante Epoxyfiber foi utilizado na caixa para melhorar a retirada do molde. Os padrões de náilon foram usinados em dimensões e forma de acordo com a norma ASTM D 638/00. Após endurecimento do silicone, os padrões foram retirados da caixa de acrílico, servindo como molde para os corpos de prova de polímero.

O sistema polimérico líquido foi vazado nos moldes de silicone e levado à estufa para efetuar a cura em um ciclo de 4h a 80°C, 2h a 100°C e 2h a 140°C, conforme indicação do fabricante. Os corpos de prova foram retirados do molde, após resfriamento em temperatura ambiente, para dar acabamento com várias lixas até a lixa d'água de 1200, a fim de ser alcançada a dimensão normatizada pela ASTM D

638/00. Foram feitos 8 corpos de prova para cada um dos sistemas poliméricos selecionados.

O equipamento para realização do ensaio de tração é ilustrado na Figura 3.15. Suas especificações são:

- Fabricante: EMIC
- Modelo: DL 10000
- Capacidade máxima: 10000 kgf (100kN)
- Faixa de velocidade: 0,01 a 500 mm/min
- Extensômetro: EMIC DL 10000 com 23,5 cm



Figura 3.15: Foto ilustrativa do equipamento para realização do ensaio de tração.

A Figura 3.16 apresenta o extensômetro usado para medir o deslocamento do corpo de prova durante o ensaio de tração.





A velocidade de carregamento utilizada foi igual a 1 mm/min com uma célula de carga de 4,9 kN (500kgf). A partir dos pontos do gráfico Força x Deslocamento, resultante do ensaio de tração, calculou-se a tensão, a deformação e o módulo de elasticidade através das expressões a seguir:

$$\sigma = \frac{F}{A_m}$$
(3.1)

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \tag{3.2}$$

$$E = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} \tag{3.3}$$

em que

σ = tensão

F = força

A_m = média da área de três seções dos corpos de prova

- ε = deformação
- ΔI = deslocamento
- l_o = comprimento do extensômetro
- E = módulo de elasticidade

Após ensaio de tração, as superfícies de fratura foram fotografadas e analisadas em microscópio estereoscópico. Dentre os objetivos, estava a identificação das regiões de fratura em função da propagação da trinca.

O microscópio estereoscópico utilizado foi o modelo STEMI SV6 KL1500 do fabricante ZEISS com aumento máximo de 45 vezes.



A Figura 3.17 ilustra o microscópio utilizado no trabalho.

Figura 3.17: Foto ilustrativa do microscópio estereoscópico utilizado para análise das superfícies de fratura.

3.3.1.8 Análise do Processo de Cura do Polímero

Após fabricação dos corpos de prova para o ensaio de tração, amostras foram retiradas para analisar a eficiência do ciclo de cura efetuado – 4h a 80°C, 2h a 100°C e 2h a 140°C.

As amostras foram obtidas raspando a superfície da área útil do corpo de prova com uma lâmina metálica para obtenção de raspas do polímero supostamente curado por completo, depois de realizado o ciclo de cura indicado pelo fabricante.
Esse material foi submetido a duas corridas dinâmicas consecutivas, na faixa de 0° a 250°C no DSC, para verificar a presença de alguma liberação de energia, o que indicaria uma cura não completa ao final do ciclo proposto pelo fabricante.

A partir desse ponto, o sistema selecionado será denominado matriz e prossegue-se com a confecção e análise dos compósitos epóxi/vidro e epóxi/carbono. Após a laminação, foram usinados os corpos de prova de tração de compósitos para posterior ensaio e obtenção de suas propriedades mecânicas, considerando a direção das fibras. Essas etapas de confecção dos laminados compósitos e seus corpos de prova serão apresentadas a seguir.

3.3.2 Fabricação dos Compósitos

Os materiais compósitos do estudo foram produzidos no Laboratório de Compósitos do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ.

A metodologia para produção do compósito - na forma de uma placa laminada manualmente (*Hand lay up*), da qual foram extraídos os corpos de prova – é descrita a seguir e ilustrada na Figura 3.18 (a) a (l).

A primeira etapa foi preparar a lâmina de reforço. Para isso, a fibra contínua foi enrolada manualmente a 90° com o eixo, em um mandril de PVC suportado por uma base metálica – dispositivo construído por ALBUQUERQUE (2005), Figura 3.18 (a), (b) e (c). A fibra do *roving* foi enrolada com o auxílio de uma manivela na extremidade do mandril, Figura 3.18 (d), produzindo uma lâmina de fibra unidirecional.

Essa lâmina de fibras unidirecionais enrolada no mandril foi cortada longitudinalmente a fim de planificá-la, Figura 3.18 (e). Suas extremidades foram presas com fita adesiva para mantê-las unidas, Figura 3.18 (f). Posteriormente, seguiu-se a pesagem das camadas de fibra para correlação com a fração mássica de fibra (w_r) desejada e determinação da fração mássica da matriz (w_m).

Camadas de fibra e de matriz foram colocadas alternadamente uma sobre a outra, na configuração desejada (*stacking sequence*), produzindo uma placa constituída por 5 camadas de fibra e 6 de resina para a fração volumétrica de fibra (v_f) desejada, Figura 3.18 de (g) a (i). A Figura 3.18 (i) mostra o laminado curado com a marcação dos corpos de prova orientados a ±45° a serem cortados.

94

A laminação foi realizada sobre uma bandeja metálica, Figura 3.18 (j), com regulagem de altura através de um parafuso para manter seu nivelamento, Figura 3.18 (l), e posteriormente foi levada à estufa para realizar o ciclo de cura do polímero.





(d)



(e)



(f)







(h)





Figura 3.18: Fotos ilustrativas das etapas da confecção do laminado compósito.

As etapas anteriores são detalhadas a seguir.

• Determinação da Fração Mássica

O termo fração volumétrica de um compósito é muito usual; entretanto, a determinação do volume da fibra e da resina para fabricação do compósito é um dado difícil de se obter. Diferentemente, o peso de ambas as fases pode ser obtido facilmente através da utilização de uma balança, com a precisão desejada.

Desse modo, para a fabricação do compósito é necessário determinar, através da regra de misturas, a fração mássica de fibra (w_t) a partir da fração volumétrica de fibra (v_t) pré-determinada.

$$w_f = \frac{m_f}{m_c} = \frac{\rho_f \cdot V_f}{\rho_c \cdot V_c} = \frac{\rho_f \cdot v_f}{\rho_c}$$
(3.4)

$$\rho_c = \rho_m + (\rho_f - \rho_m) v_f$$
(3.5)

sendo

$$\rho$$
 = densidade = $\frac{m}{V}$

m = massa

V =volume

$$v = \text{fração volumétrica}\left(\frac{V_i}{V_c}\right)$$

índices f = fibra, c = compósito, m = matriz e i= f ou m

A determinação da densidade do compósito (ρ_c) requerida na fórmula foi realizada através da regra direta de misturas, uma vez que a densidade da fibra (ρ_f) foi fornecida pelo fabricante e a da resina (ρ_m) determinada experimentalmente.

A densidade da resina foi obtida através do picnômetro, Figura 3.19. Esse é um pequeno recipiente de vidro com volume conhecido (25 ml), que é preenchido com a resina e pesado. O peso do picnômetro vazio é subtraído de seu peso com o polímero

e dividido pelo volume do mesmo (25 ml) para obter o valor da densidade do sistema polimérico.



Figura 3.19: Foto ilustrativa do (a) picnômetro sobre a balança para determinação da massa do polímero. Em (b), picnômetro em detalhe.

A fração mássica de fibras (w_i) desejada foi calculada a partir da razão entre a massa de fibra e a massa do compósito representada pela equação (3.4).

O processo para determinação do peso das lâminas de vidro e de carbono consistiu, primeiramente, em cortar pedaços de 20 cm de comprimento da fibra do roving e pesá-los, Figura 3.20. Com isso, foi obtido o peso por comprimento de fibra. Em seguida, multiplicou-se a largura da lâmina de reforço e a quantidade de fibras pelo peso por comprimento de fibra.





Figura 3.20: Foto ilustrativa de pedaços das fibras de (a) vidro e (b) carbono para determinação do peso das lâminas.

Com a fração em peso do laminado que se deseja produzir e o peso da camada de reforço, calcula-se o peso da matriz, para então ser medido na balança. Para isto, o sistema polimérico foi colocado em um recipiente e ambos levados a uma balança para determinação do peso do conjunto. Conhecendo o peso do recipiente, obteve-se o peso do sistema polimérico.A quantidade de matriz por camada foi determinada dividindo-se o peso do sistema polimérico total pelo número de camadas de matriz do laminado.

Inicialmente, foi produzido um laminado unidirecional com fração volumétrica de fibra (v_f) de 55%, Figura 3.21 (a). No entanto, foi observado que não houve molhabilidade suficiente, obtendo-se um laminado não-uniforme; logo, com qualidade inferior, já que a matriz não havia penetrado em parte das fibras. Desse modo, uma nova fração volumétrica de fibras (v_f) foi determinada, sendo esse valor igual a 40%, Figura 3.21 (b), a fim de garantir molhabilidade e uniformidade ao laminado.



Figura 3.21: Foto ilustrativa do laminado epóxi/vidro fabricado com (a) v_f =55% e (b) v_f =40%.

O cálculo para obtenção da fração em massa de fibra é descrito a seguir:

Fibra de vidro

$$\rho_c = \rho_m + (\rho_f - \rho_m)v_f$$

$$\rho_c$$
 = 1,3036 + (2,48 – 1,3036) 0,40 = 1,7742

$$w_f = \frac{\rho_f \cdot v_f}{\rho_c}$$

$$w_f = 2,48 * 0,40 / 1,7742 = 0,56$$

Como $w_f + w_m = 1$, temos $w_m = 0,46$

Se o somatório dos pesos das lâminas for 273,5 gramas, temos que:



Dividindo o peso total de matriz polimérica pelo número de camadas que serão aplicadas, temos 224,7/6 = 37,4 gramas por camada.

Foram produzidos quatro laminados de epóxi/vidro e quatro laminados de epóxi/carbono em uma configuração unidirecional, Figura 3.22 (a) e (b) - para produção dos corpos de prova $(0^{\circ})_5$, $(90^{\circ})_5$ - e a $(0^{\circ}/90^{\circ})_3$, Figura 3.22 (c) e (d), para produção dos corpos de prova de $(\pm 45^{\circ})_3$. O laminado com v_f =40% apresentou maior uniformidade se comparado ao produzido inicialmente com v_f =55%.



Figura 3.22: Foto ilustrativa dos laminados epóxi/vidro e epóxi/carbono: (a) e (b) unidirecionais e (c) e (d) a (0°/90°)₃ respectivamente.

Para facilitar o entendimento do leitor, o fluxograma apresentado na Figura 3.23, ilustra a seqüência de caracterização realizada após a fabricação dos laminados compósitos, também representada no diagrama. São contemplados os materiais e análises realizadas.

Após a fabricação dos laminados compósitos epóxi/vidro e epóxi/carbono pela técnica de *hand lay-up*, segue a etapa de caracterização, onde são efetuadas diversas análises - microscópica ótica e eletrônica de varredura, dinâmico-mecânica e ensaio de tração) - que serão vistas em seguida.



Figura 3.23: Fluxograma esquemático para fabricação e caracterização do material compósito.

3.3.2.1 Análise Microscópica Óptica do Compósito

A observação do aspecto micrográfico do compósito é importante para avaliar a estrutura do material, assim como o nível de defeitos, por exemplo, a porosidade que é um fator de grande influência na fratura.

Foram cortadas, com serra metálica, pequenas amostras dos laminados compósitos com dimensões de 1cm x 0,5cm. Essas amostras foram embutidas em resina epóxi e foi dado o devido polimento com lixa d'água 1200 e, posteriormente, com alumina para serem observadas no microscópio óptico. As amostras de epóxi/vidro transversais foram atacadas com ácido nítrico por 1 minuto e 30 segundos, a fim de aumentar o contraste entre as fases, facilitando a observação ao microscópio. O ácido nítrico promoveu a dissolução da matriz, criando um relevo na superfície atacada, melhorando assim o contraste e a visualização das diferentes fases.

O equipamento utilizado foi um microscópio óptico do fabricante *Olympus*, modelo BX60M com um aumento de até 1000 x, mostrado na Figura 3.24.



Figura 3.24: Foto ilustrativa do microscópio óptico utilizado na análise da superfície dos compósitos.

3.3.2.2 Análise Dinâmico-Mecânica

É uma técnica com sensibilidade para detecção de transições secundárias, como a T_g, à medida que as propriedades mecânicas se alteram quando o comportamento de relaxação é observado (TRITON ,2007).

Amostras com dimensões aproximadas de 2mm de espessura, 6mm de largura e 15mm de comprimento dos compósitos epóxi/vidro e epóxi/carbono foram submetidas à análise em DMA para obtenção dos valores de T_g.

O equipamento utilizado foi um analisador dinâmico-mecânico (DMA) da *PerkinElmer,* modelo DMA 7e, Figura 3.25, cujas especificações são dadas a seguir.



Figura 3.25: Foto ilustrativa do equipamento de DMA utilizado na obtenção da T_g do material analisado.

- Faixa de temperatura: -35°C a 600°C
- Precisão: 0,01°C
- Força Máxima: 18N com precisão de 0,00001N
- Faixa de freqüência: 0,01 Hz a 100 Hz
- Amplitude de deformação: 5 a 100 μm, com resolução de 0,01 μm
- Módulos: variam de 105 a 1012 Pa
- Taxa de aquecimento/resfriamento: 0,01°C/min a 20°C/min

Os parâmetros utilizados na análise foram:

- Faixa de temperatura: 0° C a 180°C
- Taxa de aquecimento: 3°C/min.
- Força dinâmica: 500mN
- Força estática: 550mN
- Freqüência: 1Hz
- Vazão de N₂: 60ml/min

3.3.2.3 Ensaio Mecânico de Tração

No ensaio de tração dos compósitos foram utilizados os equipamentos descritos no item 3.3.1.7 para determinação do limite de resistência, do módulo de elasticidade e da deformação do material.

Os corpos de prova para o ensaio de tração foram cortados com máquina de disco de diamante com refrigeração a água, visando melhor acabamento e segurança do operador no processo, devido às fibras cortantes. Por possuir pequena espessura, houve sucesso no corte do laminado com essa técnica.

Foram fabricados corpos de prova nas direções $(0^{\circ})_5$ e $(90^{\circ})_5$ unidirecionais e multidirecional $(\pm 45^{\circ})_3$. A geometria dos corpos de prova seguiu a norma ASTM D 3039/00, Figura 3.26. As dimensões dos corpos de prova com as respectivas orientações das fibras estão apresentadas na Tabela 3.9.

Direção das fibras	Comprimento Total (mm)	Largura (mm)	Tab (mm)
0°	250	15	56
90°	175	25	25
±45°	250	25	50

Tabela 3.9: Configuração das lâminas de fibra



Figura 3.26: Ilustração esquemática do corpo de prova de tração orientado a 90°.

Segundo SODEN *et al.* (1998), as orientações a 0º e ±45º são consideradas representativas de uma ampla faixa de laminados compósitos encontrados em uso prático em várias indústrias.

Após usinagem dos corpos de prova, seguiu-se a colocação dos *tabs* na região em que os mesmos são presos nas garras do dispositivo de tração. A Figura 3.26 ilustra um corpo de prova, destacando o *tab.* Utilizou-se um tecido de fibra de vidro $\pm 45^{\circ}$ e a resina epóxi MC 132 (100%pp) de cura a frio e agente de cura FD 128 (60%pp) da Epoxifyber Ind. e Com. Ltda.

O tecido de vidro $(\pm 45^{\circ})_5$ foi cortado em pedaços pequenos, Figura 3.27, e laminado sobre as extremidades dos corpos de prova em 5 camadas de tecido para cada *tab*.





A superfície do corpo de prova, onde se colocou o *tab,* foi previamente lixada com lixas P36. Foram produzidos 8 corpos de prova longitudinais, 6 transversais e 7 a $(\pm 45^{\circ})_{3}$ de epóxi/vidro. Procedimento similar foi usado para o compósito epóxi/carbono.

Com os corpos de prova prontos, Figura 3.28, segue-se a preparação para o ensaio de tração com a medição de três seções da área útil dos corpos de prova para cálculo da média das áreas.



Figura 3.28: Foto ilustrativa dos corpos de prova de compósito (a) epóxi/vidro e (b) epóxi/carbono com *tab* nas extremidades.

A máquina utilizada para o ensaio de tração foi a EMIC DL 10000, Figura 3.15, com velocidade de carregamento de 2 mm/min e célula de carga 49 kN (5000 kgf). O deslocamento foi medido pelo extensômetro da EMIC com 23,5 cm, Figura 3.16. As especificações do equipamento estão citadas no item 0. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente.

Os resultados obtidos foram os gráficos Força x Deslocamento, a partir dos quais calculou-se a tensão e a deformação através das expressões a seguir.

$$\sigma = \frac{F}{A_m}$$
(3.6)

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \tag{3.7}$$

$$E = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon}$$
(3.8)

Em que

 σ = tensão

F = força

 A_m = média da área de três seções dos corpos de prova

- ε = deformação
- ΔI = deslocamento

*l*_o = comprimento do extensômetro

E = módulo de elasticidade

Após ensaio mecânico de tração, as superfícies de fratura dos corpos de prova foram analisadas e classificadas conforme a norma ASTM D 3039/00.

3.3.2.4 Análise Microscópica de Varredura da Superfície de Fratura

O estudo da morfologia das superfícies de fratura e dos mecanismos de fratura foi realizado através de análises fractográficas das amostras obtidas no ensaio de tração dos materiais compósitos.

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) do Laboratório de Microscopia do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, mostrado na Figura 3.29.



Figura 3.29: Foto ilustrativa do microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado na análise da superfície de fratura dos compósitos.

A preparação das amostras consistiu em cortar pequenos pedaços da região de fratura e recobri-los com duas finas camadas de ouro em pó, pois o polímero é um material não condutor. Isso permitiu a observação microscópica da amostra.

As especificações do equipamento são: fabricante JOEL e modelo 6460LV com filamento de tungstênio.

Os parâmetros utilizados na análise foram: alto vácuo, 20 KV de voltagem, N_2 líquido, corrente no filamento de 65 μ A e modo por elétrons secundários.

3.3 Análise Estatística

Os resultados experimentais do ensaio de tração dos sistemas poliméricos e dos compósitos foram tratados estatisticamente através do programa computacional *Statistica* 7.

No caso dos sistemas poliméricos, analisou-se a diferença entre eles com relação à tensão de ruptura e ao alongamento total, utilizando-se o teste da mínima diferença quadrática (LSD) de Fisher, com 5% de significância.

No caso dos compósitos, analisou-se a influência de dois fatores - orientação das fibras de reforço e o tipo de fibra - na tensão de ruptura e no alongamento total. Para isso, utilizou-se a técnica de ANOVA e o teste LSD de Fisher, com 5% de significância.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os resultados das análises e ensaios serão apresentados em dois grupos. Primeiramente, o sistema polimérico e em seguida, os compósitos.

Como demonstrado no fluxograma da Figura 3.3, do Capítulo 3, analisaram-se as propriedades de pico exotérmico e a temperatura de transição vítrea (T_g) dos cinco sistemas poliméricos comerciais estudados, a fim de selecionar alguns sistemas e dar prosseguimento às outras análises.

Os critérios utilizados na primeira seleção dos sistemas foram:

 Menor pico exotérmico para temperatura de cura de 80°C, de forma a minimizar as tensões térmicas decorrentes do processo de cura que podem fragilizar o material.

 Maior Temperatura de Transição Vítrea - T_g - dentre os sistemas, preferencialmente maior que 100°C, devendo o material resistir à temperatura de operação dos *risers*, sem alterações significativas em sua estrutura.

Um dos motivos para as altas temperaturas na atividade de exploração de petróleo, por exemplo, é a condição em que o óleo cru sai quente do reservatório. Assim, são necessários equipamentos capazes de suportar tal condição sem danos significativos à sua estrutura. Apesar das temperaturas de operação dos *risers* de injeção de água não serem tão elevadas, buscou-se um material com alta resistência à temperatura, a fim de conferir-lhe maior diversidade de aplicação.

Dos cinco sistemas poliméricos em questão, após análises do pico exotérmico e T_g, verificou-se que o sistema 5 era similar ao sistema 3. Desse modo, não foi dada continuidade ao estudo do sistema 5 e seus resultados obtidos não serão apresentados. Optou-se pelo sistema 3 por ter sido desenvolvido através de pesquisas por um fabricante, em que está embutido o conceito de controle de qualidade. Já o sistema 5 foi produzido experimentalmente em laboratório, durante este trabalho, através da mistura de componentes dos sistemas 3 e 4 aqui utilizados.

4.2 SELEÇÃO DA MATRIZ

4.2.1 Pico Exotérmico

Durante a realização das análises, foi possível observar que o pico exotérmico ocorria no estado gelatinoso do processo de polimerização.

A Tabela 4.1 e a Figura 4.1 mostram as medidas obtidas para uma massa média de 28 gramas para todos os sistemas, com cura em banho a 80°C - temperatura indicada pelo fabricante. Observou-se um baixo desvio-padrão.

Sistema	Pico Exotérmico (°C) para 28g
1	82,7 ± 2,3
2	182,0 ± 8,8
3	108,9 ± 1,8
4	82,6 ± 1,4

Tabela 4.1: Valores médios do pico exotérmico dos sistemas poliméricos.



Figura 4.1: Valores médios de temperatura do pico exotérmico para uma massa média de 28 gramas.

Os sistemas 1 e 4 apresentaram um pico exotérmico da mesma ordem. Em seguida, está o sistema 3, com uma diferença de aproximadamente 20°C em relação ao primeiro grupo. Posteriormente, tem-se o sistema 2, apresentando o maior pico

exotérmico, com uma diferença de aproximadamente 100°C em relação aos sistemas 1 e 4; e de aproximadamente 80°C em relação ao sistema 3.

Nessa análise, observou-se que os sistemas 1 e 4 não apresentaram pico de temperatura significativo durante a cura em banho a 80° C. Isso foi um grande diferencial em relação aos outros sistemas, priorizando-os na escolha do sistema segundo os critérios preestabelecidos. Como o sistema 2 apresentou a maior temperatura entre todos, sua utilização foi descartada, apesar de possuir um elevado valor de T_q, como será mostrado adiante.

Como o pico exotérmico ocorreu no estado gelatinoso do processo de polimerização, apresenta-se na Figura 4.2 uma relação entre os valores médios da temperatura de pico exotérmico e o tempo de manifestação do fenômeno para os citados sistemas.



Figura 4.2: Representação da relação do pico exotérmico com o tempo de gel para massa média de 28 gramas.

Os sistemas 1 e 4 apresentaram os menores valores de temperatura de pico exotérmico, assim como os maiores tempos de manifestação do fenômeno. Temperaturas muito altas contribuem para a geração de gradientes de tensões térmicas no interior do material.

4.2.2 Temperatura de Transição Vítrea (T_g)

A Figura 4.3 ilustra o método de obtenção do valor da T_g do sistema 2 por calorimetria diferencial de varredura, conforme técnica explicada no Capítulo 3. Curvas similares foram obtidas para os outros sistemas.



Figura 4.3: Ilustração da curva obtida na análise de DSC para cálculo da T_g do sistema 2.

A Tabela 4.2 apresenta os valores de T_g para todos os sistemas estudados, em que as seguintes considerações são efetuadas:

- baseado no critério estabelecido de T_g, o sistema 3 foi descartado por apresentar o menor valor de T_g comparado aos demais sistemas. Desse modo, não foi dada continuidade à sua caracterização.
- o sistema 1 apresentou o maior valor de T_g. Decidiu-se aprofundar a análise desse sistema, uma vez que se está buscando um sistema polimérico com alta temperatura de serviço para ser possível sua utilização em *risers* que operem a elevadas temperaturas.
- o sistema 4 apresentou T_g superior a 100°C, aliado ao menor valor de pico exotérmico, decidindo-se continuar com a sua análise.

Sistema	T _g (°C)
1	124,6 ± 0,7
2	121,8 ± 9,8
3	50,8 ± 3,7
4	107,9 ± 1,8

Tabela 4.2: Valores médios da temperatura de transição vítrea (Tg) dos sistemas poliméricos.

Desse modo, através das análises apresentadas acima, os sistemas 1 e 4 foram escolhidos e continuarão sendo caracterizados através de outras análises para então determinar a matriz do compósito.

4.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura

Os resultados para a entalpia total de reação (Δ H total), as temperaturas inicial e final de cura (T_{inicial} e T_{final}) e a temperatura em que ocorre a maior liberação de energia (T_{pico}) dos sistemas selecionados 1 e 4 que mostrados na Tabela 4.3 e ilustrados na Figura 4.4 (a) e (b).

Tabela 4.3: Medidas de ΔH , T_{inicial} , T_{final} e T_{pico}.

Sistema	∆H total (J/g)	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	T _{pico} do ∆H (°C)
1	283,4 ± 4,1	116,7 ± 2,0	171,9 ± 2,9	147,1 ± 2,6
4	311,4 ± 6,2	115,7 ± 0,8	161,7 ± 1,7	141,4 ± 0,9



(a)



Figura 4.4: Ilustração das curvas obtidas com três réplicas na análise de DSC para cálculo de (a) entalpia de reação e T_{pico} ; (b) T_{inicial} e T_{final} do sistema 1.

Analisando os resultados da Tabela 4.3, percebe-se que os dois sistemas são similares do ponto de vista térmico. O sistema 4 apresentou um valor de entalpia de reação um pouco superior ao sistema 1 e um intervalo $T_{inicial}$ - T_{final} similar ao outro sistema. Esses são apenas parâmetros de caracterização e não influenciaram a escolha entre os sistemas poliméricos. A faixa de temperaturas, entre $T_{inicial}$ e T_{final} de reação, significa a faixa de trabalho do sistema polimérico.

4.2.4 Medidas de Tempo de Gel

A Figura 4.5 exemplifica três curvas obtidas, através do reômetro, para análise do tempo de gel dos sistemas. A mudança abrupta na curva marca o início da gelificação do polímero, diminuindo sobremaneira a mobilidade das cadeias.

Analisando as curvas verde, azul e vermelha, observa-se uma boa repetitividade dos experimentos.



Figura 4.5: Curva viscosidade *versus* tempo, obtida para a determinação do tempo de gel do sistema polimérico 1.

A determinação do tempo de gel foi realizada manualmente traçando-se duas tangentes aos dois segmentos de reta da curva na forma de cotovelo ilustrada na Figura 4.5. O ponto de encontro das tangentes, circulado na figura, indica o valor do tempo de gel determinado para o sistema. Essa é uma das maneiras de determinar o tempo de gel.

O tempo de gel do sistema 4 - $t_{gel} = (82 \pm 6) \text{ min} - \text{é}$, aproximadamente, 15 minutos maior que o sistema 1 - $t_{gel} = (67 \pm 4) \text{ min}$. As medidas de ambos os sistemas podem ser consideradas adequadas, pois são superiores ao tempo mínimo 60 minutos adotado no trabalho.

4.3.5 Análise Termogravimétrica

As medidas da temperatura de degradação dos sistemas 1 e 4 são, respectivamente, $(385,3 \pm 4,1)^{\circ}$ C e $(389,0 \pm 1,9)^{\circ}$ C. Como os valores de temperatura

de degradação de ambos os sistemas são semelhantes, essa variável não influenciou a escolha entre os dois sistemas.

A Figura 4.6 exemplifica a curva obtida na análise termogravimétrica do sistema 1. A temperatura de degradação foi determinada através da temperatura onde se inicia uma queda abrupta da massa do sistema. A determinação do ponto do início da queda é auxiliada pelo pico da derivada da curva da temperatura de degradação, curva em vermelho na figura.



Figura 4.6: Ilustração da curva obtida na análise da temperatura de degradação do sistema 1 por TGA.

Observou-se que existem dois picos, indicando duas situações de perda de material. O primeiro pico ocorre em torno de 100°C e representa a perda de umidade. O segundo pico se refere à degradação do sistema polimérico. Nota-se que, ao final da degradação, existe uma pequena massa residual, provavelmente, devido a alguma carga, fato comum em resinas.

4.2.6 Análise do Processo de Cura do Polímero

Amostras de corpos de prova submetidas a um ciclo de cura de 4h a 80°C, com pós-cura de 2h a 100°C e 2h a 140°C foram analisadas por DSC. As amostras foram submetidas a duas corridas dinâmicas no intervalo de 0°C a 250°C para verificação da cura completa após esse ciclo.

A ausência de um pico de liberação de energia, no nível de detecção do aparelho, leva à suposição de que as amostras estavam totalmente curadas. No entanto, não se pode afirmar que a cura tenha sido completa, pois durante o processo de reticulação, alguma molécula de anidrido pode ter ficado aprisionada na rede reticulada e não tenha reagido com algum sitio ativo da resina epoxídica.

O que ocorre, na realidade, é que a velocidade de reação é drasticamente reduzida após a gelificação e a difusão das moléculas do endurecedor (moléculas menores), através da rede reticulada, passa a dominar o processo em relação ao processo químico de reação.

4.2.7 Análise de Infravermelho

A análise de infravermelho (IR) auxilia na identificação dos componentes de um sistema polimérico e na intensidade do seu grau de cura.

A Figura 4.7 ilustra o espectro de infravermelho obtido na análise para os sistemas curados 1 e 4. Os picos foram numerados e os grupos funcionais identificados estão descritos nos parágrafos seguintes conforme a numeração efetuada.



Figura 4.7: Espectros de infravermelho dos sistemas (a) 1 e (b) 4.

Ao comparar os dois sistemas, percebe-se que os espectros são muito parecidos. No entanto, a hipótese de que os sistemas são os mesmos está descartada, pois as demais propriedades desses sistemas são diferentes.

Essa coincidência ocorreu, pois os grupos funcionais que constituem os dois sistemas são os mesmos. Ambos possuem resinas epóxi à base de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) com agente de cura anidrido e dois catalisados diferentes, mas que possuem os mesmos elementos em sua estrutura química, são eles o N, H, C, e

O. Desse modo, a técnica utilizada não foi capaz de diferenciar os dois sistemas. Porém, algumas conclusões interessantes foram obtidas, como será descrito a seguir.

O primeiro pico, na faixa de 2500 cm⁻¹, indica a presença dos grupos funcionais O-H axial e/ou N-H axial, ambos possíveis ao observar a estrutura química dos componentes. Especula-se que a diferença no tamanho do pico entre os dois espectros esteja relacionada à quantidade de acelerador misturado em diferentes proporções para cada sistema.

O segundo pico indica a presença de C-H axial, CH_2 , CH_3 em ambos os sistemas analisados.

O terceiro pico, considerado de maior importância na análise, indica a presença de C=O, evidenciando um éster proveniente da cura do anidrido. O quarto pico indica a possível presença de C=O, evidência de éster e de C=C do anidrido insaturado.

Considerando as evidências dos 3º e 4º picos, além da ausência de um pico na freqüência de aproximadamente 1800 cm⁻¹, demonstrando a ausência de anidrido saturado relativo ao agente de cura, percebe-se a indicação de uma cura completa do polímero.

Na análise calorimétrica (DSC) de ambos os polímeros para avaliar o grau de cura, vista anteriormente, notou-se a ausência da curva de ΔH total da reação nas corridas, o que indicaria a totalidade da cura do polímero. Associando as análises de infravermelho e a calorimétrica (DSC), a suposição de que ambos os polímeros estavam totalmente curados é reforçada pelas evidências obtidas nos 3º e 4º picos do IR.

O quinto e o sexto picos, na faixa de 1450 a 1500 cm⁻¹, indicam a presença de C=C-C aromático com duas bandas, de acordo com a estrutura da DGEBA.

As faixas de 1000 a 1300 cm⁻¹ indicam a presença de C–O e o pico posterior, na faixa de 830 cm⁻¹, indica a presença do grupo funcional aromático padrão de substituição "para", referente à estrutura do DGEBA.

Desse modo, os picos indicam a presença dos grupos funcionais esperados, de acordo com a especificação técnica do fabricante.

A etapa seguinte foi a caracterização mecânica dos sistemas, onde foram obtidos valores de módulo de elasticidade, tensão de ruptura, alongamento total e as análises fractográficas dos corpos de prova de tração dos sistemas selecionados 1 e 4, que são mostrados a seguir.

Os critérios de escolha utilizados nesta segunda fase para seleção dos sistemas poliméricos foram:

- Maior tensão de ruptura e
- Maior alongamento até a ruptura.

Uma maior tensão de ruptura confere ao material maior resistência às solicitações durante a instalação e operação do equipamento. O maior valor de deformação está relacionado à possibilidade dele ser armazenado e transportado em carretéis com o menor ângulo de dobramento possível, sem danificar o *riser*.

4.2.8 Medidas de Tensão de Ruptura, Módulo de Elasticidade e Alongamento Total dos Sistemas Poliméricos

Conforme descrito no Capítulo 3, foi confeccionado e ensaiado um total de treze corpos de prova para os dois polímeros selecionados. Desse grupo, três foram descartados, pois o extensômetro escorregou durante o ensaio, não sendo possível determinar a deformação.

Na Tabela 4.4, são apresentadas as propriedades mecânicas de tração dos sistemas poliméricos estudados e em seguida relevantes considerações.

Sistemas	σ _R (MPa)	ε _{total} (mm/mm)	E _{exp} (GPa)
1	67,3 ± 5,4	0,026 ± 0,003	2,9 ± 0,26
4	41,9 ± 5,6	0,017 ± 0,003	3,1 ± 0,23

Tabela 4.4: Medidas de tensão de ruptura, alongamento total e módulo de elasticidade.

A caracterização mecânica foi de fundamental importância para escolha do sistema polimérico. De acordo com a Tabela 4.4, o sistema 1 possui tensão de ruptura - σ_R - maior que o sistema 4, o que significa que o sistema 1 é mais resistente quando

submetido ao esforço trativo. O alongamento total ou máximo do sistema 1 é quase o dobro do sistema 4. O módulo de elasticidade experimental - E_{exp} - do sistema 1 é semelhante ao do sistema 4, indicando uma inclinação próxima entre as curvas na parte elástica, conforme mostrado na Figura 4.8.



Figura 4.8: Curvas típicas de tensão versus deformação dos sistemas 1 e 4.

Analisando as curvas de tensão versus deformação dos sistemas 1 e 4, na Figura 4.8, observa-se um comportamento típico de um material frágil, sem deformação plástica antes da fratura, e uma certa linearidade da curva até a tensão de ruptura, sendo que o sistema 1 apresenta uma deformação maior.

A adição de modificadores, como polímeros termoplásticos e/ou de elastômeros, pode aumentar a tolerância ao dano do compósito polimérico termorrígido (VARLEY *et al. apud* PAIVA *et al.*, 2006). Esse estudo está sendo desenvolvido por uma aluna de doutorado do grupo.

No caso do sistema 1, comparando os valores obtidos no ensaio de tração com os valores fornecidos pelo fabricante, mesmo para um ciclo de cura semelhante, constata-se que a tensão e o alongamento total estão abaixo da faixa indicada. No entanto, o valor do módulo de elasticidade obtido no ensaio está dentro da faixa indicada pelo fabricante. Não foi possível realizar essa comparação para o sistema 4, pois não há informações suficientes fornecidas pelo fabricante. Entretanto, observando os valores indicados em CHAWLA (1987) para tensão de ruptura de resinas epoxídicas – de 35 a 85 MPa, os valores apresentados por ambos sistemas deste trabalho estão inseridos nesse intervalo.

A comparação entre as propriedades mecânicas dos dois sistemas foi fundamental para concluir que o desempenho mecânico sob tração do sistema 1 é superior ao sistema 4, sendo o primeiro escolhido para a segunda fase de análises.

Em resumo, com base nos critérios estabelecidos inicialmente, maior temperatura de transição vítrea, maior tensão de ruptura e maior alongamento total, o sistema 1 foi escolhido como matriz do material compósito fabricado.

4.2.9 Aspectos da Fratura dos Sistemas Poliméricos 1 e 4

A Figura 4.9 mostra o corpo de prova e seu local da fratura quando submetido à tensão trativa uniaxial. O rompimento efetuou-se na área útil do corpo de prova.

Durante o ensaio, não foi observada diminuição da seção do corpo de prova na região da fratura, nem mesmo após o ensaio de tração. Além disso, a curva de tensão versus deformação (Figura 4.8) não apresenta escoamento ou patamar de deformação antes da ruptura e, ainda, as superfícies de fratura são planas e paralelas, caracterizando desse modo um comportamento frágil do polímero.



Figura 4.9: Corpo de prova fraturado durante o ensaio de tração com carregamento uniaxial.

As superfícies de fratura representativas do comportamento geral dos corpos de prova ensaiados sob tração uniaxial obtidas no microscópio estereoscópico com máquina fotográfica digital acoplada são apresentadas a seguir e caracterizadas conforme as regiões manifestadas.

As regiões são classificadas e denominadas como A – região de iniciação da trinca com aparência espelhada; B - região de transição de velocidades das trincas

com aparência de marcas radiais; e C - região em que a trinca avança em alta velocidade com aparência altamente rugosa, conforme apresentadas no Capítulo 2.

Através das imagens estereoscópicas do corpo de prova do sistema 4, Figura 4.10, constata-se que a superfície de fratura apresenta três regiões denominadas A, B e C. A região A apresenta-se com aparência espelhada devido à baixa rugosidade relacionada com a propagação da trinca principal, conforme PURSLOW *apud* SOUSA (2004).



(a)





(C)

Figura 4.10: (a) Superfície de fratura do corpo de prova do sistema polimérico 4 ensaiado sob tração uniaxial, (b) detalhe da região A e B, (c) detalhe da região C.

A região B, caracterizada pelas marcas radiais e maior velocidade de propagação de trincas do que na região A, não está tão claramente definida como as regiões A e C, da Figura 4.10. Entretanto, é possível observar "riscos" em uma pequena parte da superfície de fratura, aqui denominada como região B.

A região C aparece em mais de 50% da superfície de fratura do corpo de prova. Ela é caracterizada pela elevada rugosidade e propagação das trincas a altas velocidades, com surgimento de novas frentes de trincas secundárias.

As marcas cônicas ou semi-elípticas na região C, citadas por diversos pesquisadores como OWEN e ROSE (1975), D'ALMEIDA *et al. apud* SOUSA (2004) e LIN e CHEN (2005), não são tão perceptíveis nessas imagens, sendo necessárias maiores investigações e análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

A superfície de fratura do sistema 1, Figura 4.11, apresenta as três regiões A, B e C bem distintas. Ao comparar com o sistema polimérico 4, observa-se que as áreas de abrangência das regiões são diferentes.





(C)

Figura 4.11: (a) Superfícies de fratura do corpo de prova do sistema polimérico 1 ensaiado sob tração uniaxial, (b) detalhe da região A e B, (c) detalhe da região C.

A região A aparece em área menor do que no sistema 4. Sua aparência é espelhada, devido à sua baixa rugosidade, conforme descrito na literatura. Em ambos os sistemas, não foi possível determinar a localização exata do defeito que originou a

trinca. No entanto, como a região A encontra-se próxima à superfície externa do corpo de prova, há uma probabilidade de que o defeito que originou a trinca principal estivesse na superfície externa do material, sendo originado durante o processo de fabricação.

Após a região espelhada e lisa A, percebe-se uma suave alteração da rugosidade em forma de raios – marcas radiais. Essa área foi classificada como região B. Visualmente, ela representa, aproximadamente, menos de 25% da área de superfície de fratura, sendo bem menor que a região C posterior. Pela morfologia apresentada, na região B é caracterizado um aumento na velocidade de propagação das trincas iniciadas na região A.

A região C possui relevo caracterizado por uma elevada rugosidade devido à propagação de trincas a altas velocidades. Para o sistema 1, assim como para o sistema 4, a região C apresenta maior área de superfície de fratura do corpo de prova, aproximadamente 75% da superfície, verificado visualmente. Além disso, também não foi possível visualizar claramente as marcas cônicas ou semi-elípticas.

4.2.10 Análise Estatística dos Sistemas Poliméricos 1 e 4

Diante dos resultados do ensaio de tração dos sistemas poliméricos, foi possível observar a influência do tipo de sistema polimérico sobre as variáveis tensão de ruptura e alongamento total, em um intervalo de 95% de confiança.

O uso do teste "t" de *Student* mostrou que os sistemas poliméricos 1 e 4 são estatisticamente diferentes, tanto para os valores de tensão de ruptura como para o alongamento total. A tensão de ruptura e o alongamento total do sistema 1 são significativamente maiores que os do sistema 4.

A Figura 4.12 apresenta os gráficos das médias obtidos experimentalmente para a tensão de ruptura. Observa-se que existe uma diferença entre os valores de tensão de ruptura e alongamento total para os sistemas poliméricos 1 e 4. As barras verticais expressam o intervalo de confiança das médias.



Figura 4.12: Gráfico das médias para (a) tensão de ruptura e (b) alongamento total dos sistemas poliméricos 1 e 4.

4.3 FABRICAÇÃO DO LAMINADO COMPÓSITO E ENSAIO DE TRAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Após a seleção da matriz, foi realizada a fabricação dos laminados compósitos epóxi/vidro e epóxi/carbono, para extração dos corpos de prova a serem submetidos ao ensaio de tração uniaxial com fibras orientadas a 0°, 90° e \pm 45° com o eixo de carregamento. Os laminados foram produzidos nas direções (0°)₅ e (0°/90°)₃.

Para o sucesso do ensaio, as superfícies das extremidades dos corpos de prova foram preparadas para a colocação dos *tabs*, através de lixamento de modo a

elevar a rugosidade da superfície. Esse procedimento evitou que o *tab* descolasse durante o ensaio.

Os corpos de prova para o ensaio de tração, Figura 4.13, tem a geometria recomendada pela norma ASTM D 3039/00, conforme descrito no Capítulo 3.



Figura 4.13: Corpos de prova de tração do compósito epóxi/carbono laminados manualmente e usinados com orientação de fibra (a) a $\pm 45^{\circ}$ e (b) a 0°.

4.3.1 Aspecto da Superfície dos Compósitos Laminados

O aspecto da superfície dos materiais compósitos epóxi/vidro e epóxi/carbono pode ser observado através das imagens obtidas no microscópio estereoscópico, Figura 4.14 (a) e (b).



Figura 4.14: Superfície do corpo de prova do compósito (a) epóxi/vidro e (b) epóxi/carbono, obtidas no microscópio estereoscópico.

A presença de poros próximos à superfície foi verificada. Durante a fabricação, dois processos podem levar à geração dos poros observados. O primeiro seria a própria cura da matriz polimérica com a liberação de gases da reação de polimerização. As bolhas tendem a migrar e aflorar à superfície do material. Porém, uma porção não consegue alcançar a superfície, ficando aprisionada na matriz e formando vazios que agem como concentradores de tensão. O segundo seria durante

a formulação e distribuição da matriz na laminação do compósito, também citado por ALBUQUERQUE (2005). A fim de minimizar esse feito, utilizou-se uma espátula e um rolo para permitir melhor compactação, molhamento das fibras e liberação das bolhas de ar durante o processo.

Através de observações microscópicas dos compósitos epóxi/vidro, Figura 4.14 (a), percebe-se uma maior ocorrência de vazios, cujo formato varia de alongado para esférico. Aqueles com formato alongado, provavelmente, foram gerados pelo processo de laminação manual como indica sua geometria.

Esses poros ou vazios agem como concentradores de tensão quando o corpo está submetido a um carregamento. Desse modo, promovem a fragilização do material, com diminuição das propriedades mecânicas e são iniciadores de trincas no interior do material, levando à fratura prematura.

Segundo LIU *et al.*(2005), tanto a tensão de ruptura quanto o módulo de elasticidade decrescem com o aumento da porosidade. Contudo, a tensão de ruptura trativa decresce lentamente com o aumento da porosidade comparada à tensão de ruptura por cisalhamento e flexão, como também o módulo sob flexão. O módulo de elasticidade axial seria insensível ao percentual de poros.

4.3.2 Caracterização Microestrutural dos Compósitos

Imagens do material compósito laminado foram obtidas em microscópio óptico. As imagens mostram as seções longitudinais e transversais das amostras dos laminados epóxi/vidro e epóxi/carbono. As amostras de epóxi/vidro foram levemente atacadas com ácido nítrico para melhorar o contraste e a visualização das diferentes fases.

As Figura 4.15 (a) a (d) e 4.16 (a) a (d) mostram as seções longitudinais do laminado, onde é possível observar toda a extensão das fibras. Há uma aparência descontínua das fibras, que pode ser atribuída ao próprio processo de laminação manual, onde elas não ficam totalmente retilíneas, dando a aparência na micrografia de que são fibras curtas, como em ALBUQUERQUE (2005).

As Figura 4.15 (e) a (h) e 4.16 (e) a (h) apresentam as seções transversais do laminado, com imagens da superfície das fibras seccionadas.



Figura 4.15: Micrografias do compósito epóxi/vidro longitudinal (a) 50x atacado, (b) 100x atacado; (c) 200x e (d) 500x; e transversal (e) 50x, (f) 100x, (g) 200x e (h) 500x.



Figura 4.16: Micrografias do compósito epóxi/carbono longitudinal (a) 50x, (b) 100x, (c) 200x e (d) 500x; e transversal (e) 50x, (f) 100x, (g) 200x e (h) 500x.
As micrografias evidenciam claramente uma distribuição irregular entre as fibras e a matriz, fato comum na fabricação manual de laminados.

Durante a laminação manual foi constatada a melhor penetração da resina nas fibras de carbono comparadas às fibras de vidro. Supõe-se que isso possa levar a uma menor presença de vazios no compósito com fibra de carbono.

A penetração da resina nas fibras pode estar associada à molhabilidade do polímero, que é fator de grande importância na fabricação dos compósitos. Quando ausente, impede a adesão matriz/fibra, agindo como redutor das propriedades mecânicas, uma vez que o esforço a que a matriz é submetida não é transferido às fibras de maior resistência.

4.3.3 Análise da Temperatura de Transição Vítrea dos Compósitos

Através da técnica de DMA, foram analisadas as temperaturas de transição vítrea dos compósitos epóxi/vidro e epóxi/carbono. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Medidas de temperatura de transição vítrea dos compósitos epóxi/vidro e epóxi/carbono

T _{g epóxi/vidro} (°C)	124,6 ± 1,8
T _{g epóxi/carbono} (°C)	124,2 ± 10,1

Os valores obtidos por ambos os compósitos foram similares. O compósito de fibra de carbono apresentou uma variação maior do que o compósito epóxi/vidro. Contudo, essa variação é considerada aceitável, uma vez que o coeficiente de variação é menor do que 10%.

Comparando os valores de T_g dos compósitos com os valores da T_g da matriz polimérica, Tabela 4.2, observa-se que os valores das temperaturas estão próximos. Pode-se dizer que a inclusão das fibras não alterou o valor da T_g da matriz polimérica, o que seria esperado.

4.3.4 Medidas de Tensão de Ruptura, Módulo de Elasticidade e Alongamento Total dos Compósitos

O ensaio de tração gerou a curva força versus deslocamento. A partir dela, foi possível obter a curva de tensão versus deformação, da qual foram extraídas as medidas de Tensão de Ruptura - σ_R -, Módulo de Elasticidade – E_{exp} - e Alongamento Total ou Máximo - ε_{total} .

Vinte e dois corpos de prova do compósito epóxi/vidro foram confeccionados e dezenove foram ensaiados com sucesso. Dentre eles, 8 corpos de prova longitudinais (0°), 4 transversais (90°) e 7 orientados a $\pm 45^{\circ}$. Dois corpos de prova longitudinais foram descartados devido a problemas no equipamento durante o ensaio e um corpo de prova transversal foi descartado por apresentar um comportamento muito diferente dos demais.

Foram fabricados, no total, 20 corpos de prova de epóxi/carbono sendo que 17 foram ensaiados com sucesso. Dentre eles, 5 corpos de prova longitudinais (0°), 5 transversais (90°) e 7 orientados a (\pm 45°). Três corpos de prova foram descartados pelos mesmos motivos citados anteriormente.

O número mínimo de amostras seguiu as recomendações da norma ASTM D 3039/00.

As curvas obtidas no ensaio de tração dos compósitos fabricados são apresentadas na Figura 4.17.

131



(a)



(b)



(C)

Figura 4.17: Curvas tensão versus deformação para o compósito epóxi/carbono e epóxi/vidro orientados a (a) 0°, (b) ±45° e (c) 90°.

As curvas apresentadas pelos corpos de prova longitudinais (0°) mostram-se lineares até a ruptura, conforme esperado. Baseado no formato da curva, segundo MALLICK (1993), essas amostras, provavelmente, teriam falhado pela ruptura das fibras.

Os corpos de prova a ±45° exibem uma curva diferente da observada nas amostras orientadas a 0° e 90°, apresentando uma bilinearidade na curva tensão versus deformação. O formato da curva de ±45° mostra uma queda acentuada da rigidez a partir de uma determinada deformação. No primeiro trecho da curva, a rigidez está associada a um estado do sistema matriz/fibra sem dano substancial. A queda pronunciada na rigidez no segundo trecho está associada, possivelmente, à evolução dos danos de delaminação e trincamento, que levam a uma diminuição dessa propriedade.

Durante os ensaios, observou-se que as amostras a $\pm 45^{\circ}$ do compósito epóxi/carbono apresentaram uma suave torção quando submetidos à tração uniaxial. Isso é atribuído, provavelmente, ao fenômeno de acoplamento entre flexão, torção e alongamento, conforme demonstrado matematicamente em TECHNOMIC PUBLICATION (1992) para laminados anisotrópicos.

133

Segundo MALLICK (1993), como as extremidades dos corpos de prova estão restritas pelas garras para promover seu alinhamento, forças de cisalhamento e flexão induzidas em conjunto criam uma deformação não uniforme no corpo de prova em forma de "S", sendo necessária a correção dos valores dos módulos de elasticidade obtidos, o que não foi possível realizar neste trabalho por não haver dados suficientes. Os valores do módulo de elasticidade obtidos na Tabela 4.6 são os obtidos experimentalmente sem as citadas correções.

Em TECHNOMIC PUBLICATION (1992), o autor ainda citou que se o arranjo for simétrico, as matrizes se desacoplariam, logo, possivelmente, o fenômeno não ocorreria. A caracterização experimental de corpos anisotrópicos é prejudicada por esses coeficientes de acoplamento, pois eles não são contemplados na teoria clássica dos laminados. Entretanto, é possível obter um estado uniforme de tensão e deformação quando um dos coeficientes de acoplamento for igual a zero, o que é conseguido para as orientações de fibra a 0º e 90º. Desse modo, esses podem ser utilizados para determinação das propriedades dos materiais em questão, não necessitando de fatores de correção para os dados experimentais.

O mesmo comportamento não foi observado para o compósito epóxi/vidro a $\pm 45^{\circ}$, provavelmente pela característica isotrópica da fibra de vidro.

Os dados da Figura 4.17 podem ser resumidos na Tabela 4.6.

Corpo de prova		σ _R (MPa)	€ _{total} (mm/mm)	E _{exp} (GPa)
Epóxi/vidro	0°	789,7 ± 103,7	0,0234 ± 0,0027	35,31 ± 2,81
	±45°	130,7 ± 5,1	0,0921 ± 0,0144	7,56 ± 0,52
	90°	27,1 ± 2,57	0,0045 ± 0,0007	6,36 ± 0,68
Epóxi/Carbono	0°	1058,3 ± 63,7	0,0096 ± 0,0015	107,35 ± 11,35
	±45°	133,1 ± 12,7	0,0958 ± 0,0226	9,77 ± 0,54
	90°	40,2 ± 3,5	0,0079 ± 0,0013	5,49 ± 0,28

Tabela 4.6: Medidas de Tensão de Ruptura, Alongamento Total e Módulo de Elasticidade Experimental

Os valores de tensão de ruptura apresentaram baixo coeficiente de variação em torno de 10%, valor considerado ótimo. Desejando diminuir essa variação, mais amostras poderiam ser ensaiadas.

Os valores de alongamento total apresentaram variações entre 15 a 20%, valor considerado alto, mas em se tratando de materiais compósitos, esses valores são considerados aceitáveis, já que possuem uma heterogeneidade característica. Entretanto, como os valores de tensão de ruptura apresentaram menor variação, nesse caso, o fator de maior influência poderia ser o método de medição de alongamento utilizado. Logo, para diminuir a dispersão, outras técnicas de maior precisão poderiam ser utilizadas, além do aumento do número de amostras.

Segundo MALLICK (1993), a não homogeneidade do laminado compósito e a natureza estatística das propriedades e seus constituintes, geralmente levam a uma certa variação dos resultados experimentais. Essa questão também foi observada por KAYNAK (2005) nos ensaios de tração de anéis compósitos de fibra de carbono.

Observou-se que a variação dos resultados de tensão de ruptura e alongamento total para os compósitos com fibra de carbono foi maior do que para os compósitos com fibra de vidro. WONDERLY *et al.* (2005) chegaram a mesma conclusão em seu trabalho com amostras orientadas à $\pm 45^{\circ}$. Sua justificativa foi a ocorrência de uma fratura mais localizada nessas amostras, devido à elevada rigidez e baixa deformação na fratura das fibras de carbono. O mesmo pode ter sucedido às amostras deste trabalho por terem apresentado, similarmente, uma fratura localizada.

O valor de tensão de ruptura encontrado aqui para um compósito epóxi/vidro a 0°, com 40% de fração volumétrica de fibra foi igual a 789,7MPa. O módulo de elasticidade experimental é 35,31GPa e o alongamento total experimental é 2,34%. Não foram encontrados dados para a mesma fração volumétrica de fibras. No caso de 60% de fração volumétrica de fibras, MARGOLIS (1986) citou um valor de tensão de ruptura igual a 1344MPa e um módulo de elasticidade igual a 53GPa; valores bem superiores ao determinado experimentalmente nesse trabalho. Essa diferença realça a importante influência do teor de fibras na tensão de ruptura e a influência do método de fabricação do compósito, laminação sob pressão em MARGOLIS (1986).

BOTELHO *et al.* (2006) caracterizaram o compósito epóxi/vidro a 0° com 60% de fração volumétrica de fibras por ensaio de tração. Os valores de propriedades mecânicas obtidos foram: tensão de ruptura igual a 570 \pm 17MPa, módulo de elasticidade igual a 26,7 \pm 2GPa e alongamento total igual a 1,18 \pm 0,04%.

Os valores experimentais para as propriedades mecânicas analisadas no presente trabalho foram superiores aos apresentados pelos autores citados. Essas diferenças entre as propriedades podem ser atribuídas as diferentes propriedades das fibras utilizadas na fabricação do compósito, cujos valores são inferiores para a fibra utilizada no trabalho dos autores citados.

Não foram encontrados na literatura valores de propriedades mecânicas apropriados para a comparação com o compósito epóxi/vidro a ±45° experimental.

O compósito epóxi/carbono ensaiado aqui com 40% de fração volumétrica de fibras, apresentou os valores de tensão de ruptura igual a 1058,3MPa, módulo de elasticidade igual a 107,35GPa e alongamento total igual a 0,96%.

BOTELHO *et al.* (2006) caracterizaram o compósito epóxi/carbono a 0° com 60% de fração volumétrica de fibra por ensaio de tração. Os valores de tensão de ruptura das amostras ensaiadas sob tração foram 1160 \pm 37MPa, módulo de elasticidade igual a 67,2 \pm 4GPa e alongamento total igual a 1,74 \pm 0,06%.

O valor de tensão de ruptura desses autores é ligeiramente superior ao obtido no presente trabalho (1058,3MPa), apesar da tensão de ruptura da fibra ser maior. Possivelmente isso decorre, primeiramente, da menor fração volumétrica de fibras do material produzido no presente trabalho e também do método de fabricação utilizado pelos autores - autoclave -, que produz compósitos de melhor qualidade quando comparado a laminação manual aqui utilizada.

O módulo de elasticidade obtido experimentalmente foi superior ao obtido por BOTELHO *et al.* (2006), seguindo a mesma tendência das propriedades das fibras utilizadas, onde o valor do módulo da fibra aqui utilizada é maior do que o da literatura. Contudo, o alongamento experimental do compósito foi menor que o da literatura. De um modo geral, as propriedades são diferentes, devido às diferenças entre os materiais, métodos de fabricação utilizados e frações volumétricas de fibra.

136

Para corpos de prova orientados a ±45° com 60% de fração volumétrica de fibras, PILATO (1994) cita uma tensão de ruptura igual a 186GPa e um módulo de elasticidade igual a 21MPa. Esses valores são superiores aos determinados experimentalmente (tensão de ruptura igual a 133,1MPa e módulo de elasticidade igual a 9,77GPa), devido a maior fração volumétrica das fibras e outros possíveis fatores relacionados às propriedades intrínsecas a matriz ou ao reforço.

Apesar dos compósitos comparados possuírem frações volumétricas de fibras diferentes, os valores aqui apresentados visam mostrar que os resultados dos experimentos estão próximos aos encontrados na literatura.

Em seguida, será analisada estatisticamente a influência das diferentes angulações e do tipo de fibra (vidro ou carbono) nos compósitos epóxi/vidro e epóxi/carbono, através de uma comparação entre os valores experimentais obtidos.

4.3.5 Análise Estatística das Propriedades Mecânicas de Tração em função da Orientação das Fibras

Utilizando a abordagem de ANOVA com 5% de significância, pôde-se observar a influência estatística da orientação da fibra e dos diferentes tipos de fibra (vidro e carbono) utilizados.

A Figura 4.18 mostra a relação entre os valores experimentais de tensão de ruptura, alongamento total e módulo de elasticidade obtidos através do ensaio de tração para os compósitos epóxi/vidro e epóxi/carbono com diferentes angulações.





Figura 4.18: Dados experimentais obtidos através do ensaio de tração para os compósitos epóxi/vidro e epóxi/carbono: (a) tensão de ruptura, (b) alongamento total e (c) módulo de elasticidade.

A análise estatística, Figura 4.18 (a) revelou que o ângulo de orientação das fibras tem influência significativa sobre a tensão de ruptura dos compósitos epóxi/vidro e epóxi/carbono; devido aos mecanismos de fratura que variam com esses ângulos.

Os valores de tensão de ruptura para os corpos orientados a 0° foram muito superiores comparados aos dos corpos orientados a $\pm 45^{\circ}$ e 90°, pois o esforço é aplicado na direção de maior resistência do compósito, a direção longitudinal. Nesse caso, a fratura do compósito a 0° é governada pela tensão de ruptura da fibra. Isto também foi observado por KAYNAK (2005) ao estudar o comportamento de anéis compósitos sob tração.

O valor do módulo de elasticidade dos compósitos orientados a 0º foi superior e estatisticamente significativo comparado aos corpos orientados a ±45º e 90º. Esses por sua vez, não apresentaram diferença estatisticamente significativa entre si.

As propriedades mecânicas das amostras a 90° são inferiores às demais orientações, como esperado, já que o comportamento da fratura é dominado principalmente pela propagação das trincas através da matriz e/ou da interface fibra matriz, que apresentam uma resistência bastante inferior à fibra, conforme MALLICK (1993) e CUNHA *et al.* (2004).

A análise estatística mostrou que não houve diferença estatisticamente significativa entre o alongamento total dos compósitos epóxi/carbono orientados a 0° e a 90°, mesmo apresentando diferentes mecanismos de fratura. É possível que isso esteja relacionado à semelhança entre os valores de alongamento da fibra de carbono (1,7%) e da matriz (2,6%).

Por outro lado, o alongamento do compósito epóxi/carbono orientado a ±45° apresentou uma diferença estatisticamente significativa, quando comparado às orientações 0° e 90°.

Nos compósitos de epóxi/vidro, o ângulo de orientação das fibras influencia significativamente o alongamento total. Isso pode estar relacionado ao valor superior do alongamento da fibra de vidro (5,6%) se comparado ao da matriz (2,6%).

Os laminados orientados a $\pm 45^{\circ}$, de ambos compósitos, apresentaram os maiores valores de alongamento total. Segundo SCHWARTZ *apud* PAIVA (2006), durante o ensaio de seus laminados reforçados com tecido e orientados a $\pm 45^{\circ}$, o arranjo de tecido tenta se alinhar com a direção do esforço aplicado resultando em microtrincas na matriz polimérica do compósito. Através dessa observação, poder-se-ia atribuir esse elevado alongamento obtido nos laminados orientados $\pm 45^{\circ}$ à citada tendência de alinhamento das fibras com o carregamento na aplicação do esforço.

A influência do tipo de fibra utilizado na fabricação dos corpos de prova orientados a 0° sobre a tensão de ruptura é estatisticamente significativa, pois quem governa a fratura do compósito é a ruptura da fibra. Nessas amostras, a tensão de ruptura do laminado reforçado com carbono foi superior ao reforçado com vidro, como

139

esperado, uma vez que as propriedades da fibra de carbono são superiores às da fibra de vidro e, nesse ensaio, quem governa a tensão de ruptura dos compósitos é a tensão de ruptura das fibras.

O alongamento total alcançado pelo compósito epóxi/vidro a 0° foi aproximadamente duas vezes superior ao verificado pelo laminado epóxi/carbono com a mesma angulação. E o módulo de elasticidade apresentado pelo compósito epóxi/carbono a 0° foi três vezes maior que o compósito epóxi/vidro com a mesma angulação. Comprovou-se a diferença estatisticamente significativa do tipo de fibra para o alongamento total e o módulo de elasticidade dos laminados orientados a 0°.

Possivelmente, esses comportamentos decorreram da influência das características individuais das fibras. A fibra de carbono possui um módulo de elasticidade superior ao da fibra de vidro. Inversamente, o alongamento da fibra de vidro é maior do que a da fibra de carbono.

Os valores de tensão de ruptura, alongamento total e módulo de elasticidade do compósito epóxi/carbono a $\pm 45^{\circ}$ são similares aos do epóxi/vidro apesar da superioridade das propriedades da fibra de carbono. A análise estatística mostrou que o tipo de fibra não influenciou estatisticamente as propriedades analisadas. Apesar do valor do módulo de elasticidade do compósito epóxi/carbono ter sido um pouco superior ao do compósito epóxi/vidro.

As amostras de epóxi/carbono orientadas a 90° apresentaram valores de tensão de ruptura e alongamento total superiores às amostras a 90° de epóxi/vidro. Esse último apresentou um valor de módulo de elasticidade ligeiramente superior ao compósito epóxi/carbono.

Entretanto não houve não houve diferença estatisticamente significativa entre as duas fibras analisadas, evidenciando o maior domínio da matriz e/ou interface matriz/fibra no processo de fratura.

Esses diferentes valores podem ser atribuídos possivelmente as quantidades de defeitos, como vazios, encontrados nos diferentes laminados, colaborando para a diferença entre as propriedades dos compósitos analisadas. Segundo PILATO (1994), as propriedades transversais são muito sensíveis à presença de defeitos como vazios. São necessárias mais pesquisas para se chegar a uma conclusão mais concreta a respeito desse comportamento.

140

WILLIAN e SAS-JAWORSKY II (2000) afirmam que para enrolar um duto compósito em um carretel, é desejável que ele possua no mínimo 2% de deformação axial. Com base nessa informação, os compósitos de epóxi/vidro orientados a 0° e $\pm 45^{\circ}$ e o compósito epóxi/carbono a $\pm 45^{\circ}$ seriam materiais candidatos à utilização em dutos bobináveis, uma vez que suas deformações axiais foram superiores ao valor mínimo citado pelos autores.

Considerando o alongamento do compósito epóxi/vidro a 0°, conclui-se que esses possuem maior potencial para serem utilizados a baixos ângulos na fabricação por enrolamento filamentar de *risers* bobináveis do que o compósito epóxi/carbono. Os ângulos maiores poderiam ser constituídos de fibras de carbono, mais resistentes, ou fibras de vidro dependendo das solicitações em condições operacionais.

De uma maneira geral, o uso da fibra de carbono comparado à fibra de vidro e o uso de ângulos das fibras próximos à direção de carregamento aumentam a resistência do material compósito, como também observado por KAYNAK (2005). Entretanto cabe analisar as necessidades dos projetos para ver o material que mais se adequa em função de suas propriedades. Além disso, o custo/benefício também deve ser avaliado, devido a maior dificuldade de obtenção das fibras de carbono no mercado, atualmente, e ao seu elevado preço.

A Tabela 4.7 resume a comparação entre os dois tipos de compósitos aqui estudados.

Propriedades	Orientação das fibras	<u> Epóxi/Vidro </u> Epóxi/Carbono
	0°	0,75
Tensão de Ruptura	±45°	0,98
	90°	0,67
	0°	2,4
Alongamento Total	±45°	0,96
	90°	0,57
· · · · · · · · · · · · · · · ·	0°	0,33
Módulo de Elasticidade	±45°	0,77
	90°	1,16

Tabela 4.7: Comparação sintetizada das propriedades dos compósitos epóxi/vidro e epóxi/carbono

Analisando a Tabela 4.7, é possível fazer algumas considerações. De uma maneira geral, pode-se dizer que se houver exigência de um material com alta tensão de ruptura, o indicado seria que o laminado possuísse mais camadas com fibra de carbono. Se a exigência for por um material com alto alongamento, indicar-se-ia que o laminado tivesse mais camadas com fibra de vidro orientada a 0° com o eixo de aplicação do carregamento. Se a exigência for por um material for por um material com alto módulo de elasticidade, indicar-se-ia que o laminado possuísse mais camadas com fibra de carbono orientada a 0° com a direção do carregamento.

4.3.6 Aspecto da Fratura dos Corpos de Prova do Ensaio de Tração

Após os ensaios, todos os corpos de prova foram fotografados. Os modos de falha foram analisados e classificados, conforme a norma ASTM D 3039/00, de acordo com o tipo, a área e a localização das falhas predominantes.

Com base na representação e tabela de códigos para falha da norma ASTM D 3039/00 citados no Capítulo 2, a Tabela 4.8 mostra o comportamento predominante dos corpos de prova fabricados neste trabalho.

Todos os corpos de prova mostraram a ocorrência de modos de falha validados pela a literatura.

Corpo de prova		Modos de	Nº de
		falha	ocorrências
Epóxi/vidro	0°	XGM	7
		XGL	1
	±45°	XGB	6
		XWT	2
		XGM	1
	90	LAB	3
		LGM	2
Epóxi/Carbono	0°	XGV	5
		AGB	1
	±45°	XGM	5
		XAB	1
		XWT	1
	90°	LAV	2
		LWB	2
		LMV	1
		LAT	1

Tabela 4.8: Modos de falha dos corpos de prova de tração

As Figura 4.19 a 4.21 exemplificam os modos de falha apresentados pelos corpos de prova epóxi/vidro.

O modo de falha corpos de prova epóxi/vidro longitudinais (0°) foi XGM (*explode gage middle*), como ilustra a Figura 4.19. Essa sigla significa que o tipo de falha foi a explosão, a área da falha foi a seção útil, e sua localização foi mediana. Excepcionalmente, um corpo de prova apresentou o modo de falha XGL (*explode gage length*), tipo de falha por explosão, área da falha na seção útil, e sua localização à esquerda. Possivelmente isso ocorreu devido a uma pequena fratura localizada no lado direito próximo ao *tab*, decorrente de alguma falha no processo de fabricação.



Figura 4.19: Fratura dos corpos de prova de epóxi/vidro orientado a 0º após ensaio de tração com carregamento uniaxial.

As amostras de epóxi/vidro a $\pm 45^{\circ}$ tiveram uma falha característica do tipo explosão, apesar de se assemelhar a uma falha do tipo angular, devido à orientação a 45° das fibras. Desse modo, a falha predominante foi classificada como XGB (*explode gage bottom*), com tipo de falha por explosão, na área da seção útil do corpo de prova e localizada na parte inferior do mesmo. WONDERLY *et al.* (2005), ao estudarem o comportamento de corpos de prova vinil éster/vidro-E (tecido) a $\pm 45^{\circ}$, classificaram a falha dos mesmos como XGM, cujo tipo e área de falha são iguais aos do presente trabalho, somente diferindo o local da falha.

Outros três corpos de prova apresentaram o mesmo tipo de falha, porém a área e a localização da falha foram diferentes. Dois corpos de prova apresentaram área de falha a uma distância menor que uma vez a largura do corpo de prova e localização na parte superior (XWT – *explode <1 weigth top*) e o outro na área da seção útil do corpo de prova com localização mediana (XGM – *explode gage middle*), como ilustrado na Figura 4.20.



Figura 4.20: Fratura dos corpos de prova de epóxi/vidro orientado a ±45º após ensaio de tração com carregamento uniaxial.

Das amostras transversais (90°), três apresentaram o modo de falha LAB (*lateral at grip/tab top*), onde o tipo de falha foi lateral, na área próxima ao *tab*, com localização na parte superior do corpo de prova.

Dois corpos de prova apresentaram o modo de falha LGM *(lateral gage middle),* onde o tipo de falha foi lateral, a área da falha foi a seção útil do corpo de prova e a localização foi mediana, Figura 4.21.



Figura 4.21: Fratura dos corpos de prova de epóxi/vidro orientado a 90º após ensaio de tração com carregamento uniaxial.

Não foi possível fazer qualquer afirmação sobre a ocorrência de delaminação nos corpos de prova a 0°, devido ao seu estado de destruição. Nas demais amostras, $\pm 45^{\circ}$ e 90°, macroscopicamente não foi observada a ocorrência de delaminação.

Nas Figura 4.22 a 4.24, são mostradas as fraturas dos corpos de prova do compósito epóxi/carbono orientados a 0° , $\pm 45^{\circ}$ e 90° , respectivamente.

Os modos de falha predominantes entre as amostras orientadas a 0° foi o XGV (*explode gage various*), cujo tipo de falha foi a explosão, a área da falha na seção útil com localização variada. Em seguida, AGB (*angular gage bottom*) com tipo de falha angular, a área da falha na seção útil do corpo de prova e localizado na parte inferior do corpo de prova. Não foi observada a ocorrência de delaminação nessas amostras. A Figura 4.22 apresenta o corpo de prova em questão ao término do ensaio de tração.



Figura 4.22: Fratura do corpo de prova de epóxi/carbono orientado a 0º após ensaio de tração com carregamento uniaxial.

Os corpos de prova epóxi/carbono orientados a $\pm 45^{\circ}$, bem como os de vidro, tiveram uma falha característica do tipo explosão, apesar da semelhança com o tipo angular, devido à orientação das fibras. O modo de falha predominante foi o XGM (*explode gage middle*), cujo tipo de falha foi a explosão, com área na seção útil e localização mediana, similar ao apresentado pelos corpos de prova epóxi/vidro a $\pm 45^{\circ}$, Figura 4.23. Nessas amostras, foi observada a ocorrência de delaminação localizada na fratura. É aceita a hipótese de que a trinca iniciou pela delaminação na interface matriz/fibra e se propagou ao longo das camadas a $\pm 45^{\circ}$, tal como afirmam MARIOKA e TOMITA (2000), apresentado no Capítulo 2 da revisão bibliográfica.



Figura 4.23: Fratura do corpo de prova de epóxi/carbono orientado a ±45º após ensaio de tração com carregamento uniaxial.

Dois outros corpos de prova apresentaram diferentes modos de falha (XAB e XWT); no entanto, apresentaram o mesmo tipo de falha - explosão. Um corpo de prova falhou no modo XAB (*explode at grip/tab bottom*), cujo tipo de falha foi a explosão, na área próxima ao *tab*, localizada na parte inferior do corpo de prova. O outro corpo falhou no modo XWT (*explode <1 weigth top*), cujo tipo de falha foi a explosão, com área de falha a distância menor que uma vez a largura do corpo de prova e localização na parte superior.

Observam-se, nesses corpos de prova, marcas na matriz direcionadas paralelamente às fibras, chamadas de *craze marks*, ilustradas na Figura 4.23, assim como afirmado em MALLICK (1993).

Nos corpos de prova orientados a 90°, o tipo de falha foi o mesmo, porém a área e a localização da falha variaram.

Em duas amostras aparece, predominantemente, o modo de falha LAV (*lateral at grip/tab various*), cujo tipo de falha é o lateral, com área da falha próxima ao *tab*

com fratura em local variado. Ou seja, a fratura ocorreu em mais de um local no corpo de prova.

Outros dois corpos de prova apresentaram o modo de falha LWB (*lateral <1 weigth bottom*), cujo tipo de falha é o lateral, com área da falha menor que uma vez a largura do corpo de prova localizada na parte inferior do corpo de prova, Figura 4.24.



Figura 4.24: Fraturas dos corpos de prova de epóxi/carbono, orientados a 90º, após ensaio de tração com carregamento uniaxial.

Um corpo de prova apresentou o modo de falha LMV (*lateral multiple various*), cujo tipo de falha é o lateral, com área da falha múltipla em local variado. O outro apresentou o modo de falha LAT (*lateral at grip/tab various*), cujo tipo de falha é o lateral, com área da falha próxima ao *tab* em local variado.

Desse modo, o tipo de falha denominado lateral foi observado em todos os corpos de prova orientados a 90°, independente da réplica submetida ao ensaio de tração.

Ao observar o comportamento de todos os corpos de prova dos compósitos analisados, nota-se que aqueles orientados a 0° e a ±45° apresentaram predominantemente o mesmo tipo de falha - explosão. Os corpos orientados a 90° apresentaram predominantemente o tipo de falha lateral com área de falha próximo ao

tab, provavelmente devido a sua menor resistência, aliada à concentração de tensões impressa pelo *tab*.

4.3.7 Análise Microscópica - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura gerou imagens que permitiram o estudo da morfologia da superfície de fratura e dos mecanismos de fratura dos compósitos, Figura 4.25 a 4.40. As imagens dos corpos de prova fraturados possuem uma seta indicando a superfície de fratura que foi analisada ao MEV.

Dentre os mecanismos de fratura que podem ocorrer nos materiais compósitos, foram observados a delaminação matriz/fibra, a fratura da fibra, *pull-out* da fibra e trincamento da matriz.

A morfologia observada da superfície de fratura do corpo de prova epóxi/carbono longitudinal, Figura 4.25, apresenta um aspecto suavizado (*smooth*), Figura 4.26 (a), devido ao caráter frágil da fibra e da matriz (BEAUMONT e SCHULTZ, 1990). A Figura 4.26 (b), mostra a ruptura frágil dos fios, cujas faces são planas e não apresentam deformação com redução de seção. Macroscopicamente não é observada a exposição individual das fibras longitudinais.



Figura 4.25: Corpo de prova de compósito epóxi/carbono unidirecional orientado a 0º.



(a)



(b)

Figura 4.26: Imagens da superfície de fratura do laminado epóxi/carbono orientado a 0º com vista transversal. Aumento de (a) 60x e (b) 4000x.

Analisando a Figura 4.26 (a) também se observa uma fratura que poderia ser considerada do tipo *zig zag*, perpendicular ao eixo de carregamento. Uma possível explicação do mecanismo de fratura, considerando uma deformação uniforme até a fratura, se daria com a iniciação de microtrincas pela fratura da fibra, pois a deformação máxima da fibra é menor que a da matriz. Com a ruptura e conseqüente contração das fibras, uma tensão cisalhante de atrito é produzida na interface matriz/fibra. Se a tensão cisalhante de atrito for alta, as microtrincas formadas pela fratura frágil das fibras, se estendem para a matriz, possivelmente o caso em questão,

Figura 4.26 (b). Se a tensão cisalhante for baixa, as microtrincas levam ao descolamento da interface matriz/fibra acompanhado de *pull-out* (TOMITA e TEMPAKU, 1997).

A Figura 4.27 ilustra a seção transversal do corpo de prova do qual foi obtida a amostra para análise ao MEV. A Figura 4.28 (a) mostra a superfície de fratura do corpo de prova paralela à direção das fibras. A morfologia da superfície tem um aspecto fibroso. Observa-se na Figura 4.28 (b) a matriz encobrindo os fios mais externos, caracterizando uma boa adesão da matriz à fibra e mostrando que a trinca percorreu a matriz.



Figura 4.27: Corpo de prova de compósito epóxi/carbono unidirecional orientado a 0º.



(a)



Figura 4.28: Imagens da superfície de fratura do laminado epóxi/carbono orientado a 0° com vista longitudinal. Aumento de (a) 60x e (b) 600x.

A mesma imagem, mais internamente, mostra um segmento de fio sem matriz aderida em parte de sua superfície (seta B), diferente do apresentado anteriormente (seta A). Uma possível explicação, nesse caso, seria o maior contato da matriz com os fios mais externos da fibra, proporcionando uma melhor adesão comparada aos fios mais internos da fibra. Apesar da adesão não tão boa, houve penetração de matriz comprovada pela visualização da mesma na parte superior da fibra pura.

O modo de falha exibido pelo corpo de prova epóxi/vidro longitudinal (0°) foi do tipo explosão, segundo a classificação da norma, e ocorreu paralelamente ao eixo de carregamento. Ocorreu também, perpendicularmente, em menor proporção, a ruptura da seção,

Figura 4.29. Macroscopicamente, não foi observada a exposição individual das fibras longitudinais, somente em grupos.



Figura 4.29: Corpo de prova de compósito epóxi/vidro unidirecional orientado a 0º.

Esse tipo de fratura na interface matriz/fibra, paralelo à direção das fibras, possivelmente ocorre nos compósitos em que a deformação máxima da matriz é menor do que a da fibra. O fenômeno é explicado por TOMITA e TEMPAKU (1997) da seguinte forma: assumindo a deformação uniforme da fibra e da matriz até a ruptura, microtrincas se iniciariam pela fratura da resina epóxi, cuja deformação máxima é menor que a da fibra. Um campo de tensões é, então, desenvolvido na interface matriz/fibra. Nele, as tensões que levam a uma fratura por cisalhamento seriam maiores que as tensões que levam à fratura da fibra; assim, ocorre a fratura na interface matriz/fibra. A iniciação e extensão das microtrincas ocorrem na interface matriz/fibra.

Esse mesmo corpo de prova apresentou em menor porção fratura perpendicular ao eixo de carregamento. A morfologia da superfície mostra um aspecto fibroso e observa-se a ruptura das fibras e o mecanismo de *pull-out* onde há exposição de uma pequena extensão da fibra quebrada, Figura 4.30 (a), conforme afirmam MARIOKA e TOMITA (2000) para as amostras a 0°.

Também são observados aglomerados (*clusters*), ou seja, pequenos grupos de fibras saindo do plano com matriz aderida ao seu redor, além de fios fraturados, cujas superfícies se apresentam planas, caracterizando uma ruptura frágil da fibra, Figura 4.30 (b).



(a)



Figura 4.30: Imagens da superfície de fratura do laminado epóxi/vidro orientado a 0º com vista transversal. Aumento de (a) 120x e (b) 350x.

A superfície de fratura dos corpos de prova epóxi/carbono orientados a ±45° é ilustrada na Figura 4.31. Macroscopicamente, observou-se a ocorrência de delaminação localizada na região de fratura e exposição de fibras individuais orientadas a ±45°.

Acredita-se que a trinca se iniciou através da delaminação na interface matriz/fibra e se propagou ao longo das camadas $\pm 45^{\circ}$, como observado por MARIOKA e TOMITA (2000).



Figura 4.31: Corpo de prova de compósito epóxi/carbono orientado a ±45°.

A morfologia da superfície de fratura mostra um aspecto fibroso. Microscopicamente, na Figura 4.32 (a) e (b), observam-se fios sem matriz aderida à sua superfície, indicando uma adesão não muito boa. Também é exibida uma região contendo matriz com a impressão dos fios da camada superior, mostrando o descolamento da matriz/fibra e indicando que a trinca percorreu a interface matriz/fibra.



(a)



(b)

Figura 4.32: Imagens da superfície de fratura do laminado epóxi/carbono orientado a $\pm 45^{\circ}$. Aumento de (a) 100x e (b) 350x.

Os corpos de prova epóxi/vidro orientados a $\pm 45^{\circ}$, macroscopicamente, apresentam exposição de fibras individuais orientadas a $\pm 45^{\circ}$, Figura 4.33. A morfologia da superfície de fratura apresenta um aspecto fibroso.



Figura 4.33: Corpo de prova de compósito epóxi/vidro orientado a ±45°.

A ocorrência macroscópica de delaminação nos corpos de fibra de vidro não está muito clara como nos corpos de carbono, porém a imagem micrográfica das amostras com fibra de vidro a ±45° revela regiões em que não há matriz aderida ao fio, devido a um descolamento na interface matriz/fibra, Figura 4.34 (a).



(a)



(b)



(C)



Figura 4.34: Imagens da superfície de fratura do laminado epóxi/vidro orientado a ±45°. Aumento de (a) 60x, (b) 100x, (c) 200x e (d) 350x.

Na Figura 4.34 (d) é possível observar regiões em que a matriz permaneceu aderida após a ruptura; sua aparência é, principalmente, de marcas de "rios", Figura 4.34 (a) e (c). Em outras regiões, a matriz residual é marcada com a impressão dos fios da camada adjacente, Figura 4.34 (b). Portanto há evidências da ocorrência de delaminação na interface matriz/fibra.

No entanto, a julgar pelo aspecto e a quantidade de matriz que ficou aderida na fibra, Figura 4.34 (d), o laminado compósito orientado a $\pm 45^{\circ}$ com fibra de vidro apresentou melhor adesão que o compósito com fibra de carbono.

Para os corpos de prova epóxi/carbono, orientados a 90°, não foi observada, em nível macroscópico, a exposição de fibras individuais, Figura 4.35. Em nível microscópico a morfologia da superfície de fratura apresenta um aspecto fibroso, como ilustrado na Figura 4.36.



Figura 4.35: Corpo de prova de compósito epóxi/carbono unidirecional orientado a 90º.



Figura 4.36: Imagens da superfície de fratura do laminado epóxi/carbono unidirecional orientado a 90º. Aumento de 200x.

Microscopicamente, a superfície de fratura observada possui tanto fios com matriz aderida à sua superfície, como outros fios sem matriz aderida, Figura 4.37.



Figura 4.37: Imagens da superfície de fratura do laminado epóxi/carbono unidirecional orientado a 90º. Aumento de 350x.

A julgar pelos fios cobertos com matriz, pode-se dizer que trinca percorreu a matriz do compósito levando-o a ruptura. Quanto aos fios sem matriz aderida, pode-se

dizer que houve descolamento da interface matriz/fibra e que a trinca percorreu a interface. Ambas conclusões estão de acordo com a teoria de ruptura para os corpos de prova unidirecionais orientados transversalmente, a qual diz que a fratura é governada pela matriz e/ou pela interface matriz/fibra, conforme MALLICK (1993).

Os corpos de prova epóxi/vidro unidirecionais orientados a 90° apresentaram comportamento semelhante aos respectivos corpos de prova de epóxi/carbono, Figura 4.38. A morfologia da superfície de fratura é fibrosa e, macroscopicamente, não foi observada a exposição individual de fibras, Figura 4.39. Microscopicamente, percebese a ocorrência de fios com matriz aderida à superfície e outros sem, Figura 4.40.



Figura 4.38: Corpo de prova de compósito epóxi/vidro unidirecional orientado a ±90°.



Figura 4.39: Imagem da superfície de fratura do laminado epóxi/vidro unidirecional orientado a 90°. Aumento de 350x.

Nesse caso, a maioria dos fios possui matriz aderida à sua superfície, Figura 4.40 (a). Isso é uma evidência de que a adesão do laminado epóxi/vidro foi superior à adesão epóxi/carbono.

O mecanismo de fratura apresentado foi aquele no qual a trinca ora percorreu a matriz, ora percorreu a interface, assim como em MALLICK (1993). As marcas de "rios" na matriz evidenciam a passagem da trinca por ela, Figura 4.40 (a) e (b). A fratura está de acordo com o esperado e com a teoria, que diz que a matriz e/ou a interface governam a ruptura.





Figura 4.40: Imagens da superfície de fratura do laminado epóxi/vidro unidirecional orientado a 90°. Aumento de (a) 100x e (b) 350x.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, chegam-se às seguintes conclusões:

- O ciclo de cura efetuado para a matriz do compósito mostrou-se eficaz, permitindo uma cura completa.
- O sistema polimérico selecionado 1 (Huntsman Araldite LY 1556 + Aradur 917 + DY 070) possui T_g igual a 124,6°C, valor apropriado para aplicação em *risers* de injeção de água com aquecimento a 45°C ou em risers de produção operando a 65°C.
- Os sistemas poliméricos selecionados 1 e 4 (Tenax RR 128 + BB 270 + BD 1006) apresentaram valor de tempo de gel adequado para fabricação por enrolamento filamentar de uma seção completa (6 a 9 m) de duto com mandril fixo.
- Através da análise estatística, pode-se perceber que o sistema polimérico 1 possui propriedades mecânicas superiores ao sistema polimérico 4.
- O sistema polimérico 1 foi selecionado por apresentar os maiores valores de temperatura de transição vítrea (124,6°C ± 0,7°C), tensão de ruptura (67,3 MPa), alongamento total (2,6%) e um dos menores valores de temperatura de pico exotérmico (82,7° C).
- Durante a laminação manual, constatou-se uma maior penetração da matriz na fibra de carbono do que na de vidro, facilitando a fabricação. Entretanto as fibras de carbono apresentaram menor adesão à matriz, o que pode ser atribuído às suas propriedades intrínsecas e às diferentes interações nas interfaces fibra/matriz para cada tipo de fibra.
- A orientação das fibras é fator de grande influência nas propriedades mecânicas dos laminados compósitos.
- O corpo de prova com fibra de carbono orientado a 0º apresentou módulo de elasticidade significativamente superior ao compósito com fibra de vidro.
- Os corpos orientados a ±45° apresentaram os maiores valores de alongamento total. Não foi constatada diferença significativa de propriedades mecânicas entre os compósitos com fibra de carbono e com fibra de vidro orientados a ±45°.
- A dispersão do compósito com fibra de carbono orientado a ±45° foi maior do que o mesmo compósito com fibra de vidro.

- Os corpos de prova com fibra de vidro orientados a 0º apresentaram maior alongamento que os equivalentes em carbono.
- Apesar de a norma indicar o valor mínimo de 5 corpos de prova, pode-se concluir, através da dispersão obtida nos experimentos, que esse número é insuficiente.
- Todos os modos de falha apresentados pelos compósitos puderam ser classificados pela norma ASTM D 3039/00.
- O modo de falha característico de todos os corpos de prova foi a explosão.
 Exceto para os corpos de prova orientados a 90°.
- Através da análise por microscopia eletrônica de varredura, concluiu-se que os compósitos com fibra de vidro apresentaram melhor adesão que os compósitos com fibra de carbono.
- De uma maneira geral, pode-se dizer que se houver exigência de um material com alta tensão de ruptura, o indicado seria que o laminado contivesse mais camadas com fibra de carbono. Se a exigência for por um material com alto alongamento, indicar-se-ia que o laminado contivesse mais camadas com fibra de vidro orientada a 0º com o eixo de aplicação do carregamento. Se a exigência for por um material com alto módulo de elasticidade, indicar-se-ia que o laminado contivesse mais camadas com fibra de carbono orientada a 0º com o carregamento.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar o cálculo de fração volumétrica de vazios dos compósitos através da norma ASTM D 2734 e verificar sua influência nos resultados.
- Fabricar dutos com os compósitos de fibra de vidro e de carbono desenvolvidos com arranjos das fibras adequadas aos esforços a que são submetidos os risers.
- Fazer uma caracterização do acabamento superficial e dimensional dos dutos produzidos.
- Fazer uma caracterização microestrutural e do comportamento mecânico dos dutos produzidos.
- Ensaios hidrostáticos dos dutos produzidos.
- Realizar ensaios adicionais em dutos compósitos como: tração, compressão, fadiga, etc, a fim de verificar sua resistência às condições operacionais dos *risers*.
- Analisar propriedades mecânicas dos compósitos submetidos a envelhecimento em petróleo e água salgada.
- Analisar propriedades mecânicas dos compósitos a elevadas temperaturas (temperatura de operação) através de ensaios.
- Utilizar strain gages de modo a se obter a deformação dos compósitos em diferentes direções, permitindo o cálculo de outras propriedades, como razão de Poisson e tensão cisalhante, além de possuir maior precisão.
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIVIDRO. Disponível em: http://www.abividro.org.br/producao.html. Acesso em: 20 de maio de 2005

ALBUQUERQUE, R.J., 2005, *Desenvolvimento de material compósito para reforço de dutos de aço*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ALMEIDA, S.P.S., 2004, Avaliação das propriedades mecânicas de compósitos pultrudados de matriz polimérica com reforço de fibra de vidro. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ASTM D 2734/94, 2003, *Standard Test Methods for Void Content of Reinforced Plastics*, Annual Book of ASTM Standards, v.15.02.

ASTM D 3039/00, 2000, *Standard Test Methods for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials*, Annual Book of ASTM Standards.

ASTM D 638/00, 2003, *Standard Test Methods for Tensile Properties of Plastics*, Annual Book of ASTM Standards.

BARRACUDA ADVANCED COMPOSITES. Disponível em: http://barracudatec.com.br/produtos-tecidos-carbono.htm. Acesso em: 20 de maio de 2005.

BEAUMONT, P.W.R., SCHULTZ, J.M., 1990, "Failure analysis of composite materials", In: *Delaware Composites Design Encyclopedia*, v.4, chapter 4, Pennsylvania, USA, Technomic Publication.

BLACK, S., *Composites alive and well in offshore oil application*. Disponível em: http://compositesworld.com/hpe/issues/2006/march/1217/1. Acesso em: agosto de 2006.

BOTELHO, E.C., SILVA, R.A., PARDINI, L.C., REZENDE, M.C., 2006, "A review on the development and properties of continuous fiber/epoxy/aluminium hybrid composites for aircraft structures", *Materials Research*, v.9; n.3, pp.247-256.

BOTKER, S., JOHANNESSEN, T.B., 2002, "Composite Risers and Tethers: The Future for Deep Water TLPs", *Offshore Technology Conference*, OTC 14176, pp.1-16, Huston, Texas, USA. Maio.

BRUINS, P.F., 1968, *Epoxy Resin Technology*, New York, Interscience Publishers.

BUARQUE, E.N., 2004, *Influência de defeitos cilíndricos sobre o limite de resistência de anéis de resina éster vinílica reforçada com fibras de vidro*, Dissertação de M.Sc., PUC-RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CAHN, R.W., HAASEN, P., KRAMER, E.J., 1993, *Material Science and Technology – A Comprehensive Treatment,* Structure and Properties of Composite, v.13, New York, Tsu-Wei Chou.

CALLISTER, W.D., 1999, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 3 ed., New York, John Wiley & Sons Inc.

CARBON FIBER MANUFACTING ASSOCIATION. Disponível em: http://www.carbonfiber.gr.jp/english/index.html. Acesso em: 20 de maio de 2005.

CARVALHO, R.M., KUBOTA, L.T., ROHWEDDER, J.J., 1999, "Fibras de Carbono: aplicações em eletroanalítica como material eletródico", *Química Nova*, v. 22, n.4, ISSN 0100-4042, São Paulo. Disponível em: http://www.scielo.br (Scientific Eletronic Library Online).

CATTELL, M.K., KIBBLE, K.A., 2001, "Determination of The Relationship Between Strength and Test Method for Glass Fiber Epoxy Composite Coupons Using Weibull Analysis", *Materials and Design*, v.22, pp.245-250.

CHAWLA, K.K., 1987, *Composite Materials Science and Engineering*, New York, ed. Springer-Verlag.

CHUNG, D.D.L., 1994, Carbon fiber composites, USA, Elsevier.

COHEN, D., 1997, "Influence of filament winding parameters on composite vessel quality and strength", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v.28, n.12, pp.1035-1047.

COHEN, D., MANTELL, S.C., ZHAO, L., 2001, "The effect of fiber volume fraction on filament wound composite pressure vessel strength", *Composites Part B: Engineering*, v.32, pp.413-429.

CONTANT, S., LONA, L.M.F., CALADO, V.M.A., 2004, "Desenvolvimento de Dutos por Filament Winding: Um Estudo Através de Redes Neurais", In: *Boletim Técnico Petrobras*, 47 (1), Rio de Janeiro, RJ,. pp.15-38.

CUNHA, J.A.P., COSTA, M.L., REZENDE, M.C., 2004, "Influência das diferentes condições higrotérmicas na resistência a tração de compósitos de fibra de carbono/epóxi", *CBECIMAT*, Porto Alegre, Brasil. Disponível em: htp://www.scielo.br (Scientific Eletronic Library Online).

CUNHA, J.A.P., COSTA, M.L., REZENDE, M.C., 2006, "Influência das diferentes condições higrotérmicas na resistência a tração de compósitos de fibra de carbono/epóxi", *Polímeros*, v.16, n.3, São Carlos. Disponível em: http://www.scielo.br (Scientific Eletronic Library Online).

D'ALMEIDA, J.R.M., MENEZES, G.W., MONTEIRO, S.N., 2003, "Ageing of the DGEBA/TETA epoxy system with off-stoichiometric compositions", *Materials Research*, v.6, n.3, São Carlos. Disponível em: http://www.scielo.br (Scientific Eletronic Library Online).

DIRIKOLU, M.H., AKTAS, A., BIRGOREM, B., 2002, "Statistical Analysis Strength of Composites Materials Using Weibull Distribution", *Turkish J. Eng. Env Sci.*, n.26, pp.45-48.

Disponível em: http://casl.ucsd.edu/data_analysis/carpet_plots/carpet_E.htm#Ey. Acesso em: 20 de maio de 2005.

DOW-CHEMICAL. Disponível em: http://www.dowchemical.com. Acesso em: 15 de junho de 2005.

EBELING, T., HILTNER, A., BAER, E., et al., 1997, "Delamination failure of a single yarn glass fiber composite", *Journal of Composite Materials*, v.31, n.13, pp.1302-1317.

EPOXITECH. Disponível em: http://www.epoxitech.com.br. Acesso em: 18 de abril de 2005.

FEECHAN, M., FOWLER, H., 2001, "Changing the paradigm with spoolable composite pipe", *Composite Materials for Offshore Operations*, v.3, pp.385-395.

FREITAS, M., SILVA, A., "Materiais Compósitos", *Instituto Superior Técnico*. Disponível em: http://www.ist.utl.pt/.

FROST, S.R., 1999, "Design, Failure and Life Predictions of Composite Pipelines and Piping Systems", *Composite Materials for Offshore Operations*, v.2, American Bureau of Shipping, pp.379-398.

FROUFE, L.M., 2006, *Análise Comparativa de Critérios de Dimensionamento de Risers Rígidos*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FUJIYAMA, R, 2004, *Materiais Compósitos para Reparos de Dutos Terrestres*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

GIBSON, A.G., 2002, *The Cost Effective Use of Fibre Reinforced Composites Offshore*, Programe Summary, University of Newcastle Upon Tyne.

GIBSON, R.F., 1994, *Principles of Composite Material Mechanics*, 1 ed., Singapore, McGraw-Hill.

HARPER, C.H., 2000, *Modern Plastics Handbook*, 1 ed., chapter 2, McGraw-Hill Handbooks.

HULL, J.L., 2004, "Processing of Thermosets", *Modern Plastic Handbook*, chapter 6; McGraw-Hill.

HUNSTMAN, 2005, *Folha de dados das resinas: Araldite*® *LY 556, Araldite*® *LY 564, Aradur*® *917, Aradur*® *2964 e Accelerator DY 070.* Disponível em: http://www.hunstman.com/advanced_materials. Acesso em: 08 de junho de 2005.

IONASHIRO, M., GIOLITO, I., 1980, Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica, *Cerâmica*, v.26, pp.17-24.

JACOB, A, 1998, "Automation Sets Filament Winding on the Right Path", *Reinforced Plastics*, v.42, n.8(Sep), pp.48-50(3).

JOHNSON, D.B., BALDWIN, D.D., LONG, J.R., 1999, "Mechanical performance of composite production risers", *Offshore Technology Conference*, OTC 11008, Houston, Texas. Maio.

JOSEPH, K., MEDEIROS, E.S., CARVALHO, L.H., 1999, "Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Fibras Curtas de Sisal", *Polímeros*, v.9, n.4(Oct/Dec), São Carlos. Disponível em: http://www.scielo.br (Scientific Eletronic Library Online).

KAYNAK, C., ERDILLER, E.S., PARNAS, L., SENEL, F., 2005, "Use of split disk for the process parameters of filament wound epoxy composite tubes", *Polymer testing*, v.24, pp.648-655.

KRENCHEL, H., 1964, Fiber Reinforcement, Copenhagen, Akademisk Forlag.

LANEY, P., 2002, "Use of Composite Pipe Materials in the Transportation of Natural Gas", *Idaho National Engineering and Environmental Laboratory*, Fóssil Energy Technologies Departament.

LANGNER, C.G., 2003, "Fatigue Life Improvement of Steel Catenary Risers due to Self-Trenching at the Touchdown Point", In: *Offshore Technology Conference*, OTC15104, Houston, Texas. Maio

LAVOIE J.A., SOUTIS C., MORTON J.; *Apparent strength scaling in continuous fiber composite laminates*; Composites science and Technology 60(2000) 283-299

LIMA, E.C.P., ELLWANGER, G.B., JACOB, B.P., 2002, Apostila de Tecnologias de Explotação de Petróleo, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

LIN, Y.C., CHEN, X., 2005, "Investigation of the effect of higrotermal conditions on epoxy system by fractography and computer simulation", *Materials Letters*, v.59, pp.3831-3836.

LIU, L., ZHANG, B., WANG, F., WU, Z., 2005, "Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates", *Composite Structures*, n.73, pp.303-309

LUBIN, G., 1969, "Handbook of Fiberglass and Advanced Plastics Composites", *Polymer Technology Series*, New York, NY, Van Nostrand Reinhold Company.

LUCAS, E.F., SOARES, G.S., MONTEIRO, E., 2001, "Caracterização de polímeros – Determinação de peso molecular e analise térmica", *E-papers, Inc.*, Rio de Janeiro, RJ.

MALLICK, C.K., 1993, *Fiber reinforced composites materials, manufacturinhg and design*, 2 ed., New York, NY, Marcel Dekker Inc.

MARCO FILHO, F., 2002, *Propagação de Trincas de Fadiga em Juntas Soldadas Circunferenciais de Aço API 5I Grau X-65 para Utilização em Risers Rígidos*, Tese de D.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MARGOLIS, J.M., 1985, *Advanced Thermoset Composites – Industrial and Commercial Applications*, New York, NY, Van Nostrand Reinhold Company.

MATTOS, D.M., 2002, "Sistemas Marítimos de Produção – FPSOs e FSOs", *Apresentação*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MENICONI, L.C.M., REID, S.R., SODEN P.D., 2001, "Preliminary design of composite riser stress joints", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v.32, pp.597-605.

MIRACLE, D.B., DONALDSON, S.L., 2003, *ASM Internacional Handbook*. Disponível em: http://products.asminternational.org/hbk. Acesso em: 22 de dezembro de 2006.

MORIOTA, K., TOMITA, Y., 2000, "Effect of lay-up sequences on mechanical properties and fracture behavior of CFRP laminate composites", *Materials Characterization*, v.45, pp.125-136.

NETCOMPOSITES. Disponível em:

http://www.netcomposites.com/education.asp?sequence=55. Acesso em: 09 de agosto de 2006.

NIPPON ELECTRIC GLASS. Disponível em: http://www.neg.co.jp/fiber. Acesso em: 07 de maio de 2007.

NOLET, S., FEECHAN, M., 2003, "Economic benefits of sub-sea pipe-line rehabilitation using spoolable fiber-reinforced high pressure line-pipe", *Offshore Technology Conference*, OTC 15165, Houston, Texas, USA. Maio.

NOVITSKY, A., GRAY, F., 2003, "Flexible and Rigid Pipe Solutions in the Development of Ultradeepwater Fields", In: *22nd International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering*, OMAE2003-37401.

OCHOA, O.O., SALAMA, M.M., 2005, "Offshore composites: Transition barriers to an enabling technology"; *Composites Science and Technology*, v.65, n.15-16, pp.2588-2596.

ODRU, P., STASSEN, Y., POIRETTE, Y., et al., 2003, "Composite Riser and Export Line Systems for Deep Offshore Applications", In: *22nd International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering*, Cancun, México, June.

ORTIZ NETO J.B., COSTA, A. D., 2006, "A Petrobras e a exploração de Petróleo Offshore no Brasil: um approach evolucionário", *Revista Brasileira de Economia*, CMDE/UFPR, Texto 9/2006. Disponível em: http://www.boletimdeconjuntura.ufpr.br/.

OWENS CORNING. Disponível em: http://www.owenscorning.com.br. Acesso em: 20 de maio de 2005.

PAIVA, J.M.F., MAYER, S., REZENDE, M.C., 2006, "Comparison of tensile strength of different carbon fabric reinforced epoxy composites", *Materials Research*, v.9, n.1, pp.83-89.

PARRINGTON, R.J., 2002, "Fractography of Metals and Plastics", *Practical Failure Analysis*, v.2(5), October.

PELSOCI, T.M., 2004, "Composite production *riser* - case study", *Composite manufacturing technologies: applications in automotive*, *petrolium and civil infrastructure industries*, chapter 4.

PETERS, S.T., HUMPHREY, W.D., FORAL, R.F., 1991, *Filament Winding Composite Structure Fabrication*, Sample Publications.

PETROBRAS, 2005, "Cada vez mais fundo", *Informativo da Exploração e Produção*, n.3. Dezembro/2004 - Janeiro/2005.

PETROBRAS. Disponível em: http://www.petrobras.com.br. Acesso em: 26 de abril de 2007.

PILATO, L.A., MICHNO, M.J., 1994, *Advanced Composite Materials*, Berlin, Springer-Verlag.

PINHEIRO, B.C., PASQUALINO, I.P., 2004, "Propagação de Trincas em Defeitos de Soldas Circunferenciais de *Risers* Rígidos", *Anais do 20° Congresso Nacional de Transportes Marítimos, Construção Naval e Offshore*, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PINHO, A.L.S., 2001, *Redução de tensão em risers rígidos de plataformas TLP*, Dissertação de M. Sc, COPPE/UFRJ, Rio de janeiro, RJ, Brasil.

POLYMER SCIENCE LEARNING CENTER. Disponível em: http://www.pslc.ws/macrog/mpm/composit/fiber/process/handlay.htm. Acesso em: 09 de agosto de 2006.

POLYPLASTER. Disponível em: http://www.polyplaster.com.br. Acesso em: 01 de novembro de 2006.

PRICE, J.C., 2002, "The "State of the Art" in composite material developmente and applications for the oil and gas industry", In: *The International Offshore and Polar Engineering Conference*, Kitakyushu, Japan.

RAVI-CHANDAR, K., KNAUSS, W.G., 1984, "An experimenteal investigation into dynamic fracture: III – On steasy-state crack propagation and crack branching", *International Journal Fracture*, v.26, pp.141-154.

RESEPOX. Disponível em: http://www.resepox.com.br/historico.htm. Acesso em: 07 de maio de 2007.

RODRIGUEZ, D.E., OCHOA, O.O., 2004, "Flexural Response of Spoolable Composite Tubulars: An Integrated Experimental and Computational Assessment", *Composite Science and Technology*, v.60, pp.2075-2088.

SAINT-GOBAIN VETROTEX. Disponível em: http://www.saint-gobain-vetrotex.com.br/portugues/glossary.html. Acesso em: 30 de outubro de 2006.

SALAMA, M.M., STJERN, G., STORHAUG, T., et al., 2002, "The First Offshore Field Installation for Composite Riser Joint", *Offshore Technology Conference*, OTC 14018, Houston, Texas, USA. Maio.

SCOTT, J., 2006, "Vetco Gray e Petrobras testam junta de *riser* de material compósito", *Revista Macaé Offshore*.

SHEN, F.C., 1995, "A filament-wound structure technology overview", *Materials Chemistry and Physics*, v.42, pp.96-100.

SILAEX. Disponível em: http://www.silaex.com.br. Acesso em: 23 de dezembro de 2006.

SODEN, P.D., HINTON, M.J., KADDOUR, A.S., 1998 "Lamina properties, lay-up configurations and loading conditions for a range of fibre-reinforced composite laminates", *Composites Science and Technology*, v.58, pp.1011-1022.

SOUSA, A.N., 2004, "Desenvolvimento de Sistema para Reparo de Dutos Submarinos Utilizando Materiais compósitos", Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SPSYSTEMS, *A Guide of Composite*. Disponível em: http://www.spsystems.com>. Acesso em: fevereiro de 2005.

STORHAUG, T., STJERN, G., PAULSHUS, B., SALAMA, M.M., 2001, "Qualification and Testing of Composite Tethers and Risers for Ultra Deep Water. Including Commenced Field Demonstration at Heidrun TLP"; *Significant Achievements in Composite Technology*, USA.

TECHNIP, 2006, "Technip Technologies and Products - Flexible Pipes", fornecido pelo Departamento de Relações Públicas.

TECHNOMIC PUBLICATION, 1992, "Characterization and Behavior of Structural Composites", *Primer on composite materials analysis*, 2 ed, chapter 7, Pennsylvania, USA.

TOHO TENAX. Disponível em:

http://www.tohotenax.com/tenax/en/products/standard.php. Acesso em: 11 de março de 2007.

TOMITA, Y., TEMPAKU, M., 1997, "Effect of fiber strength on tensile fracture of unidirectional long carbon fiber-reinforced epoxy matrix composites", *Materials Characterization*, v.38, pp.91-96.

TRITON TECHNOLOGY, 2007, "What is Dynamic Mechanical Analysis, DMA?". Disponível em: http://www.triton-technology.co.uk. Acesso em: 24 de fevereiro de 2007.

VARLEY, R.J., HODGKIN, J.H., SIMON, G.P., 2001, "Thoughening of a trifunctional epoxy system, Part VI; Structural properties relationships of the thermoplastic toughened system", *Polymer*, v.42, pp.3847-3858.

VILAS, L., 2004, "Produção de Petróleo e Gás", *Apresentação*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

VIZINHA, J., 2004, "Introdução aos Materiais Compósitos", In: *Anais do Seminário Interdisciplinar 2004 - I Jornadas – IPA*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

WANG, S.S., LU, X., BALDWIN, D.D., 1999, "Progressive Damage Growth and Failure Strenth of Composite Risers Joints: Analytical Predictions and Experimental Verification", *Composite Materials for Offshore Operations*, v.2, pp.431-446, American Bureau of Shipping.

WILLIANS, J. G., SAX-JAWORSKY, I.I.A., 2000, "Composite spoolable pipe development, advancements and limitations", *Offshore Technology Conference*, OTC12029, Houston, Texas, USA. Maio.

WONDERLY, C., GRENESTEDT, J., FERNLUND, G., CĚPUS, E., 2005, "Comparison of mechanical properties of glass fiber/vinil ester and carbon fiber/vinil ester composites", *Composites Part B: engineering*, v.36, pp.417-426.