



FABRICO E TRANSFORMAÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA

JOÃO PEDRO RODRIGUES NOVAIS

novembro de 2021

FABRICO E TRANSFORMAÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA

João Pedro Rodrigues Novais

1150396

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Departamento de Engenharia Mecânica (DEM)



FABRICO E TRANSFORMAÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA

João Pedro Rodrigues Novais

1150396

Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação do Professor Doutor João Francisco Machado Gomes da Silva e coorientação do professor Ferrie Wander Joseph van Hattum.

2020/2021

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Departamento de Engenharia Mecânica

JÚRI

Presidente

Professor Arnaldo Guedes Pinto

Orientador

Professor Doutor João Francisco Machado Gomes da Silva

Coorientador

Ferrie Wander Joseph van Hattum

Arguente

Paulo Jorge Costa Parente Novo

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a duas pessoas que foram fulcrais em toda a minha educação: os meus pais. Hoje, no final do meu longo percurso formativo olho para trás e dou muitas graças a todas as oportunidades que fizeram questão de me dar – muitas vezes a custo. O meu profundo obrigado. Também não poderia deixar de agradecer o apoio de uma pessoa muito especial que pegou em mim em alturas em que eu não conseguia continuar sozinho... Obrigado Rita.

Gostaria de adicionalmente agradecer a todas as pessoas que fizeram parte deste trabalho de um ponto de vista mais pedagógico:

- Ao professor Doutor João Francisco Machado Gomes da Silva pela orientação e pelo conhecimento que aportou a este trabalho;
- Ao professor Púria Esfandiari pelo acompanhamento próximo e pelo facto de ter estado presente em outras importantes fases da minha vida académica;
- Ao professor Ferrie van Hattum pelo caminho que me ajudou a trilhar e o gosto que demonstrou pela área de estudo deste trabalho e pela abertura em acolher-me no seu laboratório;
- Ao Marco del Vecchio pelo apoio diário e disponibilidade que demonstrou enquanto tutor no *Thermoplastic Application Center (TPAC)* e pela paciência que teve a lidar com o trabalho experimental que realizei;
- A todas as pessoas que fazem parte do *TPAC*, obrigado pelo amistososo acolhimento e pela ajuda que disponibilizaram na realização deste trabalho, nomeadamente: Rik Brouwer; Ilse ten Bruggencate; Henk Heuvelman; Remi Hoefman; Sotiris Koussios; Esha Mohindru; Patrick Sloot; Rutger Venekatte; Rik Voerman; Marieke Voordow; Matijas and René;
- Aos dois colegas franceses que realizaram parte deste trabalho no laboratório de materiais compósitos do ISEP, Frederico e Timothy.
- A toda a comunidade do departamento de mecânica do ISEP que permitiu que eu tivesse as ferramentas necessárias para a realização deste trabalho.

ACKNOWLEDGMENTS

First, I would like to thank two people who were central to my education: my parents. Today, at the end of my long formative journey, I look back and give many thanks for all the opportunities they made a point of giving me – often at cost. My deepest thanks. Also, I couldn't fail to thank the support of a very special person who took hold of me at times when I couldn't go on alone... Thank you Rita.

I would additionally like to thank all the people who took part in this work from a more pedagogical point of view:

- *To Professor João Francisco Machado Gomes da Silva for the guidance and knowledge brought to this work.*
- *To Professor Púria Esfandiari for his close monitoring and for having been present at other important stages of my academic life.*
- *To Professor Ferrie van Hattum for the path he helped me tread and the taste he showed for the study area of this work and for the openness to welcome me in his laboratory.*
- *To Marco del Vecchio for the daily support and availability he showed as a tutor at the Thermoplastic Application Center (TPAC) and for the patience he had in dealing with the experimental work I carried out.*
- *To all the people who are part of TPAC, thank you for the friendly welcome and for the help you provided in carrying out this work, namely: Rik Brouwer; Ilse ten Bruggencate; Henk Heuvelman; Remi Hoefman; Sotiris Koussios; Esha Mohindru; Patrick Slot; Rutger Venekatte; Rik Voerman; Marieke Voordow; Matijas and René. My kindest thanks.*
- *To the two French colleagues who performed part of this work in the composite materials laboratory at ISEP, Frederico and Timothy.*
- *To the entire ISEP mechanics department community who allowed me to have the tools I needed to do this job.*

*We live in a world where man has walked on the Moon. It's not a miracle; we just decided
to go.*

Jim Lovell

PALAVRAS-CHAVE

Materiais Compósitos; Polímeros Termoplásticos; Fibra de Carbono; Polipropileno; Pré-Impregnados; Compressão a quente; Consolidação *in-situ*; Extrusão; Impregnação por banho de polímero; Matriz Termoplástica; Compósitos Termoplásticos

RESUMO

Os materiais compósitos termoplásticos têm vindo a experienciar um crescimento na sua aplicação nos mais variados campos, como por exemplo: a indústria aeronáutica, a indústria automóvel e até a indústria aeroespacial. Estes materiais apresentam-se como viáveis alternativas face aos seus homólogos de matriz termoendurecível pois estes últimos implicam algumas desvantagens na sua aplicação tais como: os tempos de ciclo mais elevados, levando a uma redução na sua atratividade económica e/ ou a produção de gases nocivos para o operador durante o processo de fabrico que os torna menos atrativos do ponto de vista ambiental e económico; etc.

Com isto, a evolução desta classe de materiais tem sido notória, fruto do conhecimento aportado pela investigação realizada. Comparados com os termoendurecíveis, no entanto, apresentam alguns problemas relativos ao seu fabrico salientando-se a dificuldade de impregnação das fibras por parte do polímero, problema que dificulta a obtenção de um material devidamente consolidado o que leva a que as propriedades mecânicas não sejam as desejadas.

Neste trabalho produziram-se pré-impregnados de matriz termoplástica por impregnação em banho de polímero utilizando um equipamento disponível no Laboratório de Materiais Compósitos do ISEP. Este material foi transformado em compósitos consolidados utilizando equipamentos disponíveis no centro de investigação TPAC (*Thermoplastic Application Centre*) sito na cidade de Enschede, nos Países Baixos, e que tem como missão a aplicação de materiais compósitos de matriz termoplástica de uma forma economicamente atrativa para pequenas e médias empresas oferecendo uma infraestrutura quási industrial.

Para avaliar a qualidade do material pré-impregnado, este foi sujeito a ensaios de calcinação e, após a sua transformação, foi sujeito a ensaios à flexão de modo a medir as suas propriedades mecânicas. Os resultados obtidos foram comparados com modelos teóricos e, apesar de terem ficado aquém das previsões, pode-se dizer que são satisfatórios na medida em que permitem ser utilizados em aplicações comerciais.

KEYWORDS

Composite materials; Thermoplastic Polymers; Carbon fibre; Polypropylene; Pre-impregnated; Hot compression; In-situ consolidation; Extrusion; Polymer bath impregnation; Thermoplastic Matrix; Thermoplastic Composites

ABSTRACT

Thermoplastic composite materials have been experiencing growth in their application in the most varied fields, such as: the aeronautical industry, the automobile industry and even the aerospace industry. These materials are viable alternatives to their thermosetting matrix counterparts, which imply some disadvantages in their application, such as: longer cycle times, leading to a reduction in their economic attractiveness; the production of gases harmful to the operator during the manufacturing process; the impossibility of recycling and reprocessing, which makes them less attractive from an environmental and economic point of view; etc.

With this, the evolution of this class of materials has been notorious, the result of the knowledge provided by the research carried out. Compared with thermosets, however, they present some problems related to manufacturing particularly the difficulty of impregnating the fibres with the polymer, a problem that makes it difficult to obtain a properly consolidated material, which hurts the mechanical properties.

In this work, prepregs of thermoplastic matrix were produced by polymer bath impregnation using a proprietary machine available at the Composite Materials Laboratory of ISEP. This material was transformed into consolidated composites using equipment available at the TPAC (Thermoplastic Application Center) research center located in the city of Enschede, Netherlands, whose mission is to apply thermoplastic matrix composite materials in an economically attractive way for small businesses. and medium-sized companies offering a quasi-industrial infrastructure.

To assess the quality of the pre-impregnated material, burn-off tests were conducted, and, after its transformation, bending tests to measure its mechanical properties. The results obtained were compared with theoretical models and, despite having fallen short of the predictions, it is reasonable to say that they are satisfactory insofar as they are suitable for usage in commercial applications.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| Abreviatura | Designação |
|-------------|---|
| CFRT | Continuous Fibre Reinforced Thermoplastic |
| CO2 | Dióxido de Carbono |
| ISEP | Instituto Superior de Engenharia do Porto |
| IM | Intermediate modulus |
| LMC | Laboratório de Materiais Compósitos |
| LFRP | Long Fibre Reinforced Plastic |
| LFRT | Long Fibre Reinforced Thermoplastic |
| CFRP | Plástico reforçado com fibra de carbono |
| PA | Poliamida |
| PC | Policarbonato |
| PEEK | Poli-eter-eter-cetona |
| PEI | Poli-eter-imida |
| PET | Polietileno tereftalato |
| PPS | Polifenileno sulfito |
| PP | Polipropileno |
| PSU | Polisulfona |
| PTFE | Politetrafluoretileno |

| | |
|-------|--------------------------------------|
| RTM | Resin Transfer Moulding |
| SFRT | Short Fibre Reinforced Thermoplastic |
| SM | Standard modulus |
| TCL | Teoria Clássica dos Laminados |
| TGA | Thermogravimetric analysis |
| TPAC | Thermoplastic Application Center |
| UHK | Ultra high conductivity |
| UHM | Ultra high modulus |
| UHS | Ultra high strength |
| Unis. | Unidades |

Lista de Unidades

| Unidade | Designação |
|-------------------|------------------------------|
| cm | centímetros |
| €/kg | euros por quilograma |
| GPa | giga Pascal |
| g/cm ³ | gramas por centímetro cúbico |
| Tex | gramas por mil metros |
| g/km | gramas por quilómetro |
| °C | grau Celsius |
| kJ/m ² | kilojoule por metro quadrado |

| | |
|---------------------|-----------------------|
| MPa | mega Pascal |
| m.min ⁻¹ | metros por minuto |
| μm | micro metro |
| mg | miligrama |
| mm | milímetros |
| nm | nanómetros |
| Pa.s | Pascal segundo |
| W | Watt |
| W/m.K | Watt por metro Kelvin |

Lista de Símbolos

| Termo | Designação |
|---------------|---|
| l_c | Comprimento crítico da fibra |
| l_f | Comprimento da fibra |
| l_j | Comprimento da fibra quando este é maior do que o comprimento crítico |
| l_i | Comprimento da fibra quando este é menor do que o comprimento crítico |
| λ | Condutividade térmica |
| m | Declive da zona linear da curva força-deflexão obtida no ensaio |
| ε | Deformação da superfície inferior do espécime no ensaio à flexão |
| L | Distância entre apoios no ensaio à flexão |
| h | Espessura média do provete |

| | |
|------------------|--|
| ϵ_{rot} | Extensão até à rotura |
| y | Flecha a meio vão no ensaio à flexão |
| F | Força aplicada |
| w_f | Fração mássica de fibras |
| v_f | Fração volúmica de fibras |
| b | Largura média do provete |
| m_2 | Massa antes do ensaio |
| m_3 | Massa após o ensaio |
| m_1 | Massa do cadinho |
| ρ | Massa volúmica |
| ρ_f | Massa volúmica das fibras |
| ρ_p | Massa volúmica de polímero |
| E | Módulo de Elasticidade à tração |
| E_f | Módulo de elasticidade à flexão |
| E_m | Módulo de Elasticidade da matriz |
| E_{fibras} | Módulo de elasticidade das fibras |
| σ'_m | Resistência da fibra na rotura |
| σ_m | Resistência da matriz |
| σ_c | Resistência do compósito |
| ® | Símbolo de denominação registada |
| T_m | Temperatura de fusão |
| $T_{process}$ | Temperatura de processamento |
| σ_{fl} | Tensão à flexão a que o provete está sujeito nas fibras exteriores |
| σ_{ced} | Tensão de cedência |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 - ESTRUTURA MOLECULAR DE POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS A) E TERMOENDURECÍVEIS B) (13)..... | 37 |
| FIGURA 2 - PROCESSO DE FABRICO DAS FIBRAS DE CARBONO (13) | 42 |
| FIGURA 3 - MICROGRAFIA SEM DAS FIBRAS DE CARBONO ÀS QUAIS FOI APLICADO UM TRATAMENTO DE SIZING: (A) FIBRAS DE CARBONO NÃO TRATADAS E (B) FIBRAS DE CARBONO TRATADAS (21) | 46 |
| FIGURA 4 - COMMINGLED FIBERS (ADAPTADO DE (25)) | 47 |
| FIGURA 5 - TECIDO UTILIZADO NO ESTUDO REFERIDO EM (26) | 48 |
| FIGURA 6 - TECIDO TRIDIMENSIONAL CONVENCIONAL (A) E TECIDO TRIDIMENSIONAL COM ESTRUTURA SANDWICH (B) (ADAPTADO DE (27)) | 48 |
| FIGURA 7 - ESQUEMATIZAÇÃO DO PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO POR PÓ (TOWPREG) (28)..... | 50 |
| FIGURA 8 - ESQUEMATIZAÇÃO DO PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO DAS FIBRAS (3)..... | 51 |
| FIGURA 9 - ESQUEMATIZAÇÃO DO PROCESSO DE CONSOLIDAÇÃO IN-SITU (31) | 52 |
| FIGURA 10 - ESQUEMA DO PROCESSO DE COMPRESSÃO A QUENTE (33)..... | 53 |
| FIGURA 11 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO PROCESSO DE EXTRUSÃO (36) | 54 |
| FIGURA 12 – REPRESENTAÇÃO DA ORIENTAÇÃO DAS FIBRAS (42)..... | 56 |
| FIGURA 13 - MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA NOS MODELOS DE COX E KELLY-TYSON | 57 |
| FIGURA 14 - ESQUEMATIZAÇÃO DA MÁQUINA DE PRODUÇÃO DE TAPE | 65 |
| FIGURA 15 - SISTEMA DE PRODUÇÃO DE TAPE | 66 |
| FIGURA 16 - BOBINA UTILIZADA PARA A ALIMENTAÇÃO DE FIBRA | 66 |
| FIGURA 17 - MÁQUINA MONTADA NO SEU LOCAL DE FUNCIONAMENTO..... | 67 |
| FIGURA 18 - ENROLADOR | 68 |
| FIGURA 19 - PRENSA UTILIZADA PARA A TRANSFORMAÇÃO DOS PRÉ-IMPREGNADOS | 69 |
| FIGURA 20 - ESQUEMATIZAÇÃO DO PROCESSO DE COMPRESSÃO A QUENTE | 70 |
| FIGURA 21 - MONTAGEM DE PRODUÇÃO DE LAMINADOS..... | 70 |
| FIGURA 22 - SISTEMA DE CORTE | 71 |
| FIGURA 23 - MUFLA HERAEUS MR 170 E..... | 72 |
| FIGURA 24 - PREPARAÇÃO PARA O ENSAIO DE CALCINAÇÃO | 72 |
| FIGURA 25 - BALANÇA KERN PCB 250-3 | 73 |
| FIGURA 26 - MÁQUINA DE ENSAIOS HARTECH UTILIZADA | 74 |
| FIGURA 27 - ESQUEMA DE ENSAIO À FLEXÃO | 74 |
| FIGURA 28 - FORNO COM VÁCUO HERAEUS VT 5042 EK | 75 |
| FIGURA 29 - GRÁFICO TGA DO POLIPROPILENO (50) | 80 |
| FIGURA 30 - GRÁFICO TGA DA FIBRA DE CARBONO (50) | 80 |
| FIGURA 31 - ESQUEMA DE CICLO DE COMPRESSÃO A QUENTE | 85 |
| FIGURA 32- INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE ESTÁGIO NA RIGIDEZ PARA AS CONDIÇÕES 4, 9 E 11 JUNTAMENTE COM A PREVISÃO TEÓRICA..... | 87 |
| FIGURA 33 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTÁGIO NA RIGIDEZ DO MATERIAL PARA AS CONDIÇÕES 4 E 8 JUNTAMENTE COM A PREVISÃO TEÓRICA..... | 88 |
| FIGURA 34 - MÁQUINA DE CONSOLIDAÇÃO IN-SITU UTILIZADA | 91 |
| FIGURA 35 - MATERIAL OBTIDO UTILIZANDO O PROCESSO DE CONSOLIDAÇÃO IN-SITU | 92 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 36 - EXTRUSORA UTILIZADA | 93 |
| FIGURA 37 - MATERIAL À SAÍDA DA EXTRUSORA | 94 |
| FIGURA 38 - PRENSA UTILIZADA NO PROCESSO DE EXTRUSÃO | 94 |
| FIGURA 39 - RESULTADO DA CONSOLIDAÇÃO DO MATERIAL OBTIDO NA EXTRUSORA POR COMPRESSÃO A QUENTE | 95 |
| FIGURA 40 - GRÁFICO "RESISTÊNCIA VS. COMPRIMENTO DE FIBRAS" OBTIDO COMPUTANDO A EQUAÇÃO (12.) | 96 |
| FIGURA 41 - GRÁFICOS TENSÃO VS. DEFORMAÇÃO DA CONDIÇÃO 1 | 120 |
| FIGURA 42 - GRÁFICOS TENSÃO VS. DEFORMAÇÃO DA CONDIÇÃO 2 | 120 |
| FIGURA 43 - GRÁFICOS TENSÃO VS. DEFORMAÇÃO DA CONDIÇÃO 3 | 120 |
| FIGURA 44 - GRÁFICOS TENSÃO VS. DEFORMAÇÃO DA CONDIÇÃO 4 | 121 |
| FIGURA 45 - GRÁFICOS TENSÃO VS. DEFORMAÇÃO DA CONDIÇÃO 5 | 121 |
| FIGURA 46 - GRÁFICOS TENSÃO VS. DEFORMAÇÃO DA CONDIÇÃO 6 | 121 |
| FIGURA 47 - GRÁFICOS TENSÃO VS. DEFORMAÇÃO DA CONDIÇÃO 7 | 121 |
| FIGURA 48 - GRÁFICOS TENSÃO VS. DEFORMAÇÃO DA CONDIÇÃO 8 | 122 |
| FIGURA 49 - GRÁFICOS TENSÃO VS. DEFORMAÇÃO DA CONDIÇÃO 9 | 122 |
| FIGURA 50 - GRÁFICOS TENSÃO VS. DEFORMAÇÃO DA CONDIÇÃO 10 | 122 |
| FIGURA 51 - GRÁFICOS TENSÃO VS. DEFORMAÇÃO DA CONDIÇÃO 11 | 122 |
| FIGURA 52 - GRÁFICOS TENSÃO VS. DEFORMAÇÃO DA CONDIÇÃO 12 | 123 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA 1- PROPRIEDADES DE POLÍMEROS (13, 15, 16) | 38 |
| TABELA 2 - PROPRIEDADES DE ALGUNS TIPOS DE FIBRAS DE VIDRO (13) | 40 |
| TABELA 3 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DE ALGUNS TIPOS DE FIBRAS DE CARBONO (13) | 43 |
| TABELA 4 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DA FIBRA UTILIZADA | 63 |
| TABELA 5 - PROPRIEDADES DO PP UTILIZADO | 64 |
| TABELA 6 - CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO PARA PRODUÇÃO DE <i>TAPE</i> PRÉ-IMPREGNADA | 78 |
| TABELA 7 - RESULTADOS OBTIDOS NO ENSAIO DE CALCINAÇÃO | 82 |
| TABELA 8 - CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA A COMPRESSÃO A QUENTE | 85 |
| TABELA 9 - RESULTADOS OBTIDOS NOS ENSAIOS À FLEXÃO REALIZADOS | 89 |

ÍNDICE

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 33 |
| 1.1 | Objetivos | 33 |
| 1.2 | Metodologia..... | 34 |
| 1.3 | Estrutura do documento..... | 34 |
| 1.4 | Local/Empresa de acolhimento | 34 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 36 |
| 2.1 | Materiais compósitos de matriz polimérica | 36 |
| 2.2 | Matrizes | 36 |
| 2.2.1 | Matrizes termoendurecíveis | 36 |
| 2.2.2 | Matrizes termoplásticas | 37 |
| 2.3 | Fibras de reforço | 38 |
| 2.3.1 | Fibras de vidro | 39 |
| 2.3.2 | Fibras de carbono..... | 41 |
| 2.4 | Pré-impregnados de matriz termoplástica | 43 |
| 2.4.1 | Pré-impregnação utilizando precursores de baixa viscosidade | 45 |
| 2.4.2 | Pré-impregnação por mistura íntima das fibras com o polímero | 46 |
| 2.5 | Transformação de pré-impregnados de matriz termoplástica | 51 |
| 2.5.1 | Consolidação <i>in-situ</i> | 52 |
| 2.5.2 | Compressão a quente..... | 53 |
| 2.5.3 | Extrusão..... | 53 |
| 2.6 | Modelos teóricos | 55 |
| 2.6.1 | Lei das Misturas..... | 55 |
| 2.6.2 | Modelo de Kelly-Tyson | 56 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 63 |
| 3.1 | Matérias-primas | 63 |
| 3.1.1 | Fibras de reforço..... | 63 |
| 3.1.2 | Matriz termoplástica | 63 |
| 3.2 | Produção de <i>tape</i> pré-impregnada..... | 64 |
| 3.2.1 | Alimentação das fibras | 66 |
| 3.2.2 | Submersão em banho de polímero | 66 |
| 3.2.3 | Fieira..... | 67 |
| 3.2.4 | Enrolamento..... | 68 |
| 3.3 | Transformação dos pré-impregnados..... | 68 |
| 3.4 | Ensaio de caracterização do material..... | 71 |
| 3.4.1 | Ensaio de calcinação | 71 |
| 3.4.2 | Ensaio à flexão | 74 |
| 4 | DISCUSSÃO DE RESULTADOS..... | 78 |
| 4.1 | Produção de <i>tape</i> pré-impregnada..... | 78 |
| 4.2 | Ensaio de calcinação..... | 79 |
| 4.2.1 | Resultados | 81 |
| 4.3 | Transformação por compressão a quente..... | 83 |
| 4.3.1 | Pressão | 83 |
| 4.3.2 | Tempo de ciclo | 83 |
| 4.3.3 | Temperatura..... | 84 |
| 4.3.4 | Ciclo de compressão a quente | 84 |
| 4.4 | Ensaio de flexão..... | 86 |
| 4.4.1 | Influência da temperatura de estágio na compressão a quente..... | 86 |
| 4.4.2 | Influência do tempo na compressão a quente..... | 87 |

| | | |
|-------|---|------------|
| 4.4.3 | Otimização das condições de processamento | 88 |
| 4.5 | Outros processos experimentados | 90 |
| 4.5.1 | Consolidação <i>in-situ</i> | 90 |
| 4.5.2 | Extrusão..... | 92 |
| 5 | CONCLUSÃO | 99 |
| 5.1 | Sugestões para trabalhos futuros | 100 |
| 6 | ANEXOS..... | 111 |
| 6.1 | Ficha de fabricante do polipropileno | 111 |
| 6.2 | Ficha de fabricante da fibra de carbono | 112 |
| 6.3 | Código “G” escrito para controlo da consolidação <i>in-situ</i> | 113 |
| 6.4 | Código em MATLAB para a obtenção do gráfico de Kelly-Tyson | 116 |
| 6.5 | Gráficos tensão deformação dos ensaios à flexão..... | 120 |

INTRODUÇÃO

1.1. OBJETIVOS

1.2. METODOLOGIA

1.3. ESTRUTURA DO RELATÓRIO

1.4. LOCAL/EMPRESA DE ACOLHIMENTO

1 INTRODUÇÃO

Um material compósito pode ser definido como sendo uma combinação de pelo menos dois materiais distintos, com uma interface comum. Estes materiais são alvo de bastante investigação e desenvolvimento ao ponto de, na indústria aeronáutica já se encontrarem aprovados produtos como o plástico reforçado com fibra de carbono (CFRP), uma vez que a sua rigidez específica é bastante elevada. Ainda assim, os materiais compósitos prometem imensas potencialidades noutras indústrias, nomeadamente na indústria automóvel. Vários fabricantes têm explorado as possibilidades de redução de peso dos veículos e a consequente redução de consumos que pode levar a uma menor pegada ecológica e permite mais facilmente cumprir com regulações em vigor [1] trazendo consigo novas oportunidades de mercado e, a longo prazo, vantagens competitivas sustentáveis [2].

Embora a definição de material compósito seja vasta, este trabalho incidirá sobre uma classe de materiais dentro dos materiais compósitos de matriz polimérica, os de matriz termoplástica. Serão abordadas as suas vantagens de aplicação e as dificuldades que se colocam no seu processamento, bem como as suas implicações no futuro e impacto na indústria.

Os materiais compósitos de matriz termoplástica têm sido alvo de vários estudos e a sua disseminação na indústria tem já um nível considerável. Estes materiais têm uma capacidade maior de resistência ao dano, maior tenacidade, maior capacidade de amortecimento de vibrações, permitem ciclos produtivos mais curtos, maior reciclabilidade e maior facilidade na sua reparação quando comparados com os compósitos de matriz termoendurecível. No entanto, estes polímeros apresentam uma viscosidade elevada durante o processamento, o que exige o uso de temperatura e pressão no fabrico e torna muito mais difícil a obtenção de uma impregnação de qualidade [3].

1.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho passa pelo estudo da produção de materiais compósitos de matriz termoplástica desde a pré-impregnação até à transformação. O material pré-impregnado será obtido recorrendo a um equipamento de impregnação em banho de polímero disponível no Laboratório de Materiais Compósitos (LMC) do ISEP e a sua fração volúmica de fibras será determinada recorrendo a ensaios de calcinação; seguindo-se a sua transformação recorrendo a processos de compressão a quente, consolidação *in-situ* e extrusão. As propriedades mecânicas do material serão determinadas recorrendo a ensaios de flexão a fim de obter dados comparativos face aos modelos teóricos utilizados para a previsão destas propriedades.

1.2 Metodologia

Primeiramente serão produzidos e consolidados os materiais alvo de estudo deste trabalho, após isso, serão realizados ensaios de modo a estudar e comparar os resultados obtidos entre os modelos teóricos e os ensaios. Finalmente serão tiradas ilações e recomendações de melhoria a ser implementadas.

1.3 Estrutura do documento

Este documento está estruturado da seguinte forma:

- **Introdução**
Neste ponto será realizada uma breve introdução ao tema abordando o estado da indústria, os objetivos do trabalho, a metodologia utilizada e o local de trabalho onde este foi realizado.
- **Revisão bibliográfica**
Aqui serão abordados os processos produtivos que permitem obter a matriz e as fibras de reforço que irão ser utilizadas e os processos que permitem a sua transformação num material consolidado, bem como os modelos teóricos que permitem realizar previsões relativamente às suas propriedades mecânicas. Isto será abordado a par dos desenvolvimentos mais recentes nesta área, de modo a contextualizar o trabalho realizado nesta dissertação dentro do estado da arte dos materiais compósitos de matriz termoplástica.
- **Procedimento experimental**
De seguida, serão descritos os processos utilizados para o fabrico do pré-impregnado, bem como a sua transformação num compósito consolidado e os ensaios mecânicos realizados para a obtenção das propriedades mecânicas.
- **Discussão de resultados**
Serão discutidos e analisados os resultados obtidos nos ensaios mecânicos realizados e retiradas algumas ilações relativamente a estes.
- **Conclusões**
Por fim, serão realizadas algumas considerações face aos resultados obtidos quando comparados com os resultados teóricos e serão consideradas algumas explicações que possam colmatar a diferença entre os dois. Adicionalmente, serão também sugeridos trabalhos futuros que poderão complementar o trabalho realizado nesta dissertação.

1.4 Local/Empresa de acolhimento

O trabalho prático deste estudo foi desenvolvido no ISEP (Instituto Superior de Engenharia do Porto) com recurso aos equipamentos disponíveis no LMC (Laboratório de Materiais Compósitos), em conjunto com a *Saxion University of Applied Sciences* no *Thermoplastic Application Center* (TPAC) que se especializa na interação entre a universidade e a indústria implementando tecnologias a um nível quasi industrial.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

2.2. MATRIZES

2.3. FIBRAS DE REFORÇO

2.4. PRÉ-IMPREGNADOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA

2.5. TRANSFORMAÇÃO DE PRÉ-IMPREGNADOS DE MATRIZ
TERMOPLÁSTICA

2.6. MODELOS TEÓRICOS

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais compósitos de matriz polimérica

Os materiais compósitos de matriz polimérica possuem, normalmente, duas fases. Uma denominada de matriz que tem como função transmitir os esforços para a fase de reforço que normalmente se encontra em forma de fibras e que se caracteriza pela sua elevada resistência mecânica e rigidez.

Os compósitos de matriz polimérica podem dividir-se, essencialmente, em três grandes categorias considerando a sua matriz: termoendurecíveis, termoplásticas ou elastoméricas. Aqui, os mais utilizados são os de matriz termoendurecível devido à facilidade de processamento desse tipo de polímeros dada a sua baixa viscosidade durante o fabrico. As matrizes termoplásticas apresentam uma viscosidade com ordens de grandeza superior exigindo valores mais elevados de pressão e temperatura durante o seu processamento [4] o que dificulta uma adequada impregnação das fibras de reforço [5-7], e conseqüentemente, uma distribuição uniforme e adequada de esforços ao longo de todo o material influenciando as propriedades mecânicas do produto final, como por exemplo a resistência à flexão, que é particularmente afetada por este problema [8, 9].

2.2 Matrizes

2.2.1 Matrizes termoendurecíveis

As matrizes termoendurecíveis caracterizam-se pelo seu processo de cura que lhes confere uma estrutura molecular reticulada. Estas resinas apresentam um comportamento frágil e não alteram o seu estado físico com o aumento da temperatura (fruto da sua estrutura molecular que impede a migração das cadeias poliméricas no seu interior), em vez disso, degradam-se quando sujeitas a elevadas temperaturas [10] o que as torna particularmente atrativas para aplicações elétricas, por motivos de segurança, dada a sua capacidade de suportarem altas temperaturas. No entanto, a sua larga aplicação é morosa devido ao tempo de cura que influencia negativamente o processo de produção. Alguns autores exploram soluções para otimizar as propriedades de cura acrescentando aditivos que permitem reduzir o tempo que demora a reação de polimerização [11].

Outro problema que advém do uso deste tipo de matérias-primas é a formação de tensões residuais e imperfeições dimensionais, semelhantes àquelas que podem advir da fundição de metais e suas ligas, durante o processo de cura.

Para além disto, fruto da sua estrutura tridimensional reticulada que impede o movimento intermolecular das suas cadeias poliméricas, no seu final de vida estão normalmente destinados a aterros sanitários [12], o que, atualmente, toma um peso mais preponderante tendo em conta a importância da sustentabilidade dos materiais utilizados nas mais variadas aplicações.

2.2.2 Matrizes termoplásticas

Os polímeros termoplásticos são constituídos por longas cadeias poliméricas e apresentam propriedades mecânicas interessantes. A sua resistência ao impacto, resistência química, capacidade de amortecimento, capacidade de reprocessamento e reutilização, e a possibilidade de velocidades de produção superiores, tornam-nos extremamente interessantes para uma nova geração de compósitos. Apesar disso, é necessária ainda bastante pesquisa para lidar com alguns problemas que surgem durante o seu processamento devido à elevada viscosidade [8] destes materiais, que dificulta a impregnação das fibras de reforço levando a que os esforços aos quais o material é sujeito não sejam transmitidos adequadamente às fibras. Na Figura 1 encontra-se uma representação das estruturas moleculares de polímeros termoplásticos e termoendurecíveis.

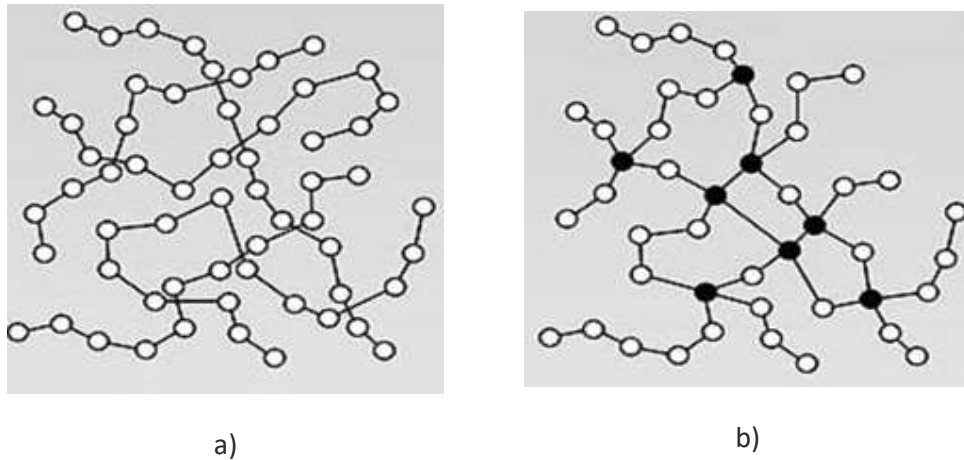


Figura 1 - Estrutura molecular de polímeros termoplásticos a) e termoendurecíveis b) [13]

Köhler et al. (2010) apresentaram uma revisão bibliográfica onde enumeraram os sistemas existentes de produção de materiais compósitos de matriz termoplástica, juntamente com os prós e os contras de cada um [14] e salientaram grandes vantagens que as matrizes termoplásticas apresentam face às termoendurecíveis, nomeadamente, o tempo de processamento e a reciclabilidade. A par disto, existe também grande potencial de automação de todo o processo utilizando este tipo de matriz.

Os polímeros mais utilizados neste tipo de materiais naturalmente surgem fruto de uma análise custo-benefício e destacam-se: a poliamida (PA), o polipropileno (PP), o

polietileno tereftalato (PET), o polibutileno tereftalato (PBT), o polimetilmetacrilato (PMMA) e o policarbonato (PC). Naturalmente, dependendo da aplicação, há que considerar vários fatores, como por exemplo: para uma aplicação a elevada temperatura é necessário recorrer a materiais capazes de lidar com a mesma, tais como: a poli-eter-imida (PEI), a polisulfina (PSU), o polifenileno sulfito (PPS), ou a poli-eter-eter-cetona (PEEK) [15].

Alguns polímeros termoplásticos de comum utilização como matrizes de compósitos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Propriedades de polímeros [13, 15, 16]

| Propriedade | Unid. | PP | PBT | PET | PMMA | PEEK |
|---------------------------------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Densidade | | 0,9 | 1,3 | 1,3 | 1,2 | 1,3 |
| Módulo de Elasticidade à tração | GPa | 1 – 4 | 2,5 | 3,5 | 2,8 | 3,6 |
| Tensão de cedência | MPa | 25 – 42 | 56 | 48 - 73 | 60 – 78 | 70 – 105 |
| Extensão até à rotura | % | 100 – 600 | 50 – 300 | 30 – 300 | 2 - 6 | 15 – 30 |
| Temperatura de fusão | °C | 165 | 235 | 250 | 220 | 335 |
| Temperatura de processamento | °C | 190 – 230 | 240 – 275 | 260 – 350 | 230 – 285 | 340 – 400 |
| Custo | (€/kg) | 1,64 | 2,75 | 4,55 | 3 | 83,7 |

2.3 Fibras de reforço

As fibras de reforço englobam todas as matérias-primas que, dentro dos materiais compósitos de matriz polimérica, suportam os esforços aos quais o material está sujeito e permitem otimizar a escolha de materiais para que estes se adequem melhor à aplicação pretendida. Estas podem ser dispostas com diferentes orientações permitindo obter diferentes propriedades mecânicas com as mesmas matérias-primas o que

permite diversificar ainda mais as propriedades do material e adequar melhor o mesmo à aplicação.

2.3.1 Fibras de vidro

As fibras de vidro são atualmente o tipo de reforço fibroso mais utilizado [13, 17]. Isto deve-se ao facto de estas fibras apresentarem uma relação desempenho/custo mais apreciável face aos seus homólogos. Estas podem obter-se de várias formas, sendo que, o processo mais utilizado consiste em estirar o vidro fundido através de uma fieira com orifícios de dimensões muito precisas [13]. Estas fibras apresentam ótima estabilidade dimensional e uma excelente aderência às matrizes poliméricas, o que é particularmente desejável nos compósitos de matriz termoplástica devido à difícil impregnação e adesão das fibras à matriz fruto da viscosidade dos polímeros termoplásticos [18].

As fibras de vidro podem ser classificadas de acordo com as propriedades que apresentam designando-se uma letra complementar ao material de modo a identificar a aplicação ao qual se adequa. Atualmente, pelo menos três tipos de fibras são produzidos sob a forma de fio: as do tipo E, S, e R. As fibras com a designação do tipo E, por exemplo, são constituídas por um vidro de borossilicato com baixa quantidade de compostos alcalinos e apresentam boas propriedades elétricas. Já as fibras S, e R destacam-se pela sua elevada resistência, sendo bastante apreciadas na indústria aeronáutica. Na Tabela 2 estão indicadas algumas propriedades que podemos encontrar nas fibras de vidro mais utilizadas.

Estas fibras são identificadas e classificadas segundo normas BS/ISO, como exemplo, a designação EC 12 40 2400 diz respeito a uma fibra contínua de vidro E, com um diâmetro nominal de 12 μm e com um peso de 40 gramas por cada 1000 metros. Aqui também se pode utilizar o conceito de *Tex*, que designa o peso de 1000 metros de um fio composto por cerca de 200 filamentos.

Tabela 2 - Propriedades de alguns tipos de fibras de vidro [13]

| Propriedade | Unidade | Vidro E | Vidro S | Vidro R |
|---|---------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Massa volúmica | g/cm³ | 2,6 | 2,49 | 2,55 |
| Módulo de Elasticidade à tração | GPa | 73,0 | 85,5 | 86,0 |
| Tensão de rotura | MPa | 3400 | 4580 | 4400 |
| Deformação na rotura | % | 4,4 | 5,3 | 5,2 |
| Coefficiente de expansão térmica | 10⁻⁶/°C | 5,0 | 2,9 | 4,0 |

2.3.2 Fibras de carbono

As fibras de carbono são aquelas que por excelência são selecionadas quando a aplicação exige uma rigidez elevada. No entanto, são muito menos utilizadas devido ao seu custo elevado, estando reservadas a aplicações que exijam uma alta rigidez conjugada com um peso reduzido [3].

As fibras de carbono apresentam uma elevada resistência à fadiga e à corrosão, apesar da sua tendência em oxidar a temperaturas altas. Algumas fibras de carbono apresentam uma condutividade térmica (λ) extremamente elevada, por vezes semelhante à do cobre. Propriedades como a rigidez, tensão e λ na direção longitudinal, são muito superiores aos seus correspondentes transversais e os diâmetros dos filamentos podem ir de 4 a 10 μm [15].

Os processos de produção das fibras de carbono sofreram evoluções ao longo do seu desenvolvimento desde o método inicial de produção a partir da celulose até ao processo atual que se centra na decomposição térmica de vários percussores orgânicos, essencialmente três: a celulose, que dá origem às chamadas *rayon fibers*; o PAN (poliacrilonitrilo) e o *pitch* (alcatrão). Os percussores utilizados para a produção destas fibras necessitam ter algumas características particulares, tais como [13]:

- Possuir a resistência apropriada e características de manuseamento necessárias para manter as fibras juntas durante todas as etapas do processo de conversão em carbono;
- Não fundir durante qualquer etapa do processo (para isso deve selecionar-se um percussor não-fusível ou estabilizar o percussor termoplástico antes do processo de conversão);
- Não volatilizar completamente durante o processo de pirólise.

Também já foi possível, experimentalmente, produzir fibras através da deposição por vapor química [15, 18, 19].

As fibras mais amplamente utilizadas atualmente, são as fibras de PAN e o seu processo (Figura 2) consiste nas seguintes etapas:

1. Oxidação – as fibras são aquecidas até 300 °C em atmosfera rica em oxigénio, conduzindo à formação de uma estrutura reticular da cadeia molecular; o objetivo desta fase é suprimir a fusão;
2. Carbonização – a cadeia molecular é aquecida progressivamente até cerca de 1100 °C num forno de atmosfera neutra permitindo que apenas átomos de carbono permaneçam no final; as fibras obtidas apresentam boas propriedades mecânicas e podem ser usadas sem posterior tratamento superficial;
3. Grafitação – é um processo necessário quando se pretende obter fibras de elevado módulo de elasticidade; em atmosfera neutra é feita a pirólise das fibras, obtendo-se um elevado grau de orientação da estrutura;

4. Tratamento superficial – numa atmosfera de ácido nítrico ou ácido sulfúrico as superfícies são modificadas de forma a atingirem-se elevados níveis de adesão entre as fibras e os vários sistemas de resina empregues como matrizes.

Dependendo da matéria-prima base da qual se produzem as fibras de carbono, podem-se obter fibras com diferentes classificações para o seu módulo de elasticidade e resistência. Fibras produzidas a partir de PAN têm tendência a ser as mais económicas e a apresentar uma resistência extremamente elevada (*UHS – Ultra High Strength*) [20] e podem apresentar desde um módulo médio (*SM - Standard Modulus*) a um extremamente elevado (*UHM - Ultra High Modulus*).

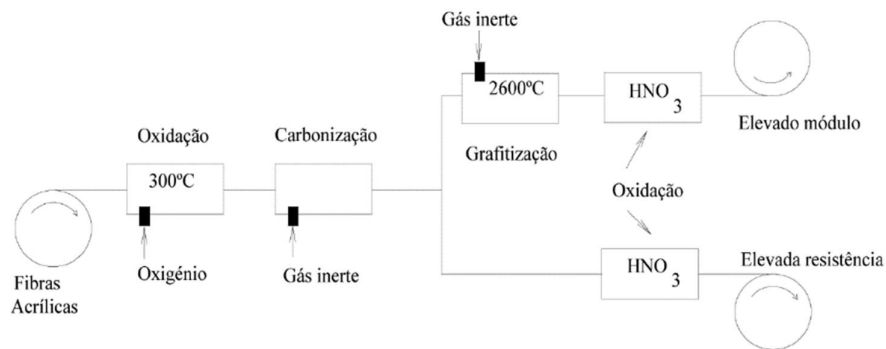


Figura 2 - Processo de fabrico das fibras de carbono [13]

Uma vantagem da produção de fibras a partir de *pitch* é a possibilidade de obter um módulo muito mais elevado do que aquele que é normalmente obtido na produção a partir de PAN. Adicionalmente, também é possível obter fibras *UHK (Ultra High Conductivity)* produzidas a partir de *pitch* com uma λ de 1100 W/m.K, quase três vezes a do cobre. No entanto, estas fibras tendem a ser menos resistentes tanto à tração como ao corte, e à compressão [15]. Na Tabela 3 estão apresentadas algumas propriedades mecânicas das fibras de carbono.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas de alguns tipos de fibras de carbono [13]

| Propriedade | Unidades | PAN | Pitch | Rayon fibers |
|----------------------------------|----------------------|-------------|-------------|--------------|
| Massa Volúmica | g/cm ³ | 1,8 | 2,0 | 1,7 |
| Módulo de Elasticidade à tração | GPa | 200 – 400 | 300 – 700 | 415 – 680 |
| Tensão de rotura | MPa | 2480 - 5600 | 1900 - 2200 | 2070 – 2760 |
| Deformação na rotura | % | 0,6 – 1,2 | 1 – 1,5 | 0,5 – 0,6 |
| Coefficiente de expansão térmica | 10 ⁻⁶ /°C | -0,7 – -0,5 | -1,6 – -0,9 | – |

2.4 Pré-impregnados de matriz termoplástica

Os materiais compósitos de matriz termoplástica são normalmente produzidos na base de pré-impregnados, considerados semi-produtos que são utilizados de modo a separar a fase de impregnação das fibras, da fase da conformação do material para obtenção da peça final, assim, é possível aumentar a velocidade de produção e automatizar mais o processo [14].

Estes pré-impregnados podem ser agrupados em duas categorias:

- Produtos pré-impregnados rígidos;
- Produtos pré-impregnados flexíveis.

Produtos pré-impregnados rígidos já são compósitos consolidados por si só, assim, em passos subsequentes do processo de produção é apenas necessário fundir e consolidar as camadas mais superficiais do material. Contrariamente a estes, os produtos pré-impregnados flexíveis apenas colocam a matriz e as fibras próximas entre si de modo a reduzir o comprimento de impregnação que, pela Lei de Darcy, é o parâmetro mais importante na impregnação das fibras como se verá mais à frente.

Para além destas categorias, podemos ainda dividir os pré-impregnados em função do comprimento das fibras. Assim tem-se: termoplásticos reforçados com fibras curtas (*SFRT – Short Fibre Reinforced Thermoplastic*), termoplásticos reforçados com fibras

longas (*LFRT – Long Fibre Reinforced Thermoplastic*) e termoplásticos reforçados com fibras contínuas (*CFRT – Continuous Fibre Reinforced Thermoplastic*). Os *SFRT* apresentam-se sob a forma de grânulos e são transformados em injetoras convencionais (11). Os pré-impregnados de fibras contínuas podem ser transformados por enrolamento filamentar e/ou pultrusão. Os termoplásticos reforçados com fibras longas – cujo comprimento de fibras é normalmente superior a 6 mm - são normalmente transformados por compressão a quente (3).

A produção de pré-impregnados pode realizar-se através de várias técnicas:

- Reduzindo a viscosidade da matriz: recorrendo a precursores de baixa viscosidade, solventes ou temperaturas mais elevadas;
- Reduzindo o comprimento de impregnação;

Como ponto de partida é considerado o modelo teórico que permite descrever o comportamento do polímero durante o processo de impregnação.

A Lei de Darcy permite descrever o comportamento de um fluido ao atravessar um meio poroso e na direção longitudinal pode escrever-se como:

$$u_p = \frac{dx}{dt} = \frac{K}{\eta} \frac{dP}{dx} \quad (1.)$$

Onde:

- u_p , corresponde à velocidade do fluxo de polímero (m/s);
- K , corresponde à permeabilidade do meio pelo qual o fluido se desloca (m²);
- η , corresponde à viscosidade do fluido (Pa.s);
- $\frac{dP}{dx}$, corresponde ao gradiente de pressão (Pa/m).

Considerando o gradiente de pressão constante e integrando a equação (1.) em ordem a dt , tendo em conta as condições fronteiras necessárias, é possível obter o tempo de impregnação:

$$t_{imp} = \frac{\eta D_p^2}{2KP} \quad (2.)$$

Onde:

- D_p , corresponde ao comprimento de impregnação.

Da equação (2.) pode-se aferir que o parâmetro que mais influencia o tempo de impregnação é o comprimento de impregnação. Esta é a razão pela qual se tenta reduzir este parâmetro na maioria das técnicas de produção de pré-impregnados.

2.4.1 Pré-impregnação utilizando precursores de baixa viscosidade

Uma solução apresentada como forma de permitir uma impregnação de superior qualidade é a redução da viscosidade dos polímeros termoplásticos. Esta redução pode conseguir-se quer através da introdução de polímeros de baixo peso molecular – tais como o sulfeto de polifenileno (PPS) -, quer através da introdução de solventes ou plasticizantes.

A introdução de polímeros de baixo peso molecular e a sua subsequente polimerização através de, por exemplo, polimerização *in-situ* permite simplificar o processo de impregnação pois esta abordagem elimina o problema da difícil impregnação das fibras devido à viscosidade dos polímeros termoplásticos reduzindo as longas cadeias poliméricas que constituem estes materiais aos seus monómeros constituintes. Através desta abordagem é possível utilizar vários processos que se encontram disseminados pela indústria tais como *RTM (Resin transfer moulding)* e moldação por vácuo [21, 22], por exemplo. Zaniboni (2010) apresentou um método de impregnação que passa pela mistura íntima de uma poliftalamida (PA6T/6I) com as fibras de reforço recorrendo a um processo de revestimento eletrostático por pulverização em pó. Subsequentemente, estas foram sujeitas a pressão e temperatura de modo a obter uma impregnação de maior qualidade. Finalmente o material foi introduzido numa prensa de pratos quentes para induzir a polimerização [4].

A utilização de solventes e plasticizantes como forma de reduzir a viscosidade dos polímeros termoplásticos é também um método através do qual se pode melhorar a impregnação das fibras. No entanto, a volatilidade dos componentes utilizados é um parâmetro ao qual deve ser prestada particular atenção sendo este um impedimento à utilização de certos materiais. Problemas com a solubilidade do polímero utilizado no solvente escolhido também merecem cuidada consideração de modo que seja possível introduzir no material uma quantidade de polímero adequada. Song Hee Han et al. (2014) propuseram um novo método de *sizing* para ultrapassar este problema e permitir uma melhor impregnação e aderência do polímero às fibras (Figura 3) [21].

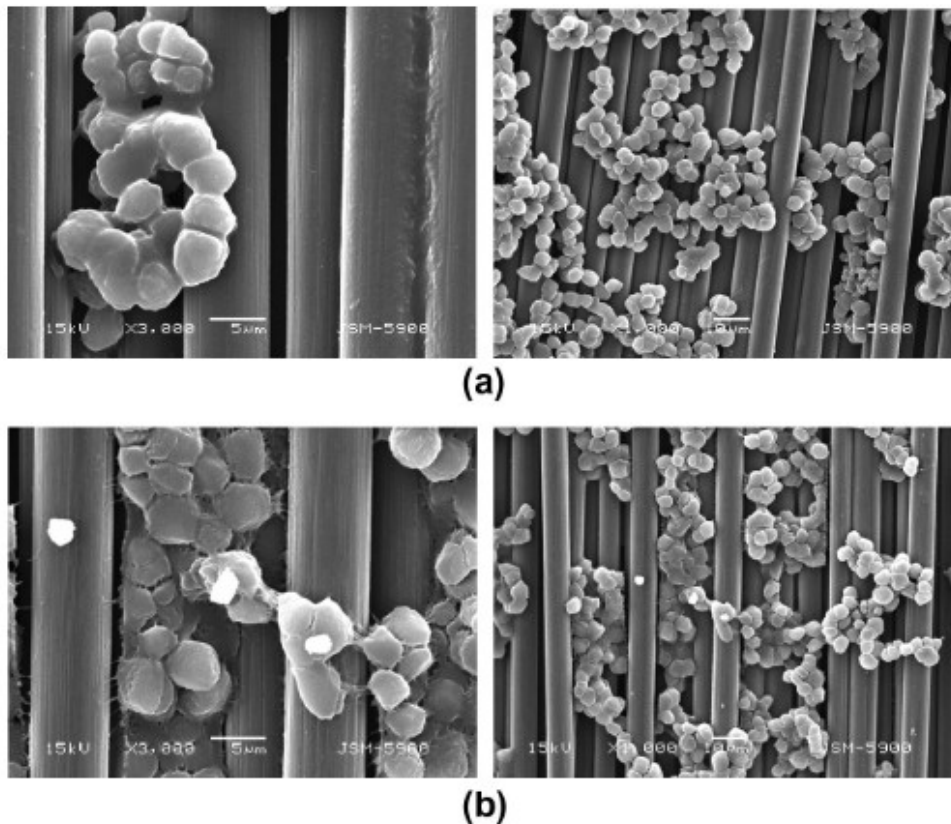


Figura 3 - Micrografia SEM das fibras de carbono às quais foi aplicado um tratamento de *sizing*: (a) fibras de carbono não tratadas e (b) fibras de carbono tratadas [21]

2.4.2 Pré-impregnação por mistura íntima das fibras com o polímero

A mistura íntima das fibras com o polímero tenta aproximar tanto quanto possível as fibras da matriz de modo a reduzir ao máximo possível o comprimento de impregnação.

Este contacto pode ser promovido de várias formas:

- Empilhando alternadamente filmes de termoplástico e tecidos de fibras de reforço;
- Produzindo um tecido híbrido que alterna fibras de reforço e de matriz termoplástica;
- Por impregnação das fibras através da mistura com o polímero na forma de pó;
- Reduzindo o comprimento de impregnação através da mistura de fibras de reforço e de matriz (*commingled fibers*).

De notar que alguns destes métodos necessitam de mais investigação de modo a tornarem-se economicamente viáveis [3, 23].

2.4.2.1 *Commingled fibers*

A produção deste tipo de materiais através das *commingled fibers* (Figura 4) é um método utilizado para misturar intimamente as fibras e a matriz que apresenta resultados bons. Neste método é necessário que os filamentos de matriz e o diâmetro das fibras sejam mais ou menos iguais de modo a facilitar a impregnação [24].

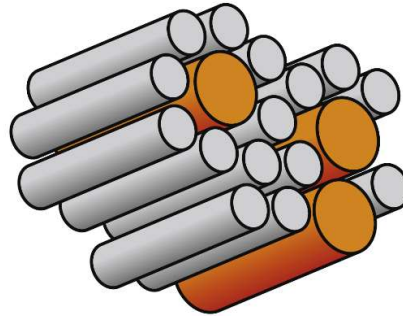


Figura 4 - *Commingled fibers* (adaptado de [25])

A. G. Gibson e J. A. Manson (1992) realizaram uma revisão das técnicas existentes para a impregnação de compósitos de matriz termoplástica e salientaram que os filamentos de matriz e de fibras devem ser combinados no mesmo fio de modo a reduzir ao máximo possível o comprimento de impregnação. Adicionalmente, no caso das fibras descontínuas, tendo em conta que estas são quebradas por tração o material apresenta uma resistência interlaminar superior face à utilização de fibras contínuas.

2.4.2.2 *Tecidos híbridos*

Tecidos entrançados com fios de polímero e de fibras também são opções que permitem aproximar intimamente os dois materiais e reduzir o comprimento de impregnação. Um tecido pode ser do tipo 2D ou 3D e define-se como a confecção de uma ligação entre feixes de fibras longas de carbono, aramida, vidro ou a combinação destas, para aplicações em que se exigem elevadas propriedades mecânicas. Os tecidos são caracterizados pela orientação das fibras, pelos diferentes métodos empregues na sua confecção e pela massa por unidade de área, tal como as mantas. Reynolds et al. (2020) desenvolveram um método de estampagem rápida que permite a obtenção de peças diretamente a partir de tecidos híbridos multicamada (Figura 5). Neste trabalho os autores desenvolvem um método que permite obter peças com propriedades mecânicas comparáveis àquelas obtidas a partir do material de controlo constituído por *commingled fibers*, dentro de um ciclo de muito menor duração – 330 segundos face aos 50 min do material de controlo. Adicionalmente propôs-se a otimização de parâmetros e a aplicação pulsada da força durante o processo de modo a reduzir os vazios no material final e salienta-se a eliminação do passo de pré-consolidação que de outra forma aumentaria os custos do processo [26].

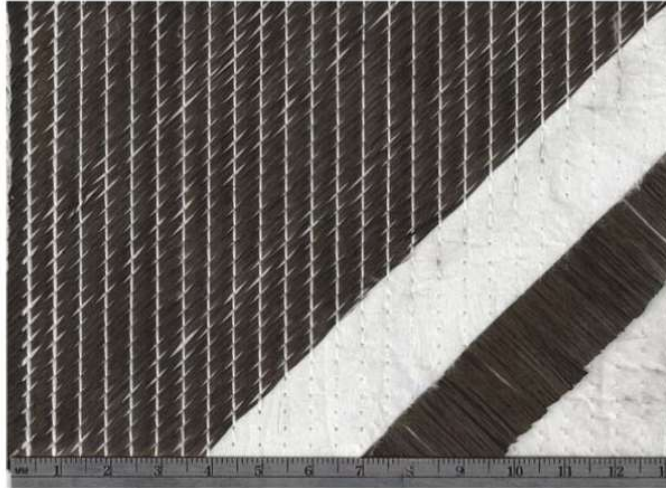


Figura 5 - Tecido utilizado no estudo referido em [26]

Em [27] os autores estudaram o comportamento de tecidos 3D construídos a partir de tecidos 2D interligados com fios termoplásticos de alto desempenho criando uma estrutura do tipo sandwich ao nível microscópico que permite a obtenção de propriedades mecânicas mais interessantes (Figura 6). Neste estudo incidiu-se sobre os efeitos que o processo de tecelagem tem nas propriedades mecânicas dos fios no final. Aqui determinou-se que há uma redução das propriedades dos materiais devido aos esforços a que são sujeitos durante o processo de tecelagem. Adicionalmente, estudou-se a introdução de fios condutores no tecido para estudar a possibilidade de integrar sensores no próprio material para melhor monitorizar os esforços a que o componente está sujeito de modo a melhor prever e avaliar os danos estruturais que o componente pode sofrer – nomeadamente, quaisquer delaminagens ou fissuras que podem levar à eventual rotura do material.

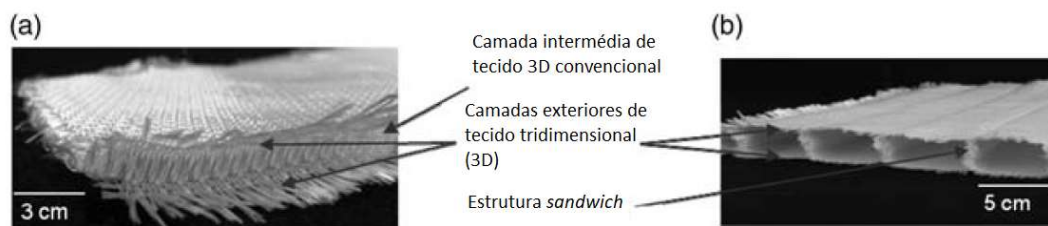


Figura 6 - Tecido tridimensional convencional (a) e tecido tridimensional com estrutura *sandwich* (b) (adaptado de [27])

2.4.2.3 Impregnação por banho de polímero em pó (towpreg)

O processo de impregnação de fibras por banho de polímero em pó permite obter um pré-impregnado flexível, no qual, as fibras e o polímero se encontram em contacto tão íntimo que é possível efetuar a impregnação completa do reforço durante a subsequente transformação dos pré-impregnados em peças finais [3]. Este método apresenta algumas vantagens relativamente a outros processos de produção de compósitos de matriz termoplástica, nomeadamente:

- Não depende da viscosidade do termoplástico utilizado;
- Evita o uso de solventes, água ou aditivos utilizados para redução da viscosidade do polímero utilizado;

Este processo consiste nas seguintes fases:

- [1.] Desenrolamento das fibras das bobinas;
- [2.] Espalhamento das fibras recorrendo a jatos de ar comprimido;

Nesta fase as fibras são separadas utilizando um sistema pneumático de jatos de ar. Isto tem como objetivo, a redução do comprimento de impregnação colocando o polímero em pó no interior das mechas de fibra.

- [3.] Fase de aquecimento das fibras;

As fibras são aquecidas de modo que, quando introduzidas no banho de polímero, este possa fundir e aderir às mesmas.

- [4.] Fase de impregnação das fibras;

De seguida são mergulhadas no banho de pó de modo que sejam cobertas por polímero.

- [5.] Fase de consolidação;

Aqui, as fibras são introduzidas de novo noutra zona de aquecimento, de modo que o polímero possa fundir e de novo permear através das mesmas como forma de promover a impregnação.

- [6.] Fase de enrolamento

Por fim, as fibras pré-impregnadas são enroladas novamente para armazenamento.

Na Figura 7 encontra-se uma representação deste processo.

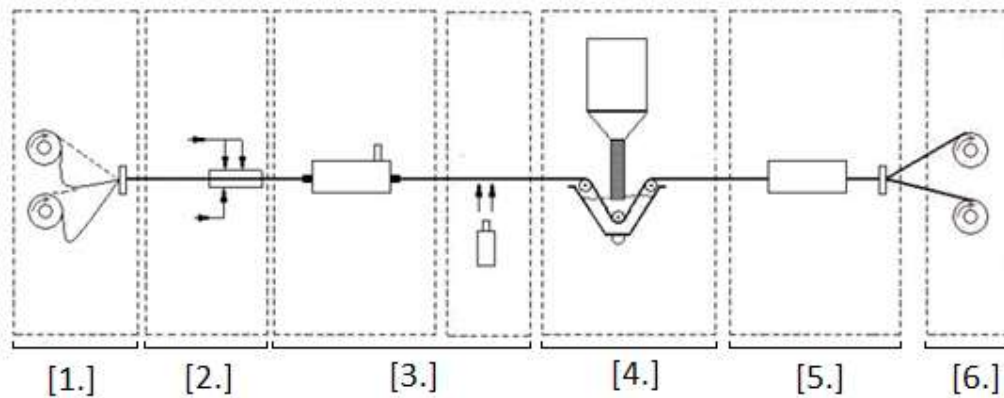


Figura 7 - Esquemática do processo de impregnação por pó (towpreg) (28)

2.4.2.4 Pré-impregnação por fusão do polímero

A impregnação através de um banho em polímero fundido é um processo que permite produzir um pré-impregnado com elevadas quantidades de polímero. Este funciona fazendo-se passar as fibras através de um banho de polímero dentro do qual se encontram rolos que, podendo estes ser aquecidos ou não, aumentam o tempo de impregnação e permitem abrir as mechas de fibras para obter uma impregnação de melhor qualidade e tem a vantagem de permitir a produção de produtos pré-impregnados utilizando uma grande variedade de fibras e polímeros e os materiais produzidos utilizando este processo podem ser do tipo *CFRP* ou *LFRP*. Na Figura 8 encontra-se uma esquematização do processo

Em [28] o autor desenvolveu uma máquina para a rápida impregnação de termoplásticos (tendo esta impregnação sido realizada a uma velocidade de 30 m.min^{-1} em conjunto com um parceiro industrial. Neste trabalho, utilizou-se um *design* de base desenvolvido noutros trabalhos denominado de “*Rollerbox*” para estudar a influência do acionamento dos pinos de impregnação na qualidade do material obtido e a sua aplicabilidade ao processo de enrolamento filamental.

Em [29] os autores fazem uma revisão bibliográfica do estado da arte relativamente ao processamento de materiais compósitos de matriz termoplástica e abordam uma variação específica deste processo conhecido como *DRIFT (Direct Reinforcement Fabrication Technology)* que permite a impregnação completa das fibras de reforço a uma velocidade entre 20 a 60 m.min^{-1} e produz materiais de matriz termoplástica de alta qualidade economicamente atrativos.

Este processo desenrola-se essencialmente em três fases:

1. As fibras são introduzidas no banho;

Neste ponto, as fibras encontram-se numa bobina e, pela ação de um sistema de puxo a jusante do processo, são mergulhadas no banho de polímero.

2. Impregnação no banho de polímero;

De seguida, as fibras são impregnadas pelo polímero e guiadas através de rolos de modo a aumentar o tempo de impregnação e a reduzir o comprimento de impregnação para obter uma impregnação de melhor qualidade. Adicionalmente, estes rolos podem ser porosos de modo a permitir a introdução de polímero através dos próprios rolos o que reduz ainda mais o comprimento de impregnação.

3. Saída através de uma fieira

Por fim, as fibras são puxadas através de uma fieira que se encontra à saída do banho de polímero derretido e que permite dar forma ao produto final que depois é enrolado numa bobina.

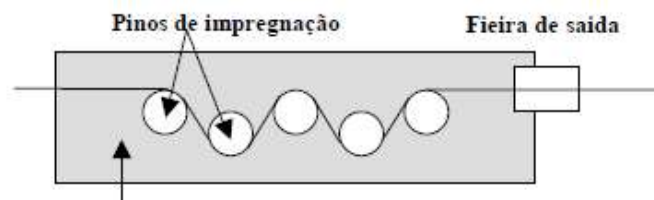


Figura 8 - Esquemática do processo de impregnação das fibras [3]

2.5 Transformação de pré-impregnados de matriz termoplástica

Após a produção do pré-impregnado, o material precisa de ser transformado no compósito final com a forma pretendida. Este passo pode ser atingido fazendo recurso de vários processos disponíveis de entre os quais:

- Pultrusão;
- Consolidação *in-situ*;
- Consolidação assistida por laser;
- Extrusão;
- Compressão a quente;
- Sobreinjeção.

Neste ponto serão abordados: a consolidação *in situ*, a compressão a quente e a extrusão.

2.5.1 Consolidação *in-situ*

A consolidação *in-situ* é um processo de manufatura aditiva no qual o material pré-impregnado é depositado por camadas e sujeito a pressão e temperatura de modo a consolidar o material e a produzir a peça em questão (Figura 9), o que permite criar peças com uma geometria complexa que de outra forma seriam muito dispendiosas de produzir e reduzir o número total de ligações numa estrutura o que evita a concentração de tensões em redor de ligações convencionais ao mesmo tempo que reduz os custos de montagem comparativamente a outros processos de fabrico correntes [30]. O processo consiste na introdução de fitas pré-impregnadas tipo *tape* num sistema de puxo e na aplicação de temperatura e pressão de modo a fundir e consolidar o material contra um molde adicionando camadas sucessivas de *tape* para fabricar a peça em questão. A formulação de diferentes materiais através da variação dos parâmetros de fabrico é também possível podendo-se otimizar as propriedades do material para aplicações em que será necessário um material mais rígido ou mais resistente [30].

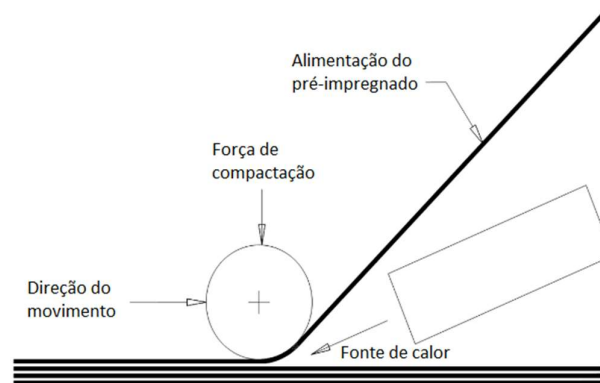


Figura 9 - Esquematisação do processo de consolidação *in-situ* [31]

Qureshi et al. (2014) [30] estudaram os parâmetros envolvidos neste processo, tais como: a temperatura, a força de compactação e a velocidade de deposição do material. A influência destes parâmetros nas propriedades mecânicas do material depois foi analisada recorrendo a ensaios mecânicos.

Martin et al. (2020) [32], numa revisão da bibliografia analisaram quatro parâmetros que influenciam este processo: a temperatura, que é fulcral neste processo devido aos grandes gradientes de temperatura que se geram no material depositado; a adesão entre as diferentes camadas; a cristalinidade do polímero após a produção, isto porque a cristalinidade do material afeta em grande medida as propriedades finais do material, nomeadamente a sua rigidez; e a degradação, em particular, as mudanças irreversíveis à estrutura do polímero devido às elevadas temperaturas necessárias para o processo.

2.5.2 Compressão a quente

A compressão a quente é a tecnologia de transformação de pré-impregnados de matriz termoplástica mais utilizada nos estudos experimentais necessários à validação de modelos teóricos de consolidação [33]. Este facto, deve-se à simplicidade deste processo de fabrico bem como ao fácil controlo dos parâmetros operatórios mais importantes: pressão e temperatura. Os laminados compósitos são fabricados colocando o pré-impregnado na cavidade de um molde, colocado entre os pratos de uma prensa, e, aplicando um ciclo de pressão e temperatura. Normalmente, procede-se ao aquecimento do molde até à temperatura de processamento desejada, e, de seguida, aplica-se pressão, mantendo-se a temperatura durante o tempo de consolidação necessário. Finalmente, procede-se ao arrefecimento do molde, retira-se a pressão e extrai-se o laminado (Figura 10).

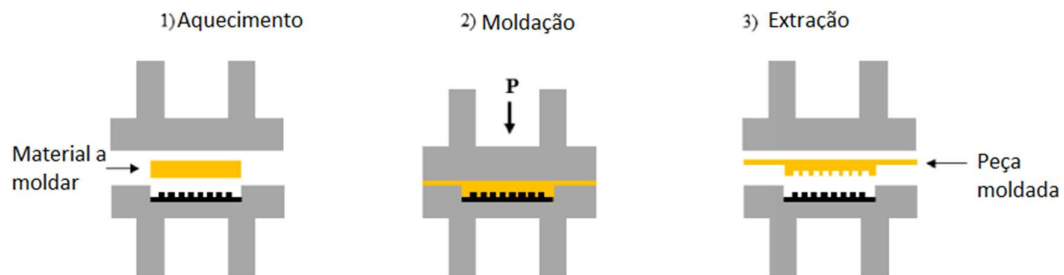


Figura 10 - Esquema do processo de compressão a quente [34]

Quadrini et al. (2017) [35] investigaram a produção de nanocompósitos com diferentes matrizes termoplásticas (polipropileno, policarbonato, poliuretano termoplástico) em conjunto com nanotubos de carbono de paredes múltiplas utilizando a compressão a quente como processo de consolidação, processo este que se revelou como o processo mais adequado para a produção deste material.

Em [36] os autores estudaram o comportamento térmico de tecidos híbridos durante o processo de compressão a quente e os parâmetros necessários para caracterizar o estado térmico do tecido e do laminado consolidado. Adicionalmente, utilizaram sensores de fibra ótica embebidos dentro do material de modo a obter informação relativamente ao estado da consolidação e de modo a validar o modelo térmico desenvolvido.

2.5.3 Extrusão

A extrusão é um processo contínuo em que o material é fortemente comprimido e forçado a passar por um orifício adquirindo uma secção reta igual à da fiação. Neste processo, o material é introduzido através de um alimentador numa câmara de aquecimento onde se encontra um parafuso sem-fim que empurra o material contra

uma fieira que permite produzir um perfil com uma determinada secção reta. Na Figura 11 encontra-se um esquema do processo onde se encontram numeradas diferentes partes do processo, nomeadamente:

1. Parafuso sem fim que permite impulsionar o material contra a fieira de modo a obter o perfil desejado;
2. Alimentador, que permite a introdução do material dentro da câmara de aquecimento;
3. A fieira que confere a secção reta ao produto extrudido;
4. Produto extrudido.

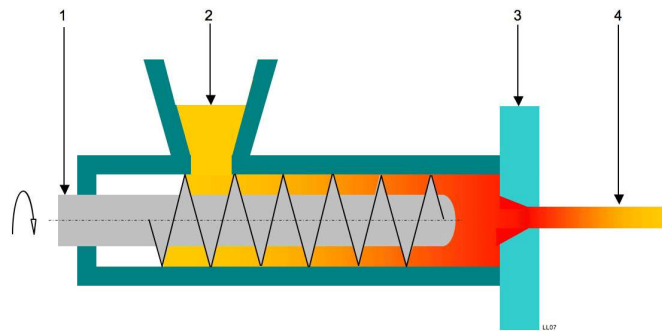


Figura 11 - Esquema representativo do processo de extrusão [37]

Uma variável importante no que toca à extrusão de materiais compósitos é o comprimento das fibras utilizado e a sua relação com o diâmetro das mesmas. Este parâmetro é denominado de razão de aspeto e é definido como o rácio entre o comprimento das fibras e o seu diâmetro e toma um lugar de importância devido ao impacto deste parâmetro na resistência do material como se verá mais à frente.

Um fenómeno importante presente na extrusão é o encurtamento das fibras durante o fabrico. Isto acontece devido às tensões de corte inerentes ao processo e vários estudos sugerem medidas de mitigação deste fenómeno: desde o dimensionamento adequado dos sistemas de gitagem [38] até ao controlo do escoamento do material dentro dos moldes onde é subsequentemente introduzido para consolidar. Em [39] os autores desenvolveram um molde com insertos amovíveis que permitem controlar o fluxo de *LFT's* dentro do molde onde são injetados de modo a controlar a orientação das fibras no material final e, apesar de sofrerem uma redução de comprimento devido às tensões de corte geradas pelo controlo do fluxo do material dentro do molde, foi possível contrabalançar este fenómeno com ganhos nas propriedades mecânicas do material graças à orientação das fibras permitindo que a resistência à tração ficasse apenas a 6,1% do valor previsto através de modelos teóricos face à diferença de 10,8% à qual ficou o material cujo o fluxo não foi controlado.

Em todo o caso, há autores que desenvolvem tecnologias que permitem evitar o encurtamento das fibras durante o processamento. Em [40] os autores analisaram o processamento de laminados de PPS reforçados com fibras contínuas e triturados em pedaços de aproximadamente 20x20 mm² utilizando uma extrusora que gera tensões de corte menores durante o processamento categorizada como uma extrusora de *low-shear*. Os resultados obtidos foram comparados com modelos de micromecânica e com provetes produzidos a partir do laminado inicial e provetes feitos a partir de *pellets* disponíveis no mercado com um comprimento de fibra de 3mm. Com este processo foi possível obter provetes que apresentam uma concordância com os modelos teóricos apesar de não apresentar melhorias significativas a partir de 35% de volume de fibras.

2.6 Modelos teóricos

Naturalmente, todo o trabalho de processamento de materiais deve ser acompanhado por previsões teóricas, assim, neste ponto, serão abordados alguns modelos teóricos que permitem realizar previsões relativamente às propriedades mecânicas dos materiais obtidos.

2.6.1 Lei das Misturas

A Lei das Misturas é um modelo teórico utilizado na ciência dos materiais para caracterizar as propriedades de materiais compósitos constituídos por fibras contínuas. Este modelo pode ser representado de duas formas: para o caso de carga axial (Modelo de Voight [41]) e para o caso de carga transversal (Modelo de Reuss [42]). As direções dos esforços estão representadas na Figura 12.

Analisando o caso de carga axial, para a estimativa do Módulo de Elasticidade à tração para um compósito unidirecional, a Lei das Misturas toma a seguinte forma:

$$E_1 = \nu_f E_f + (1 - \nu_f) E_m \quad (3.)$$

Onde:

E_1 : Módulo de Elasticidade na direção das fibras de reforço;

E_f : Módulo de Elasticidade das fibras utilizadas;

ν_f : Fração volúmica das fibras

E_m : Módulo de Elasticidade da matriz

Já para o caso de carga na direção transversal à das fibras de reforço este modelo toma a seguinte forma:

$$\frac{1}{E_2} = \frac{v_f}{E_{f2}} + \frac{1 - v_f}{E_m} \quad (4.)$$

Onde:

E_2 : Módulo de Elasticidade na direção transversal à das fibras de reforço;

E_{f2} : Módulo de Elasticidade das fibras na direção transversal;

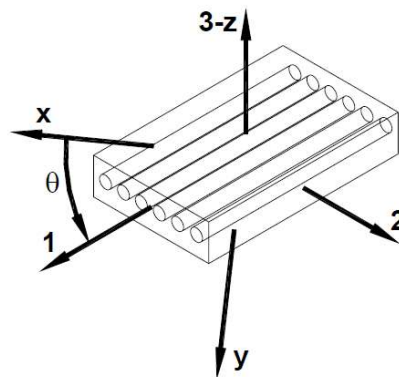


Figura 12 – Representação da orientação das fibras [43]

Este modelo é amplamente utilizado e validado ao longo da literatura [44-46], no entanto, apresenta algumas limitações devido à sua concepção teórica, por exemplo, no caso de carga transversal, este modelo leva à subestimação considerável dos valores obtidos experimentalmente [47-49]. Isto porque, a consideração inicial de estado plano de tensão não é correta, pois, dela resultariam diferentes contrações de Poisson na direção longitudinal segundo as fibras que são inconsistentes com a noção de célula elementar. Na realidade, a previsão de E_2 exige uma célula elementar de geometria mais realista e análises bastante mais complexas [13].

2.6.2 Modelo de Kelly-Tyson

Para a resistência do compósito existem vários modelos, mas são bastante mais complexos comparativamente àqueles que se utilizam para calcular a rigidez do material, pois a resistência do material é muito mais afetada pela consolidação do material comparativamente à rigidez. No entanto, de forma a simplificar e utilizar a aproximação $E \propto \sigma$ pois a análise do comportamento do material se situa no domínio linear-elástico, a fórmula de rigidez de Cox pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\sigma_c = v_f \sigma_f + (1 - v_f) \sigma_m \quad (5.)$$

No entanto, como o comportamento plástico não é evitável quando o material é sujeito a esforços mais elevados, esta aproximação revela-se como insuficiente e assim, Kelly - Tyson desenvolveu um modelo que melhor representa este fenómeno. Na Figura 13 estão representados os dois modelos em função do comprimento de fibra e como este afeta o comportamento do material quando sujeito a esforços de corte e de tensão.

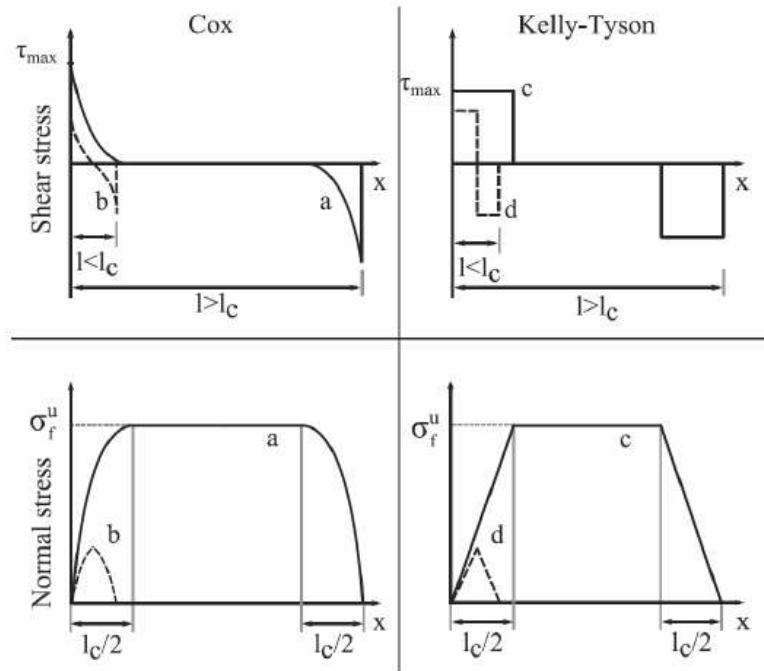


Figura 13 - Mecanismos de transferência de carga nos modelos de Cox e Kelly-Tyson

Para ambos os modelos, existe um parâmetro extremamente relevante que é o comprimento crítico da fibra. Quando uma fibra é mais curta que este comprimento, a área aplicável disponível não é suficiente para atingir a resistência máxima possível, quando uma fibra é mais comprida que este comprimento, a fibra irá quebrar o que implica a utilização de toda a sua resistência. O comprimento crítico (l_c) pode ser calculado como:

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau} \quad (6.)$$

Onde:

σ_f : é a resistência das fibras (MPa);

d : é o diâmetro de uma única fibra (mm);

τ : a resistência de adesão entre a fibra e a matriz (MPa).

Assumindo que a orientação das fibras é negligenciável, τ pode ser calculado através da seguinte fórmula:

$$\tau = \frac{\sigma_m}{\sqrt{3}} \quad (7.)$$

Onde:

σ_m : Resistência da matriz (MPa).

Combinando a equação (5.) com a equação (6.) obtém-se:

$$l_c = \frac{\sqrt{3\sigma_f d}}{2\sigma_m} \quad (8.)$$

Assim, está-se em condições de escrever a equação de Kelly-Tyson:

$$\sigma_c = \sum_{l_i=0}^{l_i=l_c} \frac{\tau l_i v_f}{d} + \sum_{l_j=l_c}^{l_j=\infty} \sigma_f v_f (1 - v_f) \sigma'_m \quad (9.)$$

Na equação (8.) introduz-se mais um parâmetro σ'_m que representa a resistência na rotura e pode ser escrita como:

$$\sigma'_m = \frac{\sigma_f E_m}{E_f} \quad (10.)$$

Onde:

σ'_m : Resistência da fibra na rotura (MPa);

E_m : Rigidez da matriz (GPa)

A resistência da fibra na rotura pode ser assumida como a resistência última à tração da fibra devido ao seu comportamento frágil, assim, é possível assumir que não sofre estrição e conseqüentemente não sofre perda de resistência devido a este fenómeno. Pode-se dizer então que isto é uma propriedade intrínseca do material e assim escrever a equação (8.) como uma função de dois ramos. Um para quando o comprimento da fibra é menor do que o comprimento crítico e outro para quando o comprimento da fibra é maior do que o comprimento crítico:

$$\sigma_{cL}(l_f) = \begin{cases} \frac{v_f \sigma_f E_m}{E_f d \sqrt{3}} l_f + \frac{\sigma'_m (1 - v_f)}{E_f}, & l < l_c \\ \left(-\frac{\sigma_f v_f l_c}{2} \cdot \frac{1}{l_f} \right) + \frac{\sigma'_f E_m}{E_f} (1 - v_f), & l \geq l_c \end{cases} \quad (11.)$$

Para uma orientação de fibras aleatória é necessário ter em conta essa orientação introduzindo os coeficientes de rigidez de Krenchel de modo a ajustar este modelo a essa realidade. Assim obtém-se:

$$\sigma_{cL}(l_f) = \begin{cases} \eta_l \eta_o \frac{v_f \sigma_f E_m}{E_f d \sqrt{3}} l_f + \frac{\sigma'_m (1 - v_f)}{E_f}, & l < l_c \\ \eta_l \eta_o \left(-\frac{\sigma_f v_f l_c}{2} \cdot \frac{1}{l_f} \right) + \frac{\sigma'_f E_m}{E_f} (1 - v_f), & l \geq l_c \end{cases} \quad (12.)$$

Onde:

η_l : É o coeficiente de orientação das fibras;

η_o : é o coeficiente de eficiência do comprimento das fibras.

Tendo em conta aplicação deste modelo no âmbito deste trabalho (para o cálculo do comprimento de fibra do material extrudido) o coeficiente de eficiência de comprimento das fibras é tomado como sendo 1 e o coeficiente de orientação das fibras é tomado como sendo 0,375 – estes valores podem ser consultados em [50].

Nos capítulos seguintes será exposto o trabalho desenvolvido e o procedimento experimental realizado, assim como os resultados obtidos e a sua comparação face aos modelos teóricos utilizados.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

3.2 PRODUÇÃO DE TAPE PRÉ-IMPREGNADA

3.3 TRANSFORMAÇÃO DE TAPE PRÉ-IMPREGNADA

3.4. ENSAIOS PARA CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo será abordado o trabalho experimental realizado e as considerações e ilações que se podem deduzir dos resultados obtidos.

3.1 Matérias-primas

3.1.1 Fibras de reforço

Foram utilizadas como reforço fibras de carbono produzidas pelo *SGL Group*, C T50-4.0/240. Algumas das propriedades deste material estão expostas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas da fibra utilizada

| Propriedade | Unidade | Sigrafil® C T50-4.0/240 |
|---------------------------------|-------------------|-------------------------|
| Tensão de rotura | MPa | 4000 |
| Módulo de Elasticidade à tração | GPa | 240 |
| Massa volúmica | g/cm ³ | 1,80 |
| Diâmetro médio de filamento | µm | 7,0 |
| Peso linear | g/km | 3280 |

3.1.2 Matriz termoplástica

A matriz utilizada neste trabalho foi o PP, vastamente utilizado na indústria devido ao seu fácil processamento, baixo custo e excelentes propriedades finais tais como: a sua baixa densidade, alto brilho e rigidez e a sua resistência térmica e química. O PP utilizado foi o ICORENE® 4014, este é um copolímero que foi desenvolvido especificamente para moldação rotacional e algumas das suas propriedades encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades do PP utilizado

| Propriedade | Unidade | ICORENE® 4014 (PP) |
|--|-------------------|--------------------|
| Tensão de cedência | MPa | 24 |
| Módulo de Elasticidade à tração | GPa | 1,15 |
| Massa volúmica | g/cm ³ | 0,9 |
| Resistência ao impacto (ensaio Charpy) | kJ/m ² | 8,2 |

3.2 Produção de *tape* pré-impregnada

Para a realização deste trabalho é necessário, de alguma forma, juntar os dois materiais referidos em 3.1.1 e 3.1.2 para que estes possam ser transformados num compósito. O equipamento utilizado para a produção de *tape* pré-impregnada para posterior transformação encontra-se no LMC do ISEP, utiliza a técnica de impregnação por banho de polímero (descrita em 2.4.2.4.) e foi desenvolvido em trabalhos anteriores. O seu funcionamento está esquematizado na Figura 14. As condições de processamento que permitiram o fabrico do pré-impregnado serão descritas mais à frente, neste ponto será apenas abordado o funcionamento da máquina utilizada.

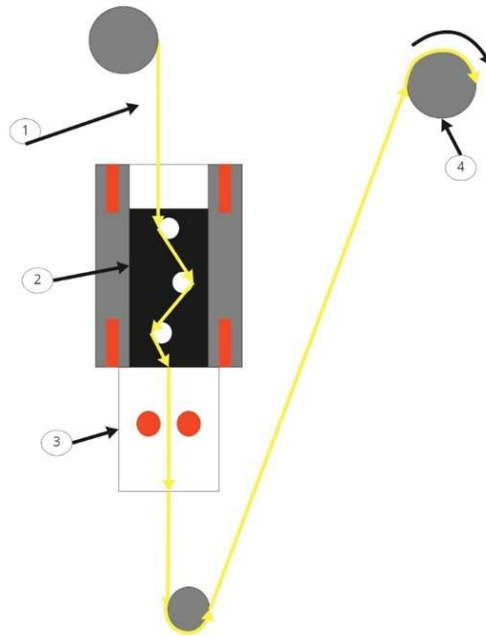


Figura 14 - Esquemática da máquina de produção de *tape*

É possível dividir o funcionamento deste equipamento em quatro fases:

- [1.] Alimentação das fibras;
- [2.] Submersão em banho de polímero;
- [3.] Passagem pela fieira;
- [4.] Enrolamento

Na Figura 15 encontra-se uma imagem de todo o sistema. O controlo da temperatura é realizado através de dois controladores PID *RKC REX-C100* (um para a campânula e outro para a fieira) que alimentam seis resistências de cartucho de 150W com diâmetro de 8 mm e comprimento de 80 mm (quatro na campânula e duas na fieira) e recebem informação relativamente à temperatura através de dois termopares tipo K capazes de medir numa gama de temperaturas entre os 0 °C e 400 °C (um na campânula e outro na fieira).

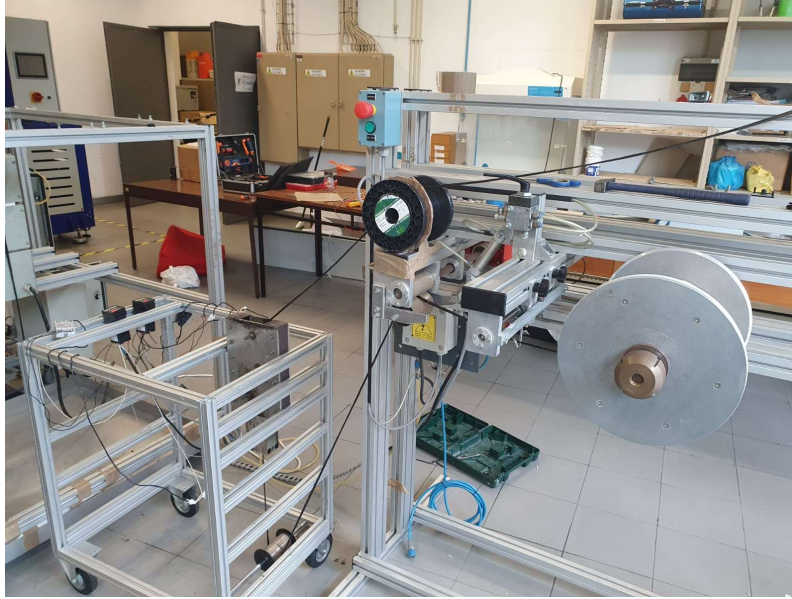


Figura 15 - Sistema de produção de *tape*

3.2.1 Alimentação das fibras

Numa primeira fase as fibras são introduzidas na máquina a partir de um suporte onde se encontra uma bobina com as fibras a utilizar (Figura 16).



Figura 16 - Bobina utilizada para a alimentação de fibra

3.2.2 Submersão em banho de polímero

De seguida, as fibras são submersas num banho de polímero para serem impregnadas. Este processo é ajudado pelos rolos por onde passam que permitem aumentar o tempo

de impregnação e reduzir o comprimento de impregnação, parâmetro que, tal como mencionado em 2.4. é extremamente importante neste processo.

Aqui é também importante salientar que, para além da própria impregnação das fibras, há que considerar os fenómenos físicos pelos quais esta passa durante esta fase, isto porque, ao ser puxada através deste banho de polímero, os filamentos são sujeitos a esforços que podem danificá-los ou até mesmo quebrá-los o que acaba por impedir a produção.

Para além disso, as fibras podem sofrer microfissuras que podem levar à redução da sua resistência afetando assim as propriedades finais do compósito.

3.2.3 Fieira

A fieira é o elemento da máquina que permite dar a forma à *tape* após o banho de impregnação. Este elemento é muito importante no processo, particularmente a sua construção. Esta tem de ser extremamente precisa para evitar desvios e instabilidades no processo durante a produção. Por exemplo, se ambas as partes da fieira não forem perfeitamente paralelas ou não estiverem perfeitamente alinhadas, as fibras podem ficar presas no plano de separação deste elemento e quebrarem mais facilmente. Na Figura 17 é possível ver a máquina montada no seu local de funcionamento e a fieira em baixo com as resistências em funcionamento.

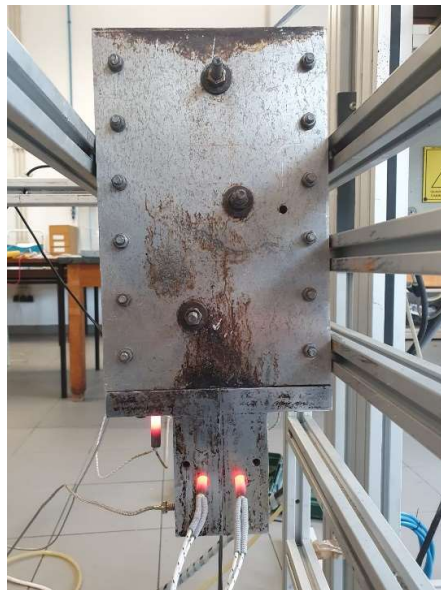


Figura 17 - Máquina montada no seu local de funcionamento

3.2.4 Enrolamento

Nesta fase, a tape pré-impregnada é enrolada numa bobine para posterior armazenamento. Este elemento é aquele que permite o puxo das fibras e utiliza um motor rotativo pneumático para puxar as fibras através do banho de polímero.



Figura 18 - Enrolador

3.3 Transformação dos pré-impregnados

Para transformar o pré-impregnado produzido num compósito foi utilizado o processo descrito em 2.5.2 (compressão a quente).

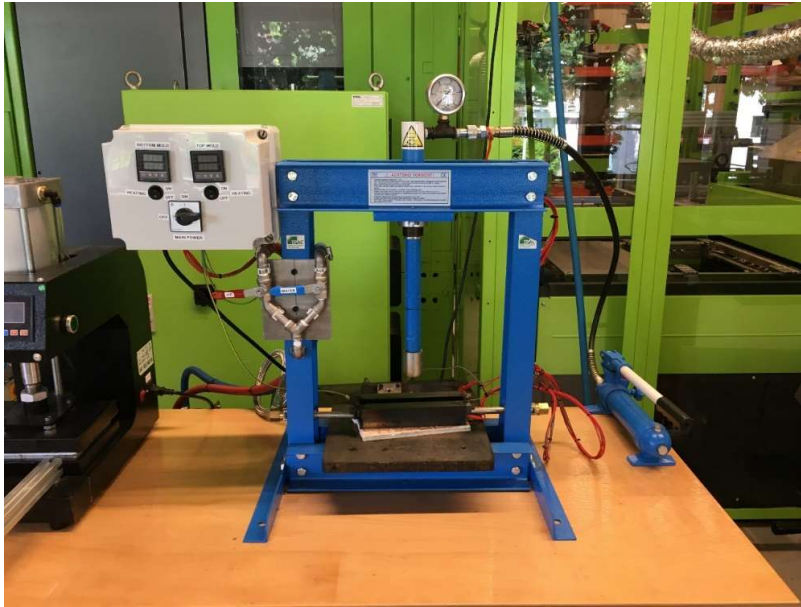


Figura 19 - Prensa utilizada para a transformação dos pré-impregnados

Na Figura 19 é possível ver a prensa hidráulica de acionamento manual utilizada para a produção dos provetes que depois foram utilizados nos ensaios. Esta prensa utiliza um molde de dimensões 20x2 (cm) que tem um elemento de aquecimento na sua metade superior e dois elementos na sua metade inferior. O controlo de temperatura é realizado através de dois controladores PID, um para cada metade do molde, que controlam a temperatura através de dois termopares, um na metade superior e outro na metade inferior do molde. Adicionalmente, a prensa também permite o arrefecimento forçado, quer a ar quer a água.

Na prensa, a *tape* foi sujeita a ciclos de pressão e temperatura que foram otimizados de modo a combinar as condições de processamento que resultassem nas melhores propriedades mecânicas. Na Figura 20 pode-se ver um esquema de montagem da prensa. Para ser mais fácil a remoção do compósito do molde onde foi produzido, foi utilizado um filme desmoldante de politetrafluoretileno (PTFE/*teflon*), isto devido às temperaturas elevadas que ocorrem durante o processo e que levam à fusão do polímero dentro do molde, que, caso não fosse colocado o desmoldante, aderiria ao molde impedindo a extração do compósito.

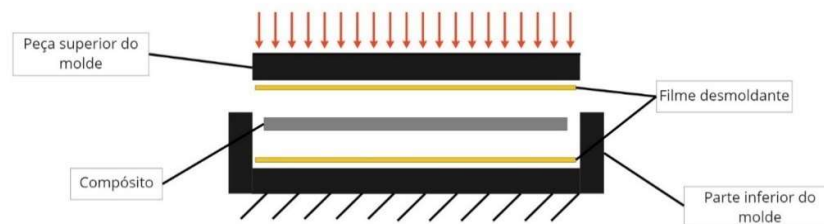


Figura 20 - Esquemática do processo de compressão a quente

Para transformar a tape, segmentos de 200 mm foram cortados a partir do pré-impregnado produzido e de seguida foram feitos cálculos, tendo em conta os resultados obtidos nos ensaios de calcinação realizados, de modo a saber quanta massa de pré-impregnado era necessária para produzir um laminado com 2 mm de espessura. Isto permitiu determinar que eram necessárias cortar cerca de 9 tiras de 200 mm que foram de seguida empilhadas dentro do molde manualmente de modo a produzir um laminado. Na Figura 21 é possível ver a montagem do procedimento de produção de laminados onde se encontram expostos:

1. Os segmentos de pré-impregnado já cortados e pesados, prontos para serem introduzidos dentro do molde;
2. Os pedaços de PTFE que serviram como filme desmoldante de modo a facilitar a remoção do compósito após a sua consolidação;
3. A prensa já exposta na Figura 19 juntamente com o molde utilizado.



Figura 21 - Montagem de produção de laminados

Na Figura 22 encontra-se o sistema de corte utilizado para fabricar os provetes após a transformação da *tape*. Este consiste numa serra de diamante montada num motor elétrico que se encontra pousado sobre um carril que permite deslizar manualmente todo o sistema.



Figura 22 - Sistema de corte

Aqui é importante salientar que, como as fibras foram empilhadas manualmente, estas não apresentam uma orientação perfeitamente unidirecional e assim, este é também um fator que influenciará as propriedades mecânicas do material nos ensaios mecânicos descritos mais à frente.

3.4 Ensaios de caracterização do material

3.4.1 Ensaios de calcinação

Para ser possível realizar previsões teóricas utilizando os modelos descritos em 2.6.1 é necessário determinar a fração volúmica de cada um dos constituintes do material. Os ensaios de calcinação permitem obter a fração mássica dos mesmos e com isso é possível, utilizando os valores de massa volúmica dos materiais, é possível calcular a fração volúmica considerando que os vazios são nulos.

A norma ISO 1172 é o documento que uniformiza a realização deste tipo de ensaios e permite a reprodutibilidade dos resultados obtidos ditando o procedimento que se deve seguir para a realização deste ensaio. No entanto, esta norma apenas aborda compósitos reforçados com fibras de vidro, exigindo, para a realização do ensaio, uma temperatura de 625 °C. Assim, este método para a realização do ensaio foi alterado ligeiramente para acomodar o facto de as fibras de carbono, ao contrário das fibras de vidro, degradarem às temperaturas às quais a norma dita que se deve realizar o ensaio, utilizando-se então uma temperatura de 450 °C durante 6 horas em atmosfera

ambiente. Mais à frente será abordado o procedimento experimental utilizado para a realização dos ensaios de calcinação.

Os ensaios foram realizados na mufla *Heraeus MR 170 E* do *TPAC* (Figura 23).



Figura 23 - Mufla *Heraeus MR 170 E*

Os provetes utilizados no ensaio de calcinação (Figura 24), foram pesados juntamente com os cadinhos (estes também, previamente pesados e devidamente condicionados segundo a norma) numa balança *Kern PCB 250-3* (Figura 25) que possui uma exatidão de 1 mg.



Figura 24 - Preparação para o ensaio de calcinação



Figura 25 - Balança Kern PCB 250-3

As condições de ensaio estão definidas na norma ISO 1172. Esta, recomenda que sejam utilizados, no mínimo, dois gramas de material e que sejam utilizados no mínimo dois provetes.

A fração mássica de fibras é calculada recorrendo à equação (13.):

$$w_f = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \quad (13.)$$

Onde:

- w_f : é a fração mássica de fibras
- m_1 : é a massa do cadinho, em gramas;
- m_2 : é a massa do cadinho mais o provete antes da calcinação, em gramas;
- m_3 : é a massa do cadinho mais o provete após a calcinação, em gramas;

Após a obtenção dos valores para as frações mássicas de fibras e de polímero, é possível calcular as respetivas frações volúmicas utilizando a equação (14.):

$$v_f = \frac{\frac{w_f}{\rho_f}}{\frac{w_f}{\rho_f} + \frac{1 - w_f}{\rho_p}} \quad (14.)$$

Onde:

- v_f : é a fração volúmica de fibras;
- ρ_f : é a massa volúmica das fibras;
- ρ_p : é a massa volúmica do polímero;

3.4.2 Ensaio à flexão

Os ensaios à flexão em três pontos foram realizados segundo a norma ISO 14125 e com recurso à máquina universal de ensaios *Hartech* M500 – 100 CT que estava disponível no *TPAC* (Figura 26) com uma célula de carga de 5 kN.

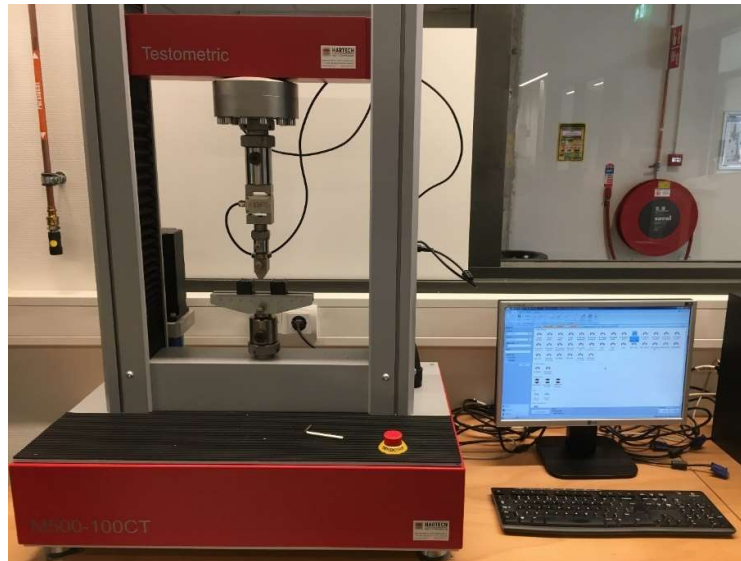


Figura 26 - Máquina de ensaios *Hartech* utilizada

Os provetes utilizados no ensaio tinham 100 mm de comprimento 15 mm de largura e 2 mm de espessura. A velocidade de ensaio seleccionada foi de 2 mm/min. Na Figura 27 é possível ver um esquema do ensaio de flexão realizado.

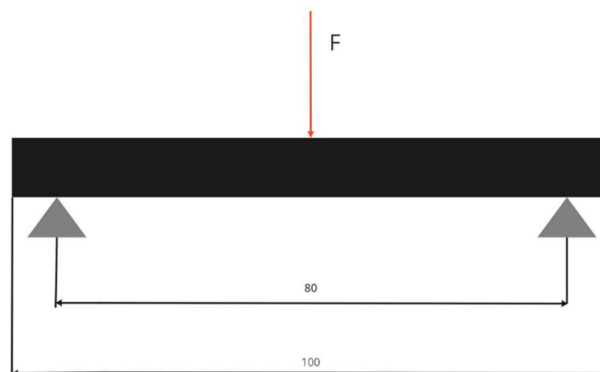


Figura 27 - Esquema de ensaio à flexão

A norma prevê que para cada classe de provetes caso não seja possível utilizar as dimensões normalizadas à partida, podem-se utilizar provetes mais espessos do que aqueles previstos na norma, desde que, cumpram com os rácios entre espessura e distância entre apoios previstos na norma. Neste caso, o rácio utilizado foi de 40:1.

Antes de se iniciar os ensaios à flexão secaram-se os provetes utilizando um forno com vácuo *Heraeus* VT 5042 EK (Figura 28) a 85 °C durante duas horas, isto porque, o conteúdo de água que possa existir no compósito devido às propriedades higroscópicas do polímero utilizado ou alguma água remanescente da utilização da serra de diamante, naturalmente influenciará os resultados do ensaio.



Figura 28 - Forno com vácuo *Heraeus* VT 5042 EK

Para a medição das dimensões do provete foi utilizado um paquímetro com uma precisão de 0,02 mm. Após a realização dos ensaios à flexão, foram utilizadas as fórmulas disponíveis na norma para o cálculo das propriedades mecânicas do material.

Tensão

A norma prevê que se utilize a equação (15.) para calcular a tensão à flexão a que o provete está sujeito nas fibras exteriores. No entanto, caso se verifiquem deflexões superiores a 10% da distância entre apoios, a equação que se teria de utilizar a partir daí seria a equação (16.). Não se tendo verificado este fenómeno em nenhum provete foi apenas necessário utilizar a equação (15.).

$$\sigma_{fl} = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (15.)$$

Onde:

- σ_{fl} , é a tensão à flexão a que o provete está sujeito nas fibras exteriores;
- F , é a força aplicada;
- L , é a distância entre apoios;
- b , é a largura do provete;
- h , é a espessura média do provete.

Para acomodar grandes deflexões utilizar-se-ia:

$$\sigma_{fl} = \frac{3FL}{2bh^2} \left\{ 1 + 6 \left(\frac{s}{L} \right)^2 - 3 \left(\frac{sh}{L^2} \right) \right\} \quad (16.)$$

Deformação

$$\varepsilon = \frac{6yh}{L^2} \quad (17.)$$

Em que:

- ε , é a deformação na superfície inferior;
- y , é a flecha medida a meio vão;

Módulo de elasticidade à Flexão

$$E_f = \frac{L^3}{4bh^3} m \quad (18.)$$

Em que:

- E_f é o módulo de elasticidade à flexão;
- m é o declive da zona linear da curva força-deflexão obtida no ensaio.

Neste ponto é importante salientar que, para o cálculo de E_f a norma prevê a substituição desta fórmula por uma regressão linear entre dois pontos na zona linear do gráfico tensão vs. deformação do ensaio com a ajuda de equipamento computacional. Este foi o método utilizado neste trabalho visto existir acesso a material computacional adequado para realizar uma regressão linear na zona de proporcionalidade inicial do gráfico tensão – deformação.

DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1. PRODUÇÃO DE TAPE PRÉ-IMPREGNADA

4.2. ENSAIOS DE CALCINAÇÃO

4.3. TRANSFORMAÇÃO POR COMPRESSÃO A QUENTE

4.4. ENSAIOS À FLEXÃO

4.5. OUTROS PROCESSOS EXPERIMENTADOS

4 DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para, no capítulo subsequente a este, se retirarem ilações relativamente ao trabalho realizado.

4.1 Produção de *tape* pré-impregnada

Para a produção de *tape* neste trabalho foram utilizadas uma velocidade de 2 m/min e uma temperatura de 185 °C. Na Tabela 6 estão resumidas as condições de processamento utilizadas.

Tabela 6 - Condições de processamento para produção de *tape* pré-impregnada

| Temperatura da campânula (°C) | Temperatura da fieira (°C) | Velocidade de processamento (m/min) |
|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| 185 | 185 | 2 |

Aqui devem ser salientadas as dificuldades sentidas neste processo, visto que, para a otimização dos parâmetros processuais, dever-se-á lidar com estas dificuldades em primeiro lugar:

1. Apesar de ser possível fundir o polímero, este processo é bastante demorado;

Ao introduzir o polímero na campânula e ligando as resistências, é necessário esperar que a máquina atinja a temperatura e amoleça o polímero no interior da campânula. Este processo de momento é demorado e num contexto industrial seria mais adequada a utilização de um maior número de resistências e um melhor isolamento térmico de modo que as transferências de calor ocorram de forma mais eficiente. Mais ainda, para uma maior precisão de medição seria necessária a incorporação de mais sensores de temperatura e, eventualmente, de pressão de modo a controlar melhor o processo e assim, obter uma melhor representação do comportamento do polímero durante o fabrico do pré-impregnado, de modo a aferir precisamente a viscosidade do mesmo, permitindo a obtenção de um produto de maior qualidade e com menor variabilidade.

2. A construção da máquina tem espaço para melhoria;

Como a máquina é ainda um equipamento experimental, é necessário estudar melhor as possibilidades de melhoria no seu *design*, nomeadamente:

1. A redução das folgas que se geram entre os componentes devido aos ciclos térmicos aos quais estão sujeitos para atingirem as temperaturas necessárias

para o fabrico do material pois estas levam a uma perda de polímero e, conseqüentemente, contribuem para a ineficiência térmica da máquina;

- I. O alinhamento das fibras à entrada e à saída da máquina é importante visto que permite reduzir a força a que as fibras estão sujeitas e assim evitar a sua quebra;

Contudo, apesar das dificuldades experienciadas foi possível produzir um pré-impregnado do tipo *tape* com viabilidade para ser transformado por diferentes processos e obter um compósito consolidado com propriedades mecânicas aceitáveis.

4.2 Ensaios de calcinação

Para realizar as previsões das propriedades do compósito recorrendo aos modelos teóricos apresentados e descritos em 2.6.1 é necessário primeiro obter as frações volúmicas dos respetivos constituintes do material. Assim, realizaram-se ensaios de calcinação utilizando o procedimento já descrito em 3.4.1 e igualmente utilizaram-se as fórmulas descritas no mesmo capítulo para calcular as respetivas frações volúmicas.

De notar que, devido à degradação das fibras de carbono à temperatura de ensaio, o método previsto na norma teve que ser adaptado de modo a acomodar a limitação dos materiais utilizados. Assim, ao invés de se utilizar uma temperatura de estágio de 650 °C para a determinação da fração volúmica de fibras, utilizou-se uma temperatura de estágio de 450 °C (este valor é confirmado por outros trabalhos [51]) durante seis horas de modo a volatilizar o polímero na sua totalidade, mantendo ainda a integridade das fibras de carbono, isto porque, a temperatura de começo de degradação das fibras de carbono situa-se por volta dos 450 °C.

Na Figura 29 é possível ver que aos 430 °C o polipropileno degrada-se quase na sua totalidade enquanto a fibra de carbono sofre essa degradação mais acentuada apenas por volta dos 900 °C (Figura 30).

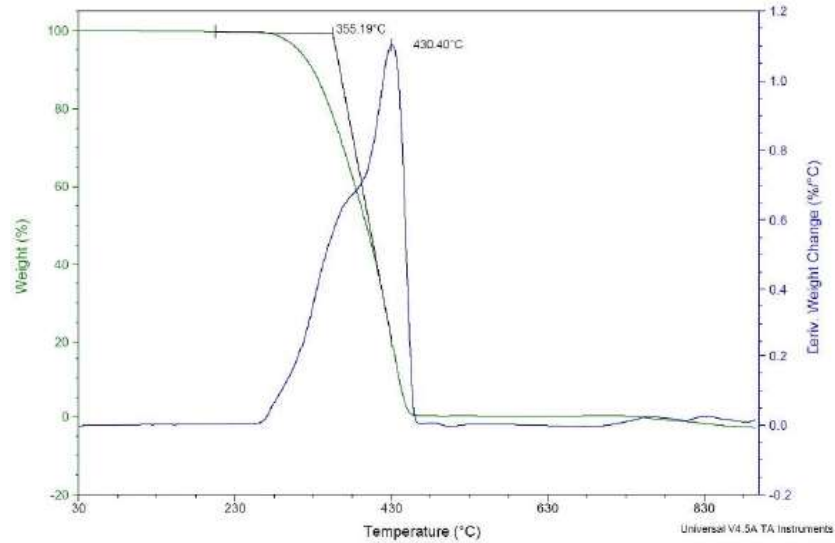


Figura 29 - Gráfico TGA do polipropileno [51]

Assim, à temperatura a que foi realizado o ensaio, o polipropileno degrada quase na sua totalidade e a fibra de carbono experiênciava uma degradação quase marginal comparativamente ao polímero. Assim, ao realizar o ensaio de calcinação aos 450 °C o polímero sofreu uma degradação muito mais acentuada comparativamente à fibra e assim, apesar de ter algum impacto nos resultados, é possível obter resultados fiáveis utilizando este método.

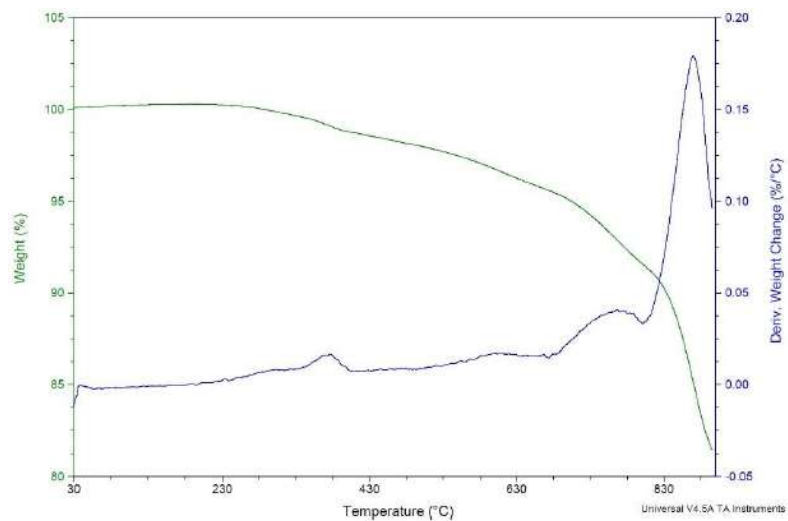


Figura 30 - Gráfico TGA da fibra de carbono [51]

4.2.1 Resultados

Foram utilizados seis provetes para a determinação da fração volúmica de fibras que depois foi utilizada para a previsão de propriedades. A Tabela 7 mostra os resultados obtidos.

Tabela 7 - Resultados obtidos no ensaio de calcinação

| | Unidade | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---------|------------------|------|------|------|------|------|
| Tempo | horas | 6 | | | | | |
| Temperatura | ° C | 450 | | | | | |
| Massa do cadinho (m_1) | g | 30,0 | 27,5 | 27,3 | 27,9 | 29,6 | 29,6 |
| Massa antes do ensaio (m_2) | g | 32,7 | 30,0 | 29,9 | 30,3 | 31,9 | 31,9 |
| Massa após o ensaio (m_3) | g | 32,0 | 29,2 | 29,1 | 29,5 | 31,3 | 31,2 |
| Perda de massa na queima | % | 28,3 | 31,0 | 28,9 | 30,9 | 25,9 | 31,3 |
| Fração mássica de fibras | % | 71,7 | 69,0 | 71,1 | 69,1 | 74,1 | 68,7 |
| Fração volúmica de fibras | % | 56,6 | 53,4 | 55,9 | 53,5 | 59,6 | 53,1 |
| Fração volúmica média | % | 55,3 (+/- 1,40%) | | | | | |

Aqui é importante salientar que, para uma melhor previsão de propriedades seria ideal realizar um ensaio de calcinação após a transformação do material pré-impregnado devido ao fluxo de polímero que se gera dentro do molde devido à pressão aplicada na compressão a quente para a sua consolidação. Este fenómeno leva à perda de algum polímero e, como tal, a uma alteração das propriedades mecânicas do material fruto da alteração da fração volúmica dos seus constituintes.

4.3 Transformação por compressão a quente

A compressão a quente, como já explicado em 2.5.2 é um processo muito utilizado para a transformação de compósitos termoplásticos. No caso deste trabalho, foi realizada uma otimização dos parâmetros de processamento de modo a obter as melhores propriedades mecânicas do compósito final.

Na compressão a quente, os três principais parâmetros que se podem variar para avaliar a consolidação e qualidade do compósito final são:

- I. Pressão;
- II. Tempo de ciclo;
- III. Temperatura nos pratos da prensa.

4.3.1 Pressão

A prensa utilizada não permitia medir a pressão dentro do molde e era apenas possível medir a pressão à saída do pistão hidráulico, assim, converteu-se a pressão medida no manómetro da prensa tendo em conta a área do pistão e do molde de modo a obter o valor da pressão à qual o material esteve sujeito. Assim:

$$P = \frac{F}{A} \quad (19.)$$

Onde:

P : é a pressão;

F : é a força aplicada;

A : é a área do molde

O molde utilizado tinha uma área de 200x20 mm² e o diâmetro do pistão hidráulico que aplicava a força necessária para consolidar o material era 25 mm. Assim, recorrendo à equação (19.) e realizando as conversões necessárias, considerando que se utilizaram pressões de 10 30 e 40 bar medidas no manómetro para diferentes fases do processo de transformação e para diferentes combinações das condições de processamento, as pressões às quais se sujeitou o compósito foram de 1,2; 3,6 e 5 bar, respetivamente.

4.3.2 Tempo de ciclo

O tempo de ciclo é um dos parâmetros disponíveis para realizar a consolidação do material, aliás, num contexto industrial é necessário reduzi-lo ao máximo de modo a rentabilizar o processo o mais possível. No caso deste trabalho, a opção de redução de tempos de ciclo não foi estudada, em vez disso, foram estudados quais os tempos de ciclo que permitiam as melhores propriedades mecânicas. Foram experimentados, para

a consolidação do material, tempos de 4 e 10 min à temperatura de estágio e tempos de 20 e 40 min de arrefecimento conforme trabalhos já realizados no *TPAC* e no *ISEP* de forma a encontrar resultados comparáveis àqueles já obtidos [51, 52].

4.3.3 Temperatura

A temperatura é, um dos parâmetros mais importantes do processo pois tem uma grande influência nas propriedades finais do compósito. O aumento da temperatura reduz a viscosidade do polímero permitindo-lhe fluir por entre as fibras de modo a consolidar o material, no entanto, ao mesmo tempo é necessário ter em atenção as temperaturas a que este poderá estar sujeito durante o ciclo pois, se estas forem demasiado elevadas, este poderá degradar-se o que prejudicará as suas propriedades mecânicas.

Neste trabalho foram utilizadas temperaturas de estágio de 250, 280 e 300 °C e experimentou-se também com o arrefecimento rápido a água do molde de modo a analisar quais as influências de um ciclo de arrefecimento mais brusco poderiam ter no compósito final.

4.3.4 Ciclo de compressão a quente

Para o ciclo de compressão a quente foi permitido ao molde atingir a temperatura de estágio e, após o molde estabilizar a essa temperatura, foi colocada a tape cuidadosamente de modo a formar as barras unidireccionais que depois seriam cortadas na serra de diamante.

Foram testados vários ciclos de pressão, tempo e temperatura e diferentes formas de arrefecimento de modo a otimizar as propriedades mecânicas obtidas. Na Tabela 8 estão representados os ciclos de compressão a quente realizados e na Figura 31 está representado um ciclo de compressão a quente esquematicamente onde se podem ver três fases distintas:

- I. Aquecimento;
- II. Estágio;
- III. Arrefecimento.

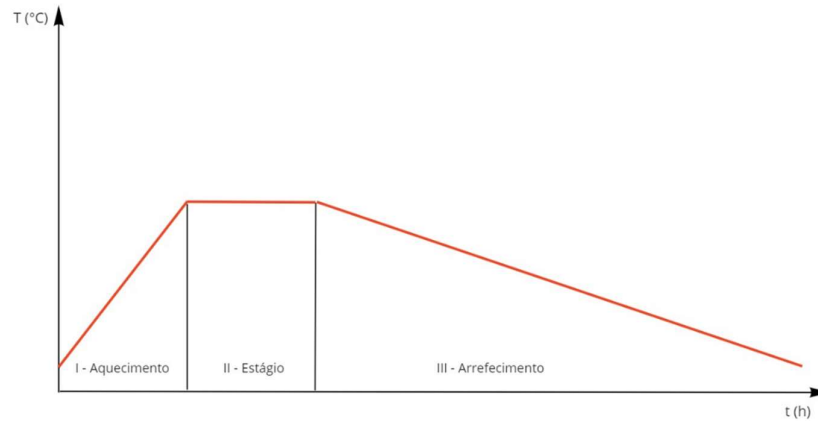


Figura 31 - Esquema de ciclo de compressão a quente

Tabela 8 - Condições utilizadas para a compressão a quente

| Condição | Temperatura | | Pressão | Tempo | Arrefecimento |
|----------|---------------|-----|---------|-------|---------------|
| | Unidade | °C | bar | min | |
| 1 | Estágio | 250 | 3,7 | 4 | Ar |
| | Arrefecimento | 87 | 1,2 | 20 | |
| 2 | Estágio | 250 | 4,9 | 4 | Ar |
| | Arrefecimento | 88 | 1,2 | 20 | |
| 3 | Estágio | 250 | 4,9 | 4 | Ar |
| | Arrefecimento | 45 | 1,2 | 40 | |
| 4 | Estágio | 250 | 4,9 | 4 | Ar |
| | Arrefecimento | 46 | 4,9 | 40 | |
| 5 | Estágio | 250 | 4,9 | 4 | Água |
| | Arrefecimento | 20 | 4,9 | 20 | |
| 6 | Estágio | 250 | 4,9 | 10 | Água |
| | Arrefecimento | 20 | 4,9 | 20 | |

| | | | | | |
|-----------|---------------|------|-----|-----|------|
| 7 | Estágio | 250 | 4,9 | 4,9 | Água |
| | Arrefecimento | 20 | 10 | 40 | |
| 8 | Estágio | 250 | 4,9 | 10 | Ar |
| | Arrefecimento | 46,5 | 4,9 | 40 | |
| 9 | Estágio | 280 | 4,9 | 4 | Ar |
| | Arrefecimento | 47 | 4,9 | 40 | |
| 10 | Estágio | 280 | 4,9 | 10 | Ar |
| | Arrefecimento | 66,5 | 4,9 | 40 | |
| 11 | Estágio | 300 | 4,9 | 4 | Ar |
| | Arrefecimento | 67,5 | 4,9 | 40 | |
| 12 | Estágio | 300 | 4,9 | 10 | Ar |
| | Arrefecimento | 69 | 4,9 | 40 | |

4.4 Ensaios à flexão

Concluídas a caracterização e a transformação da *tape* do material, realizaram-se ensaios de flexão para comprovar experimentalmente as previsões realizadas.

4.4.1 Influência da temperatura de estágio na compressão a quente

Tomando como ponto de partida uma temperatura de 250 °C (já considerada em outros trabalhos [51]) para a otimização das condições de processamento e aumentando a temperatura para subsequentes condições (250, 280 e 300 °C, respetivamente para as condições 4, 9 e 11) pode-se observar o seguinte (Figura 32):

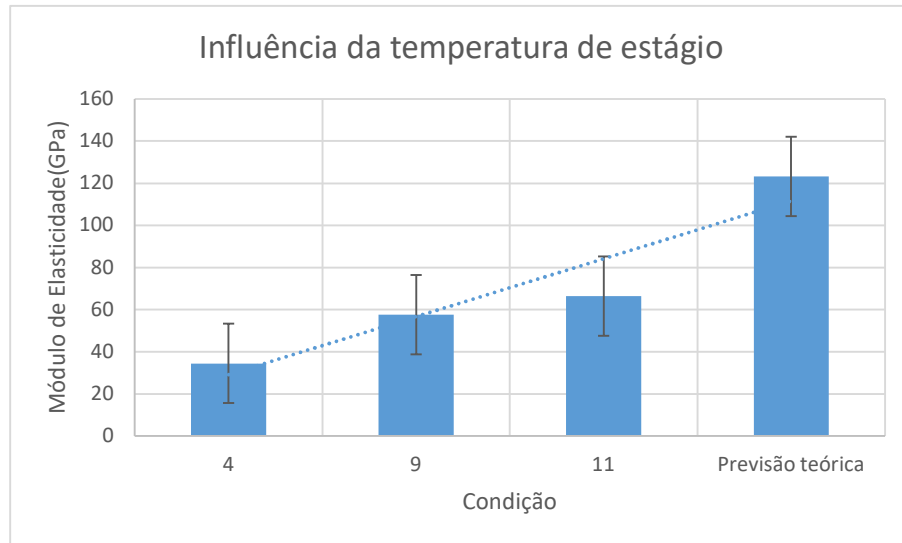


Figura 32- Influência da temperatura de estágio na rigidez para as condições 4, 9 e 11 juntamente com a previsão teórica

Este resultado é expectável, visto que, o aumento da temperatura reduz a viscosidade do polímero e, conseqüentemente, o tempo de impregnação, o que, para o mesmo ciclo de tempo, significa que o polímero pode impregnar mais facilmente as fibras e permite a obtenção de um material com melhor qualidade que é capaz de transmitir os esforços às fibras com mais eficiência.

4.4.2 Influência do tempo na compressão a quente

Por fim, considerando o efeito do tempo à temperatura de estágio e durante o arrefecimento, consideraram-se tempos de 4 e 10 min.

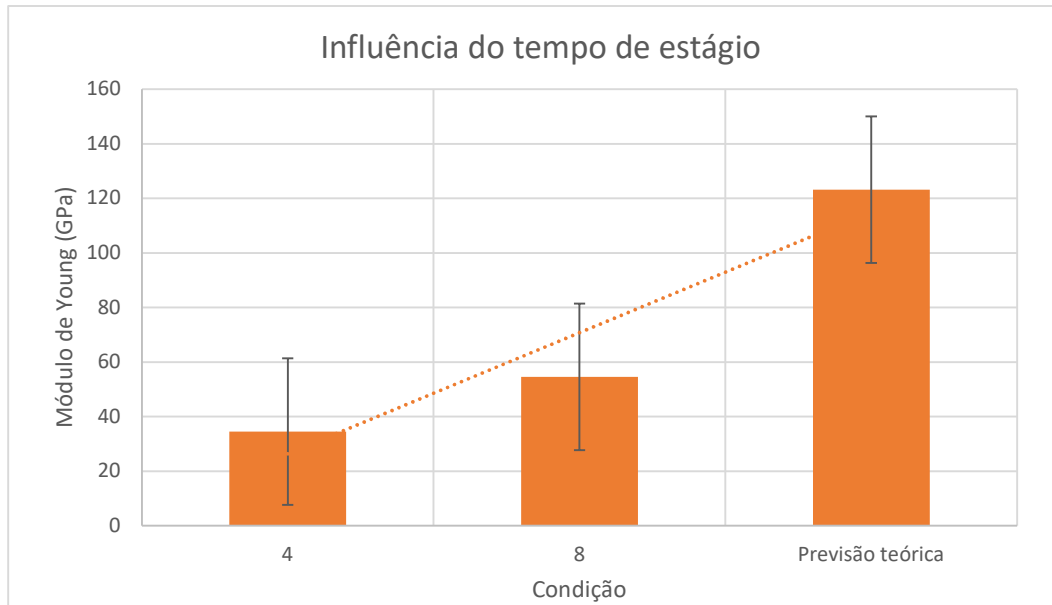


Figura 33 - Influência do tempo de estágio na rigidez do material para as condições 4 e 8 juntamente com a previsão teórica

Como é possível observar na Figura 33, com o aumento do tempo à temperatura de estágio, verificou-se uma melhoria das propriedades mecânicas. Isto pode ser explicado pelo facto de o polímero ter tido mais tempo para impregnar as fibras e como tal permitiu a obtenção de uma melhor consolidação e uma melhor distribuição de esforços no material final. No entanto, o erro presente é suficiente para pôr em causa a fiabilidade dos resultados e assim será necessário realizar mais ensaios para verificar esta hipótese ou o grau de melhoria das propriedades mecânicas.

4.4.3 Otimização das condições de processamento

Na Tabela 9 apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios à flexão realizados.

Tabela 9 - Resultados obtidos nos ensaios à flexão realizados

| | Tensão de rotura | Módulo de Elasticidade à flexão | Desvio padrão | Módulo de Elasticidade Teórico | Varição do Módulo de Elasticidade |
|----------|------------------|---------------------------------|---------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| Condição | MPa | GPa | | GPa | % |
| 1 | 65,76 | 21,7 | 0 | | 82,4 |
| 2 | 105,88 | 32,1 | 2,76 | | 73,9 |
| 3 | 114,20 | 27,3 | 4,66 | | 77,8 |
| 4 | 111,29 | 34,5 | 7,03 | | 72,0 |
| 5 | 84,9 | 29,9 | 1,95 | | 75,8 |
| 6 | 78,9 | 26,2 | 0,32 | | 78,8 |
| 7 | 103,6 | 42,1 | 1,77 | 123,2 | 65,8 |
| 8 | 154,0 | 54,6 | 15,91 | | 55,7 |
| 9 | 169,5 | 57,6 | 18,08 | | 53,2 |
| 10 | 211 | 79,5 | 3,01 | | 35,4 |
| 11 | 168,4 | 66,3 | 12,87 | | 46,1 |
| 12 | 207,2 | 86 | 8,27 | | 30,1 |

Como é possível ver na Tabela 9 a condição que combina todos os parâmetros que produziram melhores resultados foi a condição 12 e assim, foi esta que produziu melhores resultados. No entanto, comparando a resistência última à flexão da condição 12 à da condição 10, encontra-se uma discrepância relativamente aos valores de resistência, isto é, apesar do aumento de temperatura de estágio de uma condição para a outra, a resistência diminuiu (embora que marginalmente) ao contrário daquilo que seria expectável que seria a sua subida a par do aumento da temperatura, até porque a resistência é muito influenciada pela qualidade da consolidação do material devido à incapacidade da matriz transmitir esforços às fibras de reforço fruto da falta de adesão entre as fibras e a matriz. Assim, salienta-se a necessidade de realizar mais ensaios à

flexão com mais provetes para validar esta hipótese, pois, tendo sido apenas dois provetes ensaiados como forma de realizar uma otimização preliminar, é necessária uma confirmação destes resultados.

Adicionalmente à realização de mais ensaios seria necessário ter em conta o teor de vazios do material, o alinhamento das fibras (como já referido) e a fração volúmica de fibras real do material consolidado, pois esta pode também diferir daquela considerada através dos ensaios de calcinação tal como já referido.

4.5 Outros processos experimentados

Adicionalmente é importante salientar que houve outras tentativas de utilizar processos aos quais não teria sido possível ter acesso, caso não se tivesse tido oportunidade de usufruir das condições disponíveis na instituição de acolhimento. Aqui se incluem: a consolidação *in-situ* e a extrusão em conjunto com a compressão a quente. Neste ponto serão abordadas algumas considerações relativamente a esses processos e às dificuldades sentidas.

4.5.1 Consolidação *in-situ*

A consolidação *in-situ* é um processo que foi descrito em 2.5.1 e permite a consolidação do material de uma forma mais economicamente atrativa face ao autoclave. Neste ponto aborda-se este processo apenas exploratóriamente, pois, foram sentidas algumas dificuldades em obter a consolidação desejada.

Na Figura 34 encontra-se a máquina de consolidação *in-situ* utilizada.



Figura 34 - Máquina de consolidação *in-situ* utilizada

Durante o processo de manufatura, e como já descrito em 2.5.2, o gradiente térmico ao qual a *tape* é sujeita durante o processo de manufatura é de extrema importância, mas, o gradiente de temperatura e as propriedades do substrato onde é disposta a *tape*, também tomam uma importância fulcral no processo. Foi difícil trabalhar com o material de modo que ele não fosse arrastado e, conseqüentemente, delaminado pela própria cabeça de deposição de *tape*. Na Figura 35 encontra-se o resultado da utilização deste processo.



Figura 35 - Material obtido utilizando o processo de consolidação *in-situ*

Como é possível observar, a fibra foi arrastada pela própria cabeça de deposição, pois, o substrato onde foi colocado o material não permitiu a sua aderência adequada, mesmo sendo este constituído pelo mesmo material que a matriz (PP).

Para além disto, a pressão e as velocidades do processo também são fatores importantes que carecem de mais estudo e aqui, por exemplo, a pressão não era passível de controlar pois era obtida apenas através de uma diferença de alturas entre o zero do referencial de coordenadas da unidade de controlo da máquina (controlada de forma semelhante às máquinas CNC, com código “G”) e a altura a que era colocada a cabeça de deposição.

Assim, embora seja um processo com mais capacidades para além daquelas exploradas neste trabalho e capaz de produzir resultados mais atrativos do que aqueles obtidos neste trabalho, merece que lhe seja servida a devida atenção pois apresenta muitas potencialidades práticas de aplicação em escala no mundo real.

4.5.2 Extrusão

A extrusão foi também outro processo que foi explorado no decorrer deste trabalho, mas onde não foi possível obter as propriedades desejadas. Este processo normalmente é utilizado em conjunto com a compressão a quente. No caso, a extrusora normalmente produziria um composto que depois seria transformado por compressão a quente, mas,

apesar da *tape* apresentar uma quantidade de polímero passível de ser transformado por compressão a quente em compósitos unidirecionais, na extrusão, o composto produzido precisa de fluir dentro da extrusora e precisa também de apresentar uma fração volúmica baixa o suficiente para que depois possa ser transformado por compressão a quente e que permita que o material flua dentro do molde da prensa. Para além disso, é necessário ter em atenção a que a mistura das fibras e do polímero dentro da extrusora seja adequada, de modo a produzir um composto homogéneo. Na Figura 36 é possível ver a extrusora utilizada.



Figura 36 - Extrusora utilizada

Na Figura 37 é possível ver o resultado à saída da extrusora. Daqui é possível ver que o material está longe de ser um composto que possa fluir dentro do molde da prensa pois encontra-se muito seco para que tal aconteça, ou seja, a fração volúmica de fibras era demasiado elevada para utilizar o material neste processo.



Figura 37 - Material à saída da extrusora

Na Figura 38 é possível ver a prensa utilizada para a sua transformação.



Figura 38 - Prensa utilizada no processo de extrusão

O resultado da combinação dos dois processos encontra-se na Figura 39 e, para além das dificuldades sentidas e enumeradas, pode-se ver que os bordos do material à saída da prensa apresentam uma cor mais amarela o que pode indicar também que o polímero poderá ter sofrido alguma degradação resultante do processo, ou esta degradação poderá ter sido agravada por este visto que já terá sido um material aproveitado dos provetes utilizados nos ensaios à flexão e como tal o polímero já teria sido submetido a algum *stress* térmico.



Figura 39 - Resultado da consolidação do material obtido na extrusora por compressão a quente

Se nada mais, esta tentativa é um testemunho da capacidade de reprocessamento dos materiais compósitos de matriz termoplástica, pois, todo o material utilizado para a extrusão foi reutilizado a partir dos provetes fabricados para os ensaios de flexão. No entanto, seria necessário adicionar algum polímero de modo a adequar o material ao processo e, naturalmente, esta adição de polímero deverá de ser feita de uma forma cuidada de modo a produzir um composto homogéneo.

Como forma de calcular o comprimento de fibras adequado de modo a obter um material final com a maior resistência possível utilizou-se o modelo descrito em 2.6.2, tendo-se obtido o gráfico exposto na Figura 40 onde se encontram assinalados dois: o primeiro (mais à esquerda) representa o comprimento de fibras para o qual a resistência é 95% do valor máximo assintótico, o segundo (mais à direita) representa o comprimento de fibra para o qual a resistência é 98% do valor máximo assintótico.

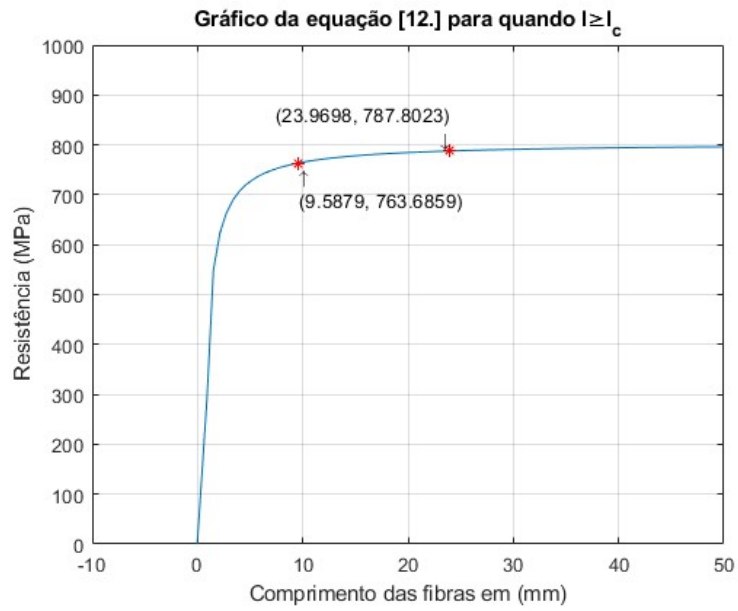


Figura 40 - Gráfico "Resistência vs. Comprimento de fibras" obtido computando a equação (12.)

CONCLUSÕES

5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5 CONCLUSÃO

Neste ponto serão abordadas as ilações passíveis de ser retiradas do trabalho realizado e de seguida serão feitas recomendações para trabalhos futuros no seguimento do trabalho aqui realizado e com vista a consolidar os resultados aqui obtidos. Para além disso serão comparados os objetivos e metodologias definidas no início do trabalho face ao trabalho realizado e os resultados obtidos serão analisados à luz dessas considerações iniciais.

Na análise do material produzido e transformado, confirma-se a grande dificuldade em obter um produto de qualidade no final do processo de pré-impregnação devido à elevada viscosidade apresentada pelos polímeros termoplásticos, no entanto, a transformação deste material por compressão a quente permitiu obter propriedades mecânicas comparáveis àquelas obtidas atualmente por equivalentes termoendurecíveis, em particular, no que toca à sua rigidez. Isto permite afirmar que os compósitos termoplásticos podem ser uma opção que poderá vir a substituir os materiais compósitos de matriz termoendurecível em certas aplicações estruturais no futuro. Isto seria extremamente atrativo do ponto de vista económico tendo em conta a sua possível celeridade produtiva e, assim, escalabilidade de fabrico.

Mais se acrescenta que, ao utilizar estes materiais é possível uma maior sustentabilidade ao longo do seu ciclo de vida. Isto é evidente pelo facto de, apesar de não ter sido possível obter resultados satisfatórios recorrendo ao processo da extrusão, utilizaram-se todos os outros provetes já ensaiados como matéria-prima para este processo, o que, se nada mais, é um testemunho à capacidade de reprocessamento destes materiais.

Na exploração de parâmetros de transformação por compressão a quente foi possível obter uma melhoria de cerca de 75% comparando a pior e a melhor condição de processamento o que só confirma a sua grande influência nas propriedades mecânicas do material final. Assim, merecem mais investigação de modo a validar os resultados obtidos e, onde possível, otimizar ainda mais as mesmas. Adicionalmente, seria desejável realizar trabalho para a obtenção de um modelo constitutivo que permita a previsão de propriedades em função dessas mesmas condições.

A consolidação *in-situ* apresenta-se também como um processo com muitas potencialidades particularmente quando considerada a sua atratividade económica pois permite uma maior celeridade de produção ao mesmo tempo que reduz os custos de montagem permitindo a obtenção de geometrias mais complexas. No entanto, mais pesquisa é necessária para obter um modelo que permita prever o comportamento térmico da *tape* e do substrato.

Assim, avaliando os objetivos definidos no início deste trabalho, é possível determinar que estes foram cumpridos. Foram explorados processos de pré-impregnação e de

transformação de materiais compósitos de matriz termoplástica e foi realizada uma otimização preliminar das condições de processamento por compressão a quente que permite guiar trabalhos futuros na otimização de parâmetros de processamento da transformação destes materiais utilizando os processos de fabrico aqui explorados. Adicionalmente contactou-se com processos inovadores que podem vir a ser fulcrais para a indústria devido à sua possível atratividade económica.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

De futuro, talvez a coisa mais importante a salientar deste trabalho é a otimização dos parâmetros de processamento através da consolidação dos resultados com mais ensaios à flexão. Apesar de se terem obtido resultados encorajadores, mais trabalho é necessário para aferir o efetivo grau de melhoria obtido com a otimização das condições de processamento e aquele que é possível obter. Mais se acrescenta que, apesar da dificuldade, o desenvolvimento de um modelo que permita a previsão das propriedades mecânicas independentemente dos materiais utilizados e como função apenas dos parâmetros do processo seria extremamente vantajoso pois permitiria reduzir o tempo e custo de projeto em grande medida, tal como as ferramentas de modelação em 3D permitiram revolucionar esta área ao longo do tempo. Sendo este um método numérico recorrendo a elementos finitos, ou analítico recorrendo a equações matemáticas, o seu desenvolvimento poderá despoletar uma nova era de aplicações para estes materiais à escala industrial.

Quanto aos processos utilizados, salienta-se o melhoramento possível da máquina utilizada para o fabrico do pré-impregnado. Esta dar-se-ia a uma cuidada análise para que se refinassem os sistemas de aquecimento e arrefecimento para garantir as condições ótimas de processamento. Adicionalmente, a utilização de outros processos de transformação, como por exemplo a pultrusão (como já explorado noutros trabalhos), seriam interessantes de aprofundar, pois, como a máquina utilizada fabrica pré-impregnados utilizando um processo contínuo permitiria obter um fabrico mais expedito e economicamente atrativo. No entanto, é importante salientar que a máquina utilizada permite obter um material que é possível de transformar utilizando processos já bastante disseminados na indústria e com o qual é possível obter propriedades mecânicas aceitáveis para aplicações comerciais. Mais se acrescenta que o seu *design* é bastante económico e, escalando o processo, seria possível construir uma máquina competitiva face a algumas opções já existentes no mercado. Adicionalmente, esta permite velocidades de fabrico mais elevadas comparativamente a outros processos já existentes tais como aqueles explorados em [53].

Lidando com os processos sem sucesso, apesar de estes não terem sido conseguidos, são processos que tanto são tecnologia de ponta como vastamente utilizados na indústria.

Como tecnologia de ponta tem-se o processo de consolidação *in-situ* que está a dar os primeiros passos investigativos e no qual vários autores estudam a influência dos seus

parâmetros de processo de modo a obter modelos, tanto numéricos como analíticos, que permitam prever o comportamento dos materiais envolvidos e do compósito consolidado final.

Por outro lado, como tecnologia vastamente utilizada na indústria, tem-se o processo de extrusão que é já largamente utilizado, não só no âmbito de compósitos, mas também em outros mercados, tais como no fabrico de perfis de secção reta constante tanto em metal como em plástico e permite obter resultados consistentes e passíveis de serem utilizados em largas escalas. Neste caso, salienta-se a dificuldade de obter um material homogéneo, o que influencia negativamente as propriedades finais do material. Mais se acrescenta que, durante o processo de extrusão, as fibras sofrem um encurtamento e isso leva a que as suas propriedades mecânicas, em particular a resistência final do compósito, sejam afetadas negativamente.

**BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES
DE INFORMAÇÃO**

1. Conselho, P.E.e.d., *EURO 6, Regulamento (UE)* P.E.e.d. Conselho, Editor. 2011.
2. OECD and W.T. Organization, *Aid for Trade at a Glance 2019*. 2019.
3. Silva, J.F.M.G.d., *Pré-impregnados de matriz termoplástica: fabrico e transformação por compressão a quente e enrolamento filamentar*. 2005, Tese de doutoramento.
4. Zaniboni, C., *Oligomere technologies for cost-effective processing high-performance polyphthalamide composites*. 2010, ETH Zurich.
5. Bechtold, G., S. Wiedmer, and K. Friedrich, *Pultrusion of thermoplastic composites-New developments and modelling studies*. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2002. **15**(5): p. 443-465.
6. Koubaa, S., C. Burtin, and S. Le Corre, *Investigation of capillary impregnation for permeability prediction of fibrous reinforcements*. *Journal of Composite Materials*, 2016. **50**(11): p. 1417-1429.
7. Koubaa, S., S. Le Corre, and C. Burtin, *Thermoplastic pultrusion process: Modeling and optimal conditions for fibers impregnation*. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2013. **32**: p. 1285-1294.
8. Novo, P., et al. *Development of a new pultrusion equipment to manufacture thermoplastic matrix composite profiles*. in *ECCM15-15 th European Conference on Composite Materials*. 2012. European Society for Composite Materials.
9. Novo, P., et al. *Advances in thermoplastic pultruded composites*. in *20th International Conference on Composite Materials*. 2015. International Committee on Composite Materials (ICCM).
10. Dodiuk, H. and S.H. Goodman, *Handbook of Thermoset Plastics (Third Edition)*, ed. H. Dodiuk and S.H. Goodman. 2014, Boston: William Andrew Publishing.
11. Wang, Y., D.A. Lakho, and D.J.É. Yao, *Effect of additives on the rheological properties of fast curing epoxy resins*. 2015(4): p. 132.
12. Shajkumar, A., et al., *Chapter 23 - The Degradation and Recycling of Unsaturated Polyester Resin-Based Composites*, in *Unsaturated Polyester Resins*, S. Thomas, M. Hosur, and C.J. Chirayil, Editors. 2019, Elsevier. p. 599-610.
13. De Moura, M., A. Magalhães, and A.B. Morais, *Materiais Compósitos - Materiais, Fabrico e Comportamento Mecânico*. 2018.
14. Köhler, T., et al., *An Overview of Impregnation Methods for Carbon Fibre Reinforced Thermoplastics*. *Key Engineering Materials*, 2017. **742**: p. 473-481.
15. Joncas, S., *Thermoplastic composite wind turbine blades: An integrated design approach*. 2010.
16. Kutz, M., *Handbook of Materials Selection*, ed. M. Kutz. 2002: John Wiley & sons, Inc.
17. Greene, E., *Marine Composites*. 2ª ed. 1999: Eric Greene Associates.
18. Torres, L.N.M., *Fabrico e aplicação de towpregs de FV/PVC em tubagens*. 2008.
19. Hattum, F.v., *A study of the mechanical properties of vapour grown carbon fibres and carbon fibre-thermoplastic composites*. 1999, University of Minho.
20. Toray Composite Materials America, I. *T1000G Technical Data Sheet*. [cited 2021; Available from: <https://www.toraycma.com/wp-content/uploads/T1000G-Technical-Data-Sheet-1.pdf.pdf>].
21. Han, S.H., H.J. Oh, and S.S. Kim, *Evaluation of the impregnation characteristics of carbon fiber-reinforced composites using dissolved polypropylene*. *Composites Science and Technology*, 2014. **91**: p. 55-62.
22. van Rijswijk, K. and H.E.N. Bersee, *Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites – An overview*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007. **38**(3): p. 666-681.
23. Wang, Y., et al., *Processing and characterization of phosphate glass fiber/polylactic acid commingled yarn composites for commercial production*. 2020.
24. Gibson, A.G. and J.A. Manson, *Impregnation technology for thermoplastic matrix composites*. *Composites Manufacturing*, 1992. **3**(4): p. 223-233.

25. Schneeberger, C., J.C.H. Wong, and P. Ermanni, *Hybrid bicomponent fibres for thermoplastic composite preforms*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017. **103**: p. 69-73.
26. Reynolds, N., et al., *Direct Processing of Structural Thermoplastic Composites Using Rapid Isothermal Stamp Forming*. Applied Composite Materials, 2020. **27**(1): p. 107-115.
27. Mountasir, A., et al., *Mechanical characterization of hybrid yarn thermoplastic composites from multi-layer woven fabrics with function integration*. 2012. **25**(6): p. 729-746.
28. Weustink, A.P.D., *Development of a Rapid Thermoplastic Impregnation Device*, in *Mechanical, Maritime and Materials Engineering*. 2007, TU Delft.
29. Vaidya, U. and K. Chawla, *Processing of fibre reinforced thermoplastic composites*. International Materials Reviews, 2008. **53**: p. 185-218.
30. Qureshi, Z., et al., *In situ consolidation of thermoplastic prepreg tape using automated tape placement technology: Potential and possibilities*. Composites Part B: Engineering, 2014. **66**: p. 255-267.
31. Littlefield, A.G. and E.J. Hyland, *120 mm prestressed carbon fiber/thermoplastic overwrapped gun tubes*. Journal of Pressure Vessel Technology, 2012. **134**(4).
32. Martin, I., et al., *Advanced Thermoplastic Composite Manufacturing by In-Situ Consolidation: A Review*. 2020. **4**(4): p. 149.
33. Nunes, J., et al., *Producing LFT composite parts for large consumption markets from thermoplastic powder-coated towpregs*. 2015.
34. Maghsoudi, K., et al., *Advances in the Fabrication of Superhydrophobic Polymeric Surfaces by Polymer Molding Processes*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020. **59**: p. 9343-9363.
35. Quadrini, F., et al., *Compression Moulding of Thermoplastic Nanocomposites Filled with MWCNT*. 2017. **25**(8): p. 611-620.
36. Koerdt, M., et al., *Modelling and analysis of the thermal characteristic of thermoplastic composites from hybrid textiles during compression moulding*. 2019. **0**(0): p. 0892705719875204.
37. *Extrusão*. 2021 14/08/2020 [cited 2021 23/09/2021]; Available from: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Extrusão>.
38. Menges, G., W. Michaeli, and P. Mohren, *How to make injection molds*. 2013: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
39. Teixeira, D., et al., *Influence of flow restriction on the microstructure and mechanical properties of long glass fiber-reinforced polyamide 6.6 composites for automotive applications*. Materials & Design, 2013. **47**: p. 287-294.
40. De Bruijn, T.A., G. Vincent, and F.W. Van Hattum. *Recycling C/PPS laminates into long fibre thermoplastic composites by low shear mixing*. in *21st International conference in composite materials*. 2017.
41. Voigt, W., *Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper*. Annalen der Physik, 1889. **274**(12): p. 573-587.
42. Reuß, A., *Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle*. Journal of Applied Mathematics, 1929. **9**(1): p. 49-58.
43. Cambridge, U.o. *previous | nextStiffness of long fibre composites*. [cited 2021 29/01/2021]; Available from: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fibre_composites/stiffness.php.
44. Agarwal, B.D., L.J. Broutman, and K. Chandrashekhara, *Analysis and performance of fiber composites*. 2017: John Wiley & Sons.
45. Gibson, R.F., *Principles of composite material mechanics*. 2016: CRC press.
46. Titov, W.V. and B.J. Lanham, *Reinforced thermoplastics*. 1975: John Wiley & Sons.
47. Rosen, B.W., Z. Hashin., *Analysis of Material Properties*. In: *Engineered Materials Handbook*. Vol. Volume 1 (Composites). 1987: ASM International.
48. McCullough, R.L., *Micro-Models for Composite Materials - Continuous Fiber Composites*. In:

-
- Delaware Composites Design Encyclopedia*. Vol. Volume 2. 1990: Technomic Publishing Co.
49. Halpin, J., *Primer on composite materials: analysis*. Lancaster: Technomic Pub. Co. 1984, Inc.
 50. Cox, H.L.J.B.J.o.A.P., *The elasticity and strength of paper and other fibrous materials*. 1952. **3**: p. 72-79.
 51. Esfandiari, P., *PRODUÇÃO DE PRÉ-IMPREGNADOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA E FIBRAS DE CARBONO: TRANSFORMAÇÃO POR PULTRUSÃO E COMPRESSÃO A QUENTE*, in *Departamento de Engenharia Mecânica do ISEP (DEM-ISEP)*. 2017, Porto Polytechnic.
 52. Bronchud Molina, V., *Production of carbon fiber and polypropylene tapes transformed by heat compression moulding*, in *Departamento de Engenharia Mecânica do ISEP (DEM-ISEP)*. 2021, Porto Polytechnic.
 53. Budiyanoro, C., H.S.B. Rochardjo, and G. Nugroho, *Effects of Processing Variables of Extrusion–Pultrusion Method on the Impregnation Quality of Thermoplastic Composite Filaments*. 2020. **12**(12): p. 2833.

ANEXOS

6 ANEXOS

6.1 Ficha de fabricante do polipropileno

Technical Data Sheet



ICORENE® 4014

Polypropylene Copolymer
Rotomolding

Product Description

ICORENE® 4014 is a polypropylene copolymer that has been specifically developed for rotational molding.

This grade is UV stabilised and suitable for applications requiring high stiffness and high temperature resistance.

General

| | |
|-------------------|---|
| Material Status | • Commercial: Active |
| Availability | • Europe • Latin America |
| Additive | • UV Stabilizer |
| Features | • High Heat Resistance • High Stiffness • UV Resistant |
| Uses | • Automotive Under the Hood • High Temperature Applications • Displays • Tanks |
| Appearance | • Natural Color • Unspecified Color |
| Forms | • Powder |
| Processing Method | • Rotational Molding |

| Physical | Nominal Value (English) | Nominal Value (SI) | Test Method |
|---|---------------------------|-------------------------|-------------|
| Density | 0.900 g/cm ³ | 0.900 g/cm ³ | ASTM D1505 |
| Melt Mass-Flow Rate (MFR) (230°C/2.16 kg) | 15 g/10 min | 15 g/10 min | ASTM D1238 |
| Mechanical | Nominal Value (English) | Nominal Value (SI) | Test Method |
| Tensile Strength (Yield) | 3480 psi | 24.0 MPa | ASTM D638 |
| Flexural Modulus | 167000 psi | 1150 MPa | ASTM D790 |
| Impact | Nominal Value (English) | Nominal Value (SI) | Test Method |
| Charpy Notched Impact Strength ¹ (73°F (23°C)) | 3.9 ft·lb/in ² | 8.2 kJ/m ² | ISO 179 |
| Thermal | Nominal Value (English) | Nominal Value (SI) | Test Method |
| Deflection Temperature Under Load | | | ASTM D648 |
| 66 psi (0.45 MPa), Unannealed | 194 °F | 90.0 °C | |
| 264 psi (1.8 MPa), Unannealed | 122 °F | 50.0 °C | |

Notes

¹ @ PIAT 210°C is 8.2KJ ± 1.1

Notes

These are typical property values not to be construed as specification limits.

Processing Techniques

Specific recommendations for resin type and processing conditions can only be made when the end use, required properties and fabrication equipment are known.

Product Storage and Handling

- Product should be stored in dry conditions at temperatures below 50°C and protected from UV-light
- Improper storage may bring damage to the packaging and can negatively affects on the quality of this product
- Keep material completely dry for good processing

Company Information

For further information regarding the LyondellBasell company, please visit <http://www.lyb.com/>.

© LyondellBasell Industries Holdings, B.V. 2021

Disclaimer

Information in this document is accurate to the best of our knowledge at the date of publication. The document is designed to provide users general information for safe handling, use, processing, storage, transportation, disposal and release and does not constitute any warranty or quality specification, either express or implied, including any warranty of merchantability or fitness for any particular purpose. Users shall determine whether the product is suitable for their use and can be used safely and legally.

6.2 Ficha de fabricante da fibra de carbono

Material data of our SIGRAFIL® continuous carbon fiber tows

| Typical properties | Units | C T50-4.0/240-E100 | C T50-4.4/255-E100 | C T50-4.8/280-E100 | C T24-5.0/270-E100 |
|-----------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Number of filaments | | 50k | 50k | 50k | 24k |
| Fineness of yarn dry | tex (g/1000m) | 3300 | 3420 | 3070 | 1600 |
| Density | g/cm ³ | 1.80 | 1.78 | 1.78 | 1.79 |
| Single filament diameter | µm | 6.8 | 7.0 | 6.6 | 6.9 |
| Tensile strength | GPa | 4.0 | 4.4 | 4.8 | 5.0 |
| Tensile modulus | GPa | 240 | 255 | 280 | 270 |
| Elongation at break | % | 1.70 | 1.65 | 1.65 | 1.90 |
| Single filament resistivity | µΩm | 15 | 17 | 16 | 14 |
| Sizing type | | epoxy | epoxy | epoxy | epoxy |
| Sizing content | % | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |

Enhanced performance by sizing

By applying different types of sizing, the carbon fibers can be optimally matched to different matrix systems. In this way, it is possible to produce application-tailored versions as well as the standard materials. So, together with our customers, we find optimized solutions for their challenges.

Sizing types for our SIGRAFIL® continuous carbon fiber tows

| Sizing type | Thermoset matrix | Thermoplastic matrix | Matrix compatibility | Sizing content [%] |
|-------------|------------------|----------------------|--|--------------------|
| E100 | ● | | Epoxy, polyurethane, phenol, vinyl ester | 1.0 |
| V100 | ● | | Vinyl ester (and all radical-based curing systems), unsaturated polyester, epoxy | 1.3 |
| UN | ● | ● | Epoxy, phenolic, vinyl ester, polyurethane, polycarbonate, polyester, polysulfone, cyanate ester, polyamide, BMI, PESU, PEEK, PEKK, PVC, polyimide | 0.0 |
| T115 | | ● | Polypropylene | 0.9 |
| T140 | | ● | Polyamide (up to 300°C), polyurethane, polyester | 0.6 |
| T150 | | ● | PA-RIM process (in-situ polymerization of caprolactam, e.g. reactive PA processing) | 0.2 |

Nomenclature

SIGRAFIL C T50-4.4/255-E100

1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6

- | | |
|-------------------------|---|
| 1 Brand name | SIGRAFIL |
| 2 Material | C = carbon |
| 3 Type | T = Continuous tow |
| 4 Number of filaments | 50 = 50 000 |
| 5 Mechanical properties | Tensile strength/elastic modulus in GPa |
| 6 Sizing type | E100 = epoxy |

6.3 Código “G” escrito para controlo da consolidação *in-situ*

| | |
|---|---|
| M82 | ;Absolute coordenates extruder |
| G90 | ;Absolute coordenates |
| G21 | ;Coordenates in milimeters |
| G92 E0 X0 Y0 Z0 | ;Extruder reset |
| T0 M109 S280 | ;Set head 1 to 280°C |
| G0 F600 | ;Set feedrate for G0 to 1500mm/min |
| G1 F300 | ;Set feedrate for G1 to 300mm/min |
| G2 F150 | ;Set feedrate for G2 to 150mm/min |
| G3 F150 | ;Set feedrate for G3 to 150mm/min |
| G0 Z20 | ;Move down 20mm |
| G92 E0 | ;Reset extruder's steps |
| ;Feeding of the tape for the first layer | |
| T0 | ;Activate T0 (tape extruder) |
| G0 X50 Y150 | ;Starting point of the extruder |
| ;Placing the tape to be pulled | ;Constant E = Length/4.3 |
| G1 F500 Z-1 extruder | ;Pressing of the plate up against the extruder |
| G1 X100 Y150 E11.63 point in order for the tape to be pulled | ;Make a 50mm line to slowly go to the first point in order for the tape to be pulled |
| G92 E0 | |
| ;Horizontal bar | |
| G1 X600 Y150 E116.28 Y150 | ;Line 500mm long beggining on X100 and Y150 |
| G92 E0 | |
| G2 X600 Y143 I0 J3.5 E2.56 | ;Clockwise arc of 7mm in diameter |

G92 E0

G1 X100 Y143 E116.28 ;Line 500 mm long beggining on X300 and
Y143

G92 E0

G2 X100 Y157 I0 J7 E5.11 ;Clockwise arc of 14mm in diameter

G92 E0

G1 X600 Y157 E116.28 ;Line 500mm long beggining on X100 and
Y157

G92 E0

G2 X600 Y150 I0 J3.5 E2.56 ;Clockwise arc of 7mm in diameter

G92 E0

G1 Z1 E0.465

G1 Z-0.3 E0.163 ;Moving up 0.7mm to open another layer

G1 X100 Y150 E116.28 ;Line 500mm long beggining on X600 and
Y150

G92 E0

G3 X100 Y143 I0 J3.5 E2.56 ;Counter Clockwise arc of 7mm in diameter

G92 E0

G1 Z1 E0.465

G1 Z-0.3 E0.163 ;Moving up 0.7mm to open another layer

G1 X600 Y143 E116.28 ;Line 500mm long beggining on X100 and
Y143

G92 E0

G3 X600 Y157 I0 J7 E5.11 ;Counter Clockwise arc of 14mm in
diameter

G92 E0

G1 Z1 E0.465

G1 Z-0.3 E0.163 ;Moving up 0.7mm to open another layer

G1 X100 Y157 E116.28 ;Line 500mm long beginning on X100 and
Y157

G92 E0

;Finishing up

G1 Z20 E4.72

G92 E0

G4 S15

;Go home

G0 X0 Y0 Z30

6.4 Código em MATLAB para a obtenção do gráfico de Kelly-Tyson

```

% % % %
y1=((eta_1.*eta_0.*((v_f.*sigma_f.*E_m)./(E_f.*d.*sqrt(3))).*x(idx))+(
(sigma_f.*E_m.*(1-v_f))./E_f));

% % % % y2=(eta_1.*eta_0.*(((
sigma_f.*v_f.*l_c)./2).*(1./x(~idx)))+(sigma_f.*v_f)))+(((sigma_f.*E_m)
./E_f).*(1-v_f));

% % % % plot(x(idx),y1,x(~idx),y2);

% % % % ylim((0 1000));

% % % % grid on

% % % % hold on

% % x = linspace(-10,50);

% % y1 = @(x)
((eta_1.*eta_0.*((v_f.*sigma_f.*E_m)./(E_f.*d.*sqrt(3))).*x)+((sigma_f
.*E_m.*(1-v_f))./E_f));

% % y2 = @(x) (eta_1.*eta_0.*(((
sigma_f.*v_f.*l_c)./2).*(1./x)+(sigma_f.*v_f)))+(((sigma_f.*E_m)./E_f)
.*(1-v_f));

% % y = y1(x).*(x < l_c) + y2(x).*(x >= l_c);

% % figure

% % plot(x, y)

% % grid on

% % %plot of the 95% of the max of the Kelly-Tyson equation

% % syms x

% % f=(eta_1.*eta_0.*(((
sigma_f.*v_f.*l_c)./2).*(1./x)+(sigma_f.*v_f)))+(((sigma_f.*E_m)./E_f)
.*(1-v_f));

% % maximus=limit(f,Inf);

% % eqn=f==0.95.*maximus;

% % S=solve(eqn,x);

% % plot(S,0.95.*maximus,'r*')

% % hold on

% % %plot of the 98% of the max of Kelly-Tyson quation

% % syms x

```

```

% % f1=(eta_1.*eta_0.*((-
sigma_f.*v_f.*l_c)./2).*(1./x)+(sigma_f.*v_f)))+(((sigma_f.*E_m)./E_f)
.*(1-v_f));

% % maximus1=limit(f1,Inf);

% % eqn1=f1==0.98.*maximus1;

% % S1=solve(eqn1,x);

% % plot(S1,0.98.*maximus1,'r*')

% % hold off

filename = 'calculos.xlsx';

eta_1 = readmatrix(filename,'Sheet','Theoretical
Predictions','Range','S2:S2');

eta_0 = readmatrix(filename,'Sheet','Theoretical
Predictions','Range','S3:S3');

l_c = readmatrix(filename,'Sheet','Theoretical
Predictions','Range','P3:P3');

sigma_f = readmatrix(filename,'Sheet','Base Values','Range','B3:B3');

v_f = readmatrix(filename,'Sheet','Burn','Range','E23:E23');

E_m = readmatrix(filename,'Sheet','Base Values','Range','D2:D2');

E_f = readmatrix(filename,'Sheet','Base Values','Range','B2:B2');

d = readmatrix(filename,'Sheet','Base Values','Range','B5:B5');

%basically these functions y1 and y2 should be connected but i haven't
been able to connect them

%plot of the Kelly-Tyson equation

x=linspace(-10,50);

x = linspace(-10,50);

y1 = @(x)
((eta_1.*eta_0.*(v_f.*sigma_f.*E_m)./(E_f.*d.*sqrt(3))).*x)+((sigma_f
.*E_m.*(1-v_f))./E_f));

y2 = @(x) (eta_1.*eta_0.*((-
sigma_f.*v_f.*l_c)./2).*(1./x)+(sigma_f.*v_f)))+(((sigma_f.*E_m)./E_f)
.*(1-v_f));

y = y1(x).*(x < l_c) + y2(x).*(x >= l_c);

figure

plot(x, y)

```

```

title('Gráfico da equação (12.) para quando l?l_c')
ylabel('Resistência (MPa)')
xlabel('Comprimento das fibras em (mm)')

grid

hold on

%basically these next two bits are the same and i would like to not
repeat them and get the same to points in the plot

%plot of the 95% of the max of the Kelly-Tyson equation

% syms x

f= @(x) (eta_l.*eta_0.*(((sigma_f.*v_f.*l_c)./2).*(1./x)+(sigma_f.*v_f)))+(((sigma_f.*E_m)./E_f)
.*(1-v_f));

maximus = f(1E+10);

% eqn = @(x)f(x)*0.95.*maximus;

x0 = rand;

S=fsolve(@(x)f(x)-0.95.*maximus,x0);

plot(S,0.95.*maximus,'r*')

hold on

%plot of the 98% of the max of Kelly-Tyson equation

% syms x

f1= @(x) (eta_l.*eta_0.*(((sigma_f.*v_f.*l_c)./2).*(1./x)+(sigma_f.*v_f)))+(((sigma_f.*E_m)./E_f)
.*(1-v_f));

maximus1=f1(1E+10);

% eqn1= @(x)f1(x)*0.98.*maximus1;

S1=fsolve(@(x)f1(x)-0.98.*maximus1,x0);

plot(S1,0.98.*maximus1,'r*')

hold off

ylim((0 max(ylim)))

```

```
text(S, 0.95.*maximus, sprintf('\uparrow\n(%.4f,
%.4f)', S, 0.95.*maximus), 'Horiz', 'left', 'Vert', 'top')
```

```
text(S1, 0.98.*maximus1, sprintf('%.4f,
%.4f)\n\downarrow', S1, 0.98.*maximus1),
'Horiz', 'right', 'Vert', 'bottom')
```

6.5 Gráficos tensão deformação dos ensaios à flexão

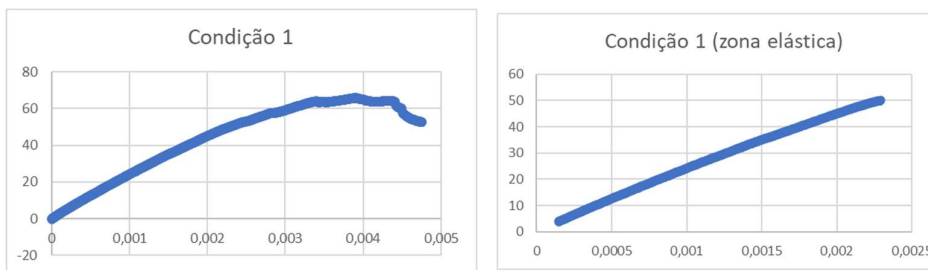


Figura 41 - Gráficos tensão vs. deformação da condição 1 (provete 7)

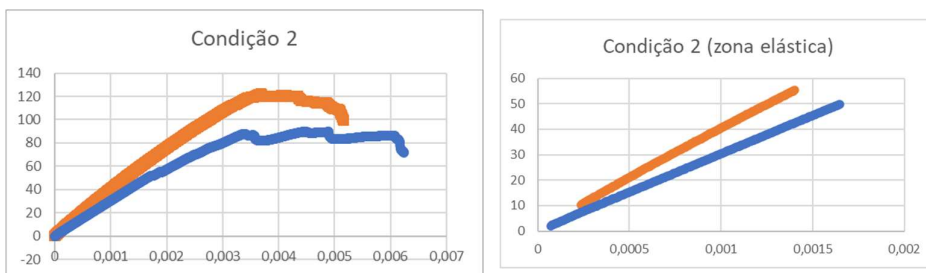


Figura 42 - Gráficos tensão vs. deformação da condição 2 (provete 2 e provete 8, laranja e azul respetivamente)

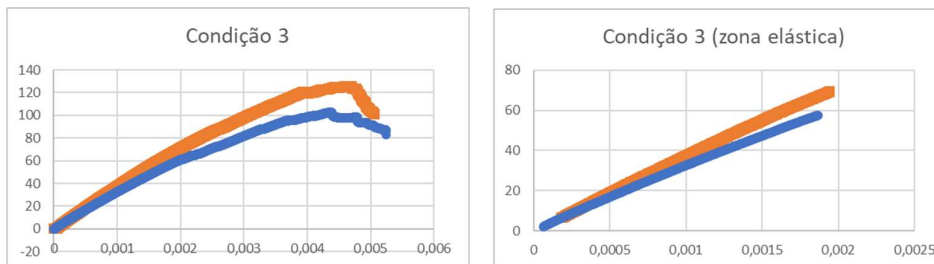


Figura 43 - Gráficos tensão vs. deformação da condição 3 (provete 3 e provete 9, laranja e azul respetivamente)

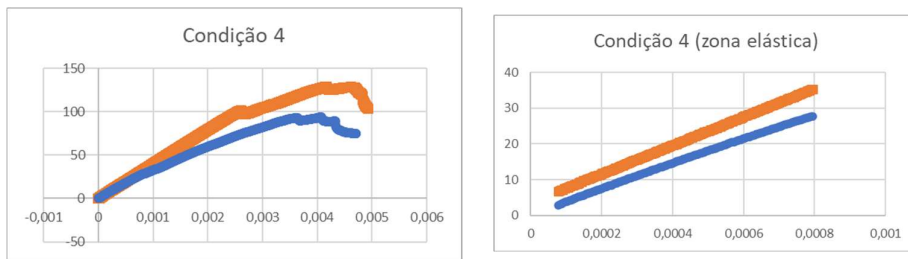


Figura 44 - Gráficos tensão vs. deformação da condição 4 (provete 4 e provete 10, laranja e azul respetivamente)

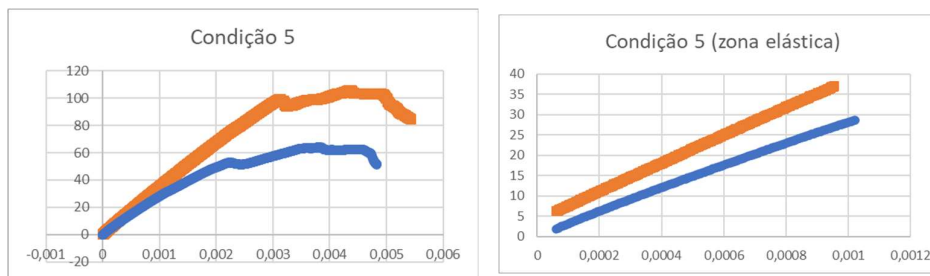


Figura 45 - Gráficos tensão vs. deformação da condição 5 (provete 5 e provete 11, laranja e azul respetivamente)

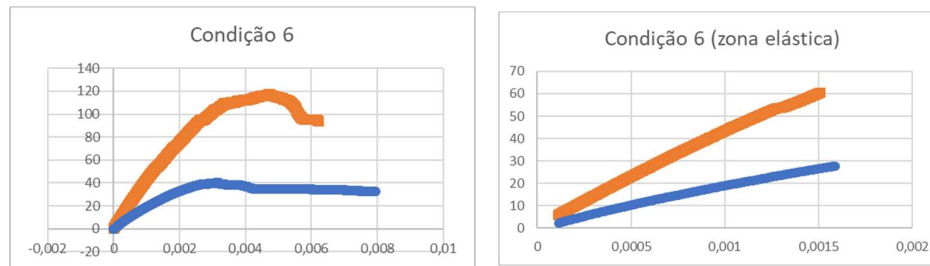


Figura 46 - Gráficos tensão vs. deformação da condição 6 (provete 6 e provete 12, laranja e azul respetivamente)

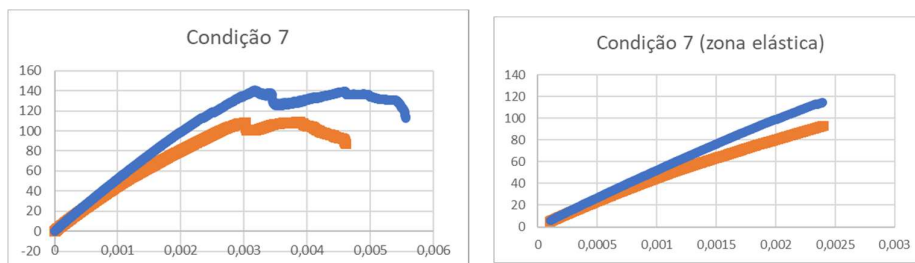


Figura 47 - Gráficos tensão vs. deformação da condição 7 (provete 14 e provete 15, laranja e azul respetivamente)

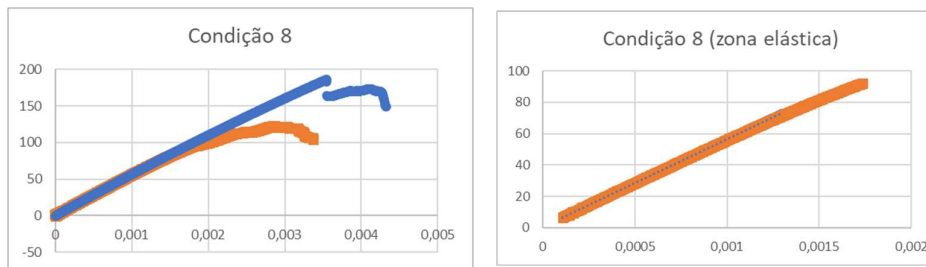


Figura 48 - Gráficos tensão vs. deformação da condição 8 (provetes 16 e provete 17, laranja e azul respetivamente)

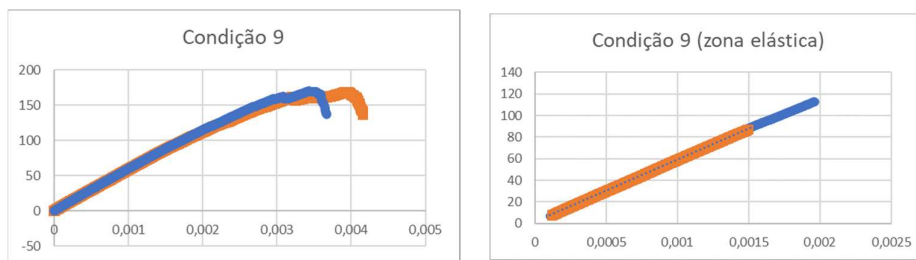


Figura 49 - Gráficos tensão vs. deformação da condição 9 (provetes 18 e provete 19, laranja e azul respetivamente)

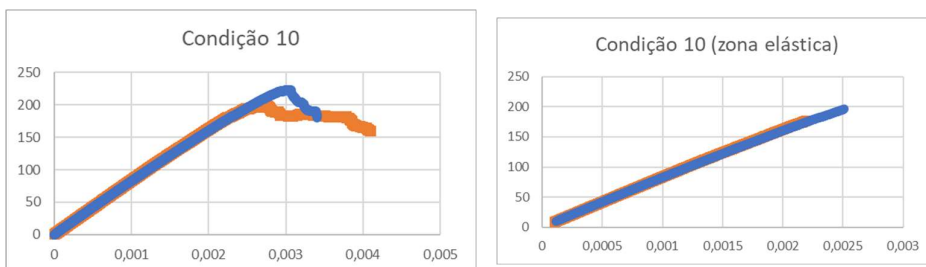


Figura 50 - Gráficos tensão vs. deformação da condição 10 (provetes 21 e provete 20, laranja e azul respetivamente)

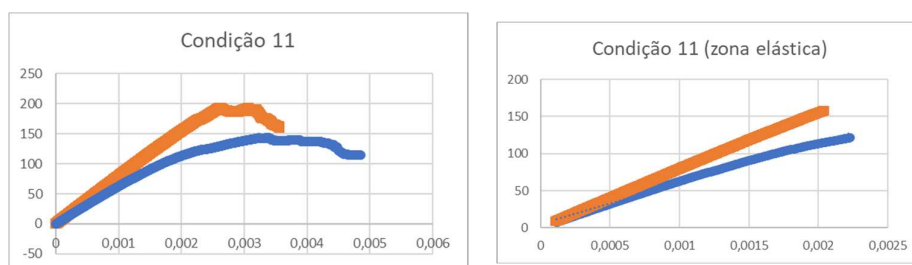


Figura 51 - Gráficos tensão vs. deformação da condição 11 (provetes 22 e provete 23, laranja e azul respetivamente)

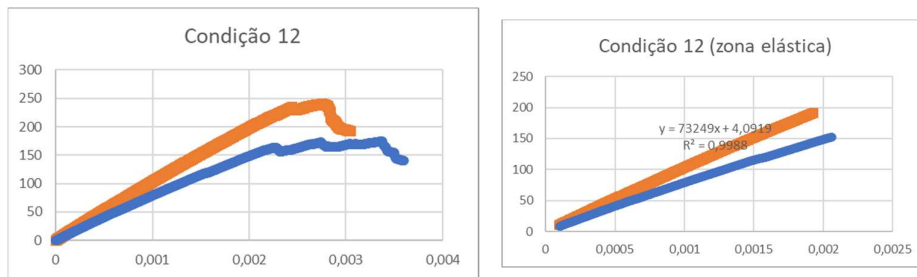


Figura 52 - Gráficos tensão vs. deformação da condição 12 (provete 24 e provete 25, laranja e azul respetivamente)