



Priscilla Shimba Carneiro Vieira

**Análise do comportamento higo-termo-mecânico de
materiais compósitos pultrudados poliméricos reforçados
com fibra de vidro**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor pelo Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Civil do
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental
da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Daniel Carlos Taissum Cardoso

Coorientadora: Prof. Janine Domingos Vieira

Rio de Janeiro
Abril de 2023



Priscilla Shimba Carneiro Vieira

**Análise do comportamento higro-termo-mecânico de
materiais compósitos pultrudados poliméricos reforçados
com fibra de vidro**

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor pelo Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Civil da PUC-
Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora
abaixo.

Prof. Daniel Carlos Taissum Cardoso
Orientador

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental - PUC-Rio

Prof. Janine Domingos Vieira
Coorientadora

UFF

Prof. Antonio Henrique Monteiro da Fonseca Thomé da Silva
UFF

Prof. Ana Lúcia Nazareth da Silva
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ

Prof. Hector Guillermo Kotik
UFRJ

Prof. José Roberto Moraes d'Almeida
Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 5 de abril de 2023

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

Priscilla Shimba Carneiro Vieira

Graduou-se em engenharia Civil na UFF (Universidade Federal Fluminense) em 2012. Mestrado em estruturas pela UFF em 2015.

Ficha Catalográfica

Vieira, Priscilla Shimba Carneiro

Análise do comportamento higo-termo-mecânico de materiais compósitos pultrudados poliméricos reforçados com fibra de vidro / Priscilla Shimba Carneiro Vieira; orientador: Daniel Carlos Taissum Cardoso; coorientadora: Janine Domingos Vieira. – 2023.

v., 335 f.: il. color; 30 cm

1. Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, 2023.

Inclui referências bibliográficas.

1. Engenharia Civil e Ambiental - Teses. 2. Polímero reforçado com fibra de vidro (PRFV). 3. Pultrudado. 4. Temperatura. 5. Envelhecimento. 6. Cisalhamento interlaminar. I. Cardoso, Daniel Carlos Taissum. II. Vieira, Janine Domingos. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. IV. Título.

CDD: 624

Para meus pais, Paulo e Marlyse, por todo amor que
me dedicaram por toda a vida, e para meu marido,
Leonardo, companheiro eterno dessa e de muitas
jornadas

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus. O qual fortaleceu minha perseverança e abriu meus caminhos para que meus ideais fossem concretizados.

Aos meus pais, Paulo e Marlyse, meus maiores incentivadores na educação, fonte inesgotável de dedicação e amor, exemplos que me tornaram a pessoa que sou hoje.

Ao meu marido, Leonardo, por ser meu maior companheiro, por me ensinar a paciência, a serenidade e a leveza diante aos desafios.

Ao meu orientador Professor Daniel Carlos Taissum Cardoso e a minha coorientadora Janine Domingos Vieira por todo apoio e confiança para a realização deste trabalho. A minha sempre orientadora Eliane Maria Lopes.

Aos meus familiares, minha irmã, Gabrielle, e meu irmão, Robson, por me incentivarem a ultrapassar obstáculos e acreditar nos meus sonhos. Aos meus sobrinhos, Maria Eduarda, Manuela, Pedro, Francisco e Antônio, pelo apoio e compreensão nesses anos de ter uma tia sempre estudando. Aos meus cunhados, Raquel, Rodrigo, Débora, Wendell, Daniele e Bernardo, e meus sogros, Maria Lina e Bernardino por todo o apoio e incentivo.

Aos meus amigos, Gisele Cintra, Kíssila Goliath, Bruno Lopes, Cintia Guimarães, Giulia Simão, Jessé Bezerra, Marcello Tostes, Ana Carolina Oliveira, Geovane Silva, Victor Silva, Filipe Sá, Felipe Rodrigues, Vitor Monteiro, Janssen, Marques, Euclides, Rogério, José Nilson, e a todos o que fizeram parte dessa caminhada, obrigada por todo o conhecimento, apoio e incentivo, e todos os momentos que passamos juntos.

Aos professores que participaram da comissão examinadora.

À PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao Laboratório de Estruturas e Materiais da PUC-Rio (LEM), ao Laboratório de Apoio Instrumental (LAPIN 3/LAPIN 4), no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ, a Central Analítica Pe. Leopoldo Hainberger S.J (CAPLH), e ao Laboratório integrado de materiais compósitos (LIMC), pelo apoio e recursos oferecidos durante o desenvolvimento deste estudo. Sem o acesso aos equipamentos e conhecimentos dessas instituições, essa pesquisa não teria sido possível.

A todos os professores e funcionários do Departamento de engenharia Civil e Ambiental da PUC-Rio pelos ensinamentos e pela ajuda.

A todos os amigos e familiares que de alguma forma me ajudaram e estimularam a realização dessa tese de doutorado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Vieira, Priscilla Shimba Carneiro; Cardoso, Daniel Carlos Taissum; Vieira, Janine Domingos. **Análise do comportamento higro-termo-mecânico de materiais compósitos pultrudados poliméricos reforçados com fibra de vidro**. Rio de Janeiro, 2023, 335p. Tese de doutorado – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Materiais compósitos pultrudados poliméricos reforçados com fibra de vidro (PRFV) são aplicados em diversos setores da indústria por apresentarem boas resistências mecânicas, baixo peso específico e alta resistência à corrosão. A exposição a ambientes agressivos tais como imersão em água, condicionamento sob alta umidade relativa, temperatura baixa e elevada, ciclos térmicos e úmidos, bem como a combinação desses efeitos, tornou-se cada vez mais objeto de estudo para esses tipos de materiais. A compreensão dos efeitos das condições ambientais no comportamento do material é essencial para avaliar seu desempenho e, desta forma, garantir a segurança necessária ao projeto estrutural. Com o objetivo de compreender melhor a influência de diferentes condições ambientais nas propriedades do material compósito PRFV, foram estudados os efeitos da temperatura e umidade, além da ação combinada dessas duas condições, nas suas propriedades físicas, químicas, térmicas e mecânicas. Neste estudo, foram levados em conta aspectos importantes que influenciam o comportamento do material, como a resina utilizada, o grau de cura, e características químicas e físicas do material. Os ensaios experimentais foram conduzidos em quatro condições ambientais: (i) exposição a temperaturas moderadas/elevadas (70 °C à 330 °C), (ii) imersão em água deionizada (25 °C, 55 °C e 70 °C), (iii) exposição à névoa salina em câmaras de envelhecimento higrotérmico (35 °C, 55 °C e 70 °C), e (iv) exposição a ambiente externo real. Além disso, foram aplicados modelos teóricos para avaliação dos resultados. Foi observado que a temperatura, o tempo de condicionamento e a umidade são fatores preponderantes no comportamento do material. Adicionalmente, uma questão importante para o estudo de pultrudados reside na compreensão das propriedades interlaminares do material. Nesse contexto, a fratura interlaminar, associada às fissuras no plano longitudinal entre as camadas do material, é uma das principais causas de falha em compósitos pultrudados. Consequentemente, a análise da fratura em modo II, que avalia o mecanismo da propagação da fissura no plano interlaminar, vem ganhando espaço

no estudo de materiais compósitos. A análise de fratura em modo II não é trivial ou normatizada para compósitos pultrudados PRFV, de forma que poucos dados e conclusões efetivas foram obtidos até o momento a esse respeito. Com o objetivo de suprir essa lacuna, realizou-se uma extensa investigação experimental, culminando na proposição de uma nova metodologia para avaliação da fratura em modo II em materiais compósitos poliméricos pultrudados reforçados com fibra de vidro (PRFV).

Palavras-chave

Polímero reforçado com fibra de vidro (PRFV); Pultrudado; Temperatura; Envelhecimento; Cisalhamento interlaminar.

Abstract

Vieira, Priscilla Shimba Carneiro; Cardoso, Daniel Carlos Taissum; Vieira, Janine Domingos. **Analysis of the hygro-thermo-mechanical behavior of pultruded glass-fiber reinforced polymer composites.** Rio de Janeiro, 2023, 335p. Tese de doutorado – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Pultruded glass-fiber reinforced polymer (GFRP) composites are applied in various industrial sectors due to their good mechanical strength, low specific weight, and high resistance to corrosion. Exposure to aggressive environments has become an increasingly studied topic for these materials, such as immersion in water, conditioning under high relative humidity, low and high temperatures, thermal and humid cycles, as well as the combination of these effects. Understanding the effects of environment condition on material behavior is essential to evaluate its performance and ensure the necessary safety for structural design. In order to better understand the influence of environmental conditions on the properties of GFRPs, the effects of temperature and humidity, as well as the combined action of these two effects, on their physical, chemical, thermal, and mechanical properties were studied. Important aspects that influence the material's behavior were considered, such as the resin used, the degree of curing, and the chemical and physical characteristics of the material. Experimental tests were conducted under four environmental conditions: (i) exposure to moderate/high temperatures (70 °C to 330 °C), (ii) immersion in deionized water (25 °C, 55 °C, and 70 °C), (iii) exposure to salt spray in hygrothermal aging chambers (35 °C, 55 °C, and 70 °C), and (iv) exposure to real outdoor environment. In addition, theoretical models were applied to evaluate the results. It was observed that temperature, conditioning time, and moisture are predominant factors in material behavior. Additionally, an important issue for the study of pultruded composites lies in understanding the interlaminar properties of the material. In this context, interlaminar fracture, associated with longitudinal cracks between the layers of the material, is one of the main causes of failure in pultruded composites. Consequently, mode II fracture analysis, which evaluates the mechanism of crack propagation in the interlaminar plane, has been gaining ground in the study of composite materials. Mode II fracture analysis is not trivial or standardized for pultruded GFRP composites, so few data and effective conclusions have been

obtained in this regard so far. In order to fill this gap, an extensive experimental investigation was carried out, culminating in the proposal of a new methodology for evaluating mode II fracture in pultruded GFRPs.

Keywords

Glass Fiber Reinforced Polymer (GFRP); Pultruded; Temperature; Aging; Interlaminar shear;

Sumário

1.	Introdução	1
1.1.	Motivação	5
1.2.	Objetivos	6
1.3.	Estrutura do trabalho	7
1.4.	Trabalhos publicados	9
2.	Revisão Bibliográfica	10
2.1.	Considerações Iniciais	10
2.2.	Efeito da temperatura nas propriedades do PRFV	16
2.2.1.	Influência do processo de cura nas propriedades finais dos compósitos PRFs	16
2.2.3.	Degradação mecânica induzida pela temperatura em PRFs	23
2.3.	Efeito da umidade nas propriedades do PRF	30
2.3.1.	Mecanismos de absorção de umidade do material PRF	30
2.3.2.	Efeitos do meio na absorção de umidade dos compósitos PRFs	35
2.3.3.	Mecanismos de degradação induzidos pela umidade em compósitos PRFs	37
2.4.	Efeito do ambiente higrotérmico nas propriedades do PRFV	40
2.4.1.	Efeitos de diferentes ambientes higrotérmicos na absorção de umidade do PRF	40
2.4.2.	Degradação mecânica induzida pelo ambiente higrotérmico em PRFs	45
2.4.3.	Degradação das propriedades térmicas e químicas induzida pelo ambiente higrotérmico em PRFs	50
2.4.4.	Modelos para a previsão de propriedades mecânicas	55
2.5.	Propriedades de fratura do PRFV	56
2.5.1.	Cálculo dos parâmetros de fratura em modo II	63
2.5.2.	Modelos para descrever o comportamento à fratura do PRFV	65
3.	Programa Experimental	70
3.1.	Generalidades	70
3.2.	Avaliação inicial	73
3.3.	Especificações do material	75
3.3.1.	Corte	75
3.3.2.	Condições de ensaio	76

3.3.3.	Nomenclatura dos corpos de prova	79
3.3.4.	Preparação dos corpos de prova	80
3.4.	Métodos	82
3.4.1.	Fração mássica	82
3.4.2.	Análise dinâmica mecânica (DMA)	84
3.4.3.	Análise termogravimétrica (TGA)	85
3.4.4.	Ensaio de excitação por impulso	86
3.4.5.	Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	88
3.4.6.	Absorção	89
3.4.7.	Cisalhamento Interlaminar (destrutivo)	90
4.	Análise de Propriedades na Condição de Referência	96
4.1.	Propriedades gerais do material	96
4.2.	Propriedades químicas do material	97
4.3.	Apresentação e análise da resistência interlaminar do material na condição de referência	100
4.4.	Análise por correlação de imagem digital	104
4.5.	Metodologia para o cálculo do G_{IIc}	113
4.6.	Apresentação e análise dos resultados de G_{II}	118
4.7.	Conclusões parciais	124
5.	Análise da influência da temperatura nas propriedades físicas e mecânicas do material	126
5.1.	Análise inicial de perfis pultrudados PRFVs	126
5.1.1.	Análises Térmicas e Microestruturais	126
5.1.2.	Apresentação e análise dos resultados dos ensaios mecânicos	131
5.2.	Análise do perfil pultrudado P-EV-6.3	136
5.2.1.	Apresentação e análise dos resultados das propriedades térmicas na condição CA-1	136
5.2.2.	Apresentação e análise dos resultados das propriedades químicas na condição CA-1	139
5.2.3.	Apresentação e análise dos resultados das propriedades mecânicas na condição CA-1	141
5.2.3.2.	Ensaio de cisalhamento interlaminar	144
5.2.5.	Avaliação dos parâmetros de fratura em modo II para a condição CA-1	155
5.3.	Conclusões parciais	161

6. Análise do envelhecimento higrotérmico nas propriedades mecânicas do material	163
6.1. Apresentação e análise dos resultados para a absorção de umidade no compósito nas condições CA-2, CA-2.1 e CA-3	163
6.2.1. Avaliação das curvas de absorção de umidade em função do tempo – modelo analítico	169
6.2. Apresentação e análise dos resultados das propriedades químicas na condição CA-2, CA-2.1 e CA-3	176
6.3. Apresentação e análise dos resultados das propriedades mecânicas nas condições CA-2 e CA-2.1	182
6.3.1. Ensaio de excitação por impulso	182
6.3.2. Ensaio de cisalhamento interlaminar	187
6.4. Avaliação dos parâmetros de fratura em modo II para as condições CA-2 e CA-2.1	207
6.5. Conclusões parciais	214
7. Conclusões	217
8. Referências bibliográficas	221
9. Sites da Web apresentados	
Erro! Indicador não definido.	

Figuras

Figura 2-1. Processo de Pultrusão (Adaptado de [70]).	12
Figura 2-2. Interface: (i) fibra/matriz, (ii) entre camadas.	15
Figura 2-3. Ruptura típica do ensaio de cisalhamento interlaminar (SBS) [96].	15
Figura 2-4. Exemplo do ciclo de cura (Adaptado da Ref. [102]).	17
Figura 2-5. Imagens das trincas transversais do perfil PRFV composto por resina poliéster. (a) Sem tratamento térmico; (b) Com tratamento térmico. (Adaptado da Ref. [24])	27
Figura 2-6. Curva típica de absorção Fickiana (Adaptado da Ref. [156]).	34
Figura 2-7. Curvas esquemáticas massa (M) versus tempo ao quadrado (t), representando diferentes tipos de curvas de sorção (adaptadas de [119]).	35
Figura 2-8. Comportamento de absorção de umidade do CPRF em diferentes concentrações salinas (Adaptado de Ref. [170]).	37
Figura 2-9. Formas de penetração das moléculas de água em um polímero e os mecanismos de degradação possíveis (Adaptado de [146]).	40
Figura 2-10. Absorção de umidade do material CPRF em 3,5% NaCl sob diferentes temperaturas (Adaptado da Ref. [170]).	41
Figura 2-11. Absorção de umidade resultante de ensaio em amostras de epóxi (Adaptado da Ref. [147]).	42
Figura 2-12. Influência da pós-cura na retenção da resistência à tração de compósitos de PRF (Adaptado de [164]).	46
Figura 2-13. Degradação (a) módulo de tração, e (b) comparação da degradação das resistências de tração e flexão para PRFC [98].	47
Figura 2-14. Microscopia MEV com ampliação de 4000x. (a) Antes da imersão; (b) imersão 23 °C; (c) imersão 60 °C [35].	55
Figura 2-15. Modos de abertura da fissura (mecânica da fratura) (a) Modo I, (b) Modo II, (c) Modo III (Adaptado de [89]).	57
Figura 2-16. Ensaio em modo I: pontes de fibras indicada na imagem (Fonte: [222]).	58
Figura 2-17. Configuração de ensaio (a) ENF; (b) 4ENF; (c) ELS (Adaptado de [223]).	59
Figura 2-18. Modelo de zona coesiva (CZM) bilinear (Adaptado de [216]).	68
Figura 3-1. Diagrama de blocos das análises: Etapa 1 (caracterização do material).	71
Figura 3-2. Diagrama de blocos das atividades: Etapa 2 (a) após envelhecimento térmico; (b) após envelhecimento higrotérmico.	72
Figura 3-3. Tipologia da seção transversal do perfil pultrudado.	75

Figura 3-4. Equipamentos utilizados para o condicionamento das amostras submetidas ao envelhecimento higrotérmico controlado, condição: (a) CA-2; (b) CA-2.1.	78
Figura 3-5. Amostras submetidas a condição CA-3.	79
Figura 3-6. Exemplo da nomenclatura dos CPs do ensaio DMA.	79
Figura 3-7. Preparação das amostras envelhecidas: (a) proteção das faces que sofrerão absorção; (b) aplicação da resina.	81
Figura 3-8. Amostras para análise DIC (a) coloração da superfície; (b) superfície finalizada.	82
Figura 3-9. Processo de queima: (a) curva de queima utilizada; (b) mufla utilizado na queima.	83
Figura 3-10. (a) Equipamento de ensaio de excitação por impulso e (b) corpos de prova após serem marcados com os pontos de excitação e captação.	86
Figura 3-11. Pontos de excitação e captação designados para ensaio de excitação por impulso de flexão em corpos de prova retangulares (Adaptado de [293]).	88
Figura 3-12. Espectrômetro FTIR (<i>Brukers Alpha II FT-IR Módulo Platinum ATR</i>).	89
Figura 3-13. Ensaio de Cisalhamento Interlaminar, (a) <i>setup</i> ; (c) células de carga acopladas.	91
Figura 3-14. Modos de falha em ensaio de ILSS: (a) Falha por cisalhamento interlaminar, (b) Falha por flexão (compressão e tração), (c) Falha por deformação inelástica.	92
Figura 3-15. Montagem do sistema de aquisição de dados DIC (a) posicionamento do <i>setup</i> , (b) posicionamento das luzes e câmeras.	94
Figura 3-16. Padrão ótimo fornecido pelo software VicSnap [286]: (a) “ <i>Focus</i> ”; (b) “ <i>Brightness</i> ”.	95
Figura 3-17. Calibração do sistema para a aquisição.	95
Figura 4-1. Estrutura molecular da resina éster vinílica.	97
Figura 4-2. Estrutura molecular da resina éster vinílica.	97
Figura 4-3. Espectro FTIR - valores dos comprimentos de onda típicos.	99
Figura 4-4. Análise dos resultados obtidos no ensaio de cisalhamento interlaminar: <i>boxplot</i> .	101
Figura 4-5. Ruptura típica interlaminar das amostras submetidas a condição CA-0: (a) modo de falha 1 (fissura única – CA-0-1); (b) modo de falha 2 (indicativo das múltiplas fissuras – CA-0-11).	103
Figura 4-6. Curvas força x deslocamento para CA-0.	103
Figura 4-7. Curvas força <i>versus</i> deslocamento CA-0-4.	105
Figura 4-8. Campo de deformação da amostra CA-0-4, referente a região 1, (a) e_{xy} , (b) e_{xx} , (c) e_{yy} .	106

Figura 4-9. Campo de deformação e_{xy} na amostra de ILSS para três carregamentos diferentes, referentes três regiões categorizadas: (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3.	107
Figura 4-10. Mapeamento da superfície superior (L0) e superfície inferior (L1) no momento da delaminação (ilustração do campo de deslocamento horizontal -U).	109
Figura 4-11. Análise do perfil de deslocamento: (a) Gráfico “deslocamento relativo <i>versus</i> coordenada da fissura no eixo x” (amostra CA-0-4); (b) Perfil do deslocamento através da imagem do DIC para o comprimento de fissura $a=31,2$ mm.	110
Figura 4-12. Curva força <i>versus</i> comprimento da fissura para a amostra CA-0-4.	111
Figura 4-13. Gráfico: “força <i>versus</i> comprimento da fissura” para todas as amostras (tipo de falha 1).	112
Figura 4-14. Gráfico: “força <i>versus</i> comprimento da fissura” para as amostras com múltiplas fissuras (representada no gráfico a fissura principal).	112
Figura 4-15. Energia dissipada obtida a partir do gráfico força <i>versus</i> deslocamento do ensaio ILSS.	114
Figura 4-16. Lei coesiva bi linear adotada para cálculo do G_{IIc} .	115
Figura 4-17. Energia dissipada pela fissuração, G_{diss} .	116
Figura 4-18. Energia dissipada no crescimento de uma fissura.	117
Figura 4-19. Amostra CA-0-4: Curvas de $E_{diss,exp}$ e $E_{diss,DIC}$ com dados até a delaminação da amostra (a) antes, e (b) depois do processo de otimização.	119
Figura 4-20. Amostras CA-0: Curvas de $E_{diss,exp}$ e $E_{diss,DIC}$ (a) CA-0-1; (b) CA-0-4; (c) CA-0-5; (d) CA-0-8; (e) CA-0-11.	121
Figura 4-21. Lei coesiva obtida na análise para a condição CA-0 (amostras com modo de falha tipo 1).	123
Figura 5-1 - Resultados da análise de DMA para VE-U-6 após exposição a diferentes temperaturas: (a) 25 °C (temperatura ambiente); (b) 170 °C; (c) 270 °C; (d) tan Delta.	127
Figura 5-2 – Análise de MicroCT: (a) visão geral do sistema de teste e referência (imagem 3D); (b) PO-I-9.5; (c) VE-U-6; (d) FE-U-9.5. (cinza claro, cinza escuro e vermelho referem-se a fibras, matriz e vazios, respectivamente).	130
Figura 5-3 - Curvas representativas para testes de cisalhamento interlaminar: (a) PO-I-9.5; (b) VE-U-6.0; (c) FE-U-9.5.	133
Figura 5-4 – Modos de falha típicos: (a) PO-I-9.5; (b) VE-U-6.0; (c) U FE-U-9.5.	134
Figura 5-5 – Resultados ILSS com efeito da temperatura: (a) PO-I-9.5; (b) VE-U-6.0; (c) FE-U-9.5.	135

Figura 5-6. Resultados da análise de DMA para as amostras (a) CA-01; (b) CA-0-2.	136
Figura 5-7. Resultados da análise de DMA para as amostras (a) CA-1-70; (b) CA-1-90; (c) CA-1-150; (d) CA-1-210; (e) CA-1-270; (f) Curvas Tan-Delta.	138
Figura 5-8. Espectro FTIR: CA-0 e CA-1 (<i>Transmitância</i>).	140
Figura 5-9. Retenção do módulo de elasticidade à flexão em função da temperatura, obtido a partir do ensaio de excitação por impulso: CA-1.	142
Figura 5-10. Variação do amortecimento ($\tan\delta$) em função da temperatura, obtido a partir do ensaio de excitação por impulso: CA-1.	143
Figura 5-11. Resistência interlaminar aparente: CA-1.	145
Figura 5-12. Gráfico das curvas força <i>versus</i> deslocamento: CA-0 e CA-1.	146
Figura 5-13. Modos de falha típicos para a condição CA-1-330: (a) esmagamento e múltiplas-delaminações, (b) esmagamento com delaminação localizada.	148
Figura 5-14. Corpos de prova referentes ao ensaio de cisalhamento interlaminar, após o tratamento térmico.	149
Figura 5-15. Gráfico do Módulo de elasticidade <i>versus</i> Temperatura, considerando os modelos teóricos (a) Gibson <i>et. al.</i> [288], e (b) Mahieux and Reifsnider [312].	150
Figura 5-16. Modelo proposto para avaliação das propriedades residuais de PRFV – Módulo de elasticidade.	153
Figura 5-17. Gráfico da Resistência Interlaminar <i>versus</i> Temperatura, considerando os modelos teóricos (a) Gibson <i>et. al.</i> [288], e (b) Mahieux and Reifsnider [312].	154
Figura 5-18. Modelo proposto para avaliação das propriedades residuais de PRFV – Resistência interlaminar.	155
Figura 5-19. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição (a) CA-1-70-4, (b) CA-1-90-3, (c) CA-1-150-2, (d) CA-1-210-1, (e) CA-1-270-1.	156
Figura 5-20. Resultados obtidos para G_{IIc} (N/mm) para a condição CA-0/CA-1.	158
Figura 5-21. Lei coesiva bilinear obtida a partir da metodologia proposta para obtenção dos parâmetros de fratura em modo II -CA-1.	159
Figura 5-22. Parâmetros da lei coesiva obtida na análise para a condição CA-1.	160
Figura 6-1. Curva de Absorção: CA-2.	164
Figura 6-2. Curva de Absorção para as amostras extras: CA-2-55 e CA-2-70.	165
Figura 6-3. Curva de Absorção: CA-2.1.	167
Figura 6-4. Curva de Absorção: CA-3.	169

Figura 6-5 - Pontos de dados experimentais e modelo analítico, obtidos a partir do valor médio de três amostras para cada condição de envelhecimento hidrotérmico: condições de imersão, CA-2.	172
Figura 6-6 - Pontos de dados experimentais e modelo analítico, obtidos a partir do valor médio de três amostras para cada condição de envelhecimento hidrotérmico: condições RH 95%, CA-2.1.	173
Figura 6-7. Modelos de absorção aplicados aos resultados experimentais nas condições de envelhecimento: CA-2-25.	175
Figura 6-8. Espectro FTIR: CA-0 e CA-2.1: (a) 35, (b) 55, (c) 70 °C.	178
Figura 6-9. Espectro FTIR: CA-0 e CA-2: (a) 25, (b) 55, e c) 70 °C.	181
Figura 6-10. Módulo de elasticidade obtido a partir do ensaio de excitação por impulso (a) CA-2.1-35; (b) CA-2.1-55; (c) CA-2.1-70.	183
Figura 6-11. Módulo de elasticidade obtido a partir do ensaio de excitação por impulso (a) CA-2-25; (b) CA-2-55; (c) CA-2-70.	186
Figura 6-12. Resistência interlaminar aparente: (a) CA-2-25, (b) CA-2-55, e (c) CA-2-70.	190
Figura 6-13. Resistência interlaminar aparente: (a) CA-2.1-35, (b) CA-2.1-55, e (c) CA-2.1-70.	192
Figura 6-14. Resistência interlaminar aparente: CA-3.	192
Figura 6-15. Gráfico força <i>versus</i> deslocamento: (a) CA-2.1-35, (b) CA-2.1-55, e (c) CA-2.1-70.	194
Figura 6-16. Gráfico comparativo CA-0: (a) CA-2-25, (b) CA-2-55 e (c) CA-2-70.	195
Figura 6-17. Gráfico comparativo: CA-0 e CA-3.	196
Figura 6-18. Modo da falha Tipo 1 - CA-2.1-70-4 (Amostra nº4 – Período: 4 semanas).	197
Figura 6-19. Modo da falha Tipo 2 – CA-2-55-12 (Amostra nº12 – Período 8 semanas)	198
Figura 6-20. Modo de falha Tipo 3 – CA-2-25-22 (Amostra nº22 – Período de 20 semanas)	198
Figura 6-21. Modo de falha Tipo 4 – CA-2.1-35-29 (Amostra nº29 – Período de 24 semanas).	198
Figura 6-22. Porcentagem dos modos de falha obtidos para as amostras envelhecidas nas condições CA-2 e CA-2.1.	199
Figura 6-23. Retenção da propriedade em função do tempo: (a) Imersão: CA-2; (b) RH 95%: CA-2.1.	200
Figura 6-24. Retenção da propriedade em função do tempo: (a) Imersão: CA-2; (b) RH 95%: CA-2.1.	201
Figura 6-25. Gráfico $\ln(D)$ e $\ln(M)$ <i>versus</i> $1/T$ (K^{-1}).	203
Figura 6-26. Retenção de propriedade (Resistência Interlaminar, %): (a) CA-2; (b) CA-2.1; (c) Todas as condições de envelhecimento higtotérmico.	205

Figura 6-27. Retenção de propriedade com o tempo para PRFV: a) resistência longitudinal; b) resistência transversal/cisalhamento.	206
Figura 6-28. Retenção de propriedade (Resistência Interlaminar, %) em função da massa absorvida corrigida.	207
Figura 6-29. Resultados obtidos para G_{IIC} (N/mm) para a condição CA-2.1-35: (a) 4, (b) 8, (c)12, (d)16, e (e)24 semanas. (20 semanas não possível obter amostra representativa para a análise)	209
Figura 6-30. Resultados obtidos para G_{IIC} (N/mm) para a condição (a) CA-2; (b) CA-2.1.	211
Figura 6-31. Lei coesiva bilinear obtida a partir da metodologia proposta para obtenção dos parâmetros de fratura em modo II - CA-2: (a) 25 °C, (b) 55 °C, e (c) 70 °C.	212
Figura 6-32. Lei coesiva bilinear obtida a partir da metodologia proposta para obtenção dos parâmetros de fratura em modo II - CA-2.1: (a) 35 °C, (b) 55 °C, e (c) 70 °C.	213
Figura 1. Absorção: CA-2-25.	1
Figura 2. Absorção: CA-2-55.	2
Figura 3. Absorção: CA-2-70.	2
Figura 4. Absorção: CA-2.1-35.	2
Figura 5. Absorção: CA-2.1-55.	3
Figura 6. Absorção: CA-2.1-70.	3
Figura 7. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-35-8S.	1
Figura 8. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-35-16S.	1
Figura 9. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-35-20S.	1
Figura 10. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-35-24S.	2
Figura 11. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-55-8S.	2
Figura 12. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-55-16S.	2
Figura 13. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-55-20S.	2
Figura 14. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-55-24S.	3
Figura 15. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-70-8S.	3
Figura 16. Espectro FTIR:	3
Figura 17. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-70-20S.	3
Figura 18. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-70-24S.	4
Figura 19. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-35-8S.	4
Figura 20. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-35-16S.	4
Figura 21. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-35-20S.	4
Figura 22. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-35-24S.	5
Figura 23. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-55-8S.	5
Figura 24. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-55-16S.	5
Figura 25. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-55-30S.	5
Figura 26. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-55-24S.	6
Figura 27. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-70-8S.	6
Figura 28. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-70-16S.	6

Figura 29. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-70-20S.	6
Figura 30. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-70-24S.	7
Figura 31. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-1-70.	7
Figura 32. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-1-90.	7
Figura 33. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-1-150.	7
Figura 34. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-1-210.	8
Figura 35. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-1-270.	8
Figura 36. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-1-330.	8
Figura 37. Curva de Absorção: CA-2-35.	9
Figura 38. Curva de Absorção: CA-2-55	9
Figura 39. Curva de Absorção: CA-2-70.	9
Figura 40. Curva de Absorção: CA-2.1-35.	10
Figura 41. Curva de Absorção: CA-2.1-55.	10
Figura 42. Curva de Absorção: CA-2.1-70.	10
Figura 43. Curva de Absorção: CA-2	11
Figura 44. Curva de Absorção: CA-2.1	11
Figura 45. Curva de Absorção: CA-3.	11
Figura 46. Módulo de elasticidade obtido a partir do ensaio de excitação por impulso (a) CA-2.1; (b) CA-2.1-35; (c) CA-2.1-55; (d) CA-2.1-70.	16
Figura 47. Módulo de elasticidade obtido a partir do ensaio de excitação por impulso (a) CA-2; (b) CA-2-35; (c) CA-2-55; (d) CA-2-70.	17
Figura 48. Gráfico – “força x deslocamento”: CA-1 (a) CA-1-70; (b) CA-1-90; (c) CA-1-150; (d) CA-1-210; (e) CA-1-270; (f) CA-1-330.	18
Figura 49. Gráfico “força x deslocamento” nos diferentes períodos analisado: CA-2.1-35.	19
Figura 50. Gráfico “força x deslocamento” nos diferentes períodos analisado: CA-2.1-55.	20
Figura 51. Gráfico “força x deslocamento” nos diferentes períodos analisado: CA-2.1-70.	21
Figura 52. Gráfico “força x deslocamento” nos diferentes períodos analisado: CA-2-35.	22
Figura 53. Gráfico “força x deslocamento” nos diferentes períodos analisado: CA-2-55.	23
Figura 54. Gráfico “força x deslocamento” nos diferentes períodos analisado: CA-2-70.	24
Figura 55. Gráfico “força x deslocamento” nos diferentes períodos analisado: CA-3.	25
Figura 57. Modelo de coordenadas cartesianas (L^* , a^* , b^*)[322].	28
Figura 58. Gráfico força versus deslocamento, da amostra avaliada nos ensaios de cisalhamento interlaminar, na condição de referência.	1
Figura 59. Gráfico força versus deslocamento, das amostras avaliadas nos ensaios de cisalhamento interlaminar, após um ano de	

condicionamento higrotérmico: (a) CA-2-35; (b) CA-2-55; (c) CA-2-70; (d) CA-3.	2
Figura 60. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-1-70: (a) CA-1-70-1; (b) CA-1-70-2; (c) CA-1-70-4.	1
Figura 61. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-1-90: (a) CA-1-90-4; (b) CA-1-90-5.	2
Figura 62. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-1-150: (a) CA-1-150-2; (b) CA-1-150-3.	2
Figura 63. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-1-210: (a) CA-1-210-1; (b) CA-1-210-2; (c) CA-1-120-3; (d) CA-1-210-5.	3
Figura 64. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-1-270: (a) CA-1-270-1; (b) CA-1-270-3; (c) CA-1-270-5.	3
Figura 65. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-2-25: (a) 4, (b) 8, (c)12, (d)16, (e) 20 e (f)24 semanas.	4
Figura 66. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-2-55: (a) 4, (b) 8, (c)12 e (d) 24 semanas.	5
Figura 67. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-2-70: (a) 4, (b) 8, (c)12, (d) 20 e (e) 24 semanas.	6
Figura 68. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-2.1-35: (a) 4, (b) 8, (c)12, (d)16 e (e) 24 semanas.	7
Figura 69. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-2.1-55: (a) 4, (b) 8, (c)12, (d)16, (e) 20 e (f) 24 semanas.	8
Figura 70. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-2.1-70: (a) 4, (b) 8, (c)12, (d)16, (e) 20 e (f) 24 semanas.	9

Tabelas

Tabela 2-1. Propriedades térmicas de materiais compósitos PRFs	21
Tabela 2-2. Propriedades mecânicas dos materiais compósitos PRFV pultrudados sujeitos a temperatura	28
Tabela 2-3. Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de absorção para PRFVs	43
Tabela 2-4. Degradação das propriedades mecânicas do material PRF sujeitos a envelhecimento higrotérmico	48
Tabela 2-5. Propriedades térmicas de materiais compósitos PRFs sujeitos a ambiente higrotérmicos	52
Tabela 3-1. Descrição dos ensaios físicos, químicos, térmicos e mecânicos do material.	73
Tabela 3-2 - Identificação dos materiais estudados.	74
Tabela 3-3. Descrição das condições ambientais de tratamento aplicadas as amostras do perfil pultrudado	76
Tabela 3-4. Nomenclatura dos corpos de prova utilizados no programa experimental	80
Tabela 3-5 - Equipamentos do sistema de aquisição DIC	93
Tabela 4-1. Propriedades características do material compósito pultrudado.	96
Tabela 4-2 – Principais ligações presentes na estrutura molecular da resina éster vinílica.	97
Tabela 4-3 - Resumo dos valores dos picos típicos do espectro FTIR da resina éster vinílica (e similares)	98
Tabela 4-4 - Resumo dos valores dos picos típicos do espectro FTIR da fibra de vidro (compósitos PRFV) [207,211,302]	99
Tabela 4-5 - Resumo dos valores dos picos típicos do espectro FTIR que podem estar presentes no compósito PRFV	100
Tabela 4-4 - Classificação dos modos de falha obtidos no ensaio de cisalhamento interlaminar para todas as condições avaliadas no programa experimental	101
Tabela 4-5. Classificação das rupturas obtidas a partir do ensaio de cisalhamento interlaminar em função do modo de falha – condição CA-0	102
Tabela 4-8. Valores da energia dissipada na ruptura, antes e após o processo de otimização – Amostra CA-0-4	120
Tabela 4-9 - Valores da energia dissipada no momento da ruptura, antes e após o processo de otimização estipulado	122
Tabela 4-10. Valores dos parâmetros da lei coesiva para as amostras na condição CA-0	123
Tabela 4-11. Valores da tensão e deslocamento relativo, lei coesiva, obtidos na literatura para compósitos	124

Tabela 5-1 - Segmentação de material obtida a partir de análise tomográfica.	131
Tabela 5-2 - Resultados da análise TGA (Souza [5]).	131
Tabela 5-3 – Resistência ao Cisalhamento interlaminar (ILSS).	132
Tabela 5-4. Propriedades térmicas em função das diferentes temperaturas na condição CA-1.	138
Tabela 5-5 - Resultados do ensaio de excitação por impulso das amostras CA-1	141
Tabela 5-6 – Resistência interlaminar: CA-1	144
Tabela 5-7. Classificação das rupturas obtidas a partir do ensaio de cisalhamento interlaminar em função do modo de falha – condição CA-1	147
Tabela 5-8 - Valores dos parâmetros da lei coesiva para as amostras na condição CA-1	157
Tabela 6-1. Avaliação da qualidade da água deionizada após o período de condicionamento nas condições CA-2-55 e CA-2-70	166
Tabela 6-2 - Resultados do ensaio de absorção das amostras CA-3.	169
Tabela 6-3 – Parâmetros do processo de difusão Fickiana (difusividades D e concentrações saturadas M_{∞}) obtidos para cada condição de envelhecimento analisada pela solução analítica da equação de Fick.	171
Tabela 6-4. Parâmetros do processo de difusão (difusividades D e erro R^2) obtidos para três soluções analíticas para a condição de imersão.	175
Tabela 6-5. Parâmetros do processo de difusão (difusividades D e erro R^2) obtidos para três soluções analíticas para a condição de umidade relativa (95%).	175
Tabela 6-6. Resultados obtidos para a resistência interlaminar aparente – corpos de prova submetidos a envelhecimento higrotérmico	188
Tabela 6-7. Classificação das rupturas obtidas a partir do ensaio de cisalhamento interlaminar em função do modo de falha	196
Tabela 6-8. Retenção de propriedade (Resistência interlaminar, %),	204
Tabela 6-9. Parâmetros para previsão de propriedades residuais de sistemas PRFV típicos.	205
Tabela 6-10. Retenção de propriedade (Resistência Interlaminar, %) em função da massa absorvida corrigida	207
Tabela 6-11 - Valores dos parâmetros da lei coesiva para as amostras na condição CA-2	209
Tabela 6-12 - Valores dos parâmetros da lei coesiva para as amostras na condição CA-2.1	210
Tabela 1. Resultados do ensaio de absorção das amostras CA-2.	11
Tabela 2. Resultados do ensaio de absorção das amostras CA-2.1-35 da câmara de 35 °C.	12
Tabela 3. Resultados do ensaio de absorção das amostras CA-2.1-55 da câmara de 55 °C.	12

Tabela 4. Resultados do ensaio de absorção das amostras CA-2.1-70 da câmara de 70 °C.	13
Tabela 5. Resultados do ensaio de excitação por impulso das amostras CA-2.1-35	14
Tabela 6. Resultados do ensaio de excitação por impulso das amostras CA-2.1-55	14
Tabela 7. Resultados do ensaio de excitação por impulso das amostras CA-2.1-70	14
Tabela 8. Resultados do ensaio de excitação por impulso das amostras CA-2-35	14
Tabela 9. Resultados do ensaio de excitação por impulso das amostras CA-2-55	15
Tabela 10. Resultados do ensaio de excitação por impulso das amostras CA-2-70	15
Tabela 11. Resistência interlaminar CA-2	26
Tabela 12. Resistência interlaminar CA-2.1	26
Tabela 13. Resistência interlaminar CA-3	27
Tabela 14. Parâmetros do sistema CIELAB	28
Tabela 15. Resultado obtido a partir do ensaio com o Colorímetro: Condição CA-2-35	29
Tabela 16. Resultado obtido a partir do ensaio com o Colorímetro: Condição CA-2-55	29
Tabela 17. Resultado obtido a partir do ensaio com o Colorímetro: Condição CA-2-70	30
Tabela 18. Resultado obtido a partir do ensaio com o Colorímetro: Condição CA-2.1-35	30
Tabela 19. Resultado obtido a partir do ensaio com o Colorímetro: Condição CA-2.1-55	30
Tabela 20. Resultado obtido a partir do ensaio com o Colorímetro: Condição CA-2.1-70	31
Tabela 21. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2-35	31
Tabela 22. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2-55	31
Tabela 23. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2-70	32
Tabela 24. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2.1-35	32
Tabela 25. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2.1-55	33
Tabela 26. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2.1-70	33

Tabela 27. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2-35	33
Tabela 28. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2-55	34
Tabela 29. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2-70	34
Tabela 30. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2.1-35	34
Tabela 31. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2.1-55	35
Tabela 32. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2.1-70	35

Equações

(2-1)	17
(2-2)	33
(2-3)	33
(2-4)	33
(2-5)	45
(2-6)	45
(2-7)	56
(2-8)	56
(2-9)	64
(2-10)	64
(2-11)	64
(2-12)	64
(2-13)	65
(2-14)	65
(2-15)	65
(2-16)	65
(3-1)	83
(3-2)	83
(3-3)	84
(3-4)	84
(3-5)	84
(3-6)	84
(3-7)	89
(3-8)	92
(4-1)	114
(4-2)	115
(4-3)	116
(4-4)	116
(4-5)	117
(4-6)	117
(4-7)	118
(4-8)	118
(5-1)	150
(5-2)	151
(5-3)	152
(6-1)	170
(6-2)	171
(6-3)	171
(6-4)	174
(6-5)	174
(6-6)	202
(6-7)	203

(6-8)
(6-9)

206
207

Símbolos

C.V. – coeficiente de variação da amostra (em porcentagem)
n – número de amostras
 F_{sbs} – resistência ao cisalhamento interlaminar (MPa)
P – força aplicada na amostra (N)
 P_m – máxima força observada durante o ensaio (N)
 P_f – força aplicada na amostra na falha (N)
 P_c – força crítica para modo II de fratura
b – largura (mm)
h – espessura (mm)
A – área (mm²)
L – comprimento (mm)
 L_t – *span* da amostra
 L_c – distância do centro do ponto de apoio na extremidade trincada da amostra até a ponta da trinca da amostra
 L_u – distância do centro do ponto de apoio da extremidade não trincada da amostra até a extremidade não trincada
 δ – deslocamento (mm)
 ϵ – símbolo geral para deformação
 σ – tensão normal (MPa)
 ν - coeficiente de Poisson
E – módulo de elasticidade axial (GPa)
 E_f – módulo a flexão (GPa)
 E' – módulo de armazenamento
 E'' – módulo de perda
 $\tan \delta$ – tangente de delta (amortecimento)
T - temperatura
 T_g – temperatura de transição vítrea
 T_t – temperatura de pico da curva tangente de delta
 T_d – temperatura de degradação
 ρ_c – massa específica do compósito
 ρ_m – massa específica da matriz
 ρ_r – massa específica do reforço
 V_m – fração volumétrica da matriz
 V_r – fração volumétrica do reforço
 V_v – fração volumétrica de vazios
 W_m – fração mássica de matriz
 W_r – fração mássica de reforço
 r_1 – raio do rolete para aplicação de carga
 r_2 – raio do rolete de apoio
C – *flexibilidade* da amostra

U – energia de deformação elástica
 F - trabalho
 Π – energia potencial
 a – comprimento de fissura
 a_i – comprimento da trinca inserida nas amostras trincadas
 a_j - a j^{th} comprimento de trinca usada durante a calibração compliance ($j = 1,2$)
 a_o – comprimento de delaminação delamination usado no ensaio de fratura
 a_{PC} – comprimento de trinca usado durante ensaio PC (com amostras pré-trincadas)
 Δs – máximo valor medido da diferença no comprimento de trinca ao longo da fronteira da delaminação da pré-trinca
 G - taxa de energia de deformação liberada
 G_{Ic} - taxa energia de deformação liberada em modo I
 G_{IIc} - taxa energia de deformação liberada em modo II
 G_{IIIc} - taxa energia de deformação liberada em modo III
 m - slope of the linear fit of compliance versus crack length cubed data
 α – grau de cura do material
 $H(t)$ - calor gerado em função do tempo t
 H_{tr} - total de calor que será liberado durante uma reação
 ΔH_s - entalpia
 η – viscosidade
 D - difusividade
 D_x, D_y, D_z - difusividades de umidade de cada direção principal (x,y,z)
 E_a é a energia de ativação da difusão
 R é a constante universal dos gases nobres (8,31 J/mol. K)
 M – massa de umidade absorvida
 M_∞ - saturação
 SW - água salina (do inglês, *saltwater*)
 DW - água destilada (do inglês, *desltiled water*)
 EW - água deionizada (do inglês, *deionized water*)
 AW - solução alcalina (do inglês, *alkaline solution*)
 β - coeficiente de expansão por umidade
 FV - fibra de vidro
 FC - fibra de carbono
 PO - poliéster
 VE - éster vinílica
 EP - epóxi
 FE - fenólica
 S_∞ - propriedade residual
 τ - tempo característico
 τ_{ILSS} – resistência interlaminar aparente

1. Introdução

Os materiais compósitos são definidos como aqueles obtidos pela união entre dois ou mais materiais quimicamente distintos com uma interface definida entre eles. Segundo Callister [1], a fase descontínua, denominada de reforço, é usualmente mais resistente que a fase contínua, denominada de matriz. A interface entre esses materiais é caracterizada, em geral, por uma descontinuidade de propriedades. As propriedades dos compósitos são fortemente influenciadas pelas propriedades dos seus materiais constituintes e pela geometria do reforço, levando em conta sua forma, tamanho e distribuição. Broutman *et al.* [2] explicam que é possível que compósitos que contêm reforço com geometrias idênticas sejam diferentes sob vários aspectos, tais como frações volumétricas, distribuições e orientações das fibras distintas.

Os materiais compósitos foram desenvolvidos, em diferentes setores, para melhorar as propriedades mecânicas existentes dos materiais tradicionais, como a resistência, rigidez, dureza e resistência a temperaturas elevadas [2]. Não apenas os tipos de matriz e reforço escolhidos, mas também o processo de fabricação utilizado é importante para determinar suas propriedades finais. Diversos processos de fabricação são aplicados a materiais compósitos, e cada um deles possui características específicas. No caso de compósitos de polímero reforçado com fibras (PRF) para aplicações estruturais na indústria da construção civil, a pultrusão vem ganhando destaque por conta da elevada produtividade, custo moderado e pela capacidade de produção de materiais com boas propriedades mecânicas [2]. Além disso, a pultrusão é um processo contínuo e automatizado que produz perfis pré-fabricados com alta qualidade de acabamento [3]. Os materiais compósitos pultrudados PRFs são caracterizados por apresentarem boas resistências mecânicas, baixo peso específico e alta resistência à corrosão. Nesse sentido, a avaliação das propriedades física, térmica e mecânica de pultrudados foi conduzida sob diferentes aspectos, tais como ensaios de tração, compressão, cisalhamento, entre outros [4,5].

Recentemente materiais compósitos PRFs têm recebido maior atenção por parte da indústria *off-shore* [6,7], especialmente sistemas compostos por resina fenólica, por questões de segurança [8]. Onde o material fica exposto a um ambiente altamente agressivo, em condições como: salinidade, umidade, temperatura elevada, ciclos térmicos e impactos mecânicos. Nessas condições, os materiais precisam atender a requisitos de normas específicas, como a norma ISO 24817 [9], que estabelece critérios para ensaios de desempenho e durabilidade de reparos de materiais compósitos. Entre os principais requisitos, destacam-se a resistência à corrosão, a durabilidade, a resistência mecânica, entre outros. Nesse contexto, o estudo da influência dos parâmetros ambientais nas propriedades de compósitos PRFs é muito importante para garantir a segurança e confiabilidade de sua aplicação. Diversas investigações experimentais avaliaram materiais pultrudados PRFs sob diferentes condições ambientais, como por exemplo, exposição a temperatura baixa, moderada e elevada, ciclos térmicos e úmidos, e a combinação destes efeitos [10–18].

A degradação das propriedades dos compósitos PRFVs devido a exposição a temperaturas moderadas/elevadas é atribuída principalmente à matriz polimérica e à interface matriz/fibra, sendo menos dependente da fibra [19–21]. As investigações experimentais englobam desde análises não destrutivas (do inglês, *non-destructive techniques* – NDT), como as técnicas MEV [4,19,20,22], microscopia óptica [23,24] e microtomografia [25–27], como ensaios destrutivos específicos, tais como o DSC, DMA, TGA [4,28] e gerais, como flexão, tração, entre outros. Os estudos sobre o efeito da temperatura nas propriedades mecânicas dos PRFs pultrudados apresentam-se, de forma geral, em cenários extremos [21], ou seja, elementos estruturais sujeitos diretamente às chamas, ou cenários onde as temperaturas são próximas à T_g do material, nesse caso relativamente baixas. A maior parte dos trabalhos referentes aos cenários intermediários, onde o material está sujeito a temperaturas entre sua temperatura de transição vítrea, T_g , e de degradação, T_d , trata de análises com o material em condição de serviço [4,28–33]. É encontrado um número limitado de

trabalhos publicados abordando as propriedades residuais de perfis pultrudados de PRFV, ou seja, após resfriamento [5,19,20,24]. Outros exemplos de estudos encontrados na literatura são a avaliação do material sob ciclos térmicos [4,23] e diferentes tratamentos térmicos [34]. Demonstrou-se que as propriedades mecânicas dos materiais PRFs são significativamente afetadas pelo aumento da temperatura, principalmente pelas propriedades dominantes da matriz, como as propriedades transversais e interlaminares. Ainda foram relatados que tratamentos térmicos aumentam o valor da temperatura de transição vítrea [23,33], comportamento que pode estar relacionado ao fenômeno de pós-cura do material.

Os estudos da influência da temperatura em conjunto com a umidade nas propriedades de materiais PRFs, foram também investigados em diferentes cenários [35–38]. Alguns aspectos interessantes podem ser destacados desses estudos quanto a absorção de umidade: (i) a água destilada/deionizada promove maior teor de saturação e difusividade do que a água salgada, (ii) a temperatura mais alta promove maior difusividade e saturação, (iii) maior fração volumétrica das fibras tende a induzir uma menor quantidade de umidade absorvida. Adicionalmente, os estudos realizados para compreender os efeitos do ambiente higrotérmico nas propriedades mecânicas de compósitos FRPs, indicaram que: (i) condições ambientais (água salina - SW, água destilada - DW, solução alcalina - AW, água deionizada - EW e umidade relativa - UR) influem diretamente no nível de degradação do FRPs, (ii) temperaturas mais elevadas podem promover maior degradação no material, e (iii) os materiais constituintes (tipos de fibras e resinas) têm influência significativa nas propriedades mecânicas do material compósito. Alguns estudos observaram que a temperatura pode ser um fator acelerador da degradação das propriedades mecânicas em compósitos, podendo ser descrita pelo modelo de *Arrhenius* [13]. Outros estudos, apontaram melhorias nas propriedades mecânicas após exposição a ambiente higrotérmico, devido a pós-cura [39,40]. Além disso, a complexidade do comportamento aumenta quando o material é sujeito a

efeitos sobrepostos ao longo do tempo, tais como a pós-cura, hidrólise ou plastificação [41,42].

Os estudos apresentados com relação ao efeito da temperatura e do ambiente higrotérmico em compósitos pultrudados PRFVs, constituem um banco de dados com uma alta variabilidade, com sistemas muito específicos de compósitos pultrudados, como com diferentes reforços (geralmente fibra de vidro e carbono), frações volumétricas de fibra, composição de matriz polimérica, taxas de carregamento e configurações de ensaios. Os dados da literatura não parecem convergir dados de estudos para um mesmo tipo de perfil e correlacioná-los de uma forma ampla. Demonstrando-se a necessidade de um estudo consolidado a esse respeito.

Adicionalmente, uma questão-chave para o estudo de pultrudados reside na compreensão das propriedades interlaminares do material. A região de aderência entre as camadas do PRF, é uma das regiões mais susceptíveis a falha em compósitos pultrudados. As propriedades interlaminares estão relacionadas com as características físico-químicas das interfaces entre as camadas do material compósito, como a adesão entre as fibras de reforço e a matriz, e a presença de defeitos ou descontinuidades. Nesse contexto, a análise da fratura interlaminar em modo II, avalia o mecanismo da propagação da fissura no plano xz. As investigações experimentais relacionadas a propriedades de fratura, são bastante escassas para materiais compósitos pultrudados, e muito poucos dados e conclusões efetivas se obteve quanto ao comportamento a fratura até o presente momento [43,44]. Observa-se que os ensaios de fratura são mais comuns em compósitos poliméricos laminados, onde as pré-trincas são introduzidas de forma controlada durante a fabricação. A análise de fratura em modo II não é trivial ou normatizada para compósitos pultrudados PRFV, de forma que poucos dados e conclusões efetivas foram obtidos até o momento a esse respeito, exceto quando se analisam juntas coladas de compósitos [43,44].

Os efeitos da temperatura nas propriedades de fratura, também têm recebido maior atenção nos últimos anos [45–51], porém poucos a respeito do modo II [52,53]. Os pesquisadores observaram resultados conflitantes, com aumento relativo ou nenhuma mudança significativa na taxa de energia de deformação liberada em temperaturas mais elevadas (abaixo da temperatura de transição vítrea) [48,54]. As discrepâncias entre os estudos realizados provavelmente podem ser atribuídas a diferenças nos procedimentos de fabricação dos laminados compósitos e aos efeitos de danos pré-existentes já comentados. Já a influência do hidro envelhecimento na tenacidade à fratura interlaminar também foi estudada por alguns autores [35,50,55–57]. Os resultados mostraram que, em geral, o envelhecimento promovido pela água nos compósitos reduz a tenacidade à fratura [56]. Nesse cenário, a exposição de amostras que contenham uma pré-fissura, procedimento padrão para avaliação de amostras de compósitos para ensaios de fratura, ainda podem alterar as características de absorção de umidade do material compósito. Consequentemente, modificando as condições reais de degradação ao longo do período de envelhecimento dessas amostras. Além disso, há de destacar que, a introdução de uma pré-fissura posteriormente ao envelhecimento, pode introduzir danos iniciais indesejáveis, comprometendo a confiabilidade dos resultados das análises das propriedades de fratura.

Com o objetivo de suprir lacunas apontadas, realizou-se uma extensa investigação experimental, buscando compreender os efeitos da temperatura e umidade nas propriedades de um perfil pultrudado PRFV, principalmente no que diz respeito as propriedades interlaminares, culminando na proposição de uma nova metodologia para avaliação da fratura em modo II em materiais compósitos pultrudados PRFVs.

1.1. Motivação

A relevância do trabalho está na contribuição para alguns pontos de interesse a respeito do comportamento de materiais compósitos pultrudados, que atualmente estão deficitários de investigação experimental e teórica na literatura. Os seguintes pontos estão listados a seguir:

1. Melhor entendimento da influência da temperatura nas propriedades mecânicas interlaminares do material compósito pultrudado polimérico reforçado com fibra de vidro (PRFV). Neste âmbito, levando em conta aspectos importantes que influenciam o seu comportamento, como por exemplo, a resina utilizada, a fração volumétrica e arquitetura de fibras, o grau de cura e a espessura do perfil estrutural. Entender o efeito da temperatura no comportamento do material é essencial para avaliar seu desempenho em condições adversas e, desta forma, garantir a segurança necessária ao projeto estrutural.
2. Estudo da influência da temperatura em conjunto com a umidade nas propriedades do material compósito polimérico pultrudado reforçado com fibra de vidro (PRFV), considerando diferentes combinações de cenários para um mesmo perfil estrutural.
3. Avaliação dos efeitos de diferentes condições ambientais nas propriedades do material compósito pultrudado PRFV, especialmente relacionadas à fratura. No caso de materiais compósitos pultrudados, a análise de fratura em modo II não é trivial ou normatizada, devido à dificuldade de inserir a camada de filme, tradicionalmente utilizada para introdução de uma pré-fissura controlada, no processo de fabricação. Nesse contexto, o desenvolvimento de uma nova metodologia para avaliar a fratura em modo II para materiais compósitos poliméricos pultrudados reforçados com fibra de vidro (PRFV) é necessária.

1.2. Objetivos

O principal objetivo do trabalho é a investigação das propriedades interlaminares de materiais compósitos pultrudados. Propondo um estudo abrangente, englobando avaliações do efeito de diferentes condições ambientais no comportamento do material e uma proposta de metodologia para estudo das propriedades interlaminares de fratura. Para atingir o objetivo global do trabalho, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Avaliação das propriedades termo-físico-mecânicas de materiais pultrudados com diferentes resinas, fração de fibras, arquitetura de fibras e espessuras. Ênfase será dada às propriedades transversais e interlaminares, pouco abordadas na literatura. Propriedades que são extremamente dependentes do processo de pultrusão (tempo da cura), da variação da arquitetura de fibra dentro do material (número de camadas, espessura do perfil, fração volumétrica de fibras) e da matriz constituinte do sistema. Essa avaliação foi conduzida no estudo preliminar da presente tese
- A partir do entendimento sobre a degradação das propriedades com a temperatura, avaliar a influência da temperatura em conjunto com a umidade no comportamento do material pultrudado. Nesse contexto, avalia-se um perfil estrutural sob três condições ambientais: imersos em água deionizada sob temperatura de 25 °C, 55 °C e 70 °C; expostos a umidade relativa 95% em névoa salina sob temperaturas de 35 °C, 55 °C e 70 °C; expostos a ambiente marinho (condicionados em ambiente real – região litorânea do Rio de Janeiro)
- Desenvolvimento de uma metodologia para estimativa das propriedades de fratura em modo II interlaminar para materiais compósitos poliméricos pultrudados reforçados com fibra de vidro (PRFV).

1.3. Estrutura do trabalho

A estrutura do trabalho foi adotada para melhor apresentar as discussões e conclusões a respeito do problema de investigação enunciado, e os objetivos específicos definidos para a investigação. O trabalho desenvolvido resultou em duas publicações em periódicos e três em desenvolvimento, referentes as etapas de investigação teórica, análise e discussão de resultados (Capítulos 4, 5 e 6).

O presente trabalho obedece a uma estrutura organizacional tradicional. A estrutura foi dividida em: introdução, estado da arte, metodologia, análise

e discussão dos resultados (três capítulos independentes) e uma conclusão final. A exploração dos diferentes objetivos foi distribuída em três capítulos independentes que, possuem suas discussões e conclusões próprias. No total oito capítulos, numerados de 1 a 8, serão apresentados e descritos individualmente, com objetivo de orientar a leitura e auxiliar na análise dos resultados obtidos. Ressaltando que os capítulos 4, 5 e 6, são constituídos por subcapítulos que correspondem às etapas de apresentação, discussão e conclusão que permitem ter uma visão aprofundada dos objetivos específicos dessa tese. A seguir, estão listadas as etapas de investigação e a sua correspondência com os capítulos que constituem a estrutura do trabalho.

- Capítulo 1: Introdução geral sobre o trabalho, com apresentação dos objetivos, organização e trabalhos publicados;
- Capítulo 2: É apresentado o estado da arte dos principais assuntos de interesse para o atendimento dos objetivos traçados para investigação da tese. O Capítulo é dividido em cinco subseções, que serão descritas a posteriori.
- Capítulo 3: Apresentação do programa experimental, traçando os objetivos principais de cada etapa, além da descrição dos materiais e métodos utilizados para se alcançar os objetivos propostos na tese.
- Capítulo 4: São apresentadas a análise das propriedades do material compósito pultrudado PFRV na condição de referência, e a proposta de metodologia para determinação de parâmetros de fratura
- Capítulo 5: É apresentado o estudo desenvolvido a respeito da influência de temperaturas moderadas e elevadas nas propriedades de materiais compósitos pultrudados PRFVs.
- Capítulo 6: É apresentado o estudo a respeito do efeito higrotérmico de envelhecimento nas propriedades do material compósito pultrudado PFRV. São apresentadas análises em sete condições ambientais distintas.

- Capítulo 7: São dispostas as conclusões gerais do trabalho, considerando os objetivos específicos avaliados nos capítulos 4, 5 e 6, e a resposta ao problema de investigação é apresentada. Complementarmente, são enunciadas algumas limitações do estudo, com recomendações para futuras investigações;
- Capítulo 8: Referências Bibliográficas.

Adicionalmente, os apêndices com resultados complementares obtidos na investigação experimental, e os anexos com dados utilizados no estudo, estão disponíveis ao fim do trabalho, para consulta. Na parte final deste capítulo, são apresentadas as publicações realizadas ao longo do desenvolvimento desse trabalho, também disponíveis no repositório online.

1.4. Trabalhos publicados

Os trabalhos publicados estão listados a seguir. O primeiro refere-se à investigação inicial, a respeito do efeito da temperatura nas propriedades de materiais compósitos pultrudados, e parte constata da revisão da bibliografia a esse respeito e apresentado no Capítulo 5, Seção 5.1. O segundo, encontra-se na revisão da literatura que será apresentada nas Seções 2.3 e 2.4, relacionada ao estudo dos mecanismos de danos causados por ambiente higrotérmico em materiais compósitos poliméricos reforçados com fibra (PRF) e seus efeitos deletérios.

- I. Influence of moderate/high temperatures on the residual flexural behavior of pultruded GFRP: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108335>;
- II. Hygrothermal aging of steel/FRP pipe repair systems: A literature review: <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2022.104881>.

2. Revisão Bibliográfica

Nesse capítulo será apresentado o estado da arte relacionado aos principais assuntos de interesse para o atendimento dos objetivos traçados para investigação da tese. O Capítulo é dividido em cinco subseções, (i) considerações iniciais a respeito do material e processo de fabricação; (ii) efeito da temperatura nas propriedades dos compósitos poliméricos reforçado com fibra de vidro (PRFV, do inglês *glass fiber reinforced polymer - GFRP*); (iii) efeito da umidade nas propriedades do PRFV; (iv) efeito do ambiente higrotérmico nas propriedades de materiais compósitos poliméricos reforçados com fibra (PRF); (v) propriedades de fratura do PRFV. As subseções “ii” e “iii”, referem-se ao trabalho publicado, conforme mencionado no capítulo anterior.

2.1. Considerações Iniciais

A aplicação de materiais compósitos poliméricos reforçado com fibra (PRF, do inglês *fiber reinforced polymer - FRP*) tem aumentado significativamente nas últimas décadas [21,29,58–61]. Os compósitos PRFs podem ser fabricados combinando diferentes tipos de fibra e matriz. Exemplos de fibras utilizadas são as fibras de vidro, carbono e aramida. Dentre essas, a fibra de vidro tipo *E* é a mais utilizada na indústria, englobando cerca de 95% da produção de fibra de vidro [61]. Ela pode ser apresentada na forma de filamentos contínuos e/ou tecidos. As matrizes mais utilizadas em PRFs são as termorrígidas, como a poliéster, éster-vinílica, epóxi e fenólica. A escolha da combinação fibra/matriz do compósito dependerá essencialmente do desempenho que se espera obter do material e do custo disponibilizado [1,3,6]. A utilização de aditivos à matriz polimérica do compósito também é um procedimento usual e tem como objetivo principal reduzir custos e/ou modificar alguma propriedade. Os aditivos disponíveis incluem cargas, plastificantes, estabilizantes, corantes e retardadores de chamas [1,62]. Os aditivos do tipo cargas são os mais comumente empregados para melhorar as propriedades mecânicas do compósito, como resistência à tração e compressão, embora

também aumentem a estabilidade térmica do compósito [63]. As cargas são materiais mais baratos e, quando adicionados à matriz polimérica, reduzem o custo do compósito [1,3,6]. Exemplos são pó de sílica, argila, calcário, entre outros. Outro aditivo muito utilizado são os retardadores de chamas. Eles têm como objetivo aumentar a resistência à combustão, propagação de chama e emissão de gases tóxicos. Exemplos de antichamas são alumina-tri hidratada, hidróxido de magnésio, trióxido de antimônio, e fosfatos halogenados [64].

Em geral, os compósitos PRF são caracterizados por apresentarem boa resistência mecânica, baixo peso específico e alta resistência à corrosão [1,3,65,66]. Estas características tornaram o PRF um grande atrativo para as indústrias de construção civil e petróleo, principalmente em ambientes agressivos [58,59]. Podem-se citar como exemplos de aplicação: (i) elementos estruturais [58,67], (ii) componentes de torres de transmissão elétricas [68], e (iii) estruturas no setor offshore (i.e. grades de piso, componentes de escadas, tubulações diversas, tanques de armazenamento, sistemas de suporte por cabo, etc.) [7].

Dentre os possíveis processos de produção, a pultrusão se destaca por sua elevada produtividade. A pultrusão é um processo contínuo e automatizado, e atualmente, é um dos processos mais eficazes para a produção de perfis estruturais PRFs [1,3,6]. Os compósitos PRF pultrudados se destacam por permitirem fabricação de perfis pré-fabricados em larga escala, com altas frações de fibras e seções transversais de formas variadas, mas constantes ao longo do seu comprimento [1,3,6]. O processo de pultrusão utiliza como produtos primários basicamente a matriz, na forma líquida, e as fibras em diferentes formas: fibras contínuas, mantas e tecidos de fibras, além do véu como material de acabamento. As fibras contínuas têm o objetivo de proporcionar resistência longitudinal ao compósito e a manta e o tecido de fibra resistência transversal. A produção dos perfis se inicia com a inserção das fibras contínuas (do inglês *Roving*) e a manta (do inglês *chopped strand mat - CSM*) tensionadas através de uma pré-forma [1,3,6]. O tensionamento é garantido através de um mecanismo de puxadores que permitem que as fibras fiquem alinhadas.

Antes de ingressarem na forma, as fibras passam por um tanque de impregnação, onde são impregnadas pela matriz escolhida [69]. Comumente, para perfis estruturais, são utilizadas as matrizes termorrígidas poliéster, éster vinílica, epóxi e fenólica [1,3,6]. Em seguida, são cobertas por um véu de acabamento, e o conjunto é guiado para um molde de metal aquecido onde ocorre a cura do material [69]. Usualmente, três diferentes zonas se formam dentro do molde, a primeira com a resina no estado líquido, a segunda com uma viscosidade mais alta (início da formação das ligações cruzadas no polímero, ou da cura do material) e por fim o compósito em seu estado sólido. O perfil curado é então cortado com comprimento desejado [69]. A Figura 2-1 mostra um esquema do processo de pultrusão [70].

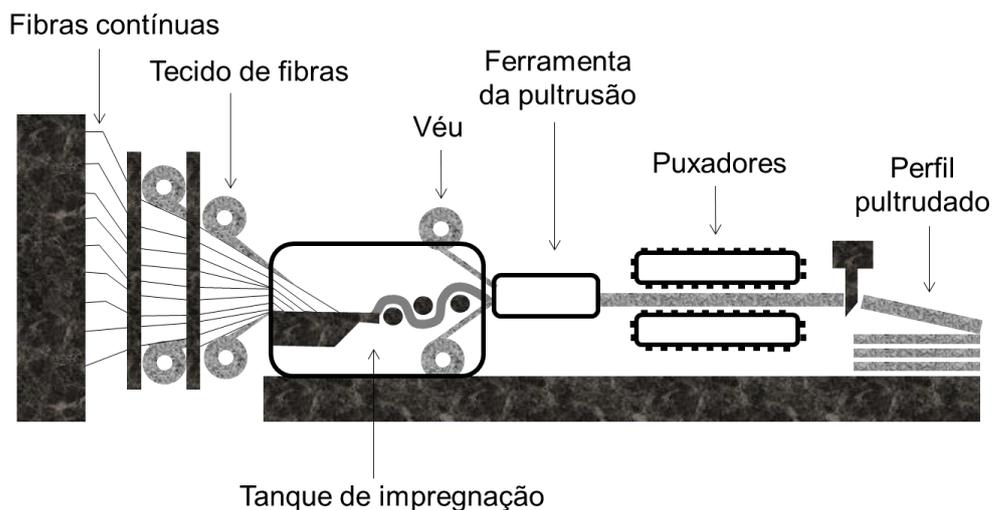


Figura 2-1. Processo de Pultrusão (Adaptado de [70]).

O perfil pultrudado terá propriedades dependentes do tipo de resina e fibra utilizadas, além da arquitetura das fibras e dos parâmetros do processo de pultrusão, tais como a velocidade do processamento [71], a temperatura de cura e comprimento do molde [72,73], a impregnação da fibra/matriz, e arquitetura de fibra. A velocidade de processamento, referente a passagem do elemento no molde aquecido para a cura, varia de 1m/min a 60 m/min e o comprimento do molde aquecido de 0,9 a 1,5 metros [72,73]. A velocidade e o comprimento do molde aquecido são parâmetros que afetam a impregnação da resina e a cura do material,

fatores que influenciam consideravelmente as propriedades físicas e mecânicas do perfil pultrudado [74]. Como exemplo, a falta de impregnação da resina e bolhas de ar são resultados de uma temperatura de cura ou velocidade de processo inadequadas, que reduzem significativamente as propriedades mecânicas do material final [69].

Como dito anteriormente, as propriedades mecânicas dos compósitos são altamente influenciadas pelas propriedades dos seus constituintes [61]. Com respeito as fibras, a influência da orientação das fibras nas propriedades mecânicas do PRFV em diferentes formulações foi demonstrada por diversos autores [75–79]. Por exemplo, Zhang *et al.* [79] analisaram a resistência à tração e o módulo de elasticidade em corpos de prova cortados à 0°, 10°, 20°, 30°, 45°, 60°, 75° e 90° em relação a direção da pultrusão. A orientação da fibra apresentou uma influência significativa nas propriedades mecânicas do material. De forma geral, as propriedades do material aumentam conforme a orientação das fibras se aproximava de 0°. Comparativamente, a resistência à tração de amostras com fibras orientadas a 0°, 45° e 90°, foram em média, respectivamente, 342, 112 e 93 MPa. Como pode ser observado, para ângulos superiores a 45°, a variação da resistência foi menor que 10%, indicando uma sensibilidade baixa à mudança dos ângulos nessa configuração [79]. Os modos de falha foram semelhantes para todos os corpos de prova. Assim como a orientação da fibra, a sua fração volumétrica influencia significativamente as propriedades do PRF, inclusive quanto ao modo de falha e à resistência do compósito [80]. Além de ser observado que as propriedades mecânicas de compósitos PRFs podem ser melhoradas com o aumento da fração volumétrica de fibras [81], observa-se que um excesso de fibras (valores acima de 60-70%) podem prejudicar as propriedades mecânicas do material; embora, a rigidez continue aumentar, a resistência atinge um pico e em seguida decai [81,82]. Na fabricação do compósito, é importante a impregnação da fibra na resina a fim de se obter uma apropriada interação entre os constituintes. Quando se tem um volume excessivo de fibra, há uma maior dificuldade de obter essa transmissão. Além disso, em pultrudados, o excesso de fibras contínuas prejudica muito as propriedades

transversais do material. Mini *et al.* [82] avaliaram compósitos reforçados com fibra de vidro, com frações volumétricas entre 38,6% e 48,9%, submetidos à fadiga. O volume ótimo de fibras determinado pelo estudo foi de 41%. Além disso, concluiu-se que o excesso de fibra pode causar redução da resistência interlaminar do compósito.

Adicionalmente, as propriedades da interface entre os constituintes fibra/matriz e a interface entre as camadas do perfil influenciam significativamente as propriedades dos compósitos pultrudados PRFs. A Figura 2-2 ilustra um esquema básico das interfaces descritas, apresentando um exemplo simples de um compósito com três camadas intercaladas, reforçadas com fibras contínuas e a manta, características de compósitos pultrudados. Por ser caracterizada como uma região de transição entre propriedades, as interfaces são as regiões mais susceptíveis a danos [83,84]. São normalmente relacionadas ao processo de fabricação, que pode levar a perfis com uma porosidade elevada devido à falta de impregnação da resina ou outras falhas, como trincas na interface fibra/matriz geradas pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos constituintes, por velocidades de processamento elevadas e temperaturas de cura inadequadas. Em segundo lugar, quando sujeitas a uma solicitação mecânica, na qual a descontinuidade das propriedades na interface entre a fibra e a matriz origina danos internos no material, pode levar a descolamentos e delaminações no material e por fim, à ruptura [85–90].

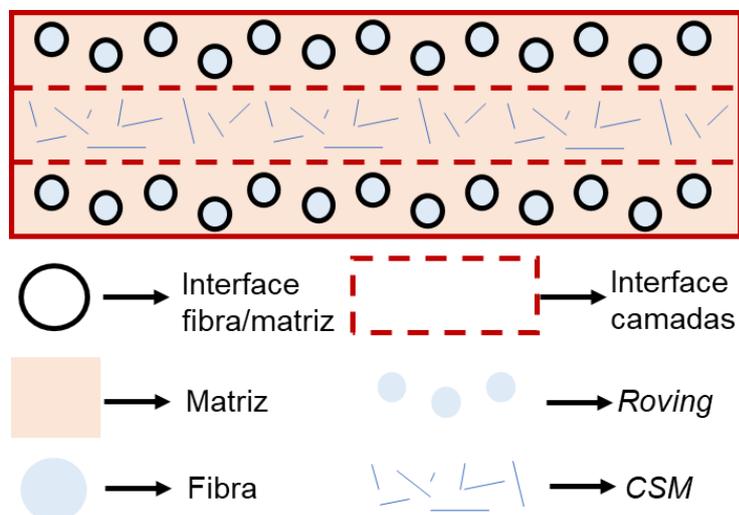


Figura 2-2. Interface: (i) fibra/matriz, (ii) entre camadas.

Dito isso, garantir que a escolha do material seja adequada e o processo de fabricação esteja com bom controle de qualidade, são de suma importância para o adequado desempenho em serviço do compósito pultrudado. Nesse sentido, as propriedades interlaminares são parâmetros críticos. No caso de materiais compósitos pultrudados, é relevante uma abordagem mais ampla sobre o assunto [4,5]. Dentre os diferentes ensaios experimentais para caracterização das propriedades interlaminares de PRFs, tem-se, por exemplo, o ensaio de cisalhamento de entalhe em V, o ensaio losipescu, o ensaio de cisalhamento de entalhe duplo, o ensaio de cisalhamento de compressão e o ensaio de cisalhamento interlaminar [50,51,52–59,60].

O ensaio de cisalhamento interlaminar em viga curta (do inglês, *short beam shear -SBS*) é o mais amplamente utilizado e consolidado em PRFs [4,5,35–38,89–93], embora apresente algumas limitações [94,95]. A resistência ao cisalhamento interlaminar é uma das mais importantes, e relevantes, propriedades estudadas [35–38,89–95], principalmente por ser desencadeadora da delaminação, que é um dos principais mecanismos de falha que leva a ruptura de PRFs. A Figura 2-3 apresenta a ruptura típica observada em PRFs [96], caracterizada por uma delaminação no plano longitudinal interlaminar, começando entre o suporte superior e o inferior, e se propagando até uma das extremidades do corpo de prova. Embora diversos estudos têm sido realizados para avaliar a resistência interlaminar de PRFs [35–38,89–93], pouco se tem disponível para pultrudados [4,5].

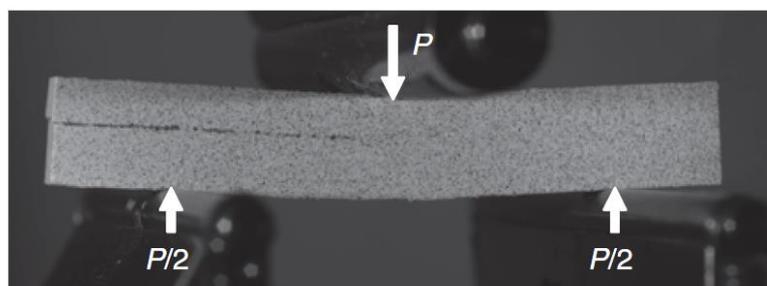


Figura 2-3. Ruptura típica do ensaio de cisalhamento interlaminar (SBS) [96].

Além de fatores ligados à fabricação e à composição do material pultrudado PRF, a influência de parâmetros ambientais também é muito relevante no estudo das propriedades destes, como por exemplo quando são sujeitos às elevadas temperaturas e a uma alta taxa umidade. A análise de longa duração do desempenho de materiais compósitos PRFs sujeitos a diferentes fatores ambientais tem se tornado objeto de estudo de muitos pesquisadores [13,59]. Nesse contexto, os diferentes fatores ambientais investigados foram imersão em água (destilada e salina), condicionamento à alta umidade relativa, temperatura baixa e elevada, ciclos térmicos e úmidos, e a combinação destes efeitos, como exemplo juntando umidade e alta temperatura e analisando os efeitos higrotérmicos [10–18]. Por fim, estudos experimentais e modelos analíticos de previsão do seu comportamento têm sido realizados para investigar as propriedades físicas, químicas e mecânicas dos PRFs [13,35,97,98], inclusive relacionado a propriedades interlaminares, que é o foco desse trabalho.

2.2. Efeito da temperatura nas propriedades do PRFV

2.2.1. Influência do processo de cura nas propriedades finais dos compósitos PRFs

Resinas poliméricas utilizadas na fabricação de perfis pultrudados estruturais são compostas, de forma geral, pela matriz base termorrígida e um endurecedor [99]. A cura em matrizes termorrígidas é um processo que pode ocorrer sob efeito de temperatura e/ou agente de cura, no caso o endurecedor, que reagem quimicamente gerando um processo exotérmico no qual as cadeias poliméricas formam ligações cruzadas [99–102]. À medida que as reações ocorrem com o aumento da temperatura, ocorre um aumento no peso molecular, o que pode levar a uma diminuição significativa no número de pontos reativos na cadeia polimérica e a um aumento da viscosidade do material [99]. Esse processo é conhecido como polimerização, onde o grau de cura, α , que corresponde à extensão desta reação [99,103]. O cálculo para definir α , em geral, se baseia no calor de reação, conforme apresentado na Equação (2-1) [99].

$$\alpha = \frac{H(t)}{H_{tr}} \quad (2-1)$$

Onde $H(t)$ corresponde ao calor gerado em função do tempo t e H_{tr} é o total de calor que será liberado durante toda a reação. Ainda, o grau de cura corresponde a um valor entre 0 e 1 ($\alpha=1$, corresponde a cura total da resina) [99].

A Figura 2-4 mostra um exemplo da evolução do grau de cura (α), da T_g e da viscosidade (η) da resina em função do tempo, para um perfil típico de temperatura T adotado durante o processo de pultrusão [99]. A resina apresenta mudanças significativas em suas propriedades térmicas e mecânicas durante o processo de cura, como na resistência, módulo de elasticidade, entre outros [104]. Os três estados que a resina experimenta durante o processo de cura são, tipicamente: (i) líquido viscoso, antes da gelificação; (ii) sólido borrachoso, após a gelificação (comportamento viscoelástico); e (iii) sólido vítreo (“*glassy state*”), após a vitrificação, exibindo um comportamento de um sólido elástico [99,103].

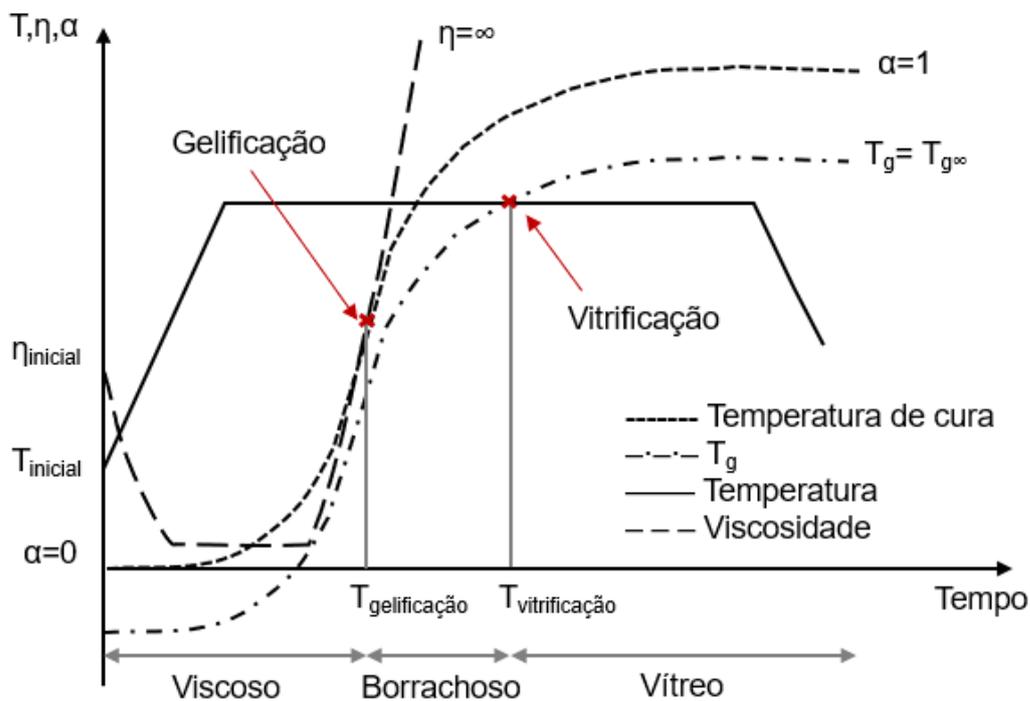


Figura 2-4. Exemplo do ciclo de cura (Adaptado da Ref. [99]).

Nesse processo, a gelificação marca a transição entre o primeiro e o segundo estado, que corresponde à transformação irreversível de um

líquido viscoso para um gel elástico, ou borrachoso, também chamado de ponto de *gel* [103]. Gelificação é a formação das ligações cruzadas, característica principal dos materiais termorrígidos [99,103]. Nesse estágio, o material perde sua capacidade de fluir e não pode mais ser processado, e, portanto, a gelificação define o limite da trabalhabilidade do material [103]. A temperatura da gelificação independe da temperatura de cura e, geralmente, não a afeta também. Por outro lado, a vitrificação, é um fenômeno que pode ou não ocorrer durante a cura, dependendo da temperatura de transição vítrea (T_g) [1,2,99,103]. A temperatura de transição vítrea é a temperatura de transição entre os estados borrachoso e vítreo, a partir da qual os segmentos das cadeias poliméricas da matriz adquirem movimento translacional, crescendo continuamente com o aumento da cura [1,2]. A vitrificação ocorre quando a temperatura de cura atinge ou é superior a T_g , podendo ser reversível se o material for aquecido [1,2,99,103]. Assim, o processamento dos termorrígidos é diretamente ligado à temperatura de gelificação e vitrificação [1,2,99,103].

2.2.2. Mecanismos de degradação induzidos pela temperatura em PRFs

Após o processo de cura do PRF, o material adquire a plena capacidade resistente e suas propriedades térmicas, químicas e mecânicas se estabilizam. Com base no exposto na seção anterior, entende-se que a degradação das propriedades mecânicas dos compósitos PRFV devido à exposição a temperaturas moderadas/elevadas é atribuída principalmente à matriz polimérica e à interface matriz/fibra, sendo menos dependente da fibra [19–21].

No caso de polímeros termorrígidos, que têm sua estrutura molecular caracterizada por ligações cruzadas, o aquecimento a uma temperatura abaixo da T_g , no chamado estado vítreo não acarreta mudanças estruturais e, portanto, não há perda relevante de propriedades [21,99]. Por outro lado, quando compósitos poliméricos ficam expostos a temperaturas moderadas, i.e. valores acima da temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz polimérica, no estado coriáceo (“*leathery state*”), sua rigidez e resistência reduzem significativamente [1,19,105–107]. Nesse estágio, haverá uma

maior mobilidade das cadeias, mas sem passagem para um estágio “borrachoso”, como ocorre em termoplásticos. Nesse estado, a agitação nas moléculas pode ainda prejudicar a transferência adequada de forças entre os constituintes (fibra e matriz) do material. Conseqüentemente, a integridade das propriedades da interface fibra-matriz pode ficar comprometida. Por fim, quando compósitos PRFs ficam expostos a temperaturas elevadas, próximas ao valor da sua temperatura de decomposição (T_d), efeitos deletérios mais acentuados podem ser observados [19,21,99,106–111]. As ligações primárias são rompidas e o material entra em decomposição (estado de decomposição). Compósitos sujeitos a altas temperaturas, da ordem de 300-500°C, apresentam decomposição na sua matriz orgânica, indicando a ocorrência da quebra intermolecular, liberando calor, substâncias voláteis tóxicas e gerando uma perda grande de massa. Embora as fibras de vidro se mantenham resistentes a altas temperaturas, em torno de 800 °C, a maior parte das matrizes poliméricas não suporta esta condição [112].

Em resumo, tendo em vista todas as considerações a respeito dos mecanismos de degradação físicos induzidos pela temperatura, pode-se classificar o comportamento dos materiais PRF em quatro categorias: (i) Temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) da resina; (ii) Temperaturas superiores a T_g , mas inferiores à temperatura de decomposição da resina (T_d); (iii) Temperatura em torno da temperatura de decomposição da resina, ou seja, em torno 300 °C (dependendo do tipo da resina); (iv) Temperaturas superiores a 300 °C, que incluem casos mais extremos de incêndio e pós-fogo [19–21].

Tendo em vista os diferentes comportamentos que o compósito PRF apresenta em função da temperatura de exposição, vários estudos têm sido realizados para investigar os efeitos deletérios nas propriedades físicas e térmicas desses materiais. Primeiramente, análises não destrutivas (do inglês, *non-destructive techniques* – NDT), como as técnicas MEV [4,19,20,22], microscopia óptica [23,24] e microtomografia [25–27], foram empregadas qualitativamente para a identificação de danos nesses cenários, e ainda, utilizadas como dados complementares para a avaliação

da degradação das propriedades dos PRFs. Por outra perspectiva, as análises NDTs de microtomografia [27] e MEV [4,28], ainda foram usadas para análises quantitativas da degradação, como por exemplo, para a estimativa do grau de porosidade, obtenção do valor e variação da fração volumétrica de fibras (correlacionada a perda da matriz com a degradação térmica) [113], e para a identificação de elementos constituintes do material (e.g. aditivos e cargas) [20].

Em segundo lugar, a investigação das propriedades térmicas dos PRFs são também avaliadas a partir de ensaios destrutivos específicos, tais como o DSC, DMA e TGA [4,28]. Em sua grande maioria, esses ensaios são realizados para a caracterização térmica do material, obtendo-se os parâmetros necessários para a compreensão dos limites da degradação física do PRF, a priori classificados em quatro categorias. A partir desse dado, é possível realizar a correlação entre a temperatura e as diferentes propriedades mecânicas para avaliar a degradação induzida pela temperatura nos materiais PRFs. Adicionalmente, alguns estudos expandiram essa análise avaliando as propriedades térmicas do PRF após a exposição à diferentes cenários, como por exemplo: (i) diferentes ciclos térmicos [4,23], (ii) tratamentos térmicos [34], e após exposição a temperaturas moderadas (e elevadas) [33]. De forma geral, foi relatado que tratamentos térmicos aumentam o valor da temperatura de transição vítrea [23,33], comportamento que pode estar relacionado ao fenômeno de pós-cura do material. Além disso, no estudo de Bai *et al.* [23] foi observado um valor similar da T_g nas direções longitudinal e transversal, indicando que os efeitos da temperatura dependem principalmente da matriz constituinte. Por outro lado, a exposição continuada, em diferentes ciclos térmicos, tende a reduzir a T_g [4], mesmo que de forma sutil, dependendo principalmente, da degradação da matriz polimérica.

A Tabela 2-1 resume os valores das propriedades térmicas características de materiais PRFs, inclusive com dados dos estudos que avaliaram essas propriedades após a exposição a diferentes cenários.

Tabela 2-1. Propriedades térmicas de materiais compósitos PRFs

Autor	Material	Matriz	Ensaio	Propriedade avaliada	Resultado (°C)
Schmidt <i>et al.</i> [20]	PRFV Pultrudado	Poliéster	TGA	T _d	339
		Fenólica	TGA	T _d	561
Cardoso e Harries [24]	PRFV Pultrudado	Poliéster	DMA ^A	T _g	128
		Éster vinílica	DMA ^A	T _g	114
	PRFV Pultrudado (tratamento térmico)	Poliéster	DMA ^A	T _g	130
		Éster vinílica	DMA ^A	T _g	116
Bai e Keller [30]	PRFV pultrudado	Poliéster	DMA ^A	T _g	155
Correia <i>et al.</i> [28]	PRFV pultrudado	Poliéster	DMA ^A	T _g	149
			TGA	T _d	375
Ashrafi <i>et al.</i> [114]	PRFV	Epóxi	DMA ^A	T _g	110
	PRFV	Éster vinílica	DMA ^A	T _g	105
Manalo <i>et al.</i> [115]	PRFV	Éster vinílica	TMA	T _g	116
Souza [5]	PRFV	Poliéster	TGA	T _d	368
		Éster Vinílica	TGA	T _d	394
		Fenólica	TGA	T _d	416
Bai <i>et al.</i> [23]	PRFV	Poliéster	DMA ^A (1ª corrida)	T _g	112
			DMA ^B (1ª corrida)	T _g	112
			DMA ^A (2ª corrida)	T _g	116
			DMA ^B (2ª corrida)	T _g	118

			DMA ^A (3ª corrida)	T _g	124
			DMA ^B (3ª corrida)	T _g	123
			TGA	T _d	321
Marana <i>et al.</i> [116]	PRFV	Éster vinílica	DSC	T _g	117
Sousa <i>et al.</i> [4]	PRFV Pultrudado	Poliéster (referência)	DMA	T _g	108
		Poliéster (após 70 ciclos)	DMA	T _g	102
		Poliéster (após 120 ciclos)	DMA	T _g	101
		Poliéster (após 190 ciclos)	DMA	T _g	101
		Éster Vinílica (referência)	DMA	T _g	99
		Éster Vinílica (após 70 ciclos)	DMA	T _g	103
		Éster Vinílica (após 120 ciclos)	DMA	T _g	100
		Éster Vinílica (após 190 ciclos)	DMA	T _g	101
Hajiloo <i>et al.</i> [117]	PRFV (cobrimento a base de areia)	Polimérica (não especificada)	DSC	T _g	110

	PRFV (cobrimento a base de areia + fibras)	Polimérica (não especificada)	DSC	T _g	114
	PRFV (cobrimento a base de areia +fibras +nervuras)	Polimérica (não especificada)	DMA	T _g	+140
Goertzen e Kessler [33]	PRFC	Epóxi	DMA ^R	T _g	66
			DMA ³⁵	T _g	66
			DMA ⁶⁵	T _g	78
			DMA ⁹⁵	T _g	80
			DMA ¹²⁵	T _g	92
			DMA ¹⁵⁵	T _g	110
Spagnuolo <i>et al.</i> [34]	PRFV	Éster Vinílica	TGA ^R	T _d	394
			DMA ^R	T _g	123
			TGA ¹⁰⁰	T _d	392
			DMA ¹⁰⁰	T _g	118
A = ensaio na direção longitudinal		B = ensaio na direção transversal		R = ensaio de referência	
valor = temperatura avaliada					

2.2.3. Degradação mecânica induzida pela temperatura em PRFs

Com relação ao entendimento do efeito da temperatura nas propriedades mecânicas dos compósitos, é possível categorizar os estudos apresentados na literatura em duas vertentes: (i) avaliação das propriedades do material sob efeito da temperatura, e (ii) avaliação das propriedades residuais do compósito após exposição a temperaturas moderadas e/ou elevadas [113].

Os efeitos da temperatura em compósitos sob temperaturas moderadas/elevadas e submetidos a diferentes tipos de solicitações foram avaliados por diversos autores [19,20,24,28,30,31,112,114,115,118,119].

Os efeitos da temperatura em compósitos submetidos à compressão mostraram-se mais severos do que para outros tipos de solicitações [28]. Esse comportamento muito se deve em função da perda de propriedades da resina e de sua capacidade de prover contenção lateral contra micro-flambagem das fibras [113]. Por exemplo, em compósitos expostos ao fogo, muitos dos esforços que levam à ruptura são devido à compressão em regiões em que não recebem diretamente a chama, mas que, ao atingirem a temperatura de transição vítrea, sofrem delaminação das camadas e micro-flambagem das fibras [30,119]. Adicionalmente, Correia *et al.* [28] realizaram um estudo comparativo da resistência ao cisalhamento, tração e a compressão em PRF composto por resina poliéster e reforçado com fibra de vidro. Os ensaios foram realizados para temperaturas de 20 °C a 250 °C. Os resultados mostraram que a perda de rigidez e resistência do PRFV é mais acentuada para a propriedades de cisalhamento e compressão do que para tração, pois são majoritariamente dependentes da matriz. Foi concluído que as propriedades mecânicas se deterioram significativamente em temperaturas moderadas-altas, valores próximos e superiores a temperatura de transição vítrea (T_g) [113]. Esse comportamento foi observado também por outros autores [21,29,30]. Em uma outra linha de pesquisa, Vina *et al.* [118] estudaram a influência da temperatura no comportamento a fadiga de compósito de polipropileno reforçado com fibra de vidro. Analisaram-se amostras à fadiga sob temperaturas de 25° C, 50° C e 100° C. Os resultados mostraram que o comportamento à fadiga e o limite de fadiga sofreram reduções de desempenho conforme aumento da temperatura. Uma análise prévia do comportamento viscoelástico do material foi realizada para as três temperaturas, havendo variação na tipologia das curvas para cada uma delas [113].

Complementarmente, Ashrafi *et al.* [114] realizaram análises comparativas da resistência à tração em barras de PRF com diferentes parâmetros sob temperaturas elevadas. Os parâmetros analisados foram: diâmetro, tipo de fibra, tipo de resina, fração de fibra e propriedades térmicas (temperatura de transição vítrea e decomposição). Observa-se

que o fator que menos afetou a resposta do material foi a fração de fibra. Barras com maior diâmetro mostraram-se mais resistentes a temperatura do que as com menor. A explicação para esse comportamento se deve ao fato de a ligação fibra/matriz ser mais preservada nesta condição, pois se tem o confinamento de uma parcela maior do material e, dessa forma, sua integridade é preservada por mais tempo. Barras com resina éster vinílica se mostraram mais resistentes que as compostas por epóxi, o que é explicado pelo fato da resina éster vinílica possuir uma maior temperatura de decomposição. Além disso, barras compostas por fibra de carbono mostraram tipos de falha diferentes das com fibra de vidro, ambas com modos variando com o aumento da temperatura.

Por fim, um estudo comparativo foi realizado Manalo *et al.* [115] para investigar a sensibilidade a temperatura das propriedades mecânicas do PRFV nas direções longitudinais e transversais. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas na direção transversal foram mais afetadas que na direção longitudinal. Além disso, as resistências ao cisalhamento interlaminar e à flexão foram mais influenciadas pela temperatura do que as propriedades de rigidez. Em resumo as resistências e rigidez do material decrescem conforme a temperatura aumenta, significativamente quando atinge T_g do material, o que ocorreu próximo a $100^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$.

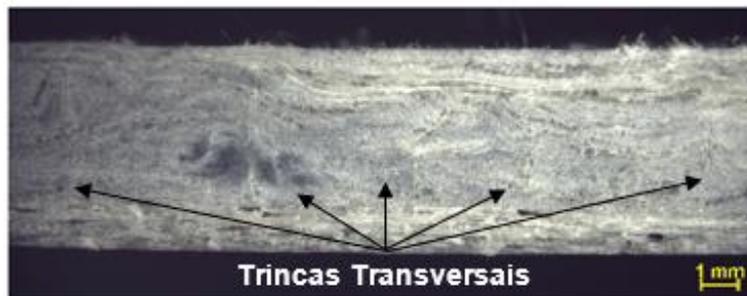
Outro comportamento avaliado por diferentes pesquisadores, é o efeito da temperatura nas propriedades residuais dos compósitos PRFs [5,19,20,24,112,114]. Foram observadas a recuperação de propriedades, como por exemplo a recuperação do módulo de elasticidade, assim como o aumento de propriedades (pós-cura), quando o compósito é aquecido até uma temperatura próxima da T_g e, em seguida, resfriado [113]. Podendo ser concluído, de forma geral, que o tratamento térmico em PRFs pode melhorar as propriedades do material e é recomendado [5,34].

Souza [5] avaliou o comportamento mecânico da flexão sob influência de temperaturas elevadas. Foram analisados compósitos PRFV pultrudados para três tipos diferentes resinas (i.e., poliéster, éster vinílica e fenólica), sujeitos a temperaturas variando de 120°C até 320°C . Os perfis

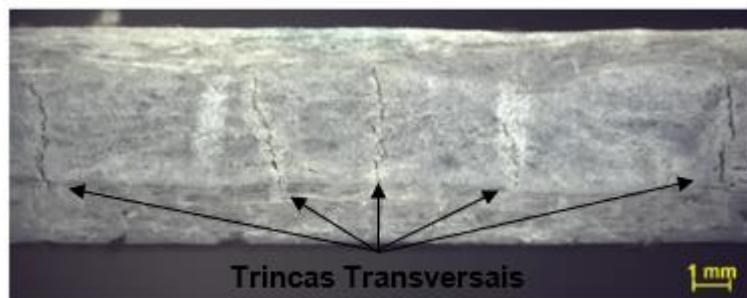
compostos por matriz éster vinílica apresentaram os maiores valores de resistência à flexão, enquanto os compostos por resina poliéster se mostraram ser os menos resistentes e com menor módulo de elasticidade. De forma geral, após o aquecimento, a maior parte dos compósitos apresentou um aumento na resistência à flexão. Esse comportamento é característico do fenômeno de pós-cura, como o observado na pesquisa de Schmidt e D'Almeida [20]. No estudo, analisaram-se PRFV pultrudados com dois tipos de resina, poliéster e fenólica. A resistência à temperatura do compósito composto por resina fenólica foi bem superior à do produzido com resina poliéster devido à sua maior estabilidade térmica. Foi encontrado um alto volume de vazios e, como consequência, baixa impregnação da resina nos corpos de prova de resina fenólica, que pode estar relacionado com a dificuldade de impregnação devido à maior viscosidade dessa resina, aliada ao maior teor de fibras adotado. Isso prejudicou seu desempenho mecânico por reduzir a interação fibra/matriz, ocasionando falhas por cisalhamento, delaminação e fissuras na matriz quando sujeitos a esforços de flexão.

No trabalho de Alsayed *et al.* [19], foram investigadas as propriedades de tração residual de barras de PRFV pultrudadas após serem expostas a temperaturas elevadas em diferentes períodos de exposição. Temperaturas de 120 °C, 200 °C e 300 °C e períodos de exposição 1, 2 e 3 horas foram avaliados. Os resultados mostraram que quase nenhuma perda foi observada do módulo de elasticidade, e, por outro lado, a resistência sofreu redução proporcional ao aumento da temperatura e ao período de exposição [113]. Adicionalmente, Cardoso e Harries [24] estudaram a fluência em perfis PRFV pultrudados compostos por resina éster vinílica e poliéster com e sem exposição à temperatura, nas direções longitudinal e transversal às fibras. Trincas transversais de cura à meia altura da espessura eram visíveis no perfil de resina poliéster (Figura 2-5), podendo estar associadas à grande espessura da camada de fibras longitudinais, com ausência de fibras na direção transversal. Os resultados mostraram que as amostras retiradas do perfil de resina éster vinílica obtiveram melhor resposta à fluência, o que é explicado por possuir

melhores propriedades viscoelásticas e por ter uma maior uniformidade e distribuição de camadas ao longo da espessura. As amostras ensaiadas na direção transversal do perfil apresentavam maior sensibilidade aos efeitos da fluência do que as longitudinais. Após tratamento térmico à temperatura de 93 °C por 120 horas, foram observados aumento da temperatura de transição vítrea, estando associada a pós-cura do material. Embora, como apresentado na Tabela 2-1, a variação tenha sido pequena.



(a)



(b)

Figura 2-5. Imagens das trincas transversais do perfil PRFV composto por resina poliéster. (a) Sem tratamento térmico; (b) Com tratamento térmico.

(Adaptado da Ref. [24])

Como apresentado, vários estudos têm destacado a importância de investigar os efeitos de temperaturas moderadas/altas no desempenho de compósitos PRF [19,21,23,28,29,31,58,59,106–112,114–116,118,120]. Em resumo, as propriedades mecânicas dos materiais PRF são significativamente afetadas pelo aumento da temperatura, principalmente pelas propriedades dominantes da matriz, como as propriedades transversais e interlaminares [113]. Nesse sentido, as propriedades interlaminares desempenham um papel importante no desempenho

mecânico do compósito, uma vez que estão relacionadas às propriedades de adesão entre as camadas. Em geral, os estudos sobre o efeito da temperatura nas propriedades mecânicas dos PRFs pultrudados visam cenários extremos [21], ou seja, elementos estruturais sujeitos diretamente às chamas, ou cenários onde as temperaturas são próximas à T_g do material, nesse caso relativamente baixas [113]. A maior parte dos trabalhos referentes aos cenários intermediários, onde o material está sujeito a temperaturas entre sua T_g e T_d , trata de análises com o material em condição de serviço [4,28–32]. Além disso, há um número limitado de trabalhos publicados abordando as propriedades residuais de perfis pultrudados de PRFV, ou seja, após resfriamento [5,19,20,24]. A Tabela 2-2 apresenta um resumo das propriedades mecânicas residuais de PRFs pultrudados reforçados com fibra de vidro após a exposição a diferentes temperaturas.

Tabela 2-2. Propriedades mecânicas dos materiais compósitos PRFV pultrudados sujeitos a temperatura

Autor	Tipo	Matriz constituinte	Ensaio experimental	Temperatura (°C)	Propriedade residual (%)
Sousa <i>et al.</i> [4]	em serviço	PO-GF	ILSS	70 ciclos: -5 / 40 °C	91
		VE-GF	ILSS	70 ciclos: -5 / 40 °C	95
Souza [5]	residual	PO-GF	Flexão	120	86
				170	74
				220	105
				270	112
				320	108
		VE-GF	Flexão	120	86
				170	81
				220	98
				270	114
				320	87
Alsayed <i>et al.</i> [19]	residual	VE-GF (barras)	Tração	100 (1 hora)	90
				100 (2 horas)	80
				100 (3 horas)	78
				200 (1 hora)	84
				200 (2 horas)	77
				200 (3 horas)	70
				300 (1 hora)	79
				300 (2 horas)	71
				300 (3 horas)	58
Robert e Benmokrane [32]	em serviço	VE-GF	Tração	25	100
				50	100
				100	89
				150	70

				200	68
				250	61
				300	54
				325	47
			Cisalhamento no plano	25	100
				50	99
				100	89
				150	88
				200	57
				250	28
				300	25
				325	22
			Flexão	25	100
				50	100
				100	84
				150	23
				200	13
				250	10
				300	7
325	6				
Correia <i>et al.</i> [28]	em serviço	PO-GF	Ensaio de tração à 10° fora do eixo	20	100
				60	100
				90	83
				120	43
				150	24
				200	17
				220	11
Schmidt <i>et al.</i> [20]	residual	PO-GF	Flexão	250 (30 min)	81
				250 (60 min)	62
				250 (90 min)	67
				250 (120 min)	50
		FE-GF	Flexão	250 (30 min)	83
				250 (60 min)	80
				250 (90 min)	88
				250 (120 min)	96
Cardoso e Harries [24]	residual	PO-GF (perfil estrutural)	Fluência	93 (120 hours)	99
		VE-GF (perfil estrutural)	Fluência	93 (120 hours)	98
Bai e Keller [30]	em serviço	PO-GF	Compressão	20	100
				100	101
				180	102
Aydin [31]	em serviço	PO-GF (perfil estrutural)	Tração	-50	86
				-25	87
				-10	89
				0	90
				10	91
				25	100
				50	94
				70	82
				100	72
				125	70
				150	62
				175	60
				200	53
			Compressão	-50	95

				-25	98
				0	99
				25	100
				50	82
				70	75
				100	33
				125	22
				150	12
				175	6
PO = poliéster VE = éster vinílica EP = epóxi FE = fenólica		T= Temperatura D =Difusividade FV = fibra de vidro FC = fibra de carbono		SW = água salina DW = água destilada AW= solução alcalina EW= água deionizada	

As propriedades mecânicas residuais e a escolha de um compósito PRFV comercial são relevantes para entender o comportamento desta classe de material para diferentes cenários.

2.3. Efeito da umidade nas propriedades do PRF

2.3.1. Mecanismos de absorção de umidade do material PRF

O envelhecimento de um material em ambiente úmido é atribuído a sorção (absorção e dessorção) das moléculas de água para dentro deste material [121]. A penetração de umidade em PRFs podem ocorrer das seguintes formas: (i) a difusão direta de água na matriz polimérica do compósito através dos volumes livres [122,123]; (ii) a capilaridade através da interface fibra/matriz do compósito; (iii) o transporte por meio de microfissuras e vazios [121].

A difusão direta está diretamente relacionada ao gradiente de concentração de umidade, que é facilitado pela quantidade de volume livre e grupos polares [121–125]. Primeiramente, com relação ao volume livre, no trabalho de Pomiès *et al.* [126] foi relatado que uma maior a amorficidade promove maior absorção de umidade em compósitos [121]. No estudo observaram que compósitos mais amorfos, por apresentarem uma desorientação mais significativa das cadeias poliméricas, criam mais vias de penetração das moléculas de água (volume livre) [121]. Conseqüentemente, relataram uma maior absorção de umidade em compósitos à base de epóxi em comparação com os à base de matriz PPS (polímero semicristalino) [121]. Entretanto, outras pesquisas apontaram que polímeros com alta quantidade de volumes livres também podem

apresentar baixa absorção de água [124], indicando que o volume livre não é um fator preponderante para a absorção de umidade [121]. Uma teoria alternativa é que a quantidade de umidade absorvida estaria diretamente relacionada à concentração de grupos polares [121], assumindo que estes grupos podem estabelecer ligações de hidrogênio relativamente fortes com as moléculas de água, o que resultaria em uma maior absorção de água [124]. No estudo conduzido por Cabral-Fonseca *et al.* [127], observou-se que a resina poliéster absorveu maior teor de umidade do que a éster vinílica, devido a suas diferentes polaridades e graus de reticulação [121]. Além disso, existem as moléculas de água livres ou móveis, que se difundem pelo compósito sem interagir com a matriz polimérica e são capturadas ao longo do tempo; e as moléculas de água ligadas, ou imóveis, que interagem diretamente com o polímero e estabelecem ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila [121,124,128]. Diversos estudos em materiais poliméricos confirmaram esse comportamento [121,129–133].

A capilaridade está relacionada à penetração das moléculas de água ao longo da interface fibra/matriz, e pela difusão da interface para a matriz [121]. As fibras geralmente utilizadas em sistemas PRFs, como as sintéticas de vidro e carbono, absorvem um teor de umidade insignificante, por outro lado, as fibras de aramida podem absorver uma quantidade considerável de umidade devido à sua maior hidrofiliabilidade [14,121,134,135]. Em geral, compósitos de fibra de vidro (PRFV) tendem a apresentar uma absorção de umidade maior [37,136–138]. Por exemplo, Germazi *et al.* [137] e Jesthi e Nayak [138] observaram que a presença de poucos componentes higroscópicos na superfície da fibra de vidro leva a uma maior suscetibilidade à absorção de umidade [121]. Adicionalmente, Heshmati *et al.* [136] atribuíram à baixa permeabilidade do compósitos de fibra de carbono (PRFC) à um teor de fibra maior e à qualidade de fabricação. Contraditoriamente, Barjasteh e Nutt [139] observaram maior absorção nas amostras PRFC em comparação com as de PRFV, justificado pelo menor diâmetro das fibras de carbono, que aumentam a área de interface para uma determinada fração volumétrica de fibra [121]. Por fim, alguns estudos avaliaram absorção em compósitos híbridos de carbono e

fibras de vidro [121,137–139] Na maior parte dos casos, foram observados valores intermediários de difusividade e teor de saturação [137,139] em relação aos compósitos PRFV e PRFC [121].

O último mecanismo de penetração de umidade relatado está associado ao transporte de umidade através de microfissuras e vazios [121,140–142]. Primeiramente, como já relatado, o processo de fabricação e a cura do material são preponderantes para suas características finais, tais como propriedades mecânicas, níveis de porosidade, adesão interfacial, imperfeições da interface, entre outros [121]. Por exemplo, as microfissuras podem ser formadas em um processo de cura inadequados, assim como o aumento da porosidade e pela falta de impregnação nesse processo. Alguns estudos avaliaram o efeito da porosidade na absorção de umidade em materiais poliméricos [143–145]. Nesse contexto, o teor de fibra demonstrou afetar o nível de porosidade do material e seu comportamento à absorção de umidade [121]. Teores mais baixos, em relação a um certo limite, a difusividade diminui com o aumento do teor de fibras, enquanto que teores de fibras elevados, dificultam a impregnação da matriz na fabricação do material, levando ao aumento da porosidade e absorção [121,146].

Para analisar o efeito da absorção de umidade nas propriedades do compósito, o método mais adotado para mensurar a quantidade de água absorvida é a gravimetria. O método consiste na imersão do material em um ambiente com atmosfera úmida ou em água, ambos com controle de temperatura, por um período pré-determinado e com a realização de pesagem periódica [147,148]. Na análise de absorção de umidade, assume-se que as fibras não absorvem umidade e a capilaridade é desprezada [141]. Para materiais PRFs unidirecionais reforçados com fibras de vidro ou carbono, a difusividade na direção paralela à direção da fibra é, em geral, 2 a 14 vezes maior do que na direção perpendicular às fibras [121,141], comportamento observado por alguns autores [60,126,149]. Diversos ensaios experimentais gravimétricos são relatados na literatura [60,150–157], e em sua grande parte descrevem o comportamento de compósitos poliméricos seguindo o comportamento

ditado pela segunda lei de Fick [148]. A segunda lei de Fick, conforme apresentada na Equação (2-2), considera que em um caso unidirecional onde a difusão de água pelo material é proporcional ao gradiente de concentração de umidade [150].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (2-2)$$

Considerando um caso geral para elementos de placa ortotrópicos limitados com comprimento L , largura b e espessura h , tem-se um caso mais geral, conforme mostrado na Equação (2-3) [158]:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial M}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial M}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial M}{\partial z} \right) \quad (2-3)$$

Onde, M é a quantidade de umidade contida no material, x , y e z são os eixos de referência paralelos a espessura, comprimento e largura respectivamente, e D_x , D_y , D_z as difusividades de umidade de cada direção considerada.

Preceitos típicos assumidos para materiais compósitos são: considerar a difusividade isotrópica, condições de contorno constantes no material e difusão unidirecional em uma placa esbelta ($b/h \gg 1$, $L/h \gg 1$). Para o caso de uma placa finita ortotrópica, é comum adotar uma difusividade equivalente a um problema unidirecional, definida conforme Equação (2-4) [158].

$$D = D_x \left(1 + \frac{h}{L} \sqrt{\frac{D_y}{D_x}} + \frac{h}{b} \sqrt{\frac{D_z}{D_x}} \right)^2 \quad (2-4)$$

A forma usual de se apresentar os resultados é com um gráfico relacionando a quantidade de umidade no material em função da raiz quadrada do tempo $t^{1/2}$, durante um período de duração pré-determinado t_L . A resposta geralmente mostra uma proporcionalidade linear inicial entre o teor de umidade M e a raiz quadrada do tempo $t^{1/2}$, que está relacionada à difusividade D . Após um certo período, a taxa de absorção de umidade tende a decrescer e a umidade tende a uma assíntota até atingir a

saturação do material M_m , para os quais a força motriz para difusão é quase inexistente. A curva de absorção típica *Fickiana* para difusão unidirecional é apresentada na Figura 2-6 [121], onde a relação entre a concentração de umidade e a raiz quadrada do tempo é linear em seu estágio inicial [158].

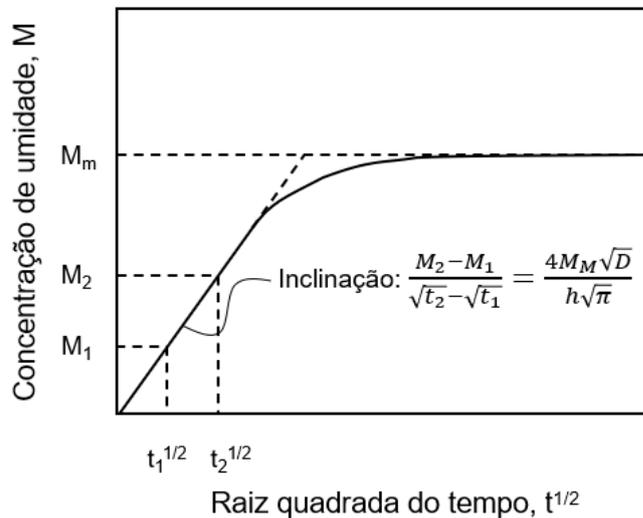


Figura 2-6. Curva típica de absorção Fickiana (Adaptado da Ref. [158]).

Casos de comportamento não-*Fickiano* também são reportados na literatura, também referidos como difusão anômala [60,150,151,159,160]. Esse comportamento pode ser explicado por diversos fatores e geralmente surge como consequência de mudanças na estrutura interna dos polímeros em resposta a condição ambiental prévia (cura do material), da relaxação do polímero, hidrólise, plastificação, formação de danos causados por inchamento e expansão térmica diferencial dos constituintes ou da dissolução de parte do material [121]. Comportamento não-*Fickiano* foi observado, por exemplo, em compósitos expostos a ambientes com alta umidade relativa, baixa concentração salina e alta temperatura [159]. As curvas para os diferentes comportamentos de absorção são apresentadas na Figura 2-7 [121].

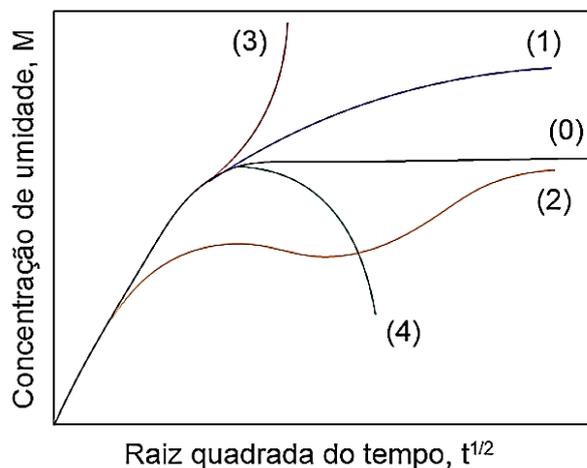


Figura 2-7. Curvas esquemáticas massa (M) versus tempo ao quadrado (t), representando diferentes tipos de curvas de sorção (adaptadas de [121]).

Em geral, a absorção retardada pode estar relacionada à relaxação do polímero (curvas 1 ou 2), à existência de regiões com densidades de reticulação distintas (material bifásico) (curva 1), ao aumento de volumes livres causado pela temperatura (curva 2) ou a danos materiais por dilatação e dilatação térmica (curva 3) [121]. Contrariamente, a solubilidade ou perda de material devido à degradação química (por exemplo, hidrólise) pode resultar em um aparente decaimento da massa absorvida (curva 4) [121]. Por fim, vários modelos analíticos têm sido propostos na literatura para cada comportamento, como por exemplo os modelos de Langmuir [161], acoplamento difusão-deformação [162], estágio duplo [163], Berens-Hopfenberg [164] e lixiviação da matriz [142].

2.3.2. Efeitos do meio na absorção de umidade dos compósitos PRFs

O meio é um parâmetro crítico na absorção de umidade de materiais FRPs, que influi diretamente na sua difusividade e saturação. Em resumo, os estudos categorizam quatro tipos de solução: (i) água salina (do inglês, *saltwater* - SW), (ii) água destilada (do inglês, *desltiled water* - DW), (iii) água deionizada (do inglês, *deionized water* – EW), (iv) solução alcalina (do inglês, *alkaline solution* AW). Essas categorias, ainda são subdivididas nas condições de imersão, onde as amostras são submersas na solução

adotada, e de atmosfera úmida (do inglês *relative humidity*, UR), de forma que as amostras ficam submetidas a um ambiente de névoa.

Os mecanismos absorção de umidade em compósitos submetidos à condição de imersão em ambiente de água salina (SW), água destilada (DW), e ou deionizada (EW), são semelhantes, embora a presença de sal, em muitos casos, influencie o nível de saturação do material [121,165–167]. Amostras submetidas à ambiente salino tendem a absorver menos umidade que às em ambientes sem a presença de sal [167–173]. Teoricamente, em polímeros, o sal não é absorvido como a água, o que promove uma pressão osmótica pela diferença de concentração entre a água dentro do material e no ambiente. Nesse sentido, ainda pode ocasionar o acúmulo do sal na superfície do material que, conseqüentemente pode inibir a absorção de água e resultar em um menor nível de saturação [121]. No trabalho de Li *et al.* [172] também avaliaram a influência da concentração salina nos compósitos PRFC na absorção de umidade em água salina artificial com 0%, 3,5% and 5% de NaCl a 30°C por 7 meses. Observa-se na Figura 2-8 que a diferença de absorção para as diferentes concentrações testadas foi insignificante, demonstrando uma pequena elevação na capacidade de absorção para as amostras imersas em água destilada e uma redução para as amostras imersas em solução de NaCl a 5%. Isso confirma que a concentração de sal não teve influência significativa na capacidade de absorção. A difusão não-Fickiana também foi observada pelos autores, conforme discutido anteriormente.

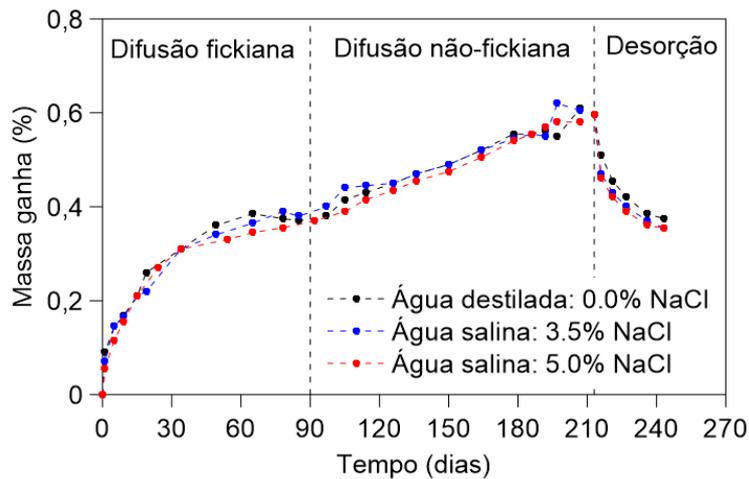


Figura 2-8. Comportamento de absorção de umidade do CPRF em diferentes concentrações salinas (Adaptado de Ref. [172]).

Adicionalmente, alguns estudos demonstraram que a absorção de umidade em amostras submetidas à atmosfera úmida, mesmo em níveis elevados, é inferior aos níveis em amostras submetidas à imersão em água [36,121,149,174,175]. Por exemplo, Heshmati *et al.* [149] observaram que níveis de saturação 38% menores para adesivo epóxi, e 45% menores para PRFC, quando expostos à 95% UR em comparação à imersão em água destilada [121]. Por outro lado, Choi *et al.* [167] observaram que as amostras expostas a 95% UR apresentaram maior absorção do que aquelas imersas em água na mesma temperatura, embora não tenha sido fornecida uma explicação para o comportamento [121].

2.3.3. Mecanismos de degradação induzidos pela umidade em compósitos PRFs

Analisando os danos que podem ser correlacionados à penetração de umidade em compósitos, algumas considerações devem ser pontuadas. Devido à natureza complexa dos materiais compósitos, diferentes parâmetros podem influenciar seu comportamento quando expostos a um ambiente úmido. De forma geral, a absorção de umidade gera principalmente a degradação das propriedades dominantes da matriz em compósitos poliméricos, como por exemplo as propriedades interlaminares, de cisalhamento no plano e de tração na direção transversal [121,122,148,149,173,176–181]. A plastificação [122,148,177,178],

hidrólise da matriz (ou fibra) [122,149,179] e o inchamento da matriz [173,176,180,181] são fenômenos que ocasionam uma significativa redução das propriedades em materiais compósitos PRFs [121].

Primeiramente, o processo de plastificação acarreta aumento do espaço intermolecular ou do volume livre, que pode implicar no enfraquecimento ou ruptura de ligações intermoleculares [178]. Isso resulta em maior mobilidade das cadeias poliméricas, gerando diminuição da rigidez, aumento da deformabilidade, e perda das propriedades mecânicas [37] [121]. Muitos trabalhos têm observado a ocorrência deste fenômeno em materiais FRPs expostos a ambientes higrotérmicos [122,148,177,178]. Adicionalmente, a plastificação pode ser avaliada através da temperatura de transição vítrea [121], como no estudo apresentado por Fang *et al.* [165] realizaram análises DSC (*differential scanning calorimetry*) e observaram que as amostras de PRFV imersas em água destilada e água salina sofreram plastificação, com ligeiro declínio na T_g . Nesse estudo, após 6 meses de envelhecimento, a T_g das amostras imersas em água destilada e água salina diminuiu de 78,5 °C para 76,2 °C e 76,5 °C, respectivamente. Análises de DMTA (*Dynamic Mechanical Thermal Analysis*) foram conduzidas por Gu [182] e Chu *et al.* [36], e, também observaram diminuição na T_g de PRFVs devido à plastificação. Ambos os estudos relataram um aumento no valor do pico da curva de amortecimento, indicando um material mais viscoso resultante da penetração de umidade. Por fim, a plastificação ainda pode ser reversível, total ou parcialmente, após secagem em exposições de curta duração, embora efeitos a longo prazo, que podem acarretar mudanças químicas (hidrólise) ou danos físicos (microfissuras), isso não seja possível [121].

A hidrólise geralmente é iniciada após longas exposições a condições adversas [121,122,149,179], mas pode aparecer em estágios iniciais, dependendo da condição de envelhecimento [183]. O fenômeno consiste em alterações químicas no material, principalmente na matriz e na interface [121,172]. Considerando o dano por hidrólise, o tipo de matriz polimérica e de fibra componentes do material vão influenciar em sua resposta a este fenômeno. Dentre as resinas mais utilizadas para aplicações em sistemas

PRFs (i.e. poliéster, éster vinílico e epóxi), às que possuem em sua composição grupo éster são mais propensas à degradação por hidrólise, devido a sua afinidade com a água [121]. Nesse sentido, a matriz éster vinílico apresenta menor suscetibilidade à hidrólise do que a matriz de poliéster por apresentar menor quantidade desses grupos [121][184]. Por exemplo, Berketis *et al.* [185] avaliaram um compósito PRFV à base de poliéster, imerso em água a 65 °C. Eles observaram uma perda na curva de absorção após o material atingir a saturação, que foi associada a ocorrência de uma reação de hidrólise tanto na matriz quanto na fibra, embora, principalmente devido a matriz polimérica [121]. Comportamento similar em compósitos à base de poliéster foi observado por Fang *et al.* [165], tanto na água comum quanto na água salina. Além disso, a resina epóxi demonstrou ser menos afetada pela hidrólise, pois não há grupo éster em sua estrutura molecular [181], embora alguns estudos apontem hidrólise em compósitos à base de epóxi pelo tipo do endurecedor usado no processo de cura [17,186,187], como o bisfenol-A [186], que contém grupos éster em sua estrutura [121]. Yagoubi *et al.* [187] também apontaram que a proporção do endurecedor afeta a hidrólise, de forma que quanto maior a proporção de endurecedor rico em éster, mais forte será a reação de hidrólise [121]. Por fim, a reação de hidrólise em fibras, demonstrou que entre os tipos de fibras mais comumente utilizados em PRFs, a fibra de vidro é mais propensa a sofrer hidrólise, devido à quebra de íons hidroxila na estrutura Si-O-Si [121,181,188].

O último fenômeno a ser abordado com relação a absorção de umidade em PRFs é o inchamento. O inchamento é, em grande parte, gerado pelo preenchimento dos espaços livres entre as cadeias poliméricas [37,184,185,189], promovendo tensões dentro do material que surgem devido à incompatibilidade dos coeficientes de expansão por umidade das fibras e da matriz [121,182,190]. As tensões provenientes do inchamento, podem levar à formação e propagação de fissuras no compósito, como fissuras interfaciais (fibra/matriz), intralaminares, translaminares e/ou interlaminares [121,173,177,189]. Fatores que reduzem as propriedades mecânicas e comprometem a integridade do compósito [65,73]. Na Figura

2-9 pode ser observado os mecanismos de penetração da água e da degradação de um compósito submetido a um ambiente úmido [121,148]. Os valores para o coeficiente de expansão por umidade β podem ser estimados para cada direção do material usando a regra de mistura [191] [192] e as teorias de laminado podem ser usadas para estimar as tensões intralaminares e interlaminares [66,121,193]. Outras abordagens também foram apresentadas na literatura, como as baseadas na teoria da elasticidade e mecânica da fratura para avaliar tensões e danos locais [121,194–196].

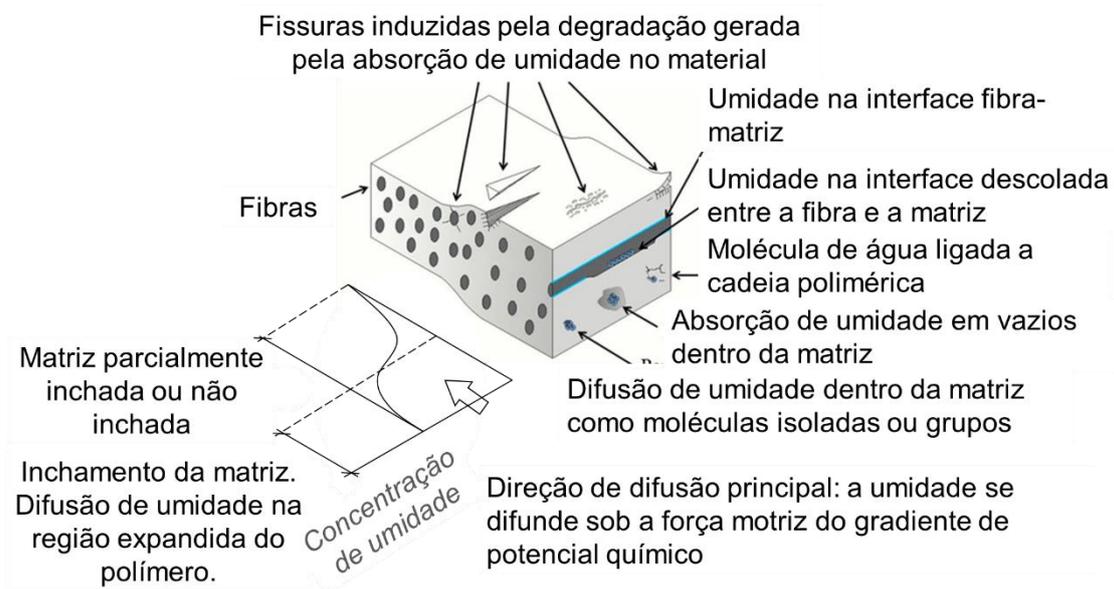


Figura 2-9. Formas de penetração das moléculas de água em um polímero e os mecanismos de degradação possíveis (Adaptado de [148]).

2.4. Efeito do ambiente higrotérmico nas propriedades do PRFV

2.4.1. Efeitos de diferentes ambientes higrotérmicos na absorção de umidade do PRF

Diversos autores apresentaram estudos a respeito do efeito da temperatura no comportamento a absorção do material compósito [36,149,163,173,174]. Pomiès *et al.* [173] reportaram que compósitos submetidos a temperaturas mais elevadas apresentam uma absorção mais rápida e mantêm os níveis de saturação em relação a temperaturas mais baixas, indicando que a temperatura apenas acelerou o processo.

Conclusão semelhante foi obtida por outros autores [36,163,174]. Plessix *et al.* [163] justifica este comportamento explicando que, quando a temperatura de envelhecimento é alta ($\sim 70^{\circ}\text{C}$), próxima a T_g do material, este sofre plastificação além do aumento do volume livre, o que propicia ao polímero absorver uma maior quantidade de umidade [121]. Além disso, segundo Robert *et al.*[197], nestas condições o coeficiente de expansão térmica do material também aumenta, o que também contribui para a maior capacidade de absorção do compósito [121]. Por fim, Heshmati *et al.* [149], aferiu que testes de imersão em alta temperatura podem ser usados para envelhecimento acelerado de compósitos.

Para ilustrar essas observações, o trabalho de Li *et al.* [172] analisa a absorção de umidade em amostras de PRFC imersas em água salina com concentração NaCl a 3,5% a temperaturas de 30, 50 e 70 °C. As curvas de absorção de umidade versus dias de envelhecimento são mostradas na Figura 2-10 para as diferentes temperaturas de condicionamento.

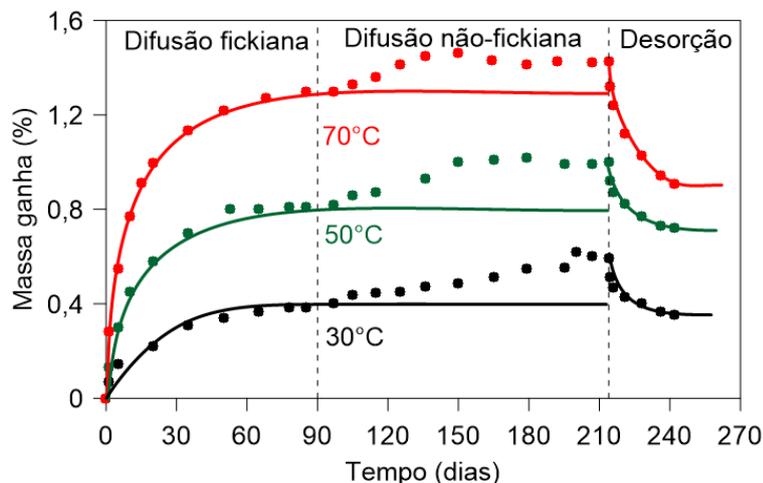


Figura 2-10. Absorção de umidade do material CPRF em 3,5% NaCl sob diferentes temperaturas (Adaptado da Ref. [172]).

Claramente, pode ser confirmado que o aumento da temperatura não apenas acelera o processo de absorção de água, como também eleva a quantidade de água total absorvida ao fim do processo [121]. Além disso, é observado o comportamento não-Fickiano da curva após 90 dias de envelhecimento, quando a tendência de equilíbrio é interrompida, apresentando um novo aumento na quantidade de umidade absorvida. Até

210 dias de envelhecimento, a umidade absorvida atingiu um segundo nível de equilíbrio para 50 °C e 70 °C, enquanto que para 30 °C ainda apresentava tendência crescente. Após esse período, as amostras foram removidas da solução e deixadas para secagem ambiente, podendo-se observar uma rápida diminuição do teor de umidade, seguida de uma estabilização, indicando a presença de uma absorção irreversível nos compósitos [172].

Portanto, embora não seja um consenso, em condições imersas por exemplo, muitos autores relataram que a absorção máxima de água é insensível à temperatura [168–173], enquanto outros observaram dependências de temperatura positivas ou negativas [198–200].

Em nível molecular, Heshmati *et al.* [149] relataram que o tamanho relativamente grande das moléculas de sal, que bloqueiam algumas das rotas de difusão, acarretaram em uma redução no teor de saturação no material [121]. Nesse trabalho, foi observado que a imersão de um adesivo à base de epóxi em água salina (SW) resultou em um menor teor de saturação de umidade em comparação com a água destilada (DW). Este valor só não foi menor que em umidade relativa de 95%, que apresentou o menor dentre os três ambientes estudados (Figura 2-11).

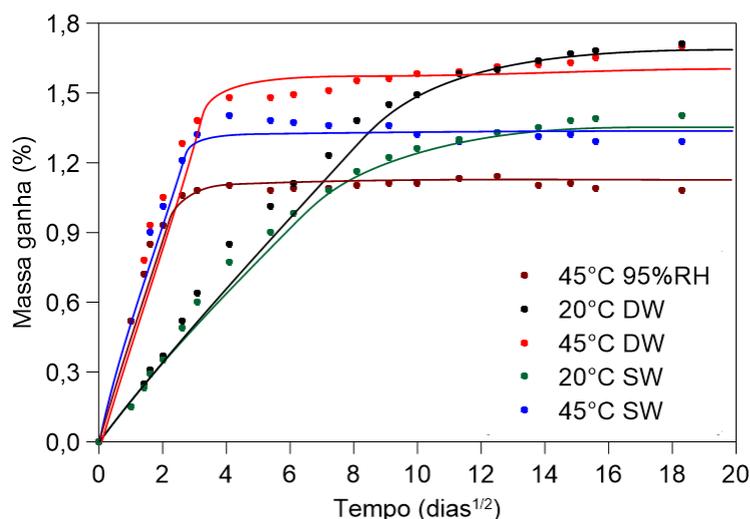


Figura 2-11. Absorção de umidade resultante de ensaio em amostras de epóxi (Adaptado da Ref. [149]).

Por fim, um resumo dos valores obtidos na literatura para a difusividade e saturação em alguns laminados e pultrudados PRFV são apresentados na Tabela 2-3.

Tabela 2-3. Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de absorção para PRFVs

Referência	Material	T (°C)	Tempo (semanas)	Ambiente	D (mm ² /s)	Saturação (%)
Heshmati <i>et al.</i> [149]	Laminado: PO-GF (46%) – L (3D)	20	8	DW	9,7 x 10 ⁻⁵	5,22
		45			5,7 x 10 ⁻⁵	4,97
		20		SW	3,1 x 10 ⁻⁵	4,96
		45			5,2 x 10 ⁻⁵	5,05
	Laminado: PO-GF (46%) – T (3D)	20	8	DW	1,6 x 10 ⁻⁵	4,70
		45			1,7 x 10 ⁻⁴	4,72
		20		SW	7,5 x 10 ⁻⁵	4,68
		45			9,4 x 10 ⁻⁵	4,77
	Laminado: PO-GF (46%) (3D)	20	8	DW	1,8 x 10 ⁻⁵	5,60
		45			4,5 x 10 ⁻⁵	5,10
		20		SW	1,1 x 10 ⁻⁵	4,60
		45			2,5 x 10 ⁻⁵	5,10
	Laminado: EP-CF (82%)	20	0.12	DW	5,9 x 10 ⁻⁹	0,33
		45			4,4 x 10 ⁻⁹	1,05
		20		SW	8,5 x 10 ⁻⁹	0,26
		45			9,3 x 10 ⁻⁹	0,66
Chu <i>et al.</i> [36]	Laminado: VE-GF (62%)	23	68	EW	1.4 x 10 ⁻⁷	0,16
		40			2.2 x 10 ⁻⁷	0,53
		60			2.7 x 10 ⁻⁷	0,57
		80			3.1 x 10 ⁻⁷	0,62
		23		AW	2.2 x 10 ⁻⁷	0,30
		40			3.3 x 10 ⁻⁷	1,43
		60			4.4 x 10 ⁻⁷	1,93
		80			6.0 x 10 ⁻⁷	4,21
Heshmati <i>et al.</i> [136]	Pultrudado: EP-CF (Wf 82%)	45	112	RH 95%	1,2 x 10 ⁻⁷	0,58
		20		DW	4.4 x 10 ⁻⁸	1,05
				SW	7.8 x 10 ⁻⁸	0,80
		Pultrudado: PO-GF (Wf 67%) (3D)		45	112	DW
	SW		4.9 x 10 ⁻⁸			0,38
	20		RH 95%	-	0,23	
			DW	4.6 x 10 ⁻⁴	5,05	
	Silva <i>et al.</i> [166]	Laminado: EP-GF	23	16	EW	7,53 x 10 ⁻⁷
35			SW		1,39 x 10 ⁻⁷	0,85
50			SW		3,06 x 10 ⁻⁷	0,93
65			SW		4,44 x 10 ⁻⁷	1,12
Jiang <i>et al.</i> [153]	Laminado: PO-GF (54%) - Placa	20	96	RH 50%	1,54 x 10 ⁻⁷	0,14
		40		RH 96%	2,38 x 10 ⁻⁷	0,71
		20		DW	1,68 x 10 ⁻⁷	0,52
		40		DW	3,60 x 10 ⁻⁷	0,89

	Laminado: PO-GF (54%) -U	20	96	RH 50%	$1,35 \times 10^{-7}$	0,15
		40	96	RH 96%	$1,96 \times 10^{-7}$	0,69
		20	96	DW	$1,44 \times 10^{-7}$	0,54
		40	96	DW	$3,04 \times 10^{-7}$	0,89
	Laminado: PO-GF (54%) -T	20	96	RH 50%	$2,83 \times 10^{-7}$	0,09
		40	96	RH 96%	$5,2 \times 10^{-7}$	0,63
		20	96	DW	$3,1 \times 10^{-7}$	0,47
		40	96	DW	$7,33 \times 10^{-7}$	0,75
Bazli <i>et al.</i> [29]	Pultrudado: VE-GF	20	20	SW	$6,25 \times 10^{-8}$	0,38
		40		SW	$4,54 \times 10^{-7}$	0,42
		60		SW	$2,62 \times 10^{-7}$	0,45
Abanilla <i>et al.</i> [35] e [98]	Laminado EP-CF (2 camadas)	23	100	EW	$1,02 \times 10^{-8}$	2,50
		38		EW	$3,09 \times 10^{-8}$	3,60
		60		EW	$9,07 \times 10^{-8}$	4,10
		23		SW	$1,78 \times 10^{-8}$	2,50
		23		AW	$7,46 \times 10^{-8}$	4,70
	Laminado EP-CF (6 camadas)	23	100	EW	$1,17 \times 10^{-8}$	2,31
		38		EW	$6,91 \times 10^{-8}$	3,30
		60		EW	$3,29 \times 10^{-8}$	3,40
		23		SW	$3,15 \times 10^{-8}$	2,30
		23		AW	$1,70 \times 10^{-8}$	3,00
	Laminado EP-CF (12 camadas)	23	100	EW	$1,13 \times 10^{-8}$	1,70
		38		EW	$5,48 \times 10^{-8}$	2,70
		60		EW	$3,19 \times 10^{-8}$	3,70
		23		SW	$4,88 \times 10^{-8}$	1,60
		23		AW	$4,27 \times 10^{-8}$	2,10
PO = poliéster		T= Temperatura		SW = água salina		
VE = éster vinílica		D =Difusividade		DW = água destilada		
EP = epóxi		FV = fibra de vidro		AW= solução alcalina		
FE = fenólica		FC = fibra de carbono		EW= água deionizada		

No geral, alguns aspectos interessantes podem ser destacados nessas pesquisas para materiais FRPs: (i) a água destilada/deionizada promove maior teor de saturação e difusividade do que a água salgada, (ii) a temperatura mais alta promove maior difusividade e saturação, (iii) maior fração volumétrica das fibras tende a induzir uma menor quantidade de umidade absorvida. Além de se observar que, casos em que o material foi ensaiado com difusão da umidade nas três direções, a massa absorvida na saturação alcançou um teor significativamente maior que as ensaiadas com a absorção em apenas uma direção.

Nesse contexto, a correlação dos resultados de difusividade e saturação obtidos para materiais compósitos PRFVs por diferentes autores, pode ser realizada através de modelos de *Arrhenius* [121]. Considerando a

difusão um processo termicamente ativado, com a difusividade D podendo ser descrita pela relação de *Arrhenius*, Equação (2-5) [201]. Na equação, D_0 é a constante de difusividade do material, E_a é a energia de ativação da difusão, R é a constante universal dos gases nobres (8,31 J/mol. k) e T a temperatura absoluta em Kelvin. Essa relação mostra que a difusividade aumenta exponencialmente com a temperatura devido ao aumento da mobilidade dos átomos dentro do material, aumentando a força motriz do processo de difusão [121]. Também é possível expressar o conteúdo de saturação usando uma relação semelhante, conforme apresentado na Equação (2-6). Onde $M_{m,0}$ é uma constante e ΔH_s é a entalpia [121].

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2-5)$$

$$M_m(T) = M_{m,0} \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad (2-6)$$

Adotando a regressão linear, valores representativos de D_0 , E_a , $M_{m,0}$ e ΔH_s podem ser estimados.

2.4.2. Degradação mecânica induzida pelo ambiente higrotérmico em PRFs

Os mecanismos de degradação relatados para compósitos sujeitos a umidade (Seção 2.3.3), são bastante semelhantes aos que ocorrem quando esses materiais estão sujeitos a ambiente higrotérmico [121]. De forma geral, na presença de temperaturas moderadas, as propriedades do material podem sofrer pouca ou nenhuma modificação. Em caso de envelhecimento higrotérmico nessas condições, os efeitos do inchamento e da temperatura podem ser adicionados linearmente. Por outro lado, a temperatura pode acelerar a formação de danos que afetarão o desempenho do compósito, e a complexidade aumenta quando o material é sujeito a efeitos sobrepostos ao longo do tempo, tais como a pós-cura, hidrólise ou plastificação [41,42,121]. Para compósitos de matriz éster vinílica, temperaturas superiores a 60 °C já demonstraram ser suficientes para modificar os mecanismos de degradação [197]. Para garantir o desempenho de materiais PRFs, por exemplo, as normas [202–204]

recomendam que a temperatura máxima de serviço de pultrudados PRFs seja pelo menos 22°C (40 °F) inferior ao valor de T_g do polímero utilizado em sistemas estruturais de acordo com a norma ASTM 4065 [205].

No trabalho de Silva *et al.* [166] a pós-cura foi avaliada em PRFs para diferentes períodos de condicionamento higrotérmico. Nesse estudo, observaram que em corpos de prova não totalmente curados, expostos à névoa salina RH (cíclico), exibiram menor degradação para temperaturas mais baixas, e maior degradação com o aumento do período de exposição a névoa salina, conforme apresentado na Figura 2-12 [121]. Além disso, observou-se que as amostras com o tratamento térmico (pós-cura) apresentaram uma degradação mais severa nos períodos iniciais de condicionamento, em comparação com as amostras sem tratamento térmico [121]. As amostras submetidas ao tratamento térmico, também apresentaram menores valores de resistência ao final do período de condicionamento para as temperaturas mais baixas (valor inferior a 90% de retenção da resistência para temperatura de 30 °C). Os resultados foram justificados pela sobreposição dos efeitos concorrentes, a pós-cura e degradação higrotérmica [121]. Adicionalmente, outros trabalhos também relataram melhorias das propriedades mecânicas de PRFs devido a pós-cura [39,40,121].

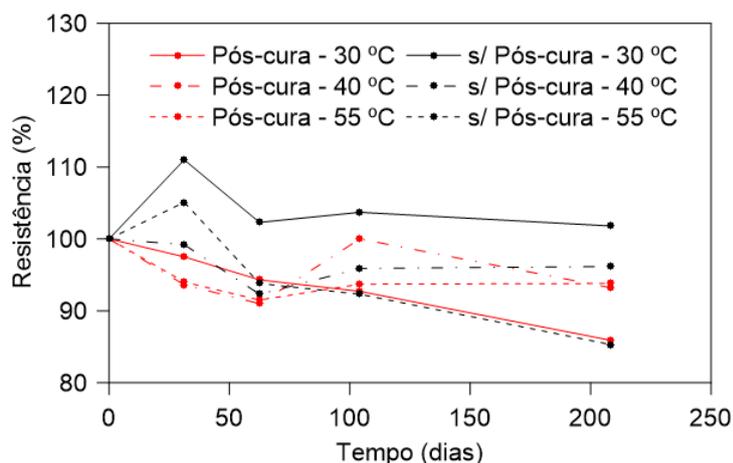
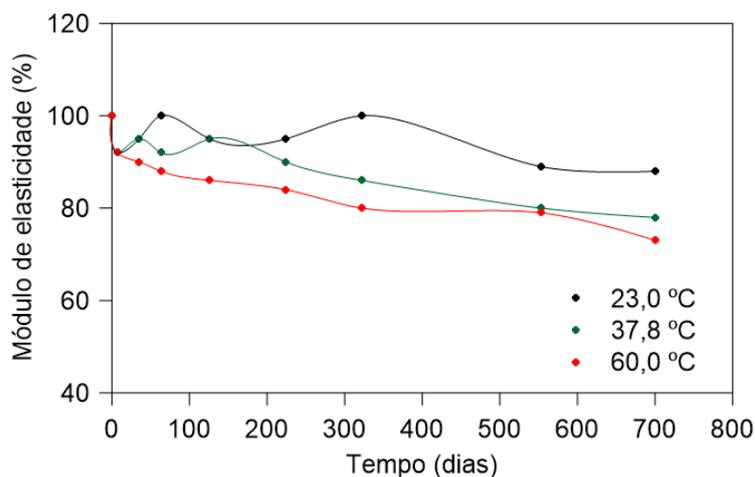
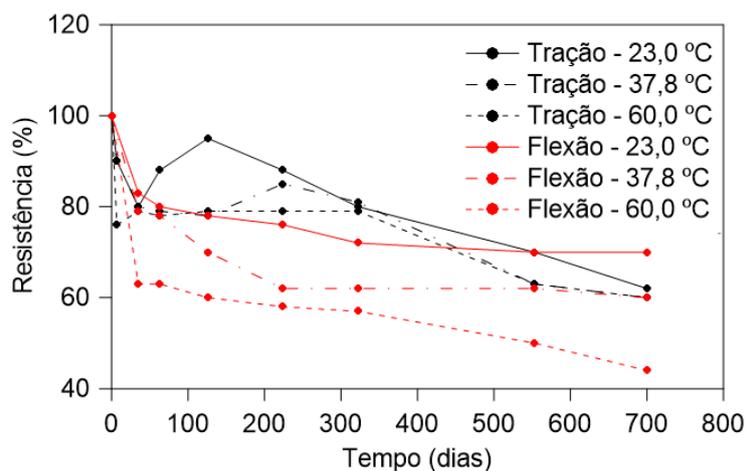


Figura 2-12. Influência da pós-cura na retenção da resistência à tração de compósitos de PRF (Adaptado de [166]).

Adicionalmente, para exemplificar a influência do envelhecimento, o trabalho de Abanilla *et al.* [98], conforme os gráficos de retenção apresentados na Figura 2-13, avalia as propriedades físicas e mecânicas de materiais e cenários de envelhecimento diferentes [121]. O módulo de elasticidade longitudinal exibiu pouca variação na retenção no período inicial de condicionamento, seguido de uma queda em função do tempo [121]. Nesse cenário, maior a temperatura, maior a perda de módulo observada. Por outro lado, as propriedades de flexão, altamente influenciadas pela interface, foram mais severamente afetadas e dependentes da temperatura do que as propriedades à tração [121], conforme ilustrado na Figura 2-13 (b).



(a)



(b)

Figura 2-13. Degradação (a) módulo de tração, e (b) comparação da degradação das resistências de tração e flexão para PRFC [98].

Complementarmente, em outro trabalho, Abanilla *et al.* [35] avaliaram o efeito da espessura da amostra no comportamento do material sob condição de envelhecimento higrotérmico. Foi observado que, na condição de imersão com água deionizada, a resistência interlaminar reduziu em função também do aumento da espessura do corpo de prova.

Por fim, vários estudos a respeito da degradação das propriedades mecânicas de compósitos PRFs sujeitos a ambiente higrotérmico estão reunidos na Tabela 2-4, com foco em compósitos PRFV, material de estudo deste trabalho. Os ensaios listados foram realizados em diferentes tipos de condicionamento: (i) água destilada, e/ou solução salina, e/ou exposição a umidade relativa, (ii) à temperatura ambiente, ou em altas temperaturas para envelhecimento acelerado, (iii) sob tração, flexão e/ou cisalhamento interlaminar, e (iv) em diferentes combinações de matriz/fibra e frações de volumétricas.

Tabela 2-4. Degradação das propriedades mecânicas do material PRF sujeitos a envelhecimento higrotérmico

Ref.	Material	Ensaio	Ambiente	T (°C)	Duração (dias)	Retenção de propriedade (%)
[98]	EP-CF (2 camadas)	Tração	EW	23	700	99,0
			EW	38	700	87,8
			EW	60	700	80,6
			AW	23	700	85,0
		Flexão	EW	23	700	90,4
			EW	38	700	88,5
	EP-CF (6 camadas)	Tração	EW	60	700	86,9
			EW	23	700	67,7
			EW	38	700	61,4
		Flexão	EW	60	700	58,1
			EW	23	700	90,6
			EW	38	700	83,5
[35]	EP-CF (6 camadas)	ILSS	EW	60	700	71,8
			AW	23	700	86,6
			EW	23	700	74,3
	EP-CF (12 camadas)	ILSS	EW	38	700	54,1
			EW	60	700	49,5
			EW	23	700	70,5
			EW	38	700	41,6
			EW	60	700	38,4
			SW	23	700	70,5
[172]	EP-CF (72%)	Tração	SW	50	30	93,6
					90	90,6
					150	91,0

				30		94,6		
				50	210	88,5		
				70		83,2		
[184]	PO-GF (33%)	Flexão	SW	RT	20	85,0		
	PO-CF (36%)				40	60,0		
	VE-GF (33%)				20	85,0		
	VE-CF (36%)				40	75,0		
					20	80,0		
					40	65,0		
					20	82,0		
[36]	VE-GF (62%)	Tração	DW	23	70	94,4		
				40		72,2		
				60		61,1		
				80		50,0		
				23		65,2		
				40		51,4		
		60	37,9					
		80	28,2					
		ILSS	DW	23	105	95,9		
				40		96,0		
				60		83,5		
				80		70,8		
						23	560	77,4
						40		63,1
60	54,3							
80	49,8							
[165]	PO-GF (-)	Tração	DW	RT	30	98,5		
					90	92,5		
					180	84,5		
				SW	RT	30	99,3	
							90	95,5
							180	86,2
		Flexão	DW	RT	30	98,6		
						90	96,1	
						180	86,5	
					30	99,6		
		SW	RT	90	97,6			
					180	90,2		
[166]	EP-GF (-)	Tração	95%UR (5% NaCl)	30	32	97,5		
				40		93,6		
				55		94,0		
				30	63	94,3		
				40		91,0		
				55		91,5		
				30	208	85,9		
				40		93,2		
55	93,8							
[132]	PO-GF (59%)	Cisalhamento	SW	20	540	87,8		
	VE-GF (53%)			50		68,3		
	EP-GF (56%)			20		90,5		
				50		77,3		
				20		91,8		
[37]	EP-CF (60%)	ILSS	95%UR	60	50	81,5		
	EP-GF (60%)			70		72,2		
				50	11	80,0		
				70		60,0		

[182]	PRFV	Tração	SW	RT	30	95,0				
					60	86,7				
					90	83,3				
					120	71,7				
[38]	PO-GF (45%)	Flexão	SW	RT	140	91,0				
	VE-GF (45%)				810	83,0				
	FE-GF (33%)				210	93,0				
	PO-GF (45%)	ILSS	SW	RT	810	85,0				
	VE-GF (45%)				201	75,0				
	FE-GF (33%)				810	74,0				
	[197]	VE-GF (74%)	Flexão	DW	23	40	97,5			
40					95,2					
60					88,6					
80					80,7	100	23	94,6		
40					92,2					
60					85,6					
80					73,6	120	23	93,0		
40					90,1					
60					82,0					
80					54,7					
PO = poliéster VE = éster vinílica EP = epóxi FE = fenólica					T= Temperatura D =Difusividade FV = fibra de vidro FC = fibra de carbono		SW = água salina DW = água destilada AW= solução alcalina EW= água deionizada			

Os resultados apresentados na Tabela 2-4 indicam que (i) condições ambientais (SW, DW, EW, AW e RH) influem diretamente no nível de degradação do FRPs, (ii) temperaturas mais elevadas promovem maior degradação no material e (iii) os materiais constituintes (tipos de fibras e resinas) têm influência significativa nas propriedades mecânicas do material compósito.

2.4.3. Degradação das propriedades térmicas e químicas induzida pelo ambiente higrotérmico em PRFs

A avaliação das propriedades químicas de PRFs tem sido realizada por diferentes pesquisadores, e nesse sentido, alguns aspectos notáveis foram observados com respeito ao efeito do ambiente higrotérmico na degradação química do material. De forma geral, a avaliação é realizada a

partir de análises FTIR, embora outras técnicas sejam também utilizadas [5,20].

A análise FTIR tem como objetivo a identificação e avaliação da estrutura química (moléculas) do material [206–209]. Através da obtenção dos espectros de diversos tipos de materiais, é possível fazer uma análise através da correlação e comparação de compostos em amostras. Desta forma, se algum fator externo, como umidade ou temperatura, altera a composição química do material, a análise FTIR pode fornecer exatamente quais estruturas químicas foram alteradas, e ainda, fornecer dados de um novo composto que foi criado [210–215]. No estudo conduzido por Ghobel *et al.* [213] para as resinas poliméricas poliéster e éster vinílica, por exemplo, foi observada redução dos picos de grupos ésteres (comprimentos de onda 1729, 1130 cm^{-1}) com o envelhecimento higrotérmico. Mudança na forma do pico em 1450 cm^{-1} também foram relatadas, de forma que a intensidade do pico apresentou variação conforme aumento do período de envelhecimento. Essas modificações no espectro podem ser atribuídas à reação de hidrólise. Em outro estudo conduzido em matrizes poliméricas poliéster e éster vinílica, a intensidade da onda 1180 cm^{-1} , relacionada a ligação C-O-C do grupo éster, tende a decrescer pelo envelhecimento por causa da cisão do grupo éster pela degradação hidrolítica, e o estiramento da ligação aromática C-C (1508 cm^{-1}) tende a aumentar após o condicionamento [214]. Mudanças na forma do pico de 1250 cm^{-1} e 950 cm^{-1} , foram também associadas ao envelhecimento higrotérmico para matrizes poliméricas nos estudos de Yang *et al.* [211] e Ghorbel *et al.* [213].

As propriedades térmicas de compósitos PRFs foram avaliadas por diferentes técnicas, como descrito na Seção 2.2.2., geralmente para a caracterização do material e como dados complementares para as análises das propriedades de PRFs, embora, alguns estudos avaliem as propriedades térmicas após exposição a diferentes temperaturas. Adicionalmente, alguns estudos também investigaram o efeito do envelhecimento higrotérmico nas propriedades térmicas, especialmente na temperatura de transição vítrea (T_g), de compósitos PRFs e resinas

poliméricas. A Tabela 2-5 resume os valores das propriedades térmicas de materiais PRFs com dados de estudos da exposição em diferentes condições de envelhecimento higrotérmico [50,182,216].

Tabela 2-5. Propriedades térmicas de materiais compósitos PRFs sujeitos a ambiente higrotérmicos

Ref.	Material	Ensaio	Ambiente	T (°C)	Duração (dias)	T _g	
Silva <i>et al.</i> [216]	EP	DMA	SW	60	0	131	
					125	127	
	VE	DMA	SW	60	0	131	
					125	112	
					DW	0	114
						125	110
Gu <i>et al.</i> [182]	PO-GF (38%)	DMA	SW	30	0	134	
					10	128	
					30	127	
					60	125	
					90	123	
					120	122	
Alessi <i>et al.</i> [50]	EP-CF	DMTA	DW	RT	0	174	
					30	28	167
						56	160
					70	28	147-175
	56	145-175					
	EP	DMTA	DW	RT	0	175	
					30	28	164
						56	174
					70	28	165-180
						56	160-176
PO = poliéster VE = éster vinílico EP = epóxi FE = fenólica					T= Temperatura D =Difusividade FV = fibra de vidro FC = fibra de carbono		SW = água salina DW = água destilada AW= solução alcalina EW= água deionizada

Foi observada, de forma geral, uma redução da T_g e no módulo de armazenamento [50,182,216] nas análises DMA, após a exposição em ambiente higrotérmico por períodos diversos, e em diferentes meios (DW e SW). De forma geral, os efeitos da degradação foram mais elevados em função do aumento do período de exposição. Esse comportamento foi considerado um indicativo de diversos fenômenos, tais como: plastificação, degradação molecular, reações de pós-cura e hidrólise. Entretanto, a matriz éster vinílico apresentou comportamento oposto. No estudo de Silva [216], a matriz éster vinílico apresentou uma variação insignificante do valor da T_g

e do módulo de armazenamento, inclusive, para o caso da condição de envelhecimento em água salina (SW), após 125 dias houve um aumento de 2,6% da T_g .

Adicionalmente, o estudo de Alessi *et al.* [50] demonstrou que não houve variação significativa dos valores da T_g do compósito e da resina pura, cerca de 174 °C para ambos. Por outro lado, comparando o efeito do envelhecimento higrotérmico, a redução da T_g foi mais acentuada para o material compósito, provavelmente devido a um maior efeito de plastificação/degradação na interface fibra-matriz, decorrente de sua maior absorção de umidade. Tanto a formação de pseudo-ligações cruzadas (devido a múltiplas ligações de hidrogênio com as cadeias moleculares) quanto os efeitos de pós-cura térmica (devido à alta temperatura da água), não podem ser excluídos como efeitos causadores desse comportamento, especialmente para períodos de envelhecimento mais longos [50].

Além do valor absoluto da T_g , a curva de amortecimento ($\tan \delta$) também foi avaliada para o estudo do efeito higrotérmico nesses trabalhos [50,182,216]. O primeiro comportamento similar em todos os estudos, é o alargamento do pico [50,216], indicativo de degradação e plastificação no período inicial de envelhecimento, e também indicativo de pós-cura para períodos mais avançados. Em segundo lugar, foi observada a formação de picos de relaxação separados na curva $\tan \delta$ (“ombros”) [50,216], o que pode indicar maior mobilidade das cadeias na estrutura do polímero devido à entrada de água, e a interação com grupos hidrofílicos [182]. No estudo de Gu *et al.* [182], observa-se que após a imersão na água salina, o pico da curva $\tan \delta$ aumentou, devido à plastificação e hidrólise. A incompatibilidade dos coeficientes de expansão de umidade entre a matriz e a fibra durante o condicionamento higrotérmico, contribuiu para a fissuração na área de interface do material, e foi indicado pelos autores como causadores da dissipação de energia que gerou aumento no amortecimento. Quanto maior o tempo de imersão, maior o valor do pico de $\tan \delta$. Por exemplo, a imersão em água salina por 120 dias aumentou o valor do pico de $\tan \delta$ em 29,6% [182].

Por fim, os efeitos do envelhecimento mencionados são refletidos na morfologia do material, que pode ser facilmente avaliada pela análise Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) nas superfícies de fratura [37,147,173,177]. Devido às diferenças dos coeficientes de expansão térmica entre a fibra e a matriz, ou mesmo entre as camadas do laminado, a região da interface fica mais susceptível a ocorrência de falhas. Estudos relataram que, em condições secas, os modos de falha mais comuns são a ruptura da resina e/ou fibra, e, adicionalmente, uma pequena extensão de arrancamento de fibra [138,177]. Além disso, as superfícies de fratura da resina seca e da fibra seca são lisas e bem diferenciadas e as superfícies da fibra geralmente contêm pedaços de matriz ligados a ela, mostrando uma forte interface matriz/fibra [147,172,177]. Por outro lado, em condições úmidas a superfície da matriz deixa de ser lisa, evidenciando a plastificação induzida pela água. Além disso, o compósito sofre delaminação e descolamento da interface, pois zonas ilimitadas podem ser identificadas [147,177]. Quando ocorre a hidrólise, a erosão da matriz também é evidente [185].

O trabalho de Abanilla *et al.* [35], ilustra o efeito do envelhecimento higrotérmico na interface entre as camadas de um compósito laminado epóxi-carbono a partir do MEV. A deterioração da interface foi atribuída, como já relatado anteriormente, a plastificação, hidrólise, descolamento fibra-matriz e microfissuras no material. Foi atribuída maior degradação em função do aumento da temperatura e do tempo de envelhecimento. As mudanças na estrutura entre as amostras sem envelhecimento e após a imersão em água deionizada são apresentadas na Figura 2-14. Na Figura 2-14(c), pode-se observar mais claramente o efeito da temperatura na deterioração da adesão fibra-matriz, onde a superfície das fibras apresenta redução da camada de resina que a envolve. Esses efeitos acarretam na queda significativa de resistência interlaminar.

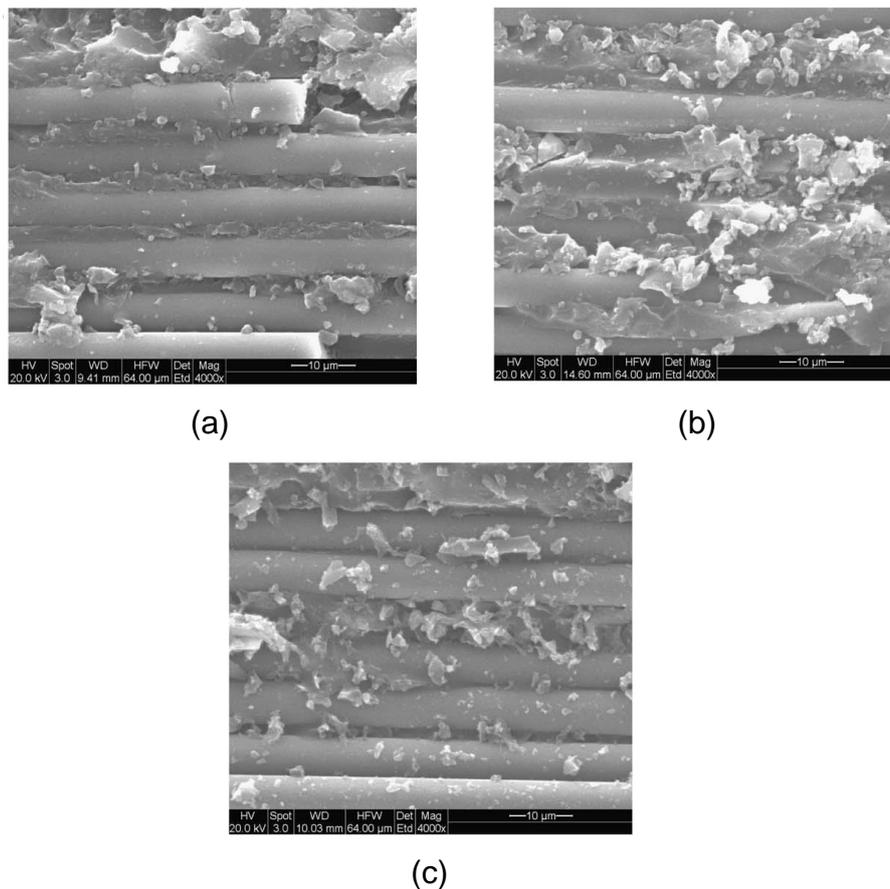


Figura 2-14. Microscopia MEV com ampliação de 4000x. (a) Antes da imersão; (b) imersão 23 °C; (c) imersão 60 °C [35].

2.4.4. Modelos para a previsão de propriedades mecânicas

Diversas abordagens fenomenológicas têm sido propostas na literatura para prever a retenção de propriedades de PRFs ao longo do tempo, considerando a complexa interação entre os fenômenos envolvidos no envelhecimento e degradação destes materiais [13,121]. Por exemplo, Bank *et al.* [217], propuseram um protocolo para prever propriedades de longo prazo com base no modelo de *Arrhenius*. O comportamento a ser reproduzido por esses modelos, é caracterizado por um rápido decréscimo das propriedades nos estágios iniciais de envelhecimento (idades iniciais) e, então, a uma taxa menor de degradação, ou até inexistente, tendendo a um patamar [13,121]. Comportamento diretamente relacionado com o teor de umidade do compósito, onde espera-se uma maior queda na retenção da propriedade conforme maior a umidade absorvida, e uma estabilização da perda de propriedade após atingir a sua saturação [121].

O modelo fenomenológico, de atenuação de força, proposto por Chen *et al.* [13] para o envelhecimento em materiais PRFV é um exemplo aplicável para os dados disponíveis na literatura. Na primeira etapa, o modelo considera uma relação de *Arrhenius* para converter o tempo de envelhecimento t_t na temperatura de teste (T) no tempo t para uma temperatura de referência (T_{ref}) [121], como apresentado na Equação (2-7)).

$$t(t_t, T) = t_t \exp \left[\frac{C}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2-7)$$

Onde C é uma constante a ser determinada e R é a constante universal do gás ($R = 8314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Como a queda na resistência segue o teor de umidade, a entalpia de mistura ΔH_s pode ser usada em vez de C [121].

Em uma segunda etapa, as retenções das propriedades S são plotadas em relação ao tempo corrigido t ; utilizando os valores de ΔH_s relatados no item 2.4.1 [121]. Por fim, uma equação dependente do tempo (e independente da temperatura) pode ser usada para expressar S ($0 \leq S \leq 1$), como apresentada na Equação (2-8).

$$S(t) = S_\infty + (1 - S_\infty) \exp[-t/\tau] \quad (2-8)$$

Onde, S_∞ ($0 \leq S_\infty \leq 1$) é a propriedade residual a longo prazo (ou retenção de propriedade) quando o tempo aumenta indefinidamente e τ é o tempo característico relacionado a degradação [121]. Nessa equação, S pode designar a resistência ou o módulo de *Young*, por exemplo [121].

2.5. Propriedades de fratura do PRFV

Estruturas de materiais compósitos usualmente apresentam uma vasta quantidade modos de falha como resultado de sua complexa estrutura e processo de fabricação, que incluem por exemplo a ruptura da fibra e/ou matriz ou delaminação na interface [218]. O dano interlaminar é extremamente importante de ser avaliado em compósitos PRFs pois pode levar a falhas catastróficas [218], podendo reduzir significativamente suas propriedades [56]. O entendimento e a correta previsão do comportamento

à fratura interlaminar durante a vida útil de estruturas de materiais compósitos são grandes obstáculos a serem vencidos para o uso de seu total potencial mecânico e para ampliar sua aplicação, particularmente na indústria da construção civil. Grande parte da literatura encontrada a respeito da mecânica da fratura aplicada a compósitos se limita a materiais laminados, e um número pequeno de estudos consideram as condições ambientais adversas, como temperatura elevada e umidade [219,220]. Além disso, muito pouco é encontrado a respeito da análise de fratura interlaminar em pultrudados, que se limitam a juntas coladas e sem considerar condições ambientais adversas [54,58,221,222].

A caracterização da fratura em compósitos pode ser realizada a partir de ensaios de fratura interlaminar, intralaminar e/ou translaminar, com solicitação de carga em modo puro ou misto, e utilizando as taxas de liberação de energia de deformação críticas G_c [56]. A condição de modo misto (I/II) é a mais estudada, porque é relacionada a situações mais realistas das estruturas de compósitos, embora, sejam ensaios complexos e as propriedades não possam ser determinadas com assertividade [218]. A Figura 2-15 ilustra os principais modos de fratura: modo I puro (abertura da trinca), modo II (cisalhamento dentro plano), modo III (cisalhamento fora do plano) [89].

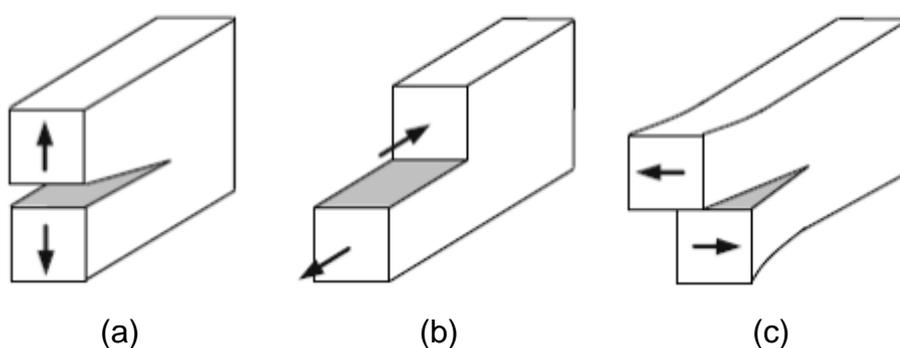


Figura 2-15. Modos de abertura da fissura (mecânica da fratura) (a) Modo I, (b) Modo II, (c) Modo III (Adaptado de [89]).

A teoria clássica da mecânica da fratura estuda a propagação de uma fissura a partir de um defeito pré-existente [56,218]. O crescimento de um defeito macroscópico é controlado pela taxa de energia de deformação

liberada na propagação de uma fissura de área unitária (G) [56,218]. A energia de deformação liberada na propagação da fissura é tipicamente dividida em três modos de crescimento de trincas: abertura da trinca (G_I), cisalhamento interlaminar, intralaminar, e translaminar (ou a combinação destes) (G_{II}) e rasgamento (G_{III}) [218]. Essa metodologia sido aplicada com sucesso para estudar todas essas propriedades de fratura em materiais compósitos PRFs [56,218]. Os estudos que investigaram a fissuração em materiais compósitos PRFs, relatam que a taxa de liberação de energia de deformação é afetada por diferentes fatores, tais como: (i) carregamento, (ii) direção de crescimento da fissura, (iii) proporção dos diferentes modos de abertura das trincas, e, (iv) orientação das camadas [218]. A tenacidade à fratura interlaminar depende principalmente das propriedades interlaminares do material, e pode ser melhorada modificando as propriedades de adesão, como pela adição de cargas nanométricas na matriz constituinte [56].

Devido à homogeneidade e anisotropia dos materiais compósitos, diferentes danos podem aparecer durante ensaios para caracterização à fratura, como micro trincas, descolamentos, delaminações, ruptura de fibra e pontes de fibra, e ainda, em diferentes direções [56,218]. Um dos mecanismos mais comuns e que dificultam a análise dos ensaios de fratura está relacionado com as pontes de fibra (do inglês, *fiber bridging*) [223]. As pontes de fibras dependem da geometria da amostra [224], sendo um fenômeno relevante para a obtenção de valores precisos de iniciação da fissuração [56].

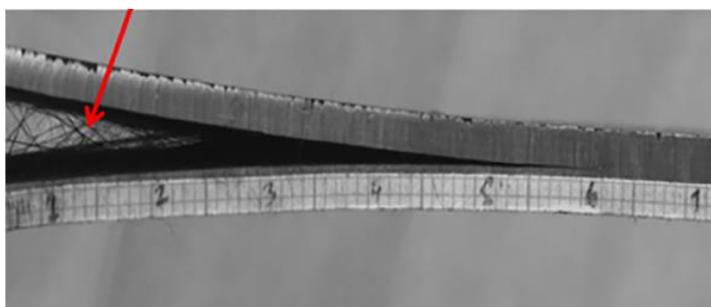


Figura 2-16. Ensaio em modo I: pontes de fibras indicada na imagem (Fonte: [224]).

Especificamente para a determinação do modo II de fratura, pesquisadores têm usado diferentes métodos de ensaio para sua análise. Para caracterizar a tenacidade à fratura interlaminar em modo II, segundo a literatura, existem seis ensaios disponíveis [225], são eles: “*end-notched flexure*” (ENF) [226,227], “*stabilized end-notched flexure*” (SENF), “*end-loaded split*” (ELS) [226,227], “*4-point bend end-notched flexure*” (4ENF) [228,229], “*over-notched flexure*” (ONF) e “*tapered end-notched flexure*” (TENF) [230]. As configurações de ensaio ENF (e modificações, 4ENF) e ELS demonstraram ser mais confiáveis para a determinação do modo II de propagação de fissura dentre as disponíveis [225]. Um esquema simplificado das configurações destes ensaios estão apresentadas na Figura 2-17[56].

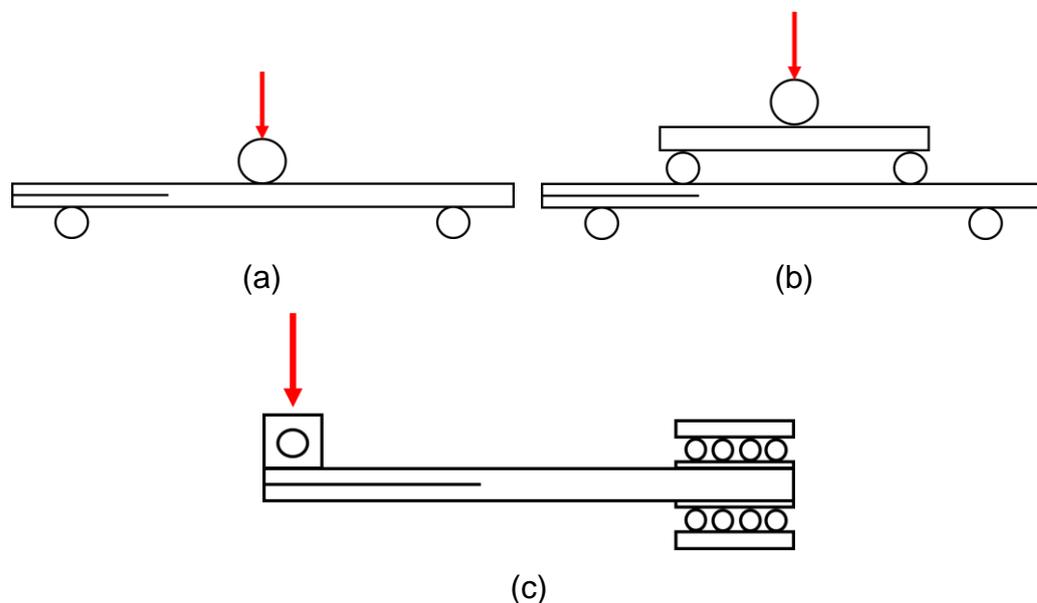


Figura 2-17. Configuração de ensaio (a) ENF; (b) 4ENF; (c) ELS
(Adaptado de [225]).

Comparando os três ensaios apresentados, a configuração de ensaio ELS promove uma propagação mais estável da fissura, embora seja suscetível à grandes deslocamentos [227] e, também requiera um *setup* e uma análise de dados mais elaborados [56]. O ensaio ENF é considerado o de mais simples aplicação, e normalmente é utilizado para determinar valores de iniciação [218]. Já o ensaio 4ENF demonstrou ser um ensaio com maior precisão, embora possam levar a superestimar os valores de G_{IIc} [56]

devido ao maior atrito entre as camadas nessa configuração de ensaio por apresentar um menor ângulo de flexão (configuração de flexão em quatro pontos) [227]. Autores como Kusaka *et al.* [231] e Davidson e Waas [232] avaliaram a propagação da fissura desses ensaios, de forma que foi observada tanto a propagação instável, quanto estável da fissura [56]. O crescimento abrupto da fissura e uma quantidade significativa de ponte de fibra em compósitos de fibra de carbono também foram observadas por Kusaka *et al.* [231] e Morais e Pereira [233]. Por outra perspectiva, observou-se que o ensaio 4ENF pode produzir aumento de até 20% nas propriedades de fratura em comparação com o teste ENF [57]. Estas diferenças foram atribuídas ao efeito da geometria, atrito e a flexibilidade do dispositivo de ensaio. No trabalho de Morais e Pereira [233], foi demonstrado que um coeficiente de atrito de 0,35 a 0,5 pode ser esperado em compósitos de polímero de carbono unidirecionais, o que superestimou o valor de G_{IIc} obtido a partir do ensaio 4ENF em até 9%. Adicionalmente, Schuecker *et al.* [228] demonstraram que o efeito do atrito no G_{IIc} é um pouco maior para 4ENF do que ENF, e também constataram que os ensaios levam a superestimar os valores de G_{IIc} em até 5% [56]. Complementarmente, estudos apontarem resultados mais precisos em ensaios 4ENF, quando utilizam-se transdutores diferenciais acoplados abaixo dos pinos de carregamento [229].

Uma questão importante na determinação dos parâmetros do modo II de fratura em compósitos é o erro na medição do comprimento da fissura durante o ensaio, no que diz respeito tanto a iniciação, quanto em sua propagação [233]. Quanto à iniciação, a localização da ponta da trinca é difícil de definir com precisão devido à existência de micro trincas na zona de processo de fratura (FPZ) e devido ao contato entre as faces delaminadas [233]. São três os critérios utilizados, de forma geral, para definir o início da fissuração: (i) critério da não linearidade (NL), (ii) critério da observação visual (VIS), e (iii) critério 5/M (Máx/5%) [218]. Além disso, foi desenvolvido o método de trinca efetivo (ECM), uma técnica assertiva para localizar a ponta da fissura no caso da fratura interlaminar em modo II [227,233]. Nesse contexto, embora a propagação da fissura seja difícil de

acompanhar no modo II, devido ao contato das duas faces das camadas, autores como Blackman *et al.* [234] e Moura e Moraes [227] aplicaram o método de trinca efetivo para obter valores mais precisos de G_{IIc} , incorporado à norma para a caracterização ao modo II de fratura.

Apesar dos diversos estudos apresentados para aprimorar a caracterização no modo II de fratura interlaminar no compósito, algumas questões ainda permanecem inconclusivas e requerem maior investigação. Como exemplos têm-se o mecanismo e a mecânica da migração (mudança do modo durante o processo), o salto da trinca na interface do compósito, o processo de dano progressivo na interface para descrever o dano acumulado do material, e o efeito da condição de uma pré fissura ou não na evolução do dano na interface [227,233]. Nesse contexto, a norma ASTM D7905/D7905M-14 [235] consolidou ensaio ENF como a principal configuração teste para a análise do modo II de fratura em compósitos laminados unidirecionais de matriz polimérica [236]. Observa-se que os ensaios de fratura são mais comuns em compósitos poliméricos laminados, onde as pré-trincas são introduzidas de forma controlada durante a fabricação. Para materiais compósitos pultrudados, os danos que podem ser gerados pela inserção de uma fissura são microfissuras e pequenas delaminações no entorno, além da perda de material durante o processo pela fragilidade da aderência entre as camadas [56,218]. O dano causado pela inserção de uma pré-fissura pode afetar os mecanismos de absorção de umidade em cenários mais agressivos, como os de envelhecimento higrotérmico. Conseqüentemente, modificando as condições reais de degradação ao longo do período de envelhecimento dessas amostras. Além disso, há de destacar que, a introdução de uma pré-fissura posteriormente ao envelhecimento, pode introduzir danos iniciais indesejáveis, comprometendo a confiabilidade dos resultados das análises das propriedades de fratura. Desta forma, a inserção de uma camada para o controle do crescimento da fissura, de forma confiável, não é possível para compósitos pultrudados, como é descrito nos procedimentos padrões de norma e na literatura da mecânica da fratura. Como dito anteriormente, a análise de fratura em modo II não é trivial ou normatizada para

compósitos pultrudados PRFV e ensaios de fratura são incomuns nesses materiais, exceto quando se analisam juntas coladas de compósitos [43,44].

Adicionalmente, os efeitos de diferentes condições ambientais, tal como a temperatura, nas propriedades interlaminares da mecânica da fratura, têm recebido maior atenção nos últimos anos [35,45–52,54,57,219,220,237–247], porém um número menor a respeito do modo II [52,53,57,219,220,239,245,247]. Os pesquisadores observaram, em geral, que a temperatura não causa nenhuma mudança significativa nas propriedades de fratura em temperaturas moderadas (abaixo da temperatura de transição vítrea) [48,54], enquanto que, para temperaturas acima da T_g do material, foi observada uma diminuição drástica na tenacidade à fratura [240]. Já a influência do hidro envelhecimento nas propriedades de fratura também foram investigadas por alguns autores [35,50,52,57,247]. Devido à natureza dos materiais compósitos, todas as transformações que afetam a matriz e/ou a interface fibra/matriz são esperadas de ter uma influência nas propriedades à fratura desses materiais [50]. Contudo, a literatura a respeito não apresenta um consenso quanto ao efeito do envelhecimento higrotérmico nas propriedades à fratura de materiais compósitos [56], uma vez que as pesquisas e análises realizadas produzem resultados que, em algumas ocasiões, apontam para um aumento dessas propriedades [35], enquanto em outras situações, indicam uma redução [50,52,57,243] ou uma estabilização [50]. Alessi *et al.* [53], sugere que a ambiguidade dos resultados pode estar relacionada a um estreito equilíbrio entre dois efeitos: por um lado, a plastificação da matriz e, por outro, o aumento da sua fragilidade. Abanilla *et al.* [35] afirma que o efeito do envelhecimento reduz a rigidez e aumenta a ductilidade da matriz. Nesse trabalho, os resultados indicaram aumento da tenacidade a fratura em modo I após imersão em água deionizada. Ainda foi demonstrado que quanto maior a temperatura de imersão, maior foi o ganho da propriedade [35]. Por outro lado, Lucas and Zhou [246] sugerem que a plastificação da matriz polimérica e da interface, pela umidade, influenciou a redução da tenacidade à fratura. O efeito da degradação foi

demonstrado pelo aparecimento de fissuras, preferencialmente ao longo da interface fibra/matriz. Os principais mecanismos de falha observados foram relacionados à fissuração que ocorreu na interface entre as fibras e a matriz do material, que foi influenciada pelo crescimento de micro trincas e coalescência. Esses mecanismos de fratura foram observados principalmente no material de matriz plastificado, ou seja, na parte do material que foi afetada pela umidade e se tornou mais frágil e menos resistente. Nessa mesma linha, o estudo conduzido por Landry et al [52], demonstrou que a tenacidade à fratura em modo II foi significativamente reduzida para compósitos PRFC, da ordem de 20-25%, após imersão em água. Embora, os efeitos da imersão foram mostrados ser amplamente reversíveis após a secagem. Além disso, de acordo com Seltzer e Friedrich [243], há um papel significativo da ponte de fibras no aumento da taxa de propagação da trinca em regime elástico-linear. Eles explicam que mecanismos das pontes de fibras podem governar parcela da energia de fratura, indicando uma importância maior desse mecanismo sobre a plastificação da matriz. Esse mecanismo retarda a propagação da trinca.

Adicionalmente, os efeitos da umidade nas propriedades da mecânica da fratura de juntas com materiais compósitos também foram investigados [45,46,248–250]. Reeder [16] (para laminados de carbono / epóxi AS4/3501), Mohan *et al.* [45,46] (para fibra de carbono unidirecional/prepreg epóxi) e Hooper e Subramanian [53] (para grafite/epóxi Fiberite HYE1337AU/epóxi) mostraram um aumento na energia de fratura dos modos I e II após atingir à saturação. Adicionalmente, falha adesiva (a falha interfacial entre o adesivo em um dos aderentes) e crescimento de trincas com padrões alternados, foram observadas em amostras degradadas termicamente e com umidade por Markatos *et al.* [48].

2.5.1. Cálculo dos parâmetros de fratura em modo II

O modelo clássico para a estimativa do G_{II} é baseado na taxa total de energia de deformação liberada durante a propagação de uma fissura, considerando que o material teria um comportamento linear elástico [235].

Teoricamente, o cálculo de G está relacionado diretamente à energia potencial total de deformação do material, conforme Equação (2-9) [235].

$$G = -\frac{1}{B} \frac{dU}{da} \quad (2-9)$$

Onde, U é a energia potencial total de deformação da amostra, a é o comprimento da trinca e B é a largura da amostra. A flexibilidade de um corpo é o inverso da rigidez, depende do carregamento a qual ele está sujeito e de sua geometria. Considerando que o material tem comportamento linear elástico, com um comprimento da fissura 'a', pode-se descrever a relação entre o deslocamento e a força deste corpo pela Equação (2-10) [235].

$$\delta = C(a)P \quad (2-10)$$

Onde, δ é o deslocamento, P é a força e $C(a)$ é a flexibilidade, que depende da geometria (incluindo o comprimento da trinca, a , do módulo de elasticidade e do coeficiente de *Poisson* [235]. Para uma carga aplicada, pode-se calcular o valor da taxa de liberação de energia G a partir dos dados da curva de flexibilidade do material. Teoricamente, calcula-se G pela Equação (2-11) [235].

$$G = \frac{1}{2B} P^2 \frac{dC}{da} \quad (2-11)$$

Para calcular a taxa de liberação de energia no plano xz interlaminar, no qual a fissura se propaga em modo II de fratura, tem-se o valor aproximado de G_{II} para o carregamento aplicado ao logo do ensaio de cisalhamento interlaminar. Utilizando como base a norma D7905/D7905M-14 [235] para o ensaio de fratura interlaminar em modo II, tem-se que a curva da flexibilidade pode ser escrita da seguinte forma:

$$C = A + ma^3 \quad (2-12)$$

Onde, A é a interseção da curva C versus a com o eixo vertical, e m é a inclinação obtida a partir da análise de regressão linear. Derivando a Equação (2-12), tem-se que G é dado pela (2-13) [235].

$$G = \frac{3mP^2a^2}{2B} \quad (2-13)$$

A literatura apresenta três métodos básicos para a determinação do G_{II} , a saber: (i) o método da teoria das vigas direto (*DCB*), (ii) o método da calibração de flexibilidade (*CCM*), (iii) e o método da teoria das vigas corrigido (*CBT*) respectivamente dados pelas Equação (2-14), Equação (2-15), e Equação (2-16) [235].

$$G_{II} = \frac{9P_{Max}\delta a^2}{2B(2L^3 + 3a^3)} \quad (2-14)$$

$$G_{II} = \frac{3mP_{Max}^2a^2}{2B} \quad (2-15)$$

$$G_{II} = \frac{9P_{Max}\delta a^2}{16B^2E_1H^3} \quad (2-16)$$

Onde, m é o coeficiente do método da calibração da flexibilidade, P_{Max} é a força máxima do teste de fratura, a é o comprimento da trinca, B é a largura da amostra, H a espessura da amostra, E_1 o módulo de elasticidade longitudinal e δ é o deslocamento [235].

2.5.2. Modelos para descrever o comportamento à fratura do PRFV

Diversas pesquisas encontradas na literatura apresentam sugestões de modelos constitutivos para descrever o comportamento de compósitos PRFs. O modelo constitutivo descreve uma relação que é utilizada para caracterizar as propriedades do material, sendo classificados como (i) explícitos, (ii) implícitos ou (iii) híbridos [218].

Modelos explícitos são os mais tradicionais para definir a relação constitutiva de um material, onde as relações são descritas no nível macroscópico ou microscópico [218]. Por outro lado, os modelos implícitos caracterizam o comportamento de um material usando apenas um relacionamento matemático entre as entradas e saídas de um sistema, sendo mais adequados para representar um comportamento não linear de um material [218]. E, por fim, os modelos híbridos são uma combinação das relações explícitas e implícitas [218]. Um exemplo de relação híbrida é a abordagem *DED* (*dissipated energy density*), desenvolvida pelo laboratório de pesquisa naval US (NRL) [113,114], onde uma função polinomial

arbitrária é usada para definir matematicamente o *DED*, que é uma propriedade material usada para medir qualquer energia perdida devido a não linearidades [218]. O *DED* é definido como uma equação polinomial que é incorporada na relação constitutiva do material e resolvida usando um processo de solução iterativa [218]. O trabalho de Huang *et al.* [253] é um exemplo da sua aplicação.

Além dos modelos constitutivos, para a previsão de uma propriedade do material, ainda podem ser estabelecidos critérios de falha. Os critérios de falha são estabelecidos a partir dos limites dos materiais obtidos experimentalmente (estabelecido por normas) [218]. Os critérios são baseados em resistência e/ou em propriedades de fratura, sendo muitas vezes utilizados em conjunto com os modelos constitutivos, principalmente no que diz respeito à avaliação de mecanismos de falha em PRFs (ou juntas) [218]. Nesse contexto, embora diversas pesquisas tenham sido realizadas para a análise da fratura interlaminar de materiais compósitos PRFs, os modelos para a predição de seu comportamento ainda necessitam aprimoramento. Nesse sentido, uma das abordagens mais utilizadas para a modelagem de fratura em compósitos é a mecânica de dano [254]. A modelagem progressiva do dano é geralmente preferida quando se analisa propagação de fissuras [254].

Existem duas abordagens principais na modelagem de mecânica de danos, que são as abordagens contínua e local [255]. Geralmente, a modelagem de dano contínuo (CDM) é aplicada quando a falha na coesão [256–258]. Na abordagem CDM, o caminho da fissura não precisa ser pré-definido. O dano se propaga dentro da camada ao longo e/ou através da espessura. Já a abordagem local, é realizada através da modelagem de zona coesiva (CZM), que geralmente é empregada para juntas com falha de interface [259] (embora o CZM tenha sido usado para simular falha coesiva também em outros casos [260,261])[255][255][255][254][254][254]. No caso da modelagem CZM, o caminho da fissura precisa ser pré-definido [254,255].

Pesquisadores têm desenvolvido nos últimos anos aprimoramentos nos modelos coesivos para predição da resposta do material (curva carga *versus* deslocamento), determinação da tenacidade, e na propagação da fissura [218,262–265]. Uma variedade métodos também tem sido desenvolvida para descrever o comportamento da fissura em PRFs a partir dos resultados da análise de elementos finitos (FE) [265], em grande parte usando igualmente modelos coesivos (*cohesive zone model* – CZM) [218] nos códigos comerciais FE *ABAQUS*. Exemplo desta aplicação é o trabalho de Koloor and Tamin [266], que analisaram o processo mecânico de dano interlaminar considerando o “salto de trinca” em compósito CPRF sob modo II de fratura. Eles desenvolveram um modelo multicamada baseado em elementos finitos (FE) combinando a teoria de modelos coesivos (CMZ) da interface, e chegaram à conclusão de que esse método pode ser usado para modelar o processo de fratura interlaminar em compósitos [266].

A abordagem CZM modela o processo de fratura incluindo uma zona de descontinuidade a partir de zonas coesivas, usando parâmetros de resistência e de energia, para caracterizar o processo de fissuração no material [254]. Um modelo clássico de zona coesiva (CZM) é apresentado na Figura 2-18 [218]. Nesse modelo define-se a relação entre a abertura da fissura (δ) e a tensão (τ) através da interface (especificação de uma resposta de tração-separação em ambas as superfícies da fissura) [218]. Nesse modelo, o limite de resistência do material (τ_c) define o início do crescimento da fissura, a rigidez é reduzida gradualmente até chegar a zero, quando as superfícies da fissura estão completamente separadas [218]. Desta forma, a tensão depende apenas do deslocamento relativo entre as superfícies de fissuração e desapareceria se esse deslocamento atingisse um valor crítico. Os parâmetros principais da lei coesiva são (i) a forma da relação tensão-deslocamento relativo, (ii) o critério para iniciação do dano e (iii) o critério para a propagação da fissura [254].

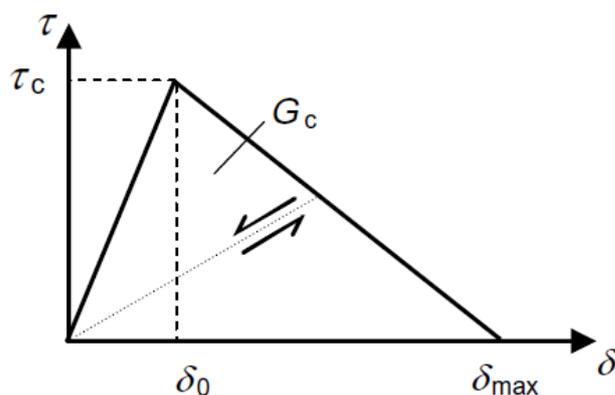


Figura 2-18. Modelo de zona coesiva (CZM) bilinear (Adaptado de [218]).

Embora seja mostrado um modelo bilinear (mais comum dentre os utilizados na literatura) [237], vários autores desenvolveram uma série de outras relações [266–268]. A principal diferença dos modelos CZMs está na forma (i.e., linear, exponencial, trapezoidal) [266–268] e nos parâmetros que a descrevem [237], que são (i) a área sob a curva de tensão-separação (a tenacidade), (ii) a resistência característica (normalmente, a resistência coesiva), e (iii) o deslocamento característico que representa a tensão de ruptura da zona coesiva [269]. As relações típicas de tensão-separação para compósitos e adesivos podem ser obtidas no trabalho de Ungsuwarungsri e Knauss [269]. Nesse trabalho, mostrou-se que a modelagem de zona coesiva é uma ferramenta importante para avaliar o comportamento mecânico das juntas e da interface de materiais compósitos [269]. Apesar disso, ainda existem poucos estudos que investigam o efeito de diferentes condições ambientais na lei coesiva. Além de afetar a tenacidade à fratura desses materiais, como já foi relatado, as mudanças ambientais também podem influenciar a forma da lei coesiva [241]. Por exemplo, Abdel-Monsef *et. al.* [241], avaliou a influência da temperatura e do envelhecimento na lei coesiva de juntas coladas em compósitos em modos I e II. Os testes foram realizados em diferentes temperaturas e condições de envelhecimento, e foi demonstrado que a exposição a diferentes condições ambientais alterou a forma da lei coesiva. O envelhecimento degradou significativamente a tenacidade à fratura, e a exposição a altas alterou a forma da lei coesiva. Nesse trabalho, os efeitos

ambientais sobre a lei coesiva são analisados sem considerar uma forma predefinida [241].

Por fim, a maioria dos métodos utilizados para análise interlaminar de compósitos se baseiam em análises relacionadas à geometria da ponta da fissura e ao comportamento de seu crescimento [218,266–274]. Alguns exemplos incluem os métodos: (i) J-integral, (ii) integral de domínio equivalente, (iii) propagação finita e (iv) propagação de trinca virtual [218]. Uma revisão sobre as diferentes abordagens é fornecida por Banks-Sills [262]. Um exemplo é a técnica de fechamento de trincas virtuais (do inglês, *Virtual Crack Closure Technique - VCCT*) [263], que é baseada em equações simples e pode ser realizada em elementos finitos (FE). Outra abordagem é o método do elemento de ponta de trinca desenvolvido por Davidson [264], que demonstrou melhorias em relação à abordagem *VCCT* [218].

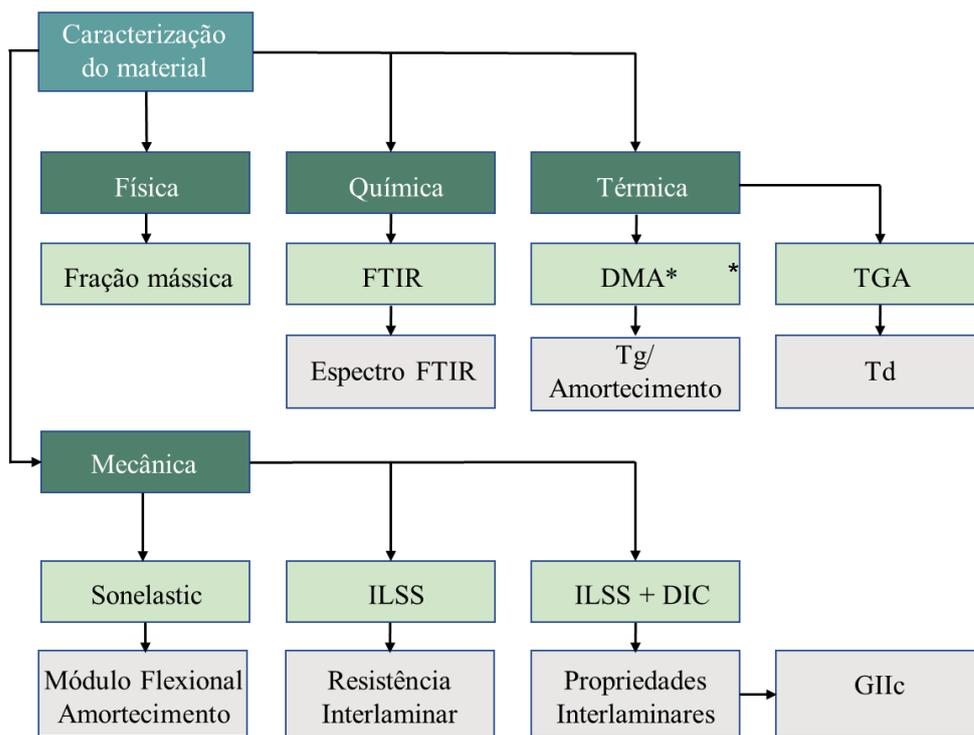
3. Programa Experimental

Nessa seção será apresentado o programa experimental, traçando os objetivos principais de cada etapa, além da descrição dos materiais e métodos utilizados para se alcançar os objetivos propostos na tese. Será também apresentada uma análise preliminar, com caráter exploratório, para a avaliação do efeito da temperatura em diferentes sistemas de materiais compósitos pultrudados. A análise preliminar visa fornecer uma avaliação qualitativa e quantitativa dos sistemas de materiais compósitos avaliados, com o objetivo de selecionar os melhores candidatos para serem investigados em detalhes nas etapas posteriores do programa experimental.

3.1. Generalidades

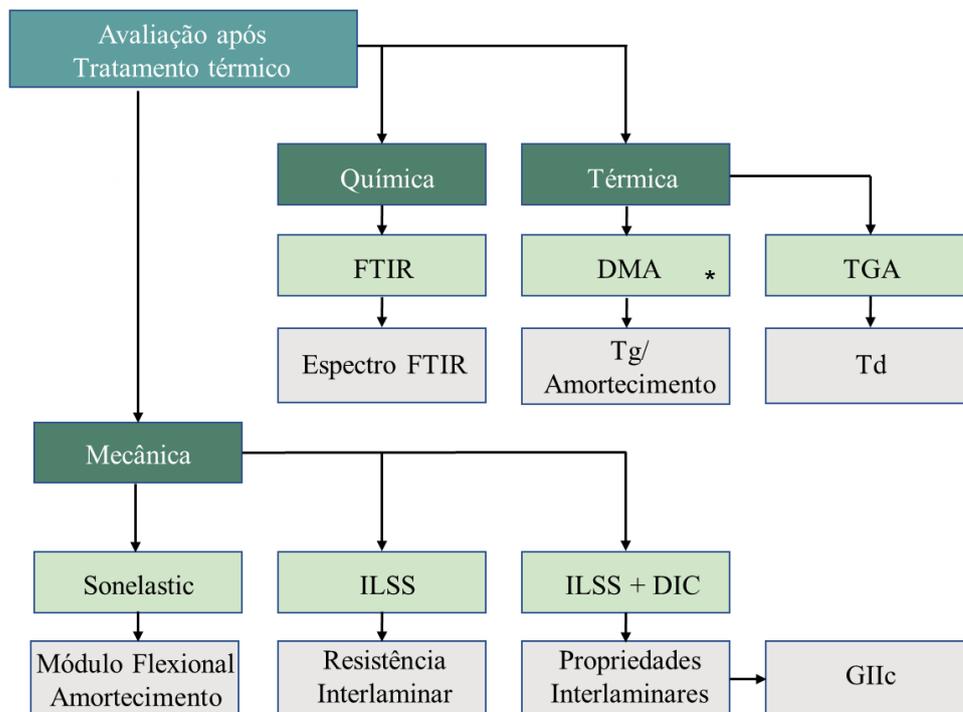
O programa experimental tem como principais objetivos (i) a obtenção dos parâmetros essenciais para avaliação do efeito do envelhecimento térmico e higrotérmico no material compósito, sob diferentes condições ambientais, e (ii) a caracterização e avaliação do material à fratura em modo II.

Para este fim, foram realizadas análises das propriedades físicas, químicas, térmicas e mecânicas do material, além de análises de imagem com a técnica de DIC (*digital image correlation*). O programa experimental foi dividido em duas etapas: (i) análises de referência do material; (ii) análises realizadas após envelhecimento, em diferentes condições ambientais, apresentadas respectivamente nos fluxogramas da Figura 3-1 e Figura 3-2. Alguns acrônimos foram utilizados para tornar mais claro e objetivo o fluxograma, facilitando a estruturação do trabalho: (i) *Sonelastic* - ensaio de Excitação por impulso, (ii) FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, (iii) ILSS - Cisalhamento interlaminar.



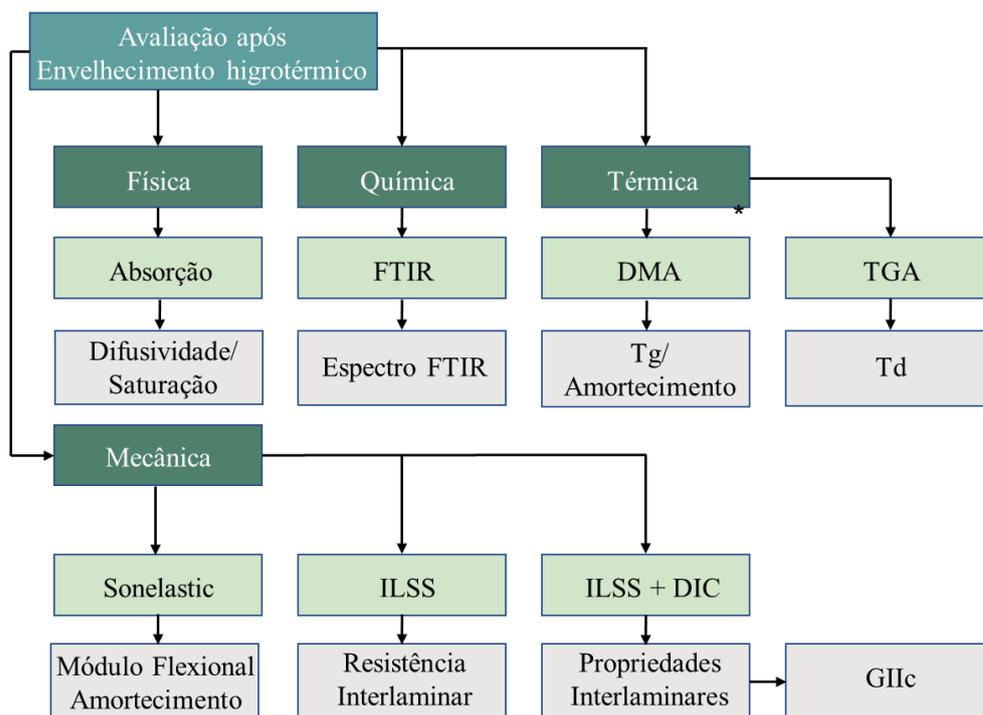
*DMA - Avaliação Térmica e Mecânica.

Figura 3-1. Diagrama de blocos das análises: Etapa 1 (caracterização do material).



*DMA - Avaliação Térmica e Mecânica.

(a)



*DMA - Avaliação Térmica e Mecânica.

(b)

Figura 3-2. Diagrama de blocos das atividades: Etapa 2 (a) após envelhecimento térmico; (b) após envelhecimento higrotérmico.

O resumo dos ensaios realizados no programa experimental está apresentado na Tabela 3-1. Os ensaios realizados para as condições envelhecidas do material, tiveram como principal finalidade avaliar de forma qualitativa e/ou quantitativa os efeitos do envelhecimento no material, principalmente no que diz respeito a degradação e pós-cura. Estes resultados foram posteriormente comparados com os obtidos para a condição de referência. Vale ressaltar que a análise de imagem por correlação digital (DIC), apresentada no fluxograma de atividades, foi utilizada como parte da instrumentação do ensaio de cisalhamento interlaminar para a determinação das propriedades de fratura em modo II. A descrição da análise será apresentada posteriormente.

Tabela 3-1. Descrição dos ensaios físicos, químicos, térmicos e mecânicos do material.

Ensaio experimental	Objetivo	Norma	Dimensões nominais das amostras (mm x mm x mm)	n ¹	nt
Perda ao fogo	Fração mássica (W)	ASTM D2584 [275]	20 x 20 x 6,3	15	15
Análise dinâmica mecânica (DMA)	T _g / Amortecimento	ASTM D7028 [276]	60 x 15 x 6,3	2	86
Análise termogravimétrica (TGA)	T _d	ASTM E1131 [277]	~1x1x1	2	2
Excitação por impulso (<i>Sonelastic</i>)	E _f ² / Amortecimento	-	Amostras DMA (60 x 15 x 6,3)	2	86
Espectroscopia infravermelho	Espectro FTIR	ASTM D6348 [278]	10 x 63 x 6,3	1	25
Cisalhamento interlaminar	Resistência	ISO 14130 [279]	36 x 12 x 6,3	5 ³	225
Absorção de umidade	Difusividade, Saturação	ASTM D5229 [280]	76,5 x 26 x 6,3	3	45
¹ n=número de amostras analisado por condição Nt=número total de amostras ² E _f = módulo de elasticidade a flexão ³ Na condição de referência n=12					

Ainda constante no programa experimental, uma análise preliminar para compreensão do comportamento de perfis pultrudados sob efeito de diferentes temperaturas moderada/elevada foi realizada, e será apresentada a seguir.

3.2. Avaliação inicial

A análise inicial contemplou o estudo de três diferentes perfis comerciais de PRFV pultrudados, compostos por resinas de poliéster isoftálica (PO), éster vinílica (EV) e fenólica (FE), todos reforçados com fibra de vidro tipo E [113]. O estudo teve como objetivo a compreensão do comportamento físico, térmico e mecânico de perfis pultrudados sujeitos a temperatura moderadas e elevadas. O programa experimental para esta avaliação inicial incluiu testes de cisalhamento interlaminar (EN ISO

14130:1997 [279]), para temperaturas de 25, 120, 170, 220, 270, 320 °C, com tempo de permanência de 60 minutos [113]. Todas as amostras foram produzidas seguindo a orientação das fibras contínuas, a partir da alma dos perfis, com uma margem mínima de 10 mm a partir das bordas. Adicionalmente, para a caracterização termomecânica dos materiais, foram realizadas análises mecânicas dinâmicas (DMA - ASTM D4065-12 [205]) para avaliar as mudanças na temperatura de transição vítrea (amostras PRFV-VE expostas a 170 °C e 270 °C). Ainda foi utilizada a técnica de microtomografia de raios X, usando um sistema microCT de alta resolução (ZEISS Xradia 510-Versa), para analisar a microestrutura e os danos após a exposição à temperatura. As análises de MicroCT foram realizadas em amostras extraídas de cada perfil estudado. Cada perfil foi avaliado a partir de uma única amostra submetida às seguintes condições: i) como recebido, ii) após 1 hora a 170 °C; e iii) após 1 hora a 270 °C [113]. Foi utilizado o software comercial AvizoFire 8.1 [281] para o tratamento e segmentação das imagens obtidas pela microtomografia.

O material pultrudado é composto por camadas intercaladas de manta de filamentos contínuos (CSM) e fios contínuos (*roving-R*). Os perfis comerciais de PRFV pultrudados adotados para análise estão descritos na Tabela 3-2 [113].

Tabela 3-2 - Identificação dos materiais estudados ([113]).

Material	Resina	Perfil	Dimensões nominais d x b x t; in mm	Arquitetura de fibra	Fração Volumétrica (%)
PO-I-9.5	Poliéster isoftálica	Seção -I	152 x 76 x 9,5	CSM/R/CSM/R /CSM/R/CSM	46,1
VE-P-6.0	Éster Vinílica	Placa	152 x 76 x 6,0	CSM/R/CSM/R /CSM	48,3
VE-U-6.0	Éster Vinílica	Seção -C	152 x 41 x 6,0	CSM/R/CSM/R /CSM	48,1
FE-U-9.5	Fenólica	Seção -C	152 x 76 x 9,5	CSM/R/CSM/R /CSM/R/ CSM	56,5

Os ensaios de cisalhamento interlaminar foram realizados em configuração de flexão de três pontos, de acordo com as diretrizes da EN ISO 14130:1997 [279]. Três corpos de prova de cada perfil selecionado foram analisados nas condições de fornecimento e após exposição às

temperaturas de 120 °C, 170 °C, 220 °C ou 270 °C. Antes do ensaio, os corpos de prova foram aquecidos em um forno, tipo mufla, com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min por um tempo de exposição de 60 min. Esse tempo de exposição foi definido para entender melhor os efeitos da temperatura nos ensaios de cisalhamento interlaminar em um cenário mais severo [113]. Todos os testes foram realizados à temperatura ambiente (23 ± 2 °C). A geometria dos corpos de prova de PRFV respeitou as seguintes proporções: espessura-comprimento de 1:10 e espessura-largura de 1:5.

Os resultados obtidos a partir dessa análise inicial, serão apresentados no Capítulo 5, onde serão discutidos a influência da temperatura nas propriedades do material compósito pultrudado.

3.3. Especificações do material

Foi adotado o perfil pultrudado tipo placa fornecido pela empresa *Cogumelo*, o qual é composto por resina éster-vinílica reforçada com fibra de vidro. A placa pré-fabricada tem dimensões de 200 mm de largura, 6,3 mm de espessura e 1000 mm de comprimento (nomenclatura adotada para o perfil avaliado - P-EV-6.3). A seção transversal, detalhando espessura, composição e distribuição das camadas ao longo da espessura do perfil é representada por um esquema ilustrativo na Figura 3-3. No total, o material é composto por cinco camadas intercaladas de manta de filamentos contínuos (*CSM*) e fios contínuos (*roving*).

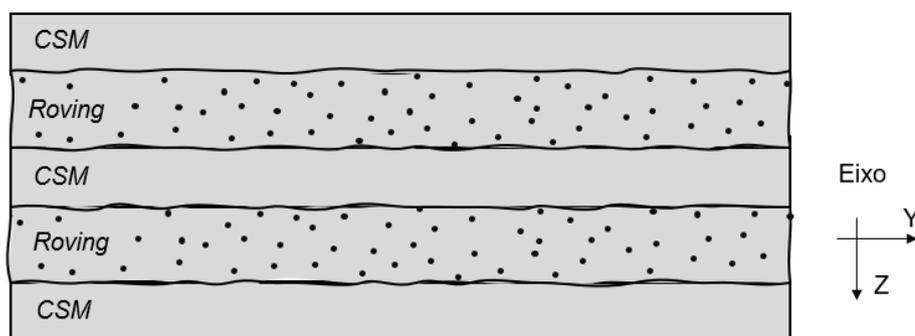


Figura 3-3. Tipologia da seção transversal do perfil pultrudado.

3.3.1. Corte

Atendendo requisitos de norma, os corpos de prova foram cortados longitudinalmente, na direção das fibras contínuas, respeitando o limite de afastamento das bordas de 10 mm. Os cortes foram realizados com uma Serra Circular de 7.1/4 Pol. 1.800 W - MAKITA-5007MG com disco ultrafino de serra circular Makita 7.1/4 Pol. para madeira, e as dimensões menores foram ajustadas com uma Esmerilhadeira Angular 4.1/2 Pol. 850W - BOSCH-GWS-850 acoplada a um Suporte para Esmerilhadeira 4-1/2 pol. 115 - 125mm - BLACK JACK-A395.

Após os cortes, os corpos de prova foram lixados, limpos e medidos para verificar se as dimensões finais atendiam às tolerâncias exigidas na norma. As medições foram realizadas com a ajuda de um paquímetro digital, com precisão de 0,001 mm.

3.3.2. Condições de ensaio

As condições ambientais adotadas para a análise proposta no programa experimental estão apresentadas na Tabela 3-3. A sigla CA refere-se à “CONDIÇÃO AMBIENTAL” e o número em sequência ao respectivo tratamento aplicado a amostras do perfil. Os tratamentos 1, 2, 2.1, 3, estão listados com suas respectivas descrições.

Tabela 3-3. Descrição das condições ambientais de tratamento aplicadas as amostras do perfil pultrudado

Tratamento	Condição ambiental	Parâmetros
0	Controle	25 °C (± 2 °C)
1	Temperaturas moderadas/elevadas	70, 90, 150, 210, 270, 330 °C (permanência de 1 hora)
2	Temperatura moderada + Imersão em água deionizada	Temperatura: 25, 55 e 70 °C (até 24 semanas)
2.1	Temperatura moderada + Exposição a Névoa Salina (95UR% e 3,5% NaCl)	Temperatura: 35, 55 e 70°C (até 24 semanas)
3	Ambiente externo (ambiente real)	Temperatura/Umididade (aleatório - até 28 semanas)

Primeiramente, têm-se as análises de controle (CA-0), referentes a corpos de prova como recebidos e sem condicionamento ambiental. Em seguida, para analisar o efeito da temperatura das propriedades do compósito isoladamente, foram estudadas as condições ambientais CA-1. Os corpos de prova foram expostos a uma temperatura moderada/elevada em um forno tipo mufla modelo SP-1200DRP7 SPLABOR. A queima foi definida com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min até atingir a temperatura alvo ($\pm 2\%$ de variação percentual), e tempo de residência de uma hora. Esse valor foi estabelecido como base em um cenário intermediário de resistência a fogo em estruturas de materiais compósitos na construção civil [282], embora em condições de temperatura moderada-elevada, muitas vezes, a exposição à temperatura seja benéfica ao material. Após o período de residência, as amostras foram deixadas dentro da mufla para retornar a temperatura ambiente. Vale ressaltar que a taxa de aquecimento foi estabelecida a partir de ensaios de teste, visando garantir a uniformidade do aquecimento da amostra. Os ensaios demonstraram que a temperatura de estabilização das amostras permaneceu próxima das definidas para a mufla, com uma variação de até 2%.

As condições CA-2 e CA-2.1 foram adotadas para o estudo do efeito combinado da umidade e da temperatura nas propriedades do compósito. As condições CA-2 consideram os cenários mais desfavoráveis para absorção de umidade, onde as amostras são submetidas a imersão em água deionizada no banho maria *novatecnica*^R (séries 19110634 e 16100653), conforme ilustrado na Figura 3-4a. Neste cenário, as amostras são ensaiadas úmidas após os respectivos períodos de condicionamento, conforme procedimento B do método de teste da norma ASTM D5229/D5229M [280]. Para atender a esta condição, as amostras foram guardadas e seladas em um saco de alumínio MIL-PRF-131 (ou equivalente) antes do ensaio mecânico. Adicionalmente, as condições 2.1 analisam o efeito da temperatura em conjunto com a umidade a partir do condicionamento em câmaras higrotérmicas. As câmaras higrotérmicas

funcionaram com uma umidade relativa de 95% e temperaturas médias de $35,3\text{ °C} \pm 1,4$, $55,2\text{ °C} \pm 3,8$ e $63,2\text{ °C} \pm 10,2$ (Figura 3-4b).



Figura 3-4. Equipamentos utilizados para o condicionamento das amostras submetidas ao envelhecimento higrotérmico controlado, condição: (a) CA-2; (b) CA-2.1.

Finalmente, a última condição a ser considerada é a mais realista do ponto de vista de envelhecimento higrotérmico. A condição CA-3 considera o material exposto a um ambiente externo, com variantes de umidade e temperaturas aleatórias (Figura 3-5). Os corpos de prova foram expostos às variáveis do clima (umidade e temperatura), além da incidência das intemperes (como por exemplo, chuva, radiação solar, vento), dispostas horizontalmente sobre uma mesa, e escorados por suportes cerâmicos o para impedir deslocamento por ação de ventos e chuvas (localização geográfica: Iguabinha, Araruama – RJ, -22.857390240020965, -42.24962230014566). A duração de até 28 semanas de exposição a este ambiente foi controlada diariamente por meio de dados de umidade e temperatura a partir de um termômetro (digital *Inconterm*) disposto no ambiente.



Figura 3-5. Amostras submetidas a condição CA-3.

3.3.3. Nomenclatura dos corpos de prova

Cada corpo de prova foi identificado com a sua respectiva nomenclatura, com caneta permanente. Os corpos de prova foram nomeados de acordo com o tipo do ensaio e o tipo do condicionamento, conforme apresentado na Tabela 3-4, além do seu número ordinário correspondente (Figura 3-6). Adicionalmente, para simplificação, na análise dos resultados da pesquisa experimental, a nomenclatura utilizada em gráficos e tabelas contemplou apenas o tipo do condicionamento e o número ordinário do corpo de prova.

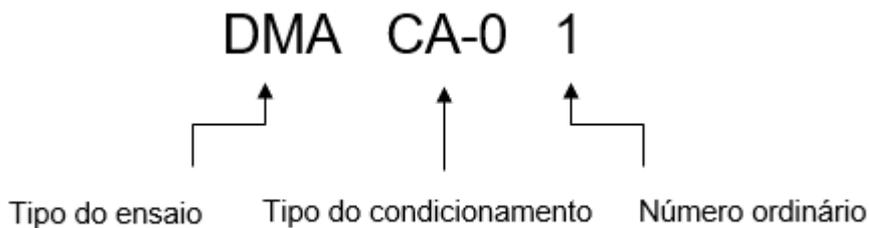


Figura 3-6. Exemplo da nomenclatura dos CPs do ensaio DMA.

Tabela 3-4. Nomenclatura dos corpos de prova utilizados no programa experimental

Ensaio Experimental	Tipo do ensaio	Condicionamento
Massa específica	M	CA-0
Fração mássica	F	CA-0
DMA	DMA	CA-0, CA-1, CA-2, CA-2.1, CA-3
TGA	TGA	CA-0
Cisalhamento interlaminar	ILSS	CA-0, CA-1, CA-2, CA-2.1, CA-3
Excitação por impulso	SON	CA-0, CA-1, CA-2, CA-2.1, CA-3
FTIR	FTIR	CA-0, CA-1, CA-2, CA-2.1, CA-3
Absorção	ABS	CA-2, CA-2.1, CA-3

3.3.4. Preparação dos corpos de prova

O programa experimental contempla três tipos de preparação de amostras. A primeira corresponde as amostras a serem analisadas após exposição a temperaturas moderadas/elevadas (CA-1), a segunda referente a preparação das amostras para serem condicionadas em um ambiente higrotérmico (CA-2, CA-2.1 e CA-3), e, por último, a terceira preparação é referente as amostras dos ensaios destrutivos de cisalhamento interlaminar. Essa última preparação, foi conduzida de forma que as amostras foram padronizadas conforme respectiva especificação para análise por correlação de imagem digital (DIC). Todas as preparações serão descritas com mais detalhe a seguir.

Os corpos de prova analisados nas condições ambientais higrotérmicas foram impermeabilizadas nas laterais de corte com resina epóxi, bi componente da *Polipox*, na tentativa de se obter uma difusão predominantemente unidirecional da umidade. As etapas para a preparação das superfícies das amostras definidas com base na literatura e normas/procedimentos referentes a tratamentos superficiais em materiais compósitos expostos a ambientes agressivos. Encontram-se exemplos dos mais diferentes tipos de impermeabilizações para garantir a difusão

unidirecional em compósitos [139,166,184,283–287], alguns exemplos são: (i) selantes a base de epóxi [284], (ii) vernizes [287], (iii) silicone [139], e (iv) resina polimérica [166,184,283]. Foram preparadas 205 amostras ILSS, 33 amostras de Absorção, 82 amostras DMA. As etapas para a preparação incluíram a preparação da superfície, proteção das faces de absorção, aplicação da resina e remoção da proteção (Figura 3-7). As amostras foram lixadas nas laterais, após o período de condicionamento, para a realização dos ensaios do programa experimental. O lixamento foi realizado com um moto-esmeril de bancada (modelo HAMMER-GYME3600).

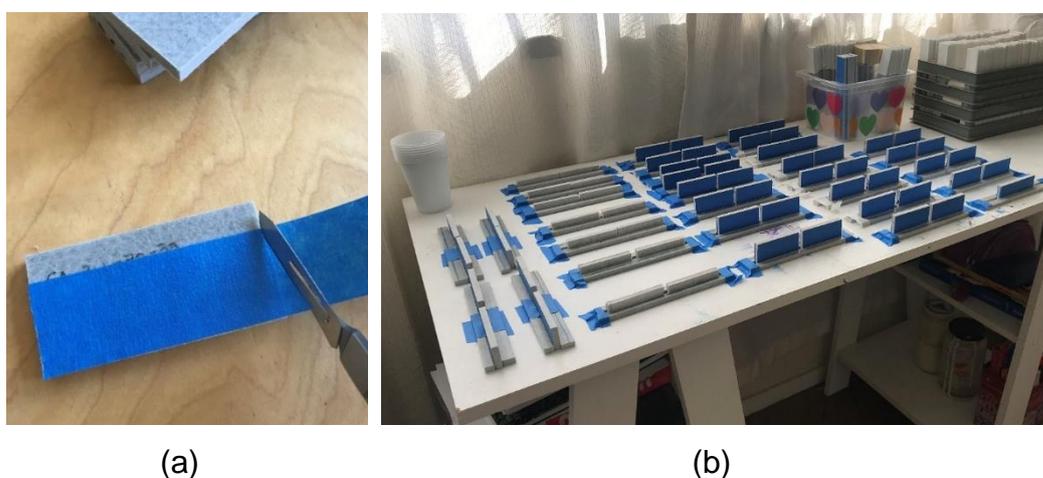


Figura 3-7. Preparação das amostras envelhecidas: (a) proteção das faces que sofrerão absorção; (b) aplicação da resina.

Por fim, as amostras utilizadas no ensaio de cisalhamento interlaminar, foram analisadas a partir da correlação de imagem digital (DIC). Para a realização desse ensaio, foi necessária a pintura e padronagem das amostras. As faces laterais longitudinais e as transversais das amostras foram protegidas com a fita para pintura 3M. Em seguida aplicou-se a camada de tinta *spray* branca, para homogeneizar a coloração da amostra, conforme apresentado na Figura 3-8a. Como contraste ao branco, a padronagem da superfície da amostra foi realizada com a tinta *spray* na cor preta. Foram aplicados jatos de *spray* cerca de um metro de distância da amostra, por 10 vezes consecutivas. Esse padrão foi verificado pelo software *VIC-Snap* [288] para a aquisição (Figura 3-8b).

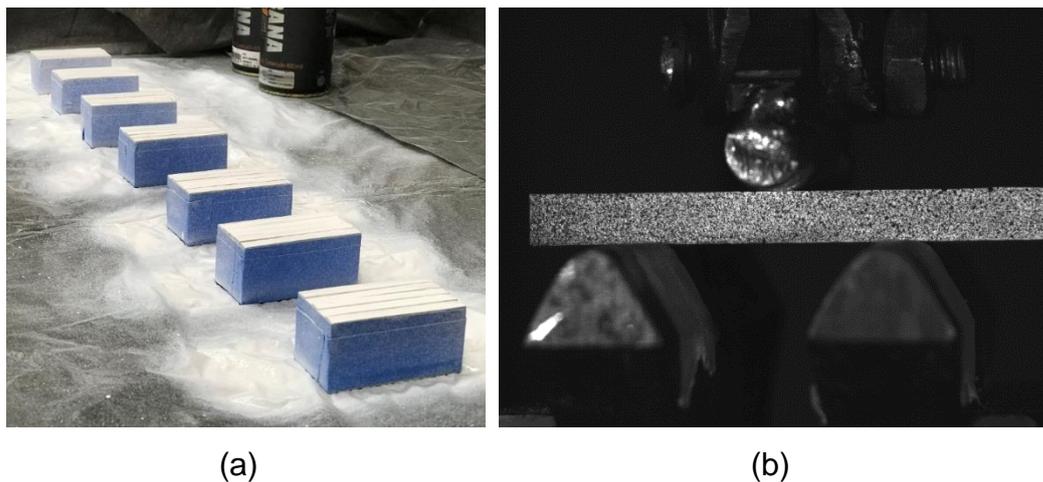


Figura 3-8. Amostras para análise DIC (a) coloração da superfície; (b) superfície finalizada.

3.4. Métodos

Todos os ensaios experimentais e preparações presentes neste programa experimental foram realizados de forma criteriosa, e serão detalhados nessa seção.

3.4.1. Fração mássica

A fração mássica de fibra do perfil pultrudado foi determinada por meio do ensaio de perda ao fogo, descrito no anexo A7 da norma ASTM 3171 [289]. O ensaio foi realizado no Laboratório de Estruturas e Materiais da PUC-Rio. Foram avaliadas 15 amostras retiradas do perfil pultrudado, conforme dimensões especificadas na norma e com um valor mínimo de 1,0 g de massa. As pesagens foram realizadas em uma balança de precisão de 0,0001 g.

O procedimento foi dividido em quatro etapas, (i) preparação das amostras (corte e limpeza), (ii) pesagem das amostras e dos cadinhos separadamente em uma balança analítica com quatro casas decimais de precisão, (iii) queima do conjunto (amostra + cadinho) em um forno, tipo mufla modelo SP-1200DRP7 SPLABOR, com controle de processo C505, e por último (iv) pesagem do material remanescente após a queima. Ainda nesta etapa, as fibras longas foram separadas das mantas para a obtenção

da fração mássica somente das fibras longas, procedimento realizado utilizando pinça de aço inox de ponta alongada fina para melhor precisão

A queima foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até atingir a temperatura máxima de 600°C ± 30 °C e tempo de residência de três horas. A curva da queima é apresentada na Figura 3-9(a).

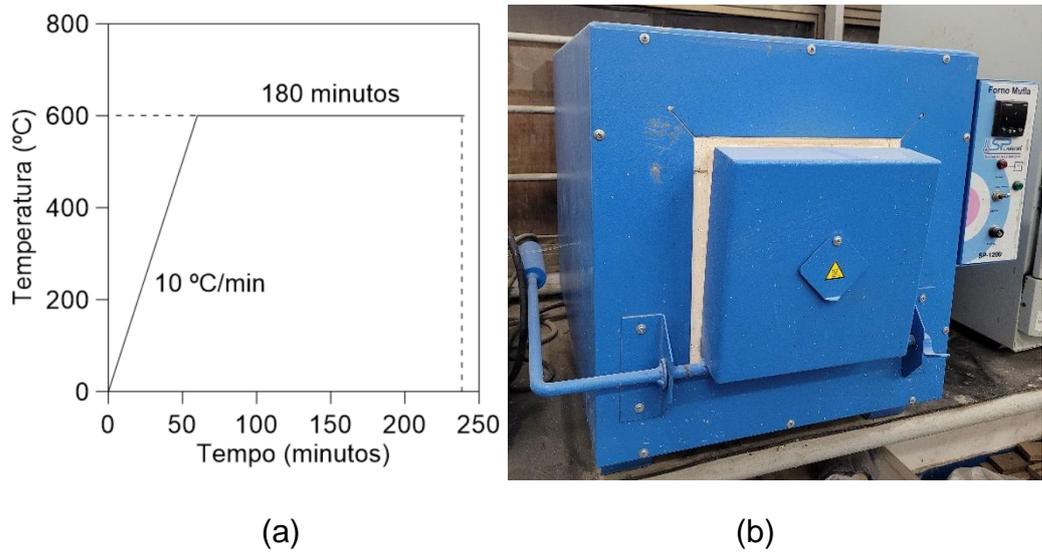


Figura 3-9. Processo de queima: (a) curva de queima utilizada; (b) mufla utilizado na queima.

O cálculo da fração mássica total de fibras foi obtido pela Equação (3-1).

$$W_f(\%) = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (3-1)$$

Onde W_f é a fração mássica de fibras (%), m_1 é a massa do cadinho (g), m_2 é a massa do cadinho com a amostra antes da queima (g), m_3 é a massa total do cadinho com a amostra após a queima (g). O cálculo da fração mássica de fibras longas foi obtido pela Equação (3-2).

$$W_{fL}(\%) = \frac{m_4 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (3-2)$$

Onde W_{fL} fração mássica de fibras longas (%), m_1 é a massa do cadinho (g), m_2 é a massa do cadinho com a amostra antes da queima (g), m_4 é a massa total do cadinho com a amostra após a queima sem a parcela da massa das camadas de manta (g). O cálculo da fração volumétrica de fibras foi obtido conforme Equação (3-3).

$$V_f(\%) = W_f(\%) \times \rho_c / \rho_r \quad (3-3)$$

Onde ρ_c é a massa específica do compósito em g/cm^3 e ρ_r é a massa específica da fibra em g/cm^3 . O cálculo da fração mássica de matriz foi obtido pela Equação (3-4).

$$W_m(\%) = \frac{(m_2 - m_1) - (m_3 - m_1)}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (3-4)$$

Onde W_m fração mássica de matriz (%), m_1 é a massa do cadinho (g), m_2 é a massa do cadinho com a amostra antes da queima (g), m_3 é a massa total do cadinho com a amostra após a queima (g). O cálculo da fração volumétrica da matriz foi obtido conforme Equação (3-5).

$$V_m(\%) = W_m(\%) \times \rho_c / \rho_m \quad (3-5)$$

Onde ρ_m é a massa específica da matriz em g/cm^3 . Na tese foi utilizada a matriz éster vinílica, com valores teóricos de $1,12 \text{ g/cm}^3$, e a fibra de vidro, com valor teórico de $2,54 \text{ g/cm}^3$ [290]. O cálculo do volume de vazios é obtido a partir da Equação (3-6).

$$V_v(\%) = 100 - (V_f + V_m) \quad (3-6)$$

3.4.2. Análise dinâmica mecânica (DMA)

A temperatura de transição vítrea do material foi determinada a partir de análise mecânica dinâmica (DMA), utilizando-se um *Dynamic Mechanical Analyzer Q800 DMA*, da *TA Instruments* [291], operando na configuração de flexão de três pontos, conforme procedimento descrito na norma ASTM D4065-12 [205]. O ensaio foi realizado nos Laboratórios de Apoio Instrumental (LAPIN 3/LAPIN 4), no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ. A geometria das amostras foi de 63,0 mm de comprimento, 15,0 mm de largura e 6,3 mm de espessura, considerando uma tolerância de $\pm 2\%$. Foram ensaiados dois corpos de prova para cada condição analisada. A temperatura de ensaio variou da temperatura ambiente a $270 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de $3,0 \text{ }^\circ\text{C/min}$, enquanto as amostras foram submetidas a uma frequência de oscilação dinâmica de 1 Hz. A temperatura de $270 \text{ }^\circ\text{C}$ foi estipulada conforme a referida norma,

como um valor abaixo da temperatura de decomposição do material (determinada pelo ensaio TGA). Antes de iniciar cada teste, a temperatura interna do equipamento foi ajustada em 25 °C e mantida nesta condição por 3 minutos.

A T_g foi determinada, nesse trabalho pela curva do amortecimento ($\tan \delta$). A partir do valor de referência da T_g , serão comparados os valores obtidos para amostras após exposição a diferentes condições ambientais de envelhecimento. Adicionalmente, ainda foi avaliada a mudança na curva característica de módulo de perda e armazenamento, para indicativos de degradação e/ou outros efeitos dos condicionamentos.

3.4.3. Análise termogravimétrica (TGA)

O método de ensaio TGA é realizado para determinar a temperatura de decomposição do material (T_d), por meio da qual é avaliada a sua estabilidade térmica e a extensão da mudança de massa ao longo do ensaio (termogravimetria). No caso de compósitos pultrudados, para se obter uma amostra representativa, é utilizado uma porção de material retirada ao longo da espessura na camada transversal do material. Para retirar a amostra representativa, foi utilizado um bisturi, garantindo a precisão do procedimento. Desta forma, garante-se a proporcionalidade dos constituintes. O ensaio foi realizado em uma atmosfera inerte.

As análises foram realizadas com analisador termogravimétrico *Pyris 1*, da *Perkin Elmer* [292], seguindo as recomendações da ASTM E 2550-17 [293]. O ensaio foi realizado no Laboratório de Apoio Instrumental LAPIN 1, no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ. Amostras prismáticas pesando 5 mg e com uma das dimensões sendo a espessura total de cada material estudado foram submetidas a temperaturas variando de 30 °C a 700 °C sob uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min em uma atmosfera de gás inerte (N₂) com uma taxa de fluxo de 20 mL/min. As amostras para análise variam de 1 mg à 2 mg. A temperatura inicial foi registrada e as mudanças de massa ao longo do ensaio foram adquiridas continuamente em função do tempo e da temperatura. Como resultado, é possível obter a curva termogravimétrica

que correlaciona *massa x temperatura* (TG) e sua derivada (DTG), que permite a análise dos picos endotérmicos [294]. Realizaram-se análises em duas amostras.

3.4.4. Ensaio de excitação por impulso

O método de excitação por impulso (*Sonelastic*) foi usado para caracterizar o compósito viniléster/fibra de vidro no modo flexional, obtendo-se valores das médias, desvios padrões e coeficientes de variação do módulo de elasticidade flexional (E), da frequência de ressonância flexional (ff), do fator de perda ($\tan \delta$) das amostras. O objetivo da utilização da técnica está em avaliar possíveis danos com a exposição a diferentes condições ambientais em diferentes períodos nas propriedades à flexão do material [295], e posteriormente correlacionar os resultados do módulo de elasticidade à flexão com os obtidos pelo ensaio destrutivo de cisalhamento interlaminar e modelo analítico obtido a partir da literatura. O ensaio foi realizado no laboratório de materiais compósitos, PUC-Rio. A Figura 3-10 ilustra o equipamento utilizado para a aquisição e alguns corpos de prova avaliados por essa técnica.

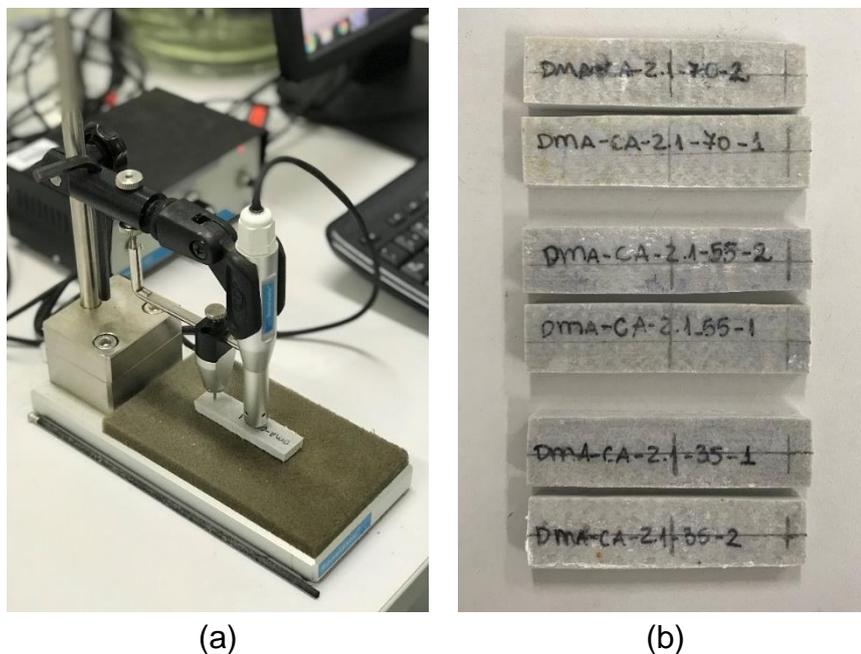


Figura 3-10. (a) Equipamento de ensaio de excitação por impulso e (b) corpos de prova após serem marcados com os pontos de excitação e captação.

O amortecimento (ξ) corresponde à taxa de redução de oscilação, e caracteriza o quão rápido a amplitude de vibração reduz após a excitação mecânica. Essa propriedade é diretamente relacionada a mecanismos internos de dissipação de energia, como a fricção interna, e normalmente é quantificado pelo fator de perda ou $\tan \delta$. O fator de perda ($\tan \delta$) corresponde à atenuação de uma oscilação imposta ao material. A fricção interna do material é principalmente devido à microestrutura do compósito, à interface fibra/matriz e ao comportamento viscoelástico da matriz polimérica. Além disso, os efeitos do acoplamento de vibração no compósito são significativamente influenciados pela orientação da fibra e pela sequência de empilhamento [27,296–299].

Primeiramente, visando evitar acoplamento entre os modos de vibração durante o ensaio, o manual do software *Sonelastic 3.0* [295] estabelece a relação entre o comprimento (L) e a largura (W) do corpo de prova deve ser maior ou igual a 4, e a razão entre a largura (W) e a espessura (T) deve ser menor ou igual a 8. Complementarmente, a norma ASTM E1876-15 [300] recomenda razão entre comprimento (L) e espessura (T) maior ou igual a 5. A partir dessas limitações, foi adotado para a análise os corpos de prova do ensaio DMA. As análises com o *Sonelastic* foram feitas nas amostras antes de serem levadas para a análise destrutiva, em todas as condições de envelhecimento.

Os principais parâmetros de ensaio foram determinados a partir do procedimento e recomendações estabelecidas no Manual do software *Sonelastic 3.0* [295] e na norma ASTM E1876-15 [7]: (i) Modo de excitação: modo flexional; (ii) Ponto de excitação: 0,5 mm da extremidade (linha longitudinal média); (iii) Ponto de captação: Centroide do corpo de prova (Figura 3-11); (iv) Frequência: 4000 e 10.000 Hz; (v) Filtro de detecção: Avançado 5-20 Hz; (vi) Intensidade do pulso: 1.

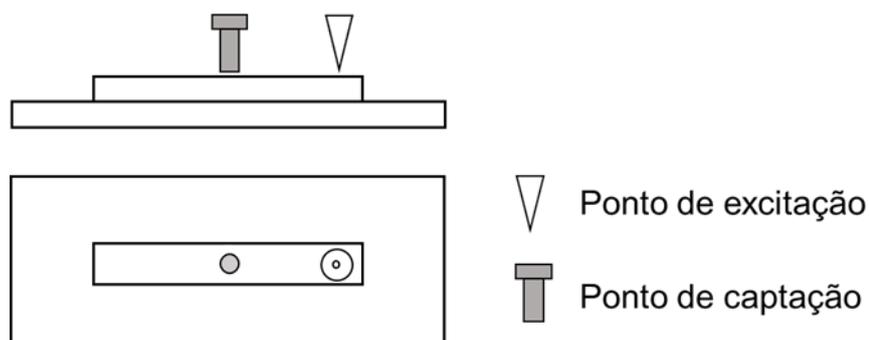


Figura 3-11. Pontos de excitação e captação designados para ensaio de excitação por impulso de flexão em corpos de prova retangulares (Adaptado de [295]).

3.4.5. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) também é chamada de espectroscopia molecular. Ela tem como objetivo a identificação e avaliação da estrutura química (moléculas) de um material. Diferentes estruturas químicas fornecem traços espectrais diferentes, de forma que cada material apresenta um perfil típico que o identifica pela absorção de energia em função dos comprimentos de onda [206–209].

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi realizada nessa pesquisa para estudar modificações químicas na estrutura da resina éster vinílica após exposição a diferentes condições ambientais. Efeito da temperatura e da umidade na estrutura molecular da resina foi analisada sob condição de 25 °C. As amostras foram analisadas utilizando um espectrômetro FTIR (*Brukers Alpha II FT-IR* com o acessório *ATR - Attenuated Total Reflectance*) conforme apresentado na Figura 3-12, com faixa espectral de 4000 a 375 cm^{-1} , velocidade 4 cm^{-1}/s , e uma média de 80 medições no espectro final (40 para a calibração e 40 para a medição da amostra). As análises foram conduzidas no programa Opus 7.8 [207]. O ensaio foi realizado na Central Analítica Pe. Leopoldo Hainberger (CAPLH), na PUC-Rio.

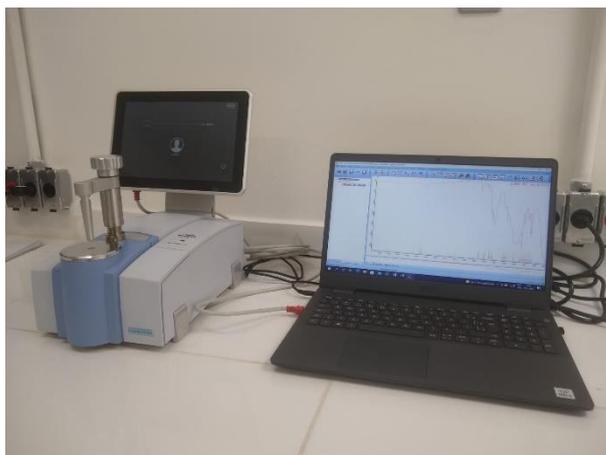


Figura 3-12. Espectrômetro FTIR (*Bruker Alpha II FT-IR Módulo Platinum ATR*).

3.4.6. Absorção

O ensaio de absorção (ou dessorção) para materiais compósitos poliméricos segue a norma ASTM D5229/D5229M - 20 [280]. Segundo esta norma, o material estará sujeito a umidade quando exposto a atmosfera úmida, como vapor por exemplo, e/ou imerso em um líquido (água, água salina, água destilada, ou outro). O ensaio mede a massa da amostra ao longo do tempo, representada ao final com uma curva de absorção de teor médio de umidade por raiz quadrada do tempo. O teor médio de umidade da amostra é calculado para se traçar a curva de absorção, e/ou dessorção, ao longo do tempo. As pesagens foram realizadas em uma balança de precisão de 0,0001 g. O teor médio de umidade é a relação entre a massa de umidade absorvida pelo material e a massa da amostra seca, expresso em porcentagem conforme Equação (3-7).

$$M_i\% = \frac{W_i - W_0}{W_0} \times 100 \quad (3-7)$$

Onde W_i é o valor da massa da amostra (g) no tempo i e W_0 o valor da massa da amostra (g) seca (antes do condicionamento). Para melhor compreensão do comportamento do material sujeito a umidade faz-se o ensaio até ser atingido um equilíbrio efetivo da umidade (valor correspondente ao teor de equilíbrio umidade - M_m). Este equilíbrio é atingido quando na curva de absorção não mais apresenta mudanças significativas no seu teor médio de umidade, quando a medição não indica

variações acima de 0,02% da massa em três medições consecutivas, o que indica que o material chega à saturação.

As recomendações básicas de procedimento de teste são: medição das dimensões das amostras antes de condicionamento (reportadas como dimensões secas), e pesagem das amostras antes do condicionamento (reportada como massa seca). Ao realizar as pesagens periódicas, garantir que a umidade se mantenha, sempre armazenar as amostras em recipientes isolantes térmicos e vedados quando fora de condicionamento. No ato da pesagem, as amostras não permaneceram fora de condicionamento por período superior a 30 minutos e não mais de 5 minutos fora do recipiente.

Adicionalmente, conforme relatado na literatura, os compósitos quando expostos a temperatura elevada e/ou ambiente úmido, seus constituintes sofrem mudanças no estado dimensional e de tensão, devido as diferentes expansões térmicas e volumétricas induzidas pela umidade. O estudo do fenômeno do inchamento correlaciona as mudanças físicas no polímero e os mecanismos de absorção [125,164,301,302]. O inchamento volumétrico do compósito foi medido pela soma dos inchamentos lineares de cada dimensão do corpo de prova [164], para auxiliar a avaliação dos efeitos da absorção de umidade nas propriedades do material.

3.4.7. Cisalhamento Interlaminar (destrutivo)

O ensaio de cisalhamento interlaminar foi realizado conforme a ISO 14130 [279], para a determinação da resistência interlaminar aparente do compósito. No caso da presente pesquisa, os dados obtidos a partir do ensaio serão utilizados para a avaliação dos efeitos do envelhecimento sob diferentes períodos e condições ambientais as quais o material foi submetido. Adicionalmente, utilizou-se a técnica de correlação de imagem digital (DIC) como instrumentação para a aquisição dos campos de deslocamento e deformação, e, posteriormente, para a estimativa das propriedades de fratura em modo II (interlaminar) do compósito.

A configuração de ensaio adotada foi a de flexão em três pontos, conforme apresentado na Figura 3-13a. O ensaio experimental foi conduzido na máquina de ensaios universal eletromecânica EMIC modelo CCE11885-30kN com capacidade de carga de 100 kN. A instrumentação do ensaio foi realizada utilizando o sistema de aquisição DIC da *Correlated Solutions* e duas células de carga, com capacidades de 30 kN e 10 kN, modelos CCE 30kN e *Alfa Z1T1005-10kN* (Figura 3-13b). Foi necessária a utilização de duas células de carga para a sincronização da força aplicada e os dados de imagens aquiridos pela técnica DIC (tempo, deslocamentos, deformações, entre outros). O sistema de aquisição de dados do DIC foi composto por duas câmeras, duas fontes de luz, um suporte vertical para o conjunto, uma fonte de alimentação, um condicionador de sinais e uma placa de aquisição de dados (Figura 3-13a). Adicionalmente, cabe ressaltar que o posicionamento e alinhamento das amostras foram realizados com o auxílio de um laser vertical e horizontal, garantindo maior precisão e exatidão nos resultados.

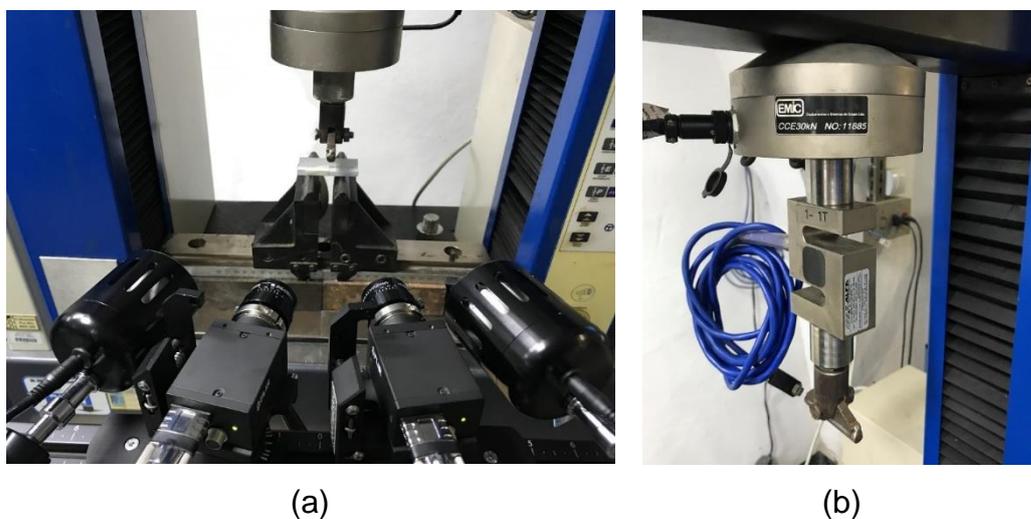


Figura 3-13. Ensaio de Cisalhamento Interlaminar, (a) *setup*; (c) células de carga acopladas.

Os ensaios foram realizados com controle de deslocamento, com uma taxa de 1 mm/min até a falha. Pelo menos cinco corpos foram utilizados para a obtenção da resistência nas condições de referência e envelhecidas. Todos os corpos de prova foram ensaiados a temperatura ambiente, em uma sala com controle de temperatura (23 ± 2 °C). A geometria dos corpos

e prova respeitou os limites impostos pela norma, conforme descrito na Seção 3.3. Durante todo o ensaio, a temperatura foi controlada evitando interferências e garantindo a qualidade dos resultados.

A resistência ao cisalhamento interlaminar aparente foi calculada conforme descrito pela norma ISO 14130 [279] (Equação (3-8)).

$$\tau_{ILSS} = \frac{3 V}{4 hb} \quad (3-8)$$

Onde τ_{ILSS} é a resistência interlaminar aparente (MPa), h é a altura do corpo de prova (mm), b é a largura do corpo de prova (mm) e V é a máxima força observada durante o ensaio (N).

Além dos resultados de resistência, a anotação do modo de falha é importante na análise dos resultados. Segundo a norma, dentre as possíveis falhas, as que são consideradas aceitáveis estão apresentadas na Figura 3-14 (a), as que são consideradas não aceitáveis estão apresentadas na Figura 3-14 (b) e Figura 3-14 (c).

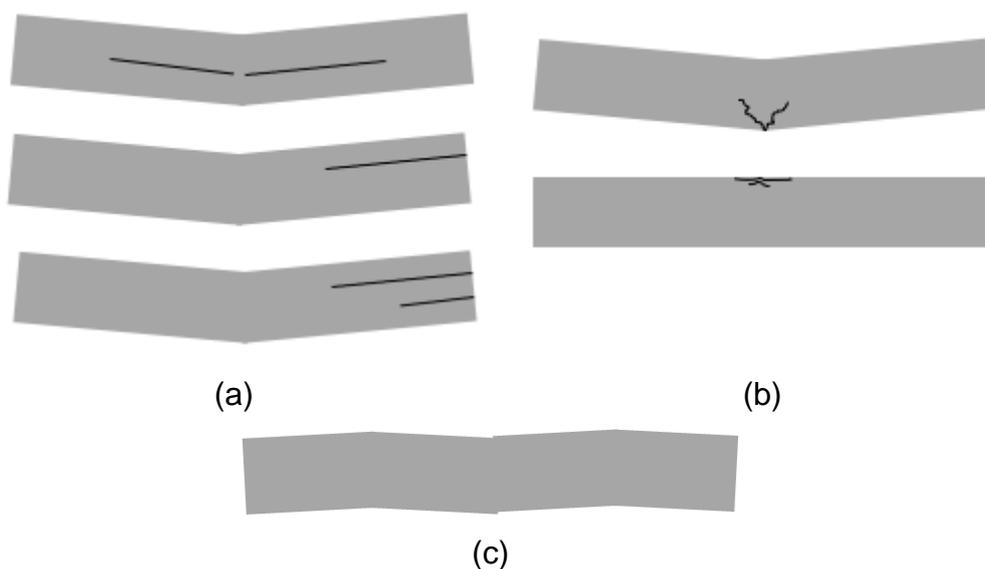


Figura 3-14. Modos de falha em ensaio de ILSS: (a) Falha por cisalhamento interlaminar, (b) Falha por flexão (compressão e tração), (c) Falha por deformação inelástica.

Por fim, o sistema de aquisição DIC da *Correlated Solutions*, como dito anteriormente, foi utilizado para estimar as propriedades de fratura em modo

II. O sistema é composto por um conjunto de equipamentos conforme listado na Tabela 3-5, com a sua respectiva função

Tabela 3-5 - Equipamentos do sistema de aquisição DIC

Equipamento	Função
Câmeras	Captação das imagens da amostra durante o ensaio.
Fonte de luz	Iluminação das amostras para padronização e otimização das imagens adquiridas no ensaio
Conjunto de suportes para os equipamentos: tripé e hastes milimetradas	Nivelamento e estabilização dos equipamentos de aquisição, tais como câmera e iluminação, para garantir confiabilidade dos resultados obtidos no ensaio
Fonte de alimentação	Fornece energia para excitar os transdutores, neste caso, foi utilizada para o condicionador de sinais.
Condicionador de sinais	O condicionador de sinais foi utilizado para compatibilizar a célula de carga de 10 kN para a saída de 0 a 10 V, transformando o sinal de fonte completa da célula em um formato de voltagem.
Placa de aquisição de dados	A placa de aquisição recebe os dados da aquisição da célula de carga já compatibilizados e os transfere para o software de aquisição <i>VicSnap</i> .
Laptop: software <i>VicSnap</i> e <i>Vic3D</i>	Os dados recebidos a partir da placa de aquisição são processados em tempo real em conjunto com os dados recebidos a partir das câmeras no software <i>VicSnap</i> . Posteriormente esses dados são analisados no software <i>Vic3D</i> .

A montagem do sistema de aquisição DIC foi realizada buscando otimizar o enquadramento da superfície a ser analisada do corpo de prova. Da mesma forma, o ajuste do posicionamento das câmeras e da fonte de

luz foi feito buscando a otimização da qualidade das imagens adquiridas (Figura 3-15).

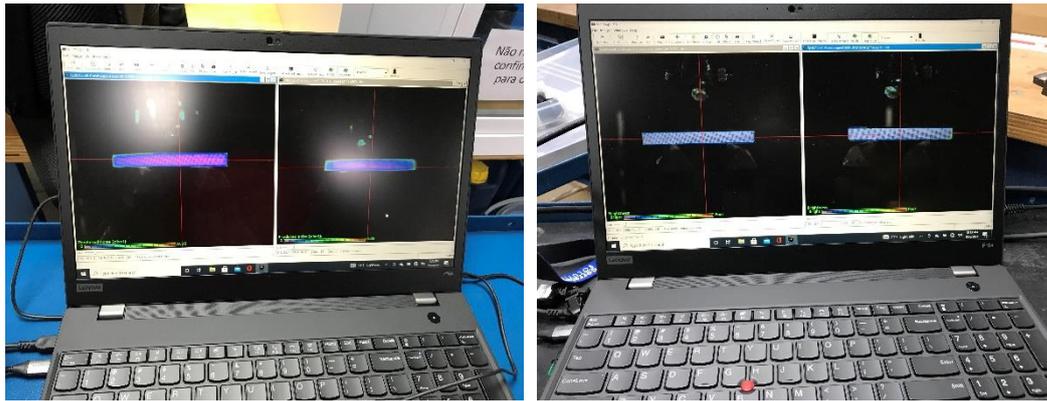


(a)

(b)

Figura 3-15. Montagem do sistema de aquisição de dados DIC (a) posicionamento do setup, (b) posicionamento das luzes e câmeras.

O ajuste do *setup*, das câmeras e da iluminação foi feito com o auxílio do software *VicSnap* [288]. As imagens adquiridas pelas câmeras eram avaliadas pelas ferramentas “*Focus*” e “*Brightness*” simultaneamente, respectivamente para avaliar o plano focal da imagem e a exposição de luz. O ajuste foi realizado manualmente até se obter o padrão ótimo. O padrão ótimo para o foco era se obter em toda a imagem a cor magenta homogênea. Já para a avaliação da exposição de luz, o padrão ótimo ficou estabelecido como a imagem apresentar a cor azul homogênea (Figura 3-16).



(a)

(b)

Figura 3-16. Padrão ótimo fornecido pelo software VicSnap [288]: (a) “Focus”; (b) “Brightness”.

Após o ajuste e posicionamento das câmeras e iluminação, faz-se a calibração do sistema de aquisição (Figura 3-17). A calibração é realizada com uma placa padronizada com pontos equidistantes e pontos característicos, que são reconhecidos pelo software *VicSnap* [288]. Esses pontos fornecem ao programa a localização das câmeras para realização da triangulação da imagem. A triangulação da imagem proporciona ao software o cálculo dos deslocamentos e deformações relativas da amostra durante o ensaio. Após realizada a calibração, a amostra é novamente posicionada no setup e o ensaio mecânico pode ser iniciado. A frequência de aquisição adotada foi de uma foto a cada 0,5 segundos. A resolução da câmera era de 2.8 MP – 45 MP.



Figura 3-17. Calibração do sistema para a aquisição.

4. Análise de Propriedades na Condição de Referência

Nesse capítulo são apresentados os resultados e discussões dos ensaios realizados para amostras na condição de referência e, em seguida, a descrição da metodologia desenvolvida para estimativa das propriedades de fratura em modo II para materiais compósitos pultrudados. As premissas para o cálculo da taxa crítica de liberação de energia em modo II, G_{IIc} , foram determinadas com base nos resultados obtidos a partir do ensaio de cisalhamento interlaminar e da técnica de correlação digital de imagem (do inglês, *digital image correlation* - DIC). O estudo teve caráter exploratório, com a finalidade de propor um novo método para estimar G_{IIc} em compósitos pultrudados PRFVs. Ao final do capítulo, um resumo com as principais considerações e conclusões a respeito das análises discutidas são apresentadas.

4.1. Propriedades gerais do material

Na Tabela 4-1 são apresentadas as propriedades características do material compósito pultrudado. É possível constatar que as propriedades se enquadram no esperado, conforme normas de projeto para utilização e materiais compósitos pultrudados PRFVs em estruturas civis [202–204].

Tabela 4-1. Propriedades características do material compósito pultrudado.

Perfil	Propriedade	Média	Desvio Padrão
P-EV-6.3	Fração mássica de fibras - W_f	67,5%	0,4 %
	Fração mássica de fibras longas - W_{fl}	54,3%	0,6 %
	Fração volumétrica de fibras - V_f	47,8%	0,2 %
	Fração volumétrica de fibras longas - V_{fl}	34,4%	0,1 %
	Módulo de elasticidade longitudinal à flexão - E_f	24,9 GPa	0,7 GPa
	Temperatura de transição vítrea - T_g	105 °C	2,0 °C
	Temperatura de degradação - T_d	375 °C	1,2 °C
	Resistência interlaminar - τ_{ILSS}	29,4 MPa	0,8 MPa

4.2. Propriedades químicas do material

A análise do espectro FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) foi realizada com o intuito de obter indícios de alterações na estrutura química do material decorrentes do processo de envelhecimento. A estrutura molecular da resina éster vinílica, com base em informações provenientes da literatura, está apresentada na Figura 4-1.

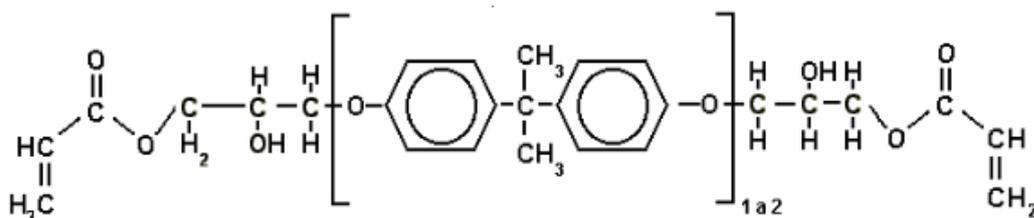


Figura 4-1. Estrutura molecular da resina éster vinílica.

Primeiramente, para se fazer a identificação das bandas principais que aparecem no espectro FTIR, faz-se o levantamento das principais ligações que aparecem na estrutura molecular base do material, conforme indicado da Figura 4-2 e apresentado na Tabela 4-2.

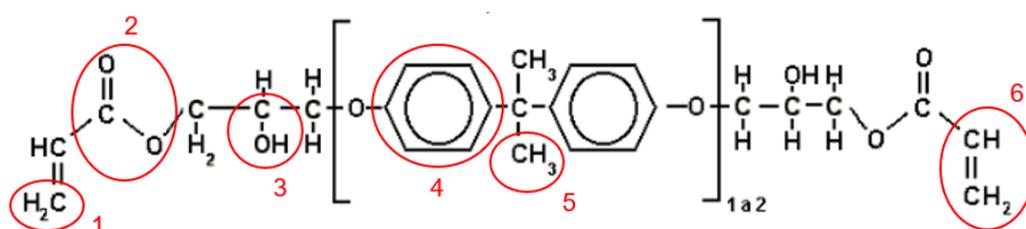


Figura 4-2. Estrutura molecular da resina éster vinílica.

Tabela 4-2 – Principais ligações presentes na estrutura molecular da resina éster vinílica.

Número	Ligação	Grupo componente
1	C-H	Grupo Metileno - CH ₂
2	C=O e C-O	Grupo éster
3	C-OH	Hidroxila
4	C=C, C-C, C-H	Anel de benzeno
5	C=C e C-H	Grupo Metil - CH ₃
6	C=C e =C-H	Grupo Alceno

A Tabela 4-3, apresenta um resumo das ligações químicas típicas observadas na estrutura molecular da resina éster vinílica, e outras resinas termorrígidas poliméricas, correlacionadas ao número da onda observado no espectro FTIR [212,213,215,303–305]. Adicionalmente a Tabela 4-4, indica ligações típicas da fibra de vidro, encontradas em compósitos PRFV.

Tabela 4-3 - Resumo dos valores dos picos típicos do espectro FTIR da resina éster vinílica (e similares)

Número da onda (cm ⁻¹)	Ligação	Pico
3000-3100	C-H	Anel aromático de benzeno: Estiramento
3000-3100	=C-H	<i>Alkenes</i> : Estiramento
2963	C-H	<i>Methyl</i> : Estiramento simétrico
2930	C-H	<i>Methylene</i> : Estiramento assimétrico
2870	C-H	<i>Methyl</i> : Estiramento assimétrico
2850	C-H	<i>Methylene</i> : Estiramento simétrico
1730–1705	C=O	Grupo éster: <i>carboxyl</i> - Estiramento
1680	C=C	<i>Alkenes</i> : Estiramento
1600	C=C	Anel aromático de benzeno: Estiramento
1508	C-C	Anel aromático de benzeno: Estiramento
1470	C-H	<i>Methyl</i> : Balanço assimétrico
1465	C-H	<i>Methylene</i> : <i>Scissoring</i>
1400	=C-H	<i>Alkenes</i> : Balanço no plano
1380	C-H	<i>Methyl</i> : Balanço simétrico
1305	C-H	<i>Methylene</i> : <i>Wagging</i>
1300	C-H	<i>Methylene</i> : Torção
1310–1250	C-O	Grupo éster: Estiramento
1275-1000	C-H	Anel aromático de benzeno: Balanço fora do plano
1000-600	=C-H	<i>Alkenes</i> : =C-H Balanço fora do plano
900-690	C-H	Anel aromático de benzeno: Balanço fora do plano
828-940	C=C	Estiramento da ligação dupla C=C
720	C-H	<i>Methylene</i> : <i>rocking</i>
700-612	O-H	<i>Hidroxila</i> : Balanço fora do plano

Tabela 4-4 - Resumo dos valores dos picos típicos do espectro FTIR da fibra de vidro (compósitos PRFV) [209,213,304]

Número da onda (cm ⁻¹)	Ligação	Pico
1222	Si-O-Si	Estiramento assimétrico
1000-1080	Si-O-Si	Estiramento simétrico
823	Si-O	Balanço

Tendo listadas as principais ligações presentes na estrutura do polímero estudado, correlacionam-se esses valores com os esperados do material, apresentados previamente na Tabela 4-2 (valores da literatura), e os valores dos picos típicos do espectro FTIR obtido pelo ensaio experimental. A Figura 4-3 apresenta o perfil do espectro FTIR com o indicativo dos comprimentos de ondas típicos obtidos no ensaio experimental. A Tabela 4-5 apresenta o resumo dos valores dos picos típicos do espectro FTIR, com as ligações químicas correspondentes, para o compósito pultrudado PRFV (polimérico reforçado com fibra de vidro).

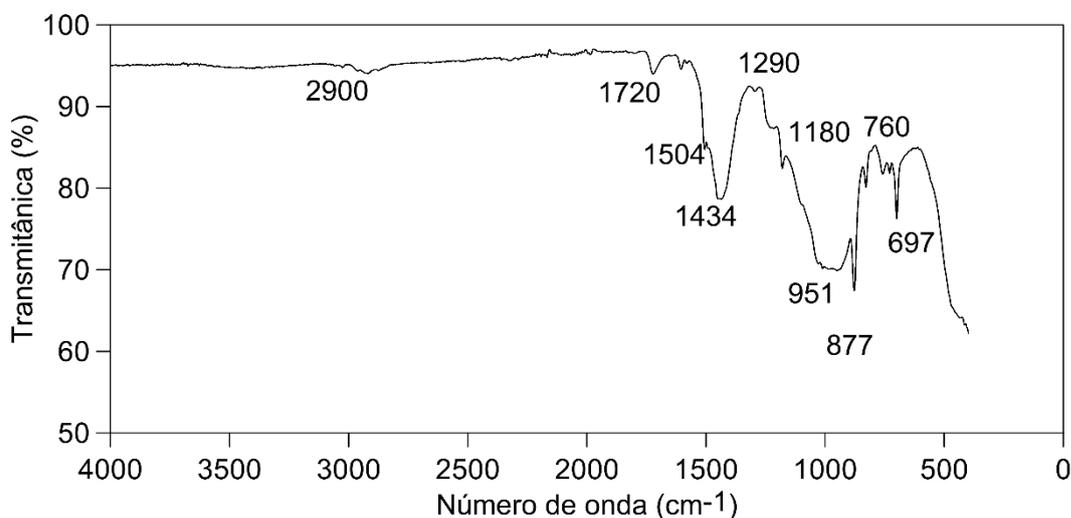


Figura 4-3. Espectro FTIR - valores dos comprimentos de onda típicos.

Tabela 4-5 - Resumo dos valores dos picos típicos do espectro FTIR que podem estar presentes no compósito PRFV

Número da onda (cm ⁻¹)	Ligação	Pico
2963-2850	C-H	<i>Metil e Metileno</i> : Estiramento
1730-1705	C=O	Grupo éster: <i>carboxil</i>
1600	C=C	Anel aromático de benzeno: Estiramento
1508	C-C	Anel aromático de benzeno: Estiramento
1310-1250	C-O	Grupo éster: <i>carboxil</i>
1275-1000	C-H	Anel aromático de benzeno: Balanço no plano
1222	Si-O-Si	Fibra de vidro: Estiramento assimétrico
1000-1080	Si-O-Si	Fibra de vidro: Estiramento simétrico
1000-600	=C-H	<i>Alcenos</i> : =C-H Balanço fora do plano
900-690	C-H	Anel aromático de benzeno: Balanço fora do plano
828-940	C=C	Estiramento da ligação dupla C=C
920	Si-O	Fibra de vidro: Estiramento assimétrico
910-950	R-O-R	Anel <i>Oxirano</i>
823	Si-O	Fibra de vidro: Balanço
720	C-H	<i>Metileno</i> : <i>rocking</i>

4.3. Apresentação e análise da resistência interlaminar do material na condição de referência

As resistências interlaminares das amostras na condição de referência foram avaliadas de acordo com a norma ISO 14130 [279]. O valor médio obtido foi de 29,4 MPa, com um desvio padrão de 0,8 MPa, e um coeficiente de variação de 2,5%. Um gráfico *boxplot* foi elaborado com o objetivo de avaliar a dispersão dos resultados da resistência interlaminar aparente (Figura 4-4). Observa-se que os valores máximos e mínimos estão próximos da média, sugerindo que não houve discrepâncias significativas entre os resultados obtidos experimentalmente para essa condição. Além disso, a média apresenta uma distribuição centralizada, simétrica dos dados. Comparando os resultados com a literatura [4,5], temos que os valores estão dentro do esperado.

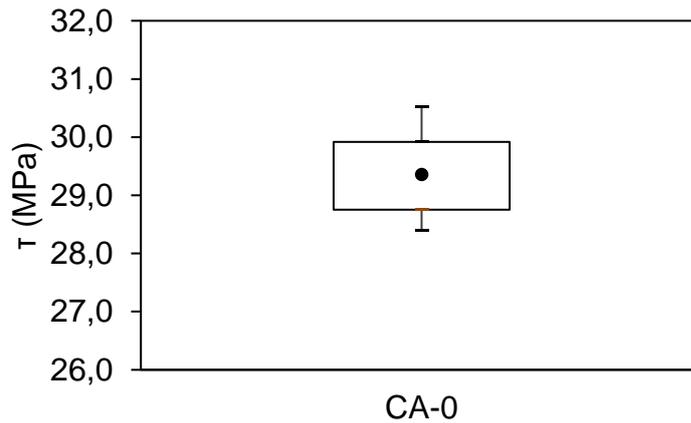


Figura 4-4. Análise dos resultados obtidos no ensaio de cisalhamento interlaminar: *boxplot*.

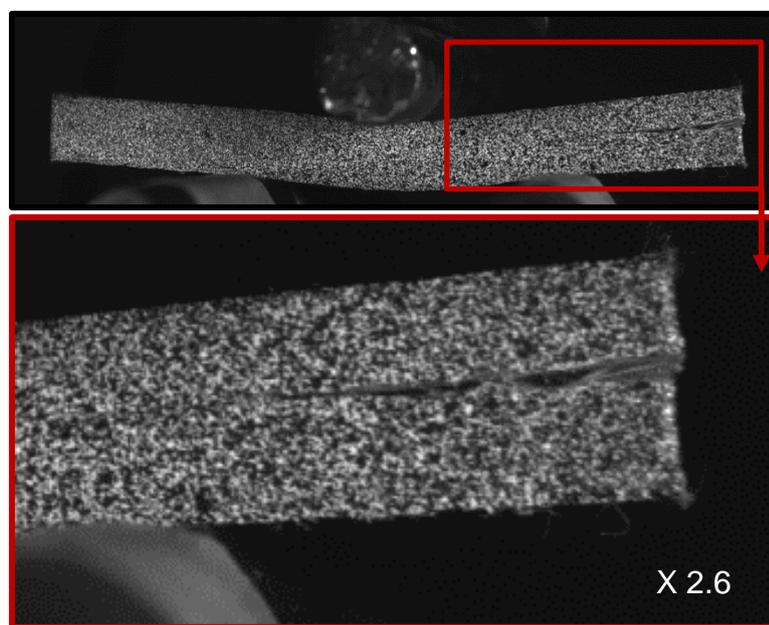
Adicionalmente, todas as amostras foram avaliadas individualmente a respeito do modo de falha. A Tabela 4-6 apresenta a classificação dos modos de falha das amostras de cisalhamento interlaminar, definidas a partir das observações durante a execução dos ensaios experimentais. Para a condição de referência, todos os corpos de prova apresentaram ruptura interlaminar, com modos de falha tipos 1 e 2, conforme apresentado na Tabela 4-7. A Figura 4-5 ilustra os modos de falha típicos observados.

Tabela 4-6 - Classificação dos modos de falha obtidos no ensaio de cisalhamento interlaminar para todas as condições avaliadas no programa experimental

Modo de Falha	Tipo de ruptura	Características da ruptura
mf ₁	Interlaminar	A falha inicia por uma trinca simples que se propaga até a ruptura em uma ou duas camadas (com ou sem delaminação)
mf ₂	Interlaminar	Apresenta múltiplas fissuras, e a ruptura ocorre pela múltipla fissuração (com delaminação ao final)
mf ₃	Interlaminar	Apresenta múltiplas fissuras, e a ruptura ocorre pela múltipla fissuração (sem delaminação completa)
mf ₄	Tração	Apresenta múltiplas fissuras, e a ruptura ocorre por tração na parte inferior da amostra

Tabela 4-7. Classificação das rupturas obtidas a partir do ensaio de cisalhamento interlaminar em função do modo de falha – condição CA-0

Amostras	Quantidade de fissuras	Modos de falha			
		mf_1	mf_2	mf_3	mf_4
1	1	x			
2	1	x			
3	+4		x		
4	1	x			
5	2		x		
6	+4		x		
7	2		x		
8	2		x		
9	+4			x	
10	1	x			
11	+4		x		
12	+4		x		
Porcentagem do modo de falha (%)		33	58	8	0



(a)

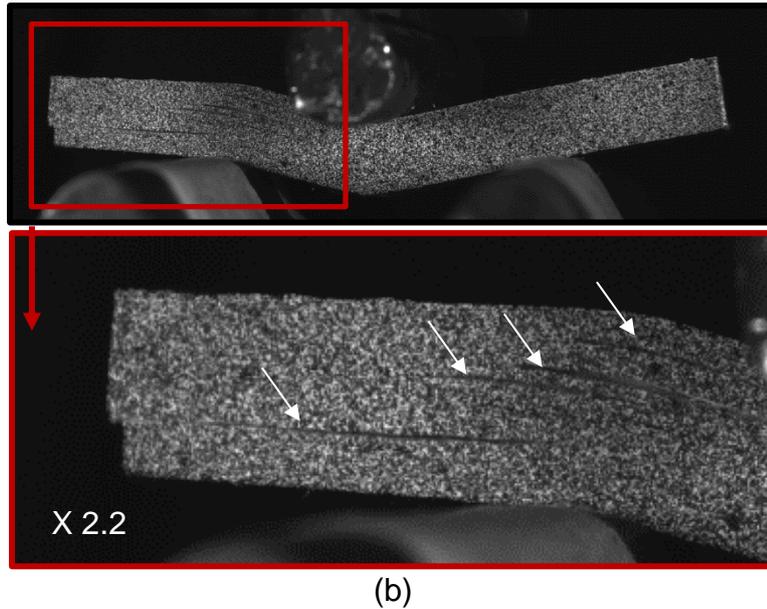


Figura 4-5. Ruptura típica interlaminar das amostras submetidas a condição CA-0: (a) modo de falha 1 (fissura única – CA-0-1); (b) modo de falha 2 (indicativo das múltiplas fissuras – CA-0-11).

A curva “força *versus* deslocamento” foi plotada para todas as amostras, conforme apresentado na Figura 4-6.

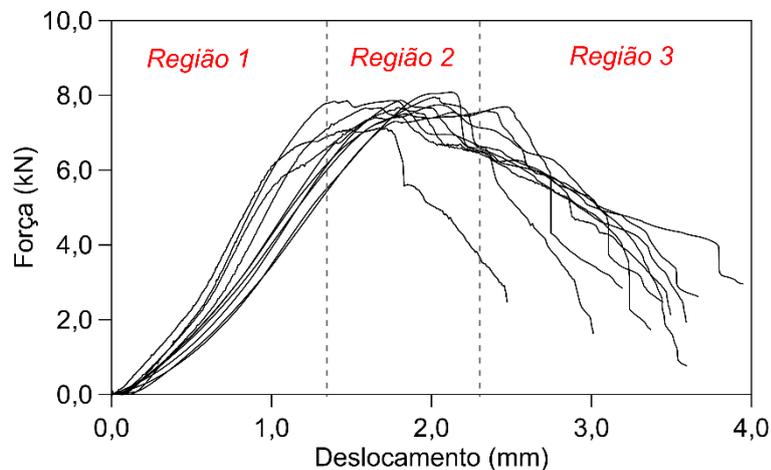


Figura 4-6. Curvas força x deslocamento para CA-0.

Os comportamentos observados para as curvas força *versus* deslocamento, para a maior parte das amostras de referência, foram similares, caracterizados por regiões: (1) um crescimento aproximadamente linear da curva e início de uma mudança de inclinação; (2) mudança substancial na inclinação da curva e/ou um platô; (3) decréscimo da curva, com uma primeira queda, seguida de um decaimento

mais suave (Figura 4-6). A região 1 corresponde ao estágio de nucleação do dano; nesse estágio, o valor máximo da força aplicada pode ser atingido (equivalente ao máximo da tensão de cisalhamento). As regiões 2 e 3 representam os estágios da evolução do dano, a primeira correspondendo a microfissuração e propagação de fissuras, até atingir a ruptura do material, com ou sem delaminação completa de uma camada, e a segunda com o aumento da fissura acrescido de danos na região tracionada do corpo de prova pela deformação excessiva

4.4. Análise por correlação de imagem digital

O estudo realizado a partir da aquisição de imagens utilizando a técnica DIC teve como objetivo investigar o desenvolvimento da fissuração nos corpos de prova do ensaio ILSS. Os dados foram utilizados para estimar a taxa crítica de liberação de energia em modo II (G_{IIc}) do material. Foi realizada a avaliação visual da amostra e, em conjunto, o mapeamento da propagação da trinca ao longo do ensaio experimental.

Uma avaliação primária do comportamento do material durante o carregamento foi realizada a partir das imagens obtidas através do DIC em conjunto com a curva força *versus* deslocamento da amostra. Essa avaliação foi realizada utilizando como referência o componente de deformação axial longitudinal, e_{xx} , axial transversal, e_{yy} , e de cisalhamento, e_{xy} (componente de deformação de Lagrange do cisalhamento no plano xy). O comportamento do material foi categorizado em três regiões distintas no gráfico força *versus* deslocamento: (1) anterior a fissuração; (2) iniciação da fissura; (3) ruptura da amostra.

Para ilustrar a análise, será feito o procedimento para a amostra de referência CA-0-4. A curva força *versus* deslocamento dessa amostra está apresentada na Figura 4-7, com as respectivas regiões de comportamento delimitadas conforme descrito na seção 4.3. Os pontos indicados em vermelho (1,2 e 3), são os adotados como referenciais para a análise.

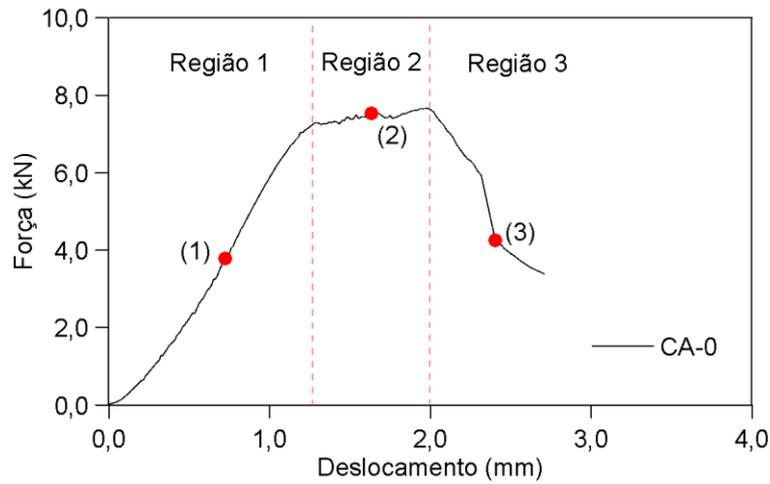
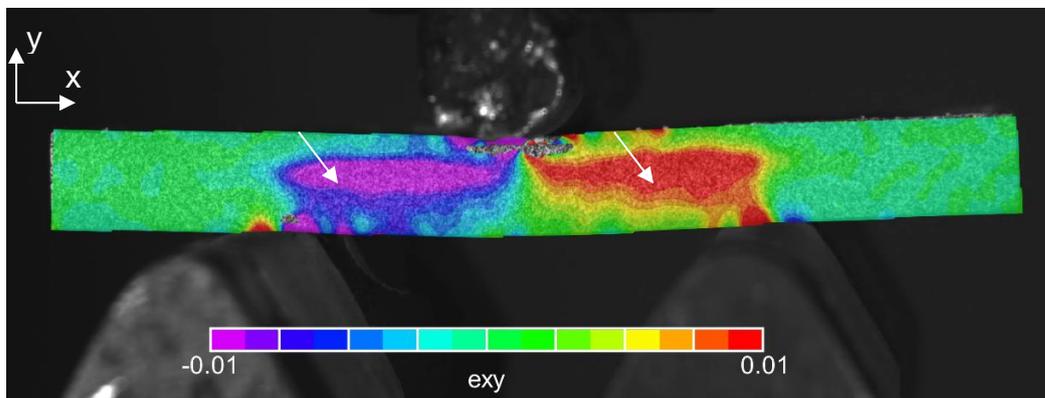
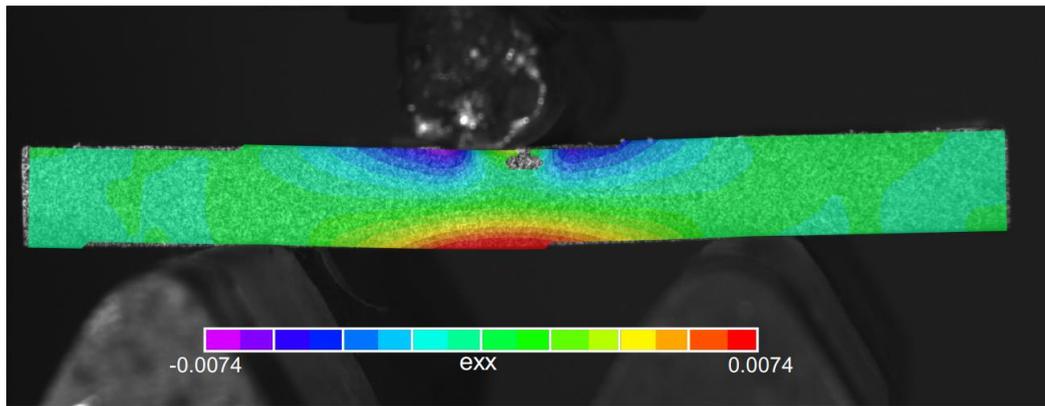


Figura 4-7. Curvas força *versus* deslocamento CA-0-4.

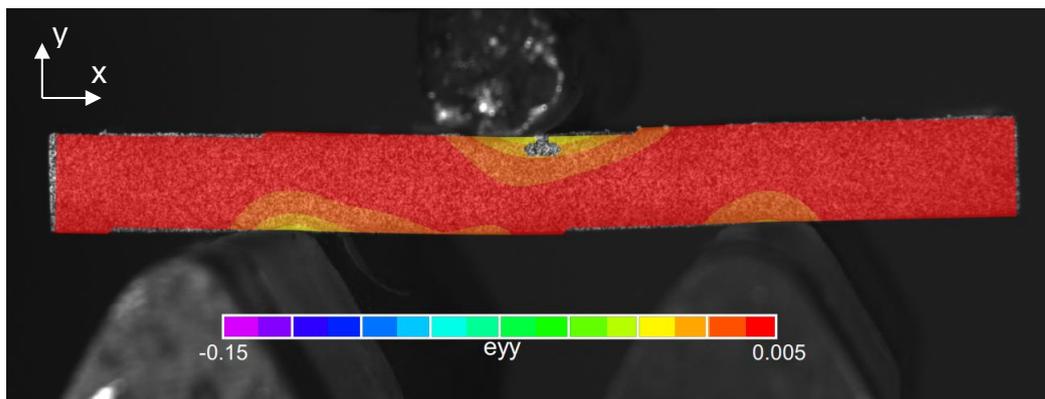
A Figura 4-8 ilustra as componentes das deformações para o carregamento equivalente à região 1 (ponto 1) do gráfico força *versus* deslocamento, onde o material ainda está no regime linear elástico, sem início da fissuração. É possível observar um campo de deformação simétrico, aparecimento de dois núcleos (lado esquerdo e direito do ponto de aplicação de carga), para a deformação e_{xy} , onde provavelmente a fissura inicial se formará.



(a)



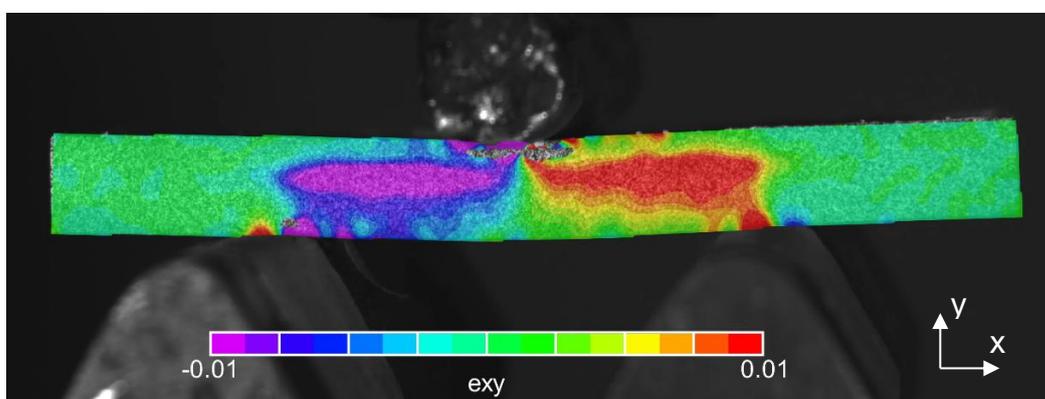
(b)



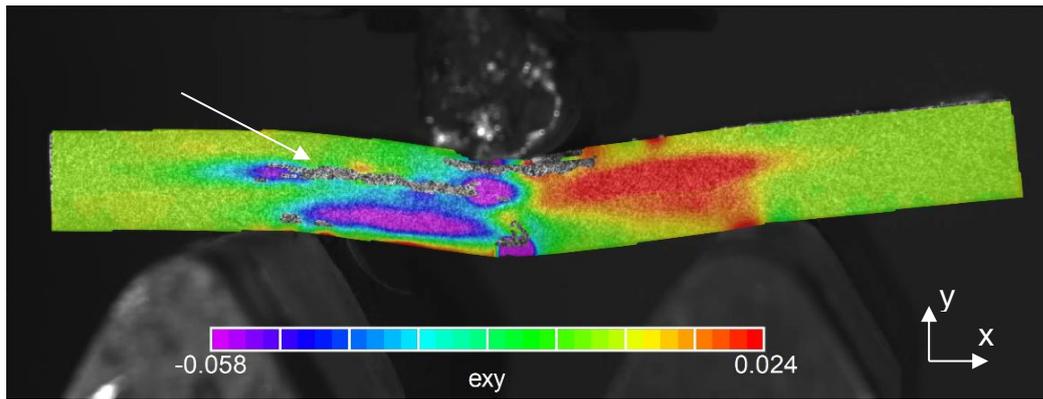
(c)

Figura 4-8. Campo de deformação da amostra CA-0-4, referente a região 1, (a) e_{xy} , (b) e_{xx} , (c) e_{yy} .

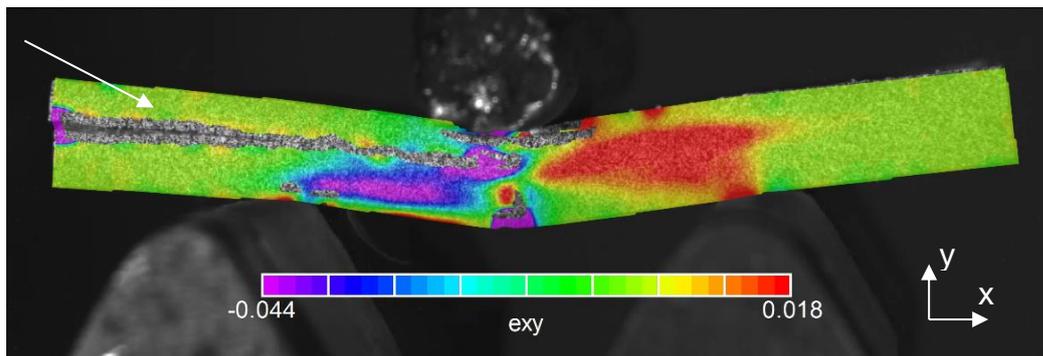
A Figura 4-9 apresenta o campo de deformação e_{xy} para a amostra em três momentos de carregamento, correspondentes às três regiões categorizadas anteriormente (1, 2 e 3, respectivamente). Nessas imagens, é possível observar as regiões susceptíveis à fissuração, em diferentes momentos da aplicação do carregamento.



(a)



(b)



(c)

Figura 4-9. Campo de deformação e_{xy} na amostra de ILSS para três carregamentos diferentes, referentes três regiões categorizadas: (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3.

A região 2 corresponde à fase de iniciação e propagação da fissura (e/ou microfissuras). É possível observar que, na Figura 4-9b, as microfissuras são identificadas por uma falha no campo de deformação na superfície da amostra, localizada na região de maior deformação, ficando a área em questão na cor cinza. O que ocorre é que a fissura modifica localmente o padrão de pixels e o algoritmo de correlação de imagem perde a capacidade de acompanhar localmente o campo de deslocamentos.

No decorrer do incremento de carregamento, a fissura se propaga entre as camadas do compósito, contidas nas regiões de maiores deformações. A região 3, ocorre um aumento da velocidade de propagação da fissura, acrescida de um acúmulo de dados por microfissuração do material. Nesse estágio pode, ou não, ocorrer a delaminação completa da camada do corpo

de prova. No exemplo utilizado, a amostra delaminou até a extremidade da amostra (Figura 4-9c).

Adicionalmente, vale ressaltar que alguns parâmetros de análise do software VIC-3D são otimizados para a melhor avaliação das superfícies de fronteira com a fissura, visando o mínimo de perdas de dados destas superfícies. A definição do *subsets* (subconjunto), *step* (passo) e do filtro de deformação adequados, levam a uma resolução local suficientemente elevada sobre a área da amostra, permitem a obtenção de bons resultados.

Primeiramente, foi utilizado um filtro 15, padrão da análise no VIC-3D. O subconjunto adotado foi de 25, valor definido em função do tamanho da padronagem feita na amostra, como recomendado no manual. No caso foi utilizada a tinta spray, que gerou um padrão de pontos bem reduzido. Neste caso, se houver alguma falha na superfície superior a 25 pixels, a área de 25 x 25 pixels nessa fronteira será eliminada dos dados e aparecerá a falha na superfície da amostra. Com relação ao tamanho do passo, recomenda-se que seja pelo menos 1/4 do tamanho do subconjunto, ficando um valor de 6 pixels. Porém, para obter uma quantidade de dados maior foi adotado 2 pixels. Embora, essa opção aumente significativamente o tempo de processamento, foi adotada devido a necessidade de um mapeamento mais refinado para análise da propagação da fissura. Isso significa que o software rastreia uma área de 25 x 25 pixels para cada 2 pixels. Aplicando esses parâmetros, avaliando a superfície deformada da amostra com fissura, temos uma distância média entre as superfícies de fronteira da fissura de aproximadamente 0,2 milímetros.

Além disso, falhas na superfície de análise da amostra podem ser atribuídas a problemas na padronagem da superfície, áreas com calibração de brilho/contraste e foco das câmeras ruins, e fissuras em amostras em condição de carregamento (durante o ensaio experimental). As falhas na padronagem da superfície da amostra geram perda da informação no programa, pois se forem maiores que o tamanho do subconjunto definido os dados serão descartados pelo programa. Em outra perspectiva, as áreas de brilho/reflexão, desfoque, baixo contraste, e padrão de pontos ruim

também podem gerar perdas pois não captam a calibração realizada. Para garantir confiabilidade na análise, e que apenas falhas reais (por exemplo, fissuras) sejam percebidas na correlação, é importante o cumprimento de todas as etapas de calibração e verificação descritas na Seção 3.4.10 [288]. Vale ressaltar, que a avaliação visual pelo avaliador também é realizada para confirmar a formação das fissuras.

Compreendendo como ocorre a propagação da fissura nos corpos de prova e com os parâmetros de análise otimizados, fez-se o mapeamento das fissuras, para esta e demais amostras na condição de referência. O mapeamento consistiu na (i) identificação das fissuras (início, fim e comprimento), e (ii) obtenção dos campos de deslocamento relativos entre as faces superior e inferior da fissura em modo II para cada etapa do carregamento.

A superfície de falha, interface entre duas camadas do compósito pultrudado, é mapeada por completo, considerando a fissuração principal (que pode, ou não, delaminar ao final do ensaio) e demais fissuras que vão surgindo com o incremento do carregamento. Para tal, duas linhas de referência, superior (L0) e inferior da fissura (L1), são traçadas ao longo do ensaio para caracterizar as superfícies de falha. A partir do mapeamento dessas superfícies, obtém-se o tamanho de cada fissura e o campo de deslocamentos horizontal (U , paralelo ao eixo x) delas ao longo do ensaio, conforme apresentado na Figura 4-10.

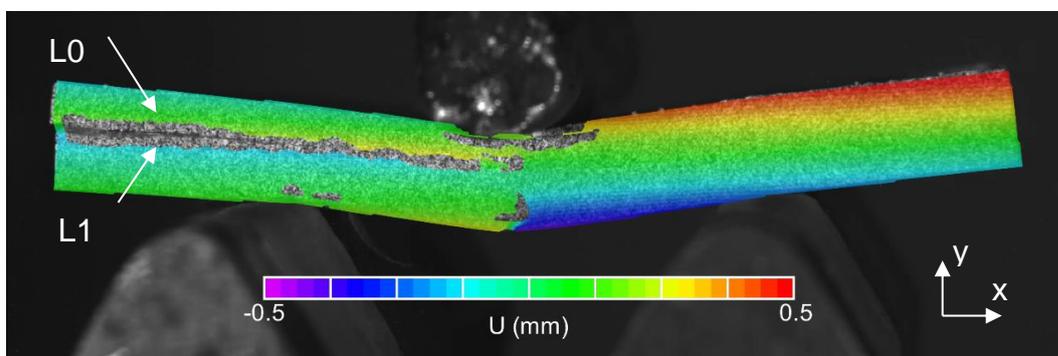
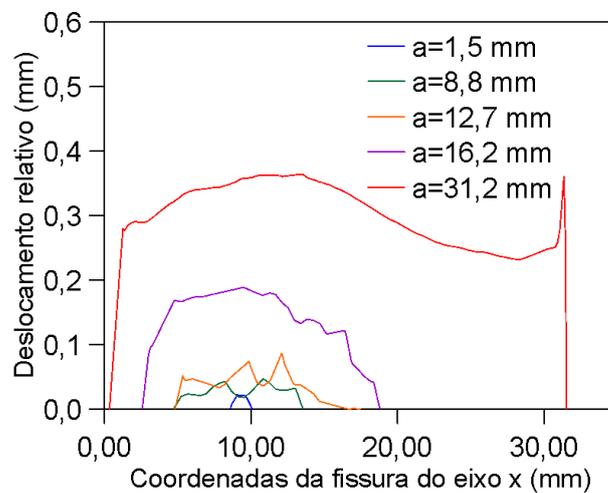
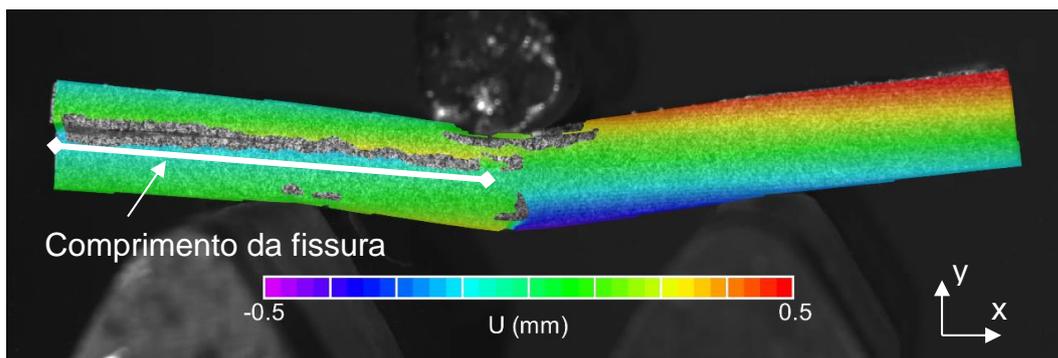


Figura 4-10. Mapeamento da superfície superior (L0) e superfície inferior (L1) no momento da delaminação (ilustração do campo de deslocamento horizontal $-U$).

O deslocamento relativo horizontal, então, é calculado pela diferença dos deslocamentos ao longo de L_0 e L_1 ($\Delta U = U_0 - U_1$). Os deslocamentos relativos longitudinais, entre as superfícies da fissura, desde o início do processo de iniciação e durante a propagação, são apresentados no gráfico “deslocamento relativo *versus* coordenadas x ” (referente a distância entre o meio do corpo de prova – coordenada x igual à 0 mm - até uma de suas extremidades – coordenada x igual à ~31,5 mm), conforme apresentado na Figura 4-11. O aumento do deslocamento relativo está relacionado à propagação da fissura. Na figura, ‘ a ’ representa o comprimento total da fissura em cada instante analisado.



(a)



(b)

Figura 4-11. Análise do perfil de deslocamento: (a) Gráfico “deslocamento relativo *versus* coordenada da fissura no eixo x ” (amostra CA-0-4); (b) Perfil do deslocamento através da imagem do DIC para o comprimento de fissura $a=31,2$ mm.

A estimativa do comprimento de cada fissura 'a', como apresentado na Figura 4-11, foi calculada ao longo do ensaio a partir dos dados do mapeamento descritos anteriormente. O processo consiste em pegar as coordenadas (x, y) dos pontos extremos da fissura, e calcular a distância entre eles. Vale ressaltar que a análise da propagação da fissura é feita foto a foto, e requer uma análise crítica dos pontos a serem selecionados como limitantes das suas extremidades.

Os resultados obtidos pela técnica DIC (perfil dos deslocamentos relativos e comprimento da fissura ao longo do ensaio) foram, ainda, correlacionados com a aplicação de força ao longo do ensaio experimental, obtendo-se o gráfico apresentado na Figura 4-12.

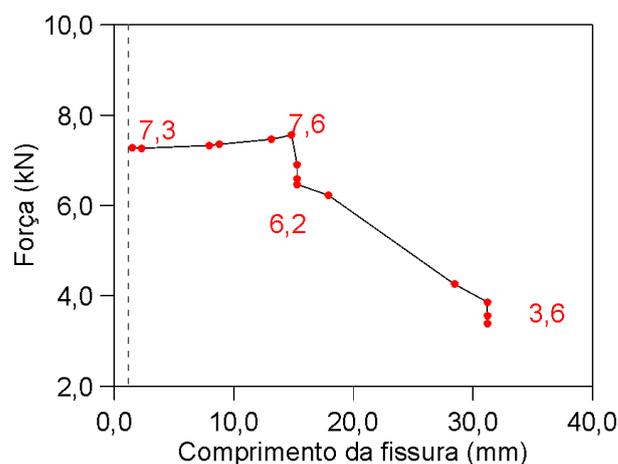


Figura 4-12. Curva força *versus* comprimento da fissura para a amostra CA-0-4.

Para amostras com múltipla fissuração, a curva força *versus* comprimento da fissura, foi obtida a partir do perfil de deslocamento relativo à fissura principal. A múltipla fissuração, na maior parte dos casos, é caracterizada por uma fissura principal e por micro fissurações em diferentes áreas da superfície deformada. Embora nessa análise tenha sido utilizado apenas o mapeamento da fissura principal, as múltiplas fissuras serão contabilizadas posteriormente para o cálculo da propriedade de fratura a partir do mapeamento dos respectivos campos de deslocamento. A avaliação da propagação da fissura foi realizada para cada amostra individualmente, conforme ilustrado na Figura 4-13 e Figura 4-14, em função do modo de falha. Vale ressaltar que as amostras CA-0-3, CA-0-6,

CA-0-9 e CA-0-12 não constam pois, por conta do grande número de fissuras, o mapeamento com a técnica DIC ficou comprometido.

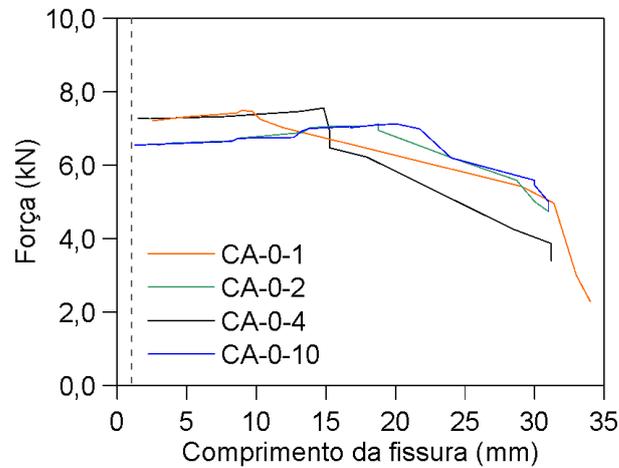


Figura 4-13. Gráfico: “força versus comprimento da fissura” para todas as amostras (tipo de falha 1).

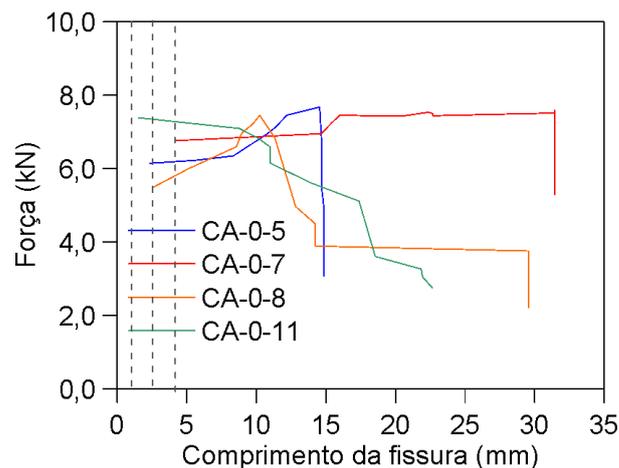


Figura 4-14. Gráfico: “força versus comprimento da fissura” para as amostras com múltiplas fissuras (representada no gráfico a fissura principal).

Observa-se um comportamento similar entre as amostras com fissura única, e um comportamento mais dispersivo com as com múltiplas fissuras, com cada um dos conjuntos apresentando características específicas. Quando consideradas as amostras com modo de falha tipo 2 (múltiplas fissuras), a força decai significativamente antes da ruptura, oposto observado para as amostras com modo de falha tipo 1 (fissura única), onde a queda da força é mais suave até o momento da ruptura por delaminação.

Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que, no caso do modo de falha tipo 2, outras fissuras foram observadas no corpo de prova, que acumulam danos anteriores à ruptura. Conseqüentemente, as curvas apresentam taxas de crescimento da fissuração diferentes.

Embora diferenças tenham sido observadas entre as amostras com falhas tipo 1 e tipo 2, em todas as análises a propagação da fissura ocorre em três etapas claras: (i) iniciação da fissura, ao atingir critério de falha interlaminar do material (força e deformação limites), e crescimento da fissura em conjunto com a estabilidade e/ou pequena variação do carregamento, ocorre até aproximadamente 15 mm de comprimento da fissura; (ii) crescimento da fissura com decréscimo da força de carregamento, podendo levar a ruptura do corpo de prova nessa etapa; (iii) decréscimo da força com pouco ou nenhum crescimento da fissura, nessa etapa praticamente não há mais espaço para o crescimento da fissura (limite do tamanho do corpo de prova). Para o caso de amostras que sofreram ruptura do tipo 1, o trecho de estabilidade ocorre em um comprimento de aproximadamente 15 mm. Adicionalmente, para amostras que sofreram ruptura do tipo 2, o trecho de estabilidade foi de aproximadamente 10 mm.

Por fim, a partir dos resultados e avaliações realizadas nesta primeira etapa, foi desenvolvida uma metodologia analítica para estimativa da taxa crítica de liberação de energia em modo II (G_{IIc}) para materiais PRFVs pultrudados.

4.5. Metodologia para o cálculo do G_{IIc}

A metodologia proposta para a estimativa de G_{IIc} foi baseada na teoria LEFM (do inglês, *linear elastic fracture mechanics*) e nas definições de lei coesiva do modelo CZM (do inglês, *cohesive zone model*) para fratura em modo II. Algumas hipóteses simplificadoras foram adotadas: (i) assume-se comportamento linear elástico do material; (ii) adota-se uma única lei coesiva, válida e aplicável, para toda a fissura formada, do tipo bilinear; (iii) não são consideradas contribuições do modo I de fratura para a estimativa da taxa crítica de liberação de energia, de forma que danos provenientes

do modo I não são contabilizados no resultado final; (iv) considera-se desprezível o atrito entre as superfícies entre as faces da fissura.

Em resumo, a metodologia para o cálculo do G_{IIC} pode ser organizada nas seguintes etapas detalhadas a seguir.

- 1) A partir do gráfico força *versus* deslocamento, do ensaio mecânico de cisalhamento interlaminar, calcula-se a energia dissipada ($E_{diss,exp,j}$) para cada instante 'j' desejado, conforme mostrado na Figura 4-15, pela Equação (4-1).

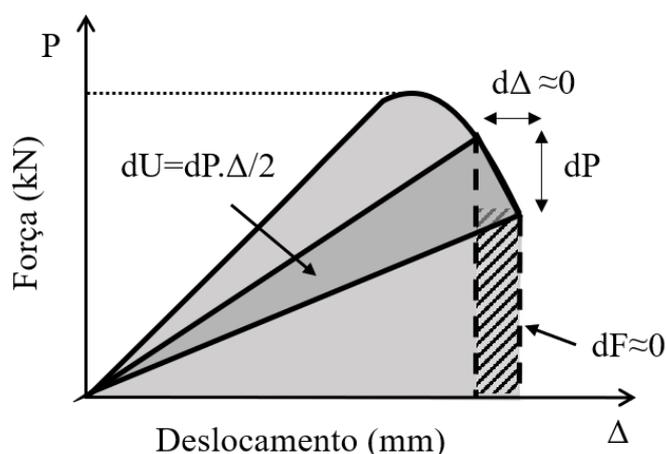


Figura 4-15. Energia dissipada obtida a partir do gráfico força *versus* deslocamento do ensaio ILSS.

$$E_{diss,exp,j} = \int_0^{\Delta_j} \frac{dP \cdot \Delta_j}{2} dx \quad (4-1)$$

O cálculo da energia dissipada $E_{diss,exp,j}$ foi baseado na premissa da mecânica da fratura linear (LEFM), desprezando-se os efeitos da não linearidade da curva, conforme apresentado no Capítulo 2. A energia dissipada pela propagação da fissura é expressa pela soma da variação da energia potencial, $d\Pi$, para cada deslocamento Δ_j . Onde, dF , é o incremento do trabalho realizado pela força, P , e $d\Delta$ o incremento do deslocamento. Tem-se que $\Pi = U - F$, onde U é a energia de deformação armazenada e F o trabalho realizado pelas forças externas. Nessa hipótese, a contribuição do trabalho, F , é desprezada, e assume-se que o valor de $dP \cdot d\Delta / 2$ é desprezível. Por

fim, o valor energia dissipada é dado pela Equação (4-1). Uma avaliação complementar do perfil pultrudado foi realizada para verificar a contribuição da não linearidade, estudo descrito no Apêndice C.

- 2) Para o cálculo da energia dissipada a partir da técnica *DIC*, assume-se uma lei coesiva do tipo bilinear conforme Figura 4-16. A lei coesiva pode ser analiticamente descrita conforme a Equação (4-2) a seguir.

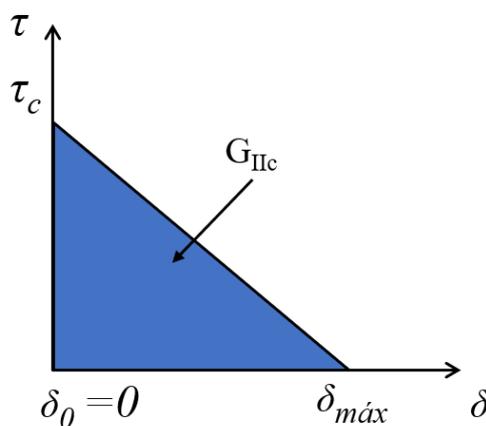


Figura 4-16. Lei coesiva bi linear adotada para cálculo do G_{IIc} .

$$\tau(\delta) = \begin{cases} -\frac{\tau_c}{\delta_{máx}} \delta + \tau_c, & 0 \leq \delta \leq \delta_{máx} \\ 0, & \delta \geq \delta_{máx} \end{cases} \quad (4-2)$$

Onde τ_c é a tensão máxima, δ é o deslocamento relativo para um determinado τ_j , para cada instante 'j' desejado, e δ_{max} é o deslocamento relativo máximo (referente ao momento da ruptura do corpo de prova).

Adota-se τ_c com o valor da resistência interlaminar média do material, calculada pelo ensaio experimental para cada grupo de amostras (em função da condição experimental, e do tempo de envelhecimento). A tensão máxima, apresentou valor médio de 29,4 MPa para a condição de referência. Além disso, o valor de estimativa inicial de G_{IIc} , foi baseado como a média dos valores obtidos na

literatura para modo II de fratura em PRFV. O valor inicial foi estipulado em 3 N/mm (valor médio obtido a partir de resultados da literatura para sistemas de compósitos similares Tabela 4-11).

- 3) De posse do perfil de deslocamentos relativos ao longo de cada fissura interlaminar da amostra para cada instante 'j', calcula-se a energia dissipada nesse instante ($E_{diss,DIC,j}$) a partir da integração da Equação (4-3), e pelos passos apresentados abaixo:

A energia dissipada pela fissuração (G_{diss}), para um determinado deslocamento relativo em um dado ponto da fissura, δ , é obtida a partir da lei coesiva preestabelecida, conforme ilustrado na Figura 4-17.

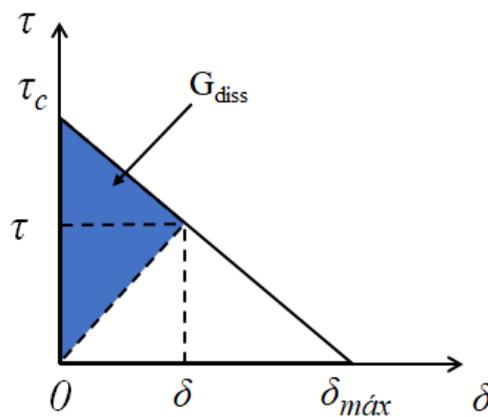


Figura 4-17. Energia dissipada pela fissuração, G_{diss} .

Desta forma, o valor de G_{diss} pode ser descrito pela Equação (4-3) onde o valor de $\delta_{m\acute{a}x}$ é diretamente relacionado ao valor de G_{IIc} e τ_c (Equação (4-4)).

$$G_{diss} = G_{IIc} - \frac{\tau \cdot \delta_{m\acute{a}x}}{2} \quad (4-3)$$

$$\delta_{m\acute{a}x} = \frac{2 \cdot G_{IIc}}{\tau_c} \quad (4-4)$$

Em seguida, o G_{diss} é calculado para cada deslocamento relativo ao longo do comprimento da fissura, conforme ilustrado na Figura 4-18.

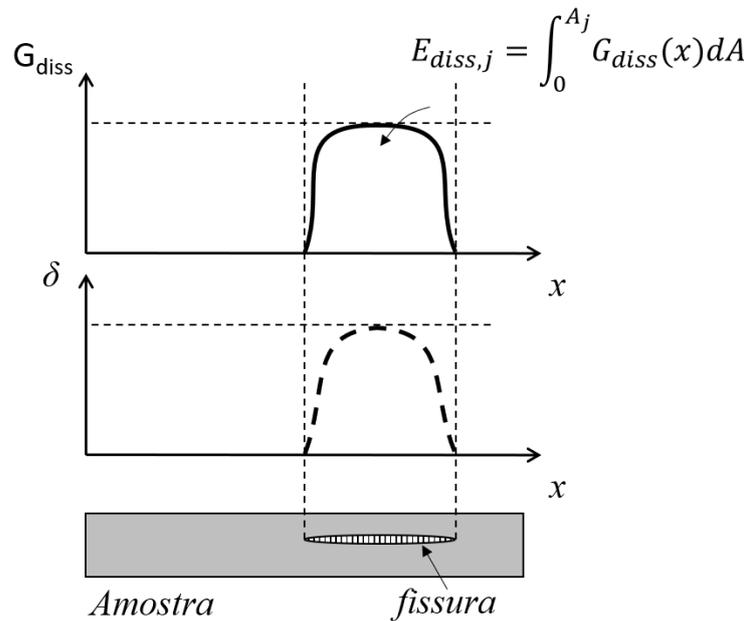


Figura 4-18. Energia dissipada no crescimento de uma fissura.

Por fim, a energia dissipada no crescimento de uma fissura é dada pela Equação (4-5), a partir da integral de G_{diss} na área da superfície da fissura (A), no instante j . A é dado pelo comprimento da fissura, 'a', ao longo de x , multiplicado pela largura, b , da amostra.

$$E_{diss,j} = \int_0^{A_j} G_{diss}(x) dA \quad (4-5)$$

Considerando as amostras com múltiplas fissurações, o cálculo da energia dissipada total $E_{diss,DIC,j}$ é realizado conforme a Equação (4-6), contabilizando a contribuição de todas as fissuras presentes no processo, pelo somatório de todas as fissuras (S). Simplificando a Equação (4-6), colocando em evidência a largura da amostra b , a energia dissipada é dada pela Equação (4-7), onde i corresponde a cada fissura analisada.

$$E_{diss,DIC,j} = \sum_{i=1}^S \int_0^{A_{j,i}} G_{diss,i}(x) dA \quad (4-6)$$

$$E_{diss,DIC,j} = \sum_{i=1}^S b \int_0^{x_{j,i}} G_{diss,i}(\delta) dx \quad (4-7)$$

- 4) Tomando como função objetivo f o somatório dos erros quadrados entre $E_{diss,exp}$ e $E_{diss,DIC}$ para os N instantes de interesse, conforme (Equação (4-8)), ajusta-se a lei coesiva de modo a minimizar a função em questão. Para essa finalidade, a ferramenta *Solver* do Microsoft Excel pode ser utilizada.

$$f(G_{IIc}) = \sum_{j=1}^N [E_{diss,exp,j} - E_{diss,DIC,j}(G_{IIc})]^2 \quad (4-8)$$

Onde $E_{diss,exp,j}$, é a energia dissipada calculada pelo gráfico força *versus* deslocamento no instante j , e $E_{diss,DIC,j}$ é a energia dissipada obtida pelo mapeamento com o DIC no instante j . O parâmetro utilizado como constante para a otimização foi, G_{IIc} , com valor de τ_c fixo.

4.6. Apresentação e análise dos resultados de G_{II}

Nessa seção serão apresentados os resultados e as análises comparativas do parâmetro G_{IIc} para as amostras de referência.

Partindo da metodologia descrita, adota-se como exemplo ilustrativo da análise, a amostra CA-0-4. Foram avaliadas as curvas de $E_{diss,exp}$ e $E_{diss,DIC}$ antes e depois do ajuste da lei coesiva (Equação (4-8)). A energia dissipada foi avaliada em função da deflexão no meio do vão da amostra (deslocamento vertical no eixo central do corpo de prova), conforme ilustrado na Figura 4-19.

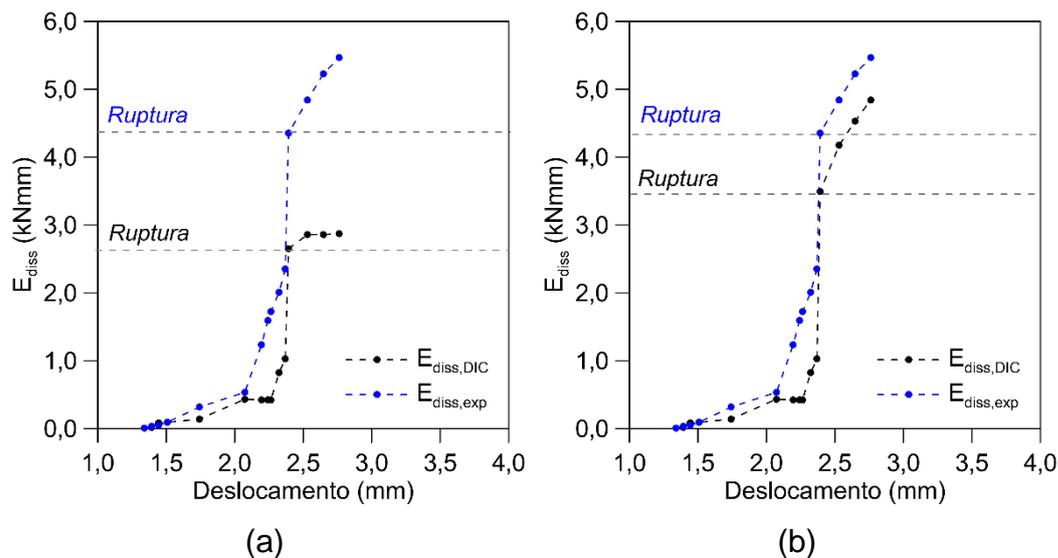


Figura 4-19. Amostra CA-0-4: Curvas de $E_{diss,exp}$ e $E_{diss,DIC}$ com dados até a delaminação da amostra (a) antes, e (b) depois do processo de otimização.

Nota-se que, grande parte das amostras apresenta um aumento significativo da energia dissipada após a ruptura, gerado por danos por micro fissurações e a delaminação. Conforme o carregamento aumenta, após a ruptura, outros danos vão contribuindo para a energia dissipada, como por exemplo, na área tracionada do corpo de prova. Adicionalmente, fica evidente, que os valores $E_{diss,exp,i}$, obtidos a partir da curva força *versus* deslocamento no ensaio de cisalhamento interlaminar, são superiores aos obtidos pelo mapeamento da fissura pela técnica DIC ($E_{diss,DIC,i}$). Esse resultado pode ser justificado pelo fato de que o mapeamento pela técnica DIC depende dos indicativos de falha pelo programa na superfície da amostra, o que em caso de micro fissuração, não seriam computados até atingirem o tamanho mínimo de aproximadamente 0,2 mm (conforme explicado na Seção 4.4). Muito embora, a variação do campo de deslocamento entre essas superfícies de falha pequenas não gere uma quantidade de energia dissipada suficientemente grande para ser significativa no cálculo.

Observa-se a partir do resultado indicado na Tabela 4-8, que a otimização aproximou as curvas, reduzindo o valor do R^2 entre as curvas de energia $E_{diss,exp}$ e $E_{diss,DIC}$.

Tabela 4-8. Valores da energia dissipada na ruptura, antes e após o processo de otimização – Amostra CA-0-4

Amostra: CA-0-4	Antes da otimização	Após a otimização
$E_{diss,exp}$ (Nmm)	4351	4351
$E_{diss,DIC}$ (Nmm)	2651	3230
Diferença absoluta entre os resultados	2,9E+06	0,7E+06

Os parâmetros δ_{max} e G_{IIc} , da lei coesiva são alterados no processo de otimização, os valores inicialmente eram 0,21 mm e 3 N/mm, e passaram para 0,43 mm e 6,2 N/mm, respectivamente. Vale ressaltar que a energia dissipada obtida pela técnica DIC ($E_{diss,DIC}$) é calculada para alguns pontos ao longo do histórico de carregamento, partindo do mapeamento da fissura em seu estágio de iniciação. Os pontos de estudo são escolhidos de forma a melhor representar o comportamento da curva, buscando uma quantidade de pontos significativa ao final do mapeamento. Observou-se que os valores obtidos para os parâmetros otimizados estão próximos ao valor máximo reportado na literatura [306], embora não se trate do mesmo material utilizado na presente pesquisa. Considerando tal fato, é possível concluir que os valores dos parâmetros otimizados encontrados podem estar superestimados. O valor de τ_c adotado para a condição e referência, foi de 29,4 MPa (média dos valores obtidos no ensaio de cisalhamento interlaminar nas amostras avaliadas na condição de referência).

A avaliação foi realizada com resultados obtidos no momento da ruptura da amostra. Os gráficos para as demais amostras avaliadas na condição de referência, são apresentados na Figura 4-20.

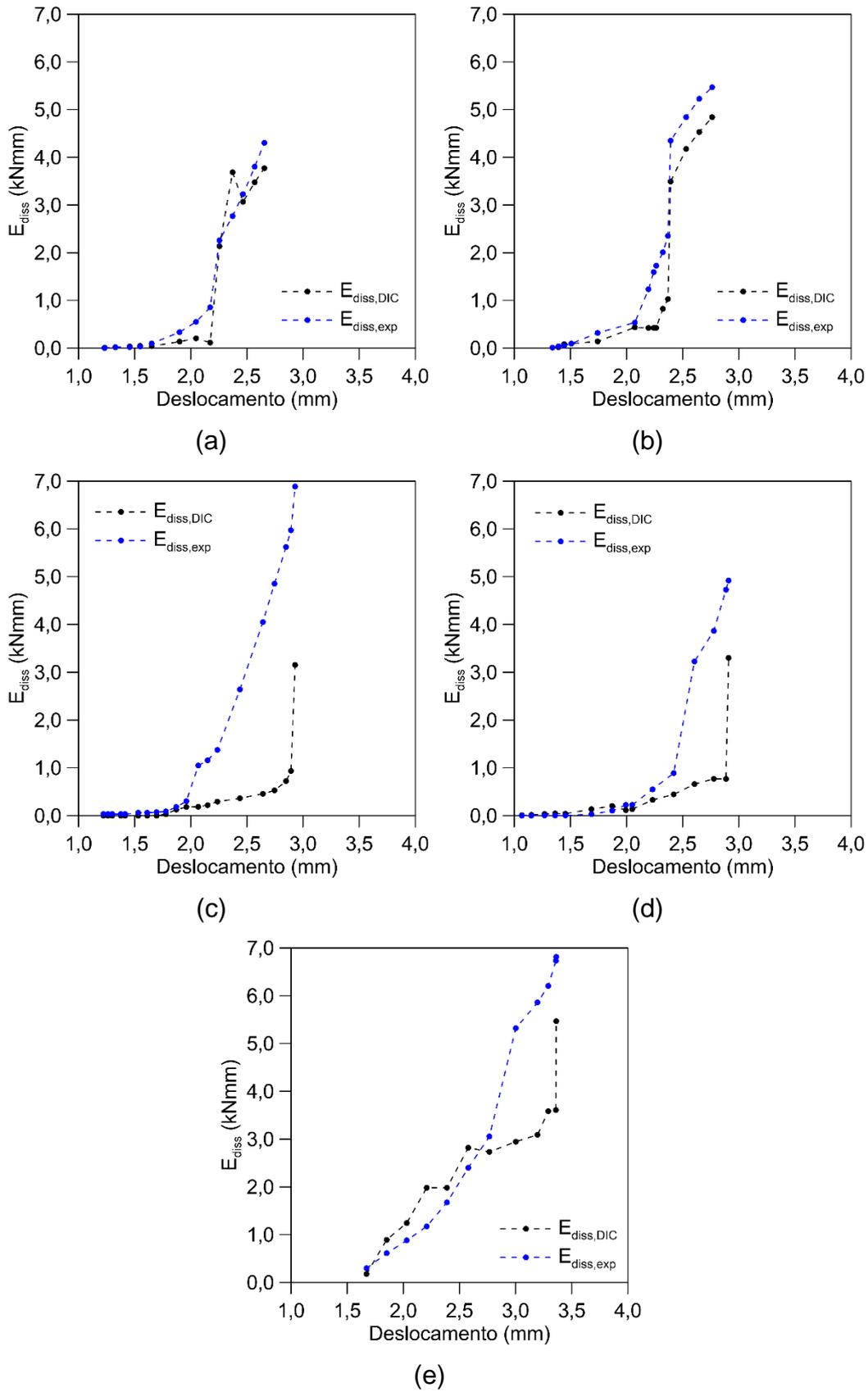


Figura 4-20. Amostras CA-0: Curvas de $E_{diss,exp}$ e $E_{diss,DIC}$ (a) CA-0-1; (b) CA-0-4; (c) CA-0-5; (d) CA-0-8; (e) CA-0-11.

As amostras CA-0-2, CA-0-7 e CA-0-10, não foram utilizadas nos cálculos das médias, pois as rupturas ocorreram prematuramente em relação as demais amostras, obtendo-se valores de energia dissipada comparativamente inferiores. A Tabela 4-9 apresenta os valores da energia dissipada, antes e após o ajuste, para todas as amostras avaliadas na condição e referência.

Tabela 4-9 - Valores da energia dissipada no momento da ruptura, antes e após o processo de otimização estipulado

Corpo de prova	Antes da otimização		Após a otimização	
	$E_{diss,exp}$ (Nmm)	$E_{diss,DIC}$ (Nmm)	$E_{diss,exp}$ (Nmm)	$E_{diss,DIC}$ (Nmm)
1	2258	2136	2258	2137
4	4351	2651	4351	3492
5	6887	3096	6887	3154
8	4918	2734	4918	3301
11	6811	3209	6811	5466
Média (Nmm)	4453	2918	4453	2987
Desv.P(Nmm)	2054	386	2054	1307
C.V. (%)	46%	13%	46%	44%

A Tabela 4-10 apresenta os valores obtidos para os parâmetros da lei coesiva, para todas as amostras de referência. Vale ressaltar, que todas as amostras apresentaram ao menos uma fissura propagando até uma das extremidades da amostra, levando à delaminação completa entre duas camadas do material. Não foi possível calcular os parâmetros de fratura para as amostras 3, 6, 9 e 12 pela dificuldade na etapa do mapeamento com o *DIC* devido ao número elevado de trincas presentes nessas amostras, com conseqüente perda elevada do campo de deslocamentos pela técnica. Para o ajuste da lei coesiva, foi adotado o valor de 3 N/mm como primeira estimativa de G_{IIC} (valor escolhido em função dos valores apresentados na literatura, vide Capítulo 2). Por fim, as leis coesivas para as amostras de referência, são ilustradas no gráfico da Figura 4-21.

Tabela 4-10. Valores dos parâmetros da lei coesiva para as amostras na condição CA-0

Corpo de prova	G_{IIC} (N/mm)	$\delta_{m\acute{a}x}$ (mm)
1	5,2	0,37
4	6,2	0,43
5	4,0	0,28
8	5,5	0,39
11	7,1	0,50
Média	5,6	0,39
Desvio Padrão	1,0	0,1
C.V. (%)	18%	18%

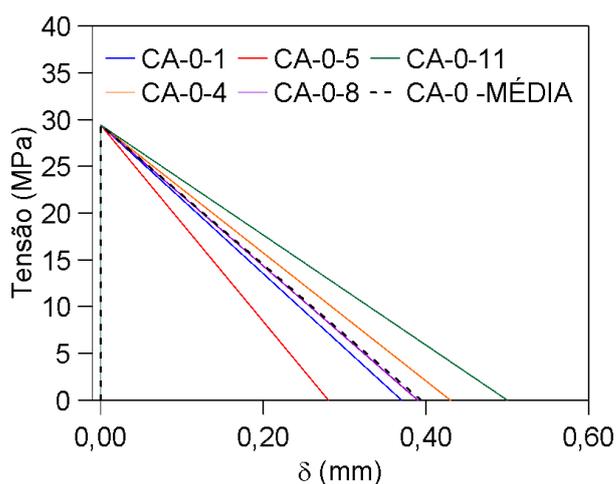


Figura 4-21. Lei coesiva obtida na análise para a condição CA-0 (amostras com modo de falha tipo 1).

Os valores obtidos para G_{IIC} ficaram em média 5,6 N/mm, com um desvio padrão de 1,0 N/mm (coeficiente de variação, C.V. (%), igual a 18%). Ao comparar os resultados obtidos com os valores da literatura para compósitos PRFV, que variam entre 2,2 e 5,2 N/mm (Tabela 4-11), observa-se que estão pouco superior ao esperado para esse tipo de material. Como mencionado anteriormente, diversos fatores como microfissuração, heterogeneidade e anisotropia do material, propagação instável da fissura, entre outros, podem contribuir para as variações

observadas nos resultados. Dessa forma, os resultados obtidos serão utilizados para fins investigativos qualitativos. Posteriormente, para validação em valores absolutos, serão necessárias investigações em um número maior de amostras.

As referências da literatura foram escolhidas com base no tipo de material compósito mais próximo ao utilizado na pesquisa, compostos por matriz éster vinílica e fibra de vidro. Embora não se tenha encontrado referência específica para compósitos pultrudados nessa categoria, outros resultados correlatos foram encontrados para diferentes resinas poliméricas.

Tabela 4-11. Valores da tensão e deslocamento relativo, lei coesiva, obtidos na literatura para compósitos

Referência	Material	Ensaio	G_{llc} (N/mm)	τ (MPa)	$\delta_{m\acute{a}x}$ (mm)
Abdullah <i>et al.</i> [92]	PRFC	ENF	1,73	69,6	-
Reis <i>et al.</i> [307]	PRFC	ENF	2,70	21,0	0,24
Fernandes <i>et al.</i> [220]	PRFC	ENF	4,59	25,2	0,11
Bianchi and Zhang [268]	PRF	ENF	0,77	30,0	-
Dharmawan <i>et al.</i> [308]	PRFV	ENF	4,60	-	-
M. Salamt-T. <i>et al.</i> [219]	PRFV	ENF	2,20	-	-
Compston <i>et al.</i> [306]	PRFV	ENF	3,5 - 5,2	-	-

4.7. Conclusões parciais

As propriedades características obtidas para o material avaliado na pesquisa, na condição de referência, se enquadram no esperado, conforme normas de projeto para utilização e materiais compósitos pultrudados. Com relação aos resultados obtidos a partir do ensaio de cisalhamento interlaminar, todos os corpos de prova apresentaram ruptura interlaminar, com modos de falha tipos 1 e 2, na condição de referência. As resistências interlaminares apresentaram valor médio de 29,4 MPa, com o desvio padrão de 0,8 MPa, e coeficiente de variação de 2,5%. Adicionalmente, as curvas força *versus* deslocamento obtidas, para a maior parte das amostras de referência, foram similares, caracterizados por três etapas: (1) um

crescimento aproximadamente linear da curva e início de uma mudança de inclinação; (2) mudança substancial na inclinação da curva e/ou um platô; (3) decréscimo da curva, com uma primeira queda, seguida de um decaimento mais suave.

O estudo do desenvolvimento da fissuração nos corpos de prova do ensaio de cisalhamento interlaminar, a partir da aquisição de imagens com a técnica DIC, forneceu dados suficientes e precisos para o desenvolvimento do novo método para a estimativa do G_{IIc} para materiais PRFVs pultrudados. Foi definido que os resultados obtidos serão utilizados para fins investigativos, como análises qualitativas, devido à alta variabilidade dos resultados. Os valores médios obtidos para G_{IIc} foram de 5,6 N/mm, com um desvio padrão de 1,0 N/mm. Os resultados se mostraram coerentes com os encontrados em estudos com materiais similares. Nesse método, a não-linearidade do material foi desconsiderada, o que pode ter impactado na precisão dos resultados. A proposta se apresenta como uma opção viável e promissora para avaliação dos parâmetros de fratura em modo II, por ser um ensaio simples em conjunto com uma técnica de análise de imagem que proporciona resultados de alta qualidade, embora o tratamento dos dados seja complexo. Uma vantagem do novo método frente aos tradicionais é que, outras formas de perda de energia são contabilizadas, como por exemplo as microfissuras. O método proposto contabiliza toda fissura e microfissura, dentro dos limites de precisão da técnica DIC, para a estimativa do valor da taxa crítica de liberação de energia em modo II. O método abre possibilidades para estimativa de parâmetros de fratura a partir de ensaios estruturais com formação de múltiplas fissuras.

5. Análise da influência da temperatura nas propriedades físicas e mecânicas do material

Este capítulo apresenta o estudo realizado a respeito da influência de temperaturas moderadas e elevadas nas propriedades de materiais compósitos pultrudados PRFVs. O estudo foi realizado em duas etapas: (i) análise preliminar em diferentes materiais pultrudados, i.e., resina poliéster, éster vinílica e fenólica; (ii) avaliação do perfil pultrudado perfil P-EV-6.3, objeto de estudo principal da tese. A análise preliminar que será discutida a seguir nesse capítulo foi publicada na revista *Composites Part B* [309]. Ao final do capítulo, um resumo com as principais considerações e conclusões a respeito das análises discutidas são apresentadas.

5.1. Análise inicial de perfis pultrudados PRFVs

A análise inicial foi realizada como objetivo investigar a influência da exposição a temperaturas de até 320 °C nas propriedades residuais de três perfis pultrudados comerciais de compósitos poliméricos, com diferentes matrizes, reforçados com fibra de vidro (PRFV), conforme descrito no Capítulo 3 (avaliações previamente publicadas em periódico Vieira *et al.* [113]).

5.1.1. Análises Térmicas e Microestruturais

Foram realizadas, para fins de investigação preliminar, análises DMA e a partir da microtomografia computadorizada [113]. Primeiramente, foi realizada a análise DMA para a determinação da T_g dos compósitos estudados. A Figura 5-1 mostra os resultados das análises de DMA realizadas para as amostras fornecidas e após exposição a 170 °C e 270 °C por 60 min. A T_g refere-se à temperatura correspondente ao pico da curva $\tan \delta$. Os resultados revelam um aumento da T_g após o resfriamento para o aumento das temperaturas de exposição [113]. Este fenômeno pode ser um indicativo de pós-cura do material associado à conclusão da reticulação [201]. Esta modificação pode levar ao aumento da rigidez e diminuição das perdas viscosas [33], modificando as propriedades

mecânicas do compósito [34,99,117,310]. No trabalho de Safonov *et al.* [99], por exemplo, foi indicado que a adoção de parâmetros inadequados, tais como velocidades de processamento ou taxas de aquecimento, durante o processo de fabricação de materiais pultrudados pode resultar em cura incompleta, reduzindo o desempenho do material [113].

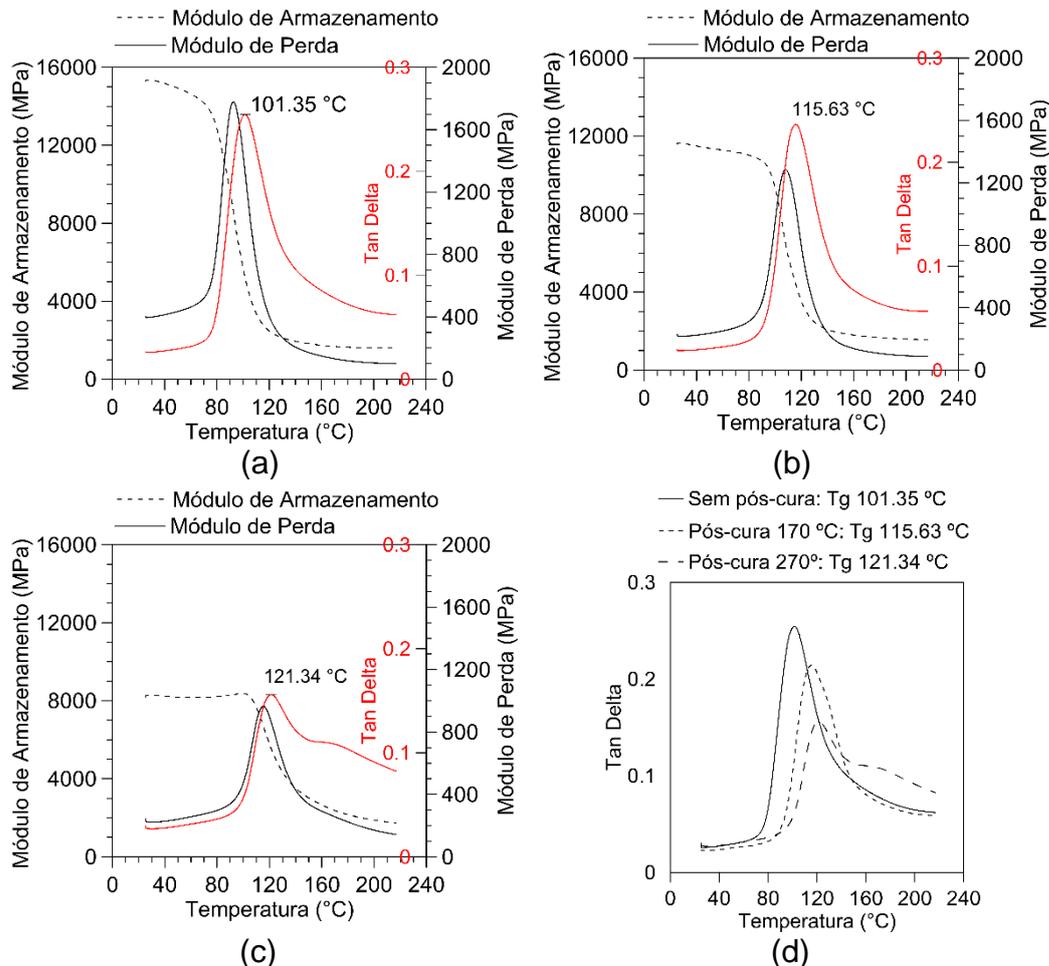
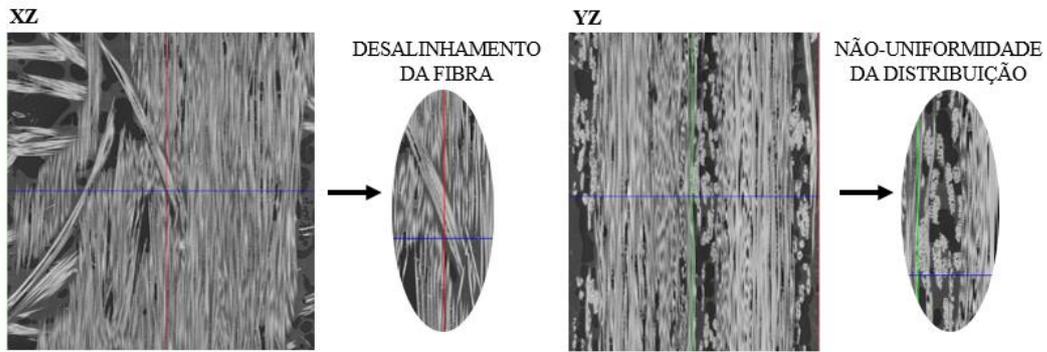
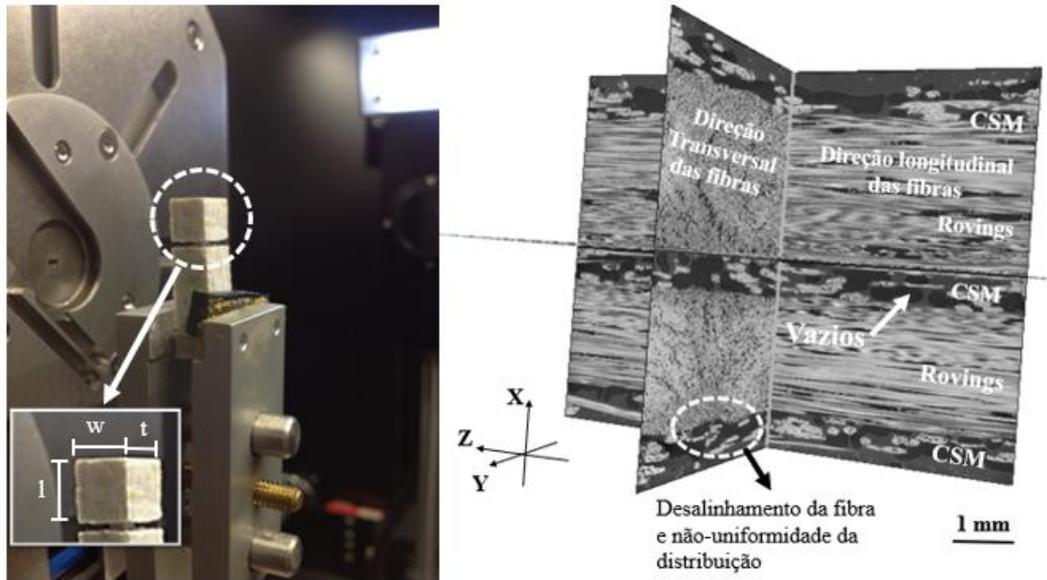


Figura 5-1 - Resultados da análise de DMA para VE-U-6 após exposição a diferentes temperaturas: (a) 25 °C (temperatura ambiente); (b) 170 °C; (c) 270 °C; (d) tan Delta (Fonte: Vieira *et al.* [113]).

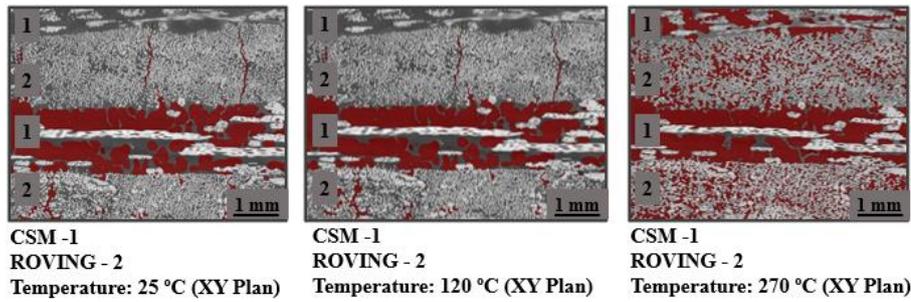
Outro parâmetro avaliado é a curva $\tan \delta$ (Figura 5-1d). Pode-se observar que as curvas se deslocaram para a direita com a pós-cura, e também apresentaram diminuição em seus valores de pico e transições mais amplas [113]. Este alargamento pode sugerir degradação térmica do material [33], enquanto a redução, pode ser um indicativo de pós-cura do material. Foram observados aumentos de 14,2 °C e 19,9 °C nos valores da

T_g , em relação a condição de referência, quando as amostras foram submetidas à 170 °C e 270 °C, respectivamente [113].

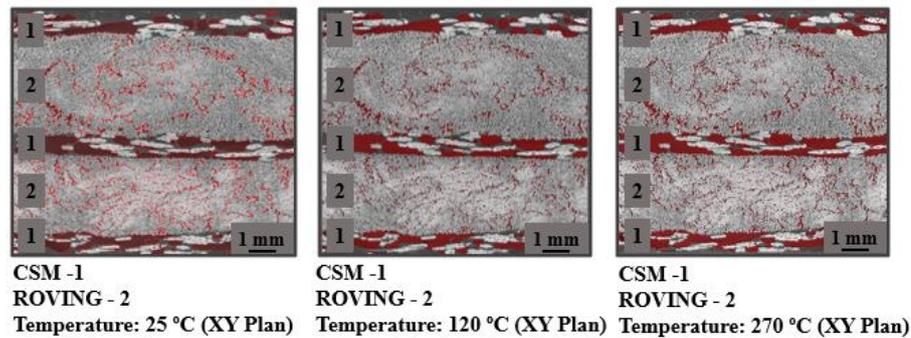
Na segunda análise, foi avaliada a microestrutura dos materiais a partir de uma investigação com a microtomografia [113], conforme apresentado no esquema da Figura 5-2a. Nesse esquema, são indicados os eixos principais da avaliação microCT, onde o eixo z corresponde à direção longitudinal das fibras contínuas (*Roving*), e os eixos x e y às seções transversais da amostra [113]. Nas Figura 5-2b à Figura 5-2d são apresentadas as imagens do plano transversal à direção da fibra contínua (XY) para os três perfis analisados [113]. As imagens permitem identificar as fases dos compósitos, onde as regiões de tons de cinza mais escuros representam a matriz, mais claras as fibras (*Roving* unidirecional e CSM) e, no caso de amostras de matrizes de poliéster isoftálica e viniléster, algumas regiões de tons intermediários de cinza representando os aditivos, além disso, as regiões vermelhas representam os vazios [113]. Além disso, na Figura 5-2a, pode-se observar desalinhamento das fibras, distribuição não uniforme dos constituintes e vazios, e as microfissuras no material na Figura 5-2b [113]. Essa não-uniformidade de camadas e microfissuras, pode ser explicada diferentes fatores, incluindo retração durante a polimerização das resinas ou má impregnação das fibras no processo de fabricação [113]. Esse tipo de heterogeneidade pode induzir diferentes tipos de falhas, dificultando o desenvolvimento de um modelo abrangente em microescala para estimar o comportamento do material [22]. Vale ressaltar que os compósitos pultrudados de resina fenólica são utilizados para aplicações offshore, e os resultados são relevantes para o controle de qualidade das amostras visando mitigar perda de desempenho dos produtos [113].



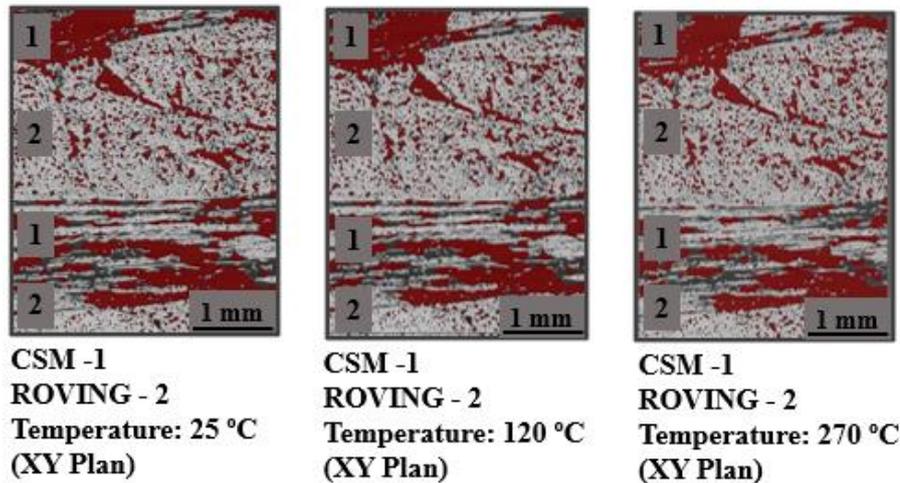
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5-2 – Análise de MicroCT: (a) visão geral do sistema de teste e referência (imagem 3D); (b) PO-I-9.5; (c) VE-U-6; (d) FE-U-9.5. (cinza claro, cinza escuro e vermelho referem-se a fibras, matriz e vazios, respectivamente – Fonte: Vieira *et al.* [113]).

Na Figura 5-2 são apresentados os teores de vazios para diferentes materiais e temperaturas [113]. As amostras avaliadas dos perfis VE-U-6.0 e FE-U-9.5 apresentaram teores mais baixos de vazios do que PO-I-9.5 à temperatura ambiente [113]. Nas amostras de referência, podem ser observados danos prévios no material, como micro trincas uma alta taxa porosidade, principalmente nas camadas CSM [113]. Não foram observadas alterações significativas após a exposição a 120 °C para todas as amostras, embora um aumento elevado no teor de vazios possa ser constatado após exposição a 270 °C, principalmente para o PO-I-9.5 devido à proximidade com sua temperatura de degradação [113]. O menor aumento de vazios com a temperatura foi observado para o FE-U-9.5, o que confirmou sua maior estabilidade térmica em relação aos outros dois materiais [113].

Por fim, todos os materiais analisados apresentaram alta porosidade e concentração de vazios nas camadas CSM, antes e após exposição à temperatura moderada/elevada [113]. É importante ressaltar que essas amostras podem não ser representativas dos perfis avaliados, de forma a avaliação é realizada para fins comparativos apenas [113].

Tabela 5-1 - Segmentação de material obtida a partir de análise tomográfica (Vieira *et al.* [113]).

Material	Composição	Fração Volumétrica (%)		
		RT	120 °C	270 °C
PO-I-9.5	Resina + Fibra + Filler	71.3	71.6	54.5
	Vazios	28.7	28.4	45.5
VE-U-6.0	Resina + Fibra + Filler	85.7	85.8	82.8
	Vazios	14.3	14.2	17.2
FE-U-9.5	Resina + Fibra + Filler	77.5	78.0	78.2
	Vazios	22.5	22.0	21.8

Adicionalmente, com o propósito de enriquecer a compreensão, a temperatura de degradação (T_d) para os materiais avaliados, são mostradas na Tabela 5-2 [5]. A temperatura no início da degradação (T_{onset}) foi adotada como temperatura de degradação T_d do material [113]. Os resultados indicaram maior valor para o perfil FE-U-9.5, seguido pelos compostos por resina éster vinílica (VE-U-6.0 e VE-P-6.0), e por fim, PO-I-9.5 [113]. Esses resultados confirmaram a melhor estabilidade térmica esperada do compósito de resina fenólica [113], que apresentou perda de massa muito menos pronunciada e com uma taxa significativamente menor do que os demais materiais (Tabela 5-2) [201].

Tabela 5-2 - Resultados da análise TGA (Souza [5]).

Material	T_{peak} (°C)	T_{onset} (°C)	Perda de massa em 700 °C (%)	Massa remanescente em 700 °C (%)
PO-I-9.5	397,9	368,4	35,99	64,01
VE-P-6.0	436,6	394,8	32,37	67,63
VE-U-6.0	436,8	393,1	32,54	67,46
FE-U-9.5	450,5	415,9	13,35	86,65

5.1.2. Apresentação e análise dos resultados dos ensaios mecânicos

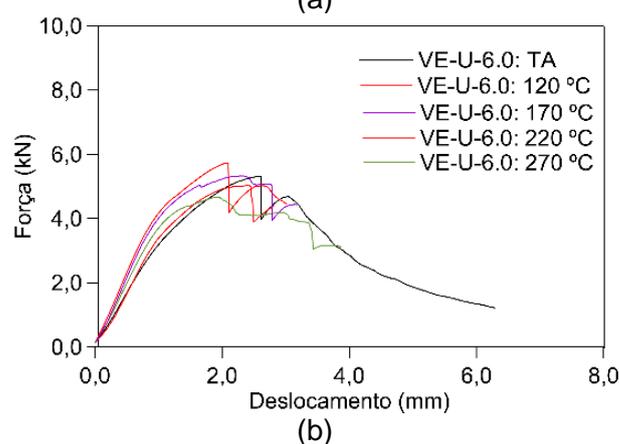
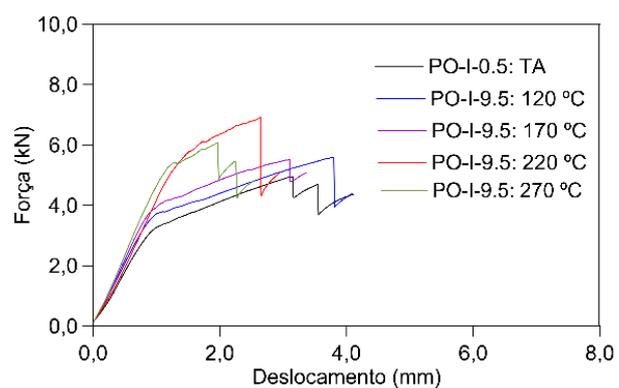
No âmbito dessa pesquisa, foram conduzidos ensaios de cisalhamento interlaminar com a finalidade de aprofundar o entendimento acerca da variação da resistência e do tipo de falha, em função da temperatura, bem como para melhor compreender as propriedades interlaminares do material nessas condições [113]. As resistências ao cisalhamento interlaminar (ILSS), obtidas a partir dos ensaios experimentais realizados para

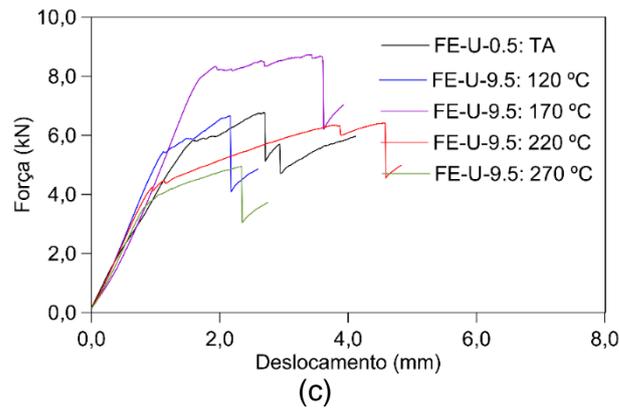
diferentes perfis pultrudados, são apresentadas na Tabela 5-3, assumindo que o cisalhamento máximo é calculado a partir da Equação (3-8) [113].

Tabela 5-3 – Resistência ao Cisalhamento interlaminar (ILSS) [113].

Perfil	TA	120 °C	170 °C	220 °C	270 °C
	τ_{ILSS} (MPa)				
PO-I-9.5	7,90 ± 1,0	7,25 ± 0,3	7,30 ± 1,3	8,42 ± 0,6	8,88 ± 1,9
VE-U-6.0	23,2 ± 1,7	19,8 ± 3,3	21,3 ± 0,4	19,8 ± 0,7	19,3 ± 1,6
FE-U-9.5	10,6 ± 1,4	11,3 ± 1,1	15,3 ± 1,1	10,9 ± 1,2	9,93 ± 2,0

A Figura 5-3 mostra as curvas de carga-deslocamento para os perfis e temperatura avaliadas [113]. As curvas mostraram um comportamento linear-elástico no período inicial de carregamento, seguido por uma mudança na inclinação após atingir o pico de carga, quando ocorreu uma queda repentina (falha por cisalhamento interlaminar) [279,311,312].





(c)
 Figura 5-3 - Curvas representativas para testes de cisalhamento interlaminar: (a) PO-I-9.5; (b) VE-U-6.0; (c) FE-U-9.5 (Fonte: Vieira *et al.* [113]).

A mudança na inclinação da curva representa a perda de rigidez do material, que pode ser explicada, principalmente, pela formação e propagação de fissuras interlaminares [113]. A mudança na inclinação, antes da ruptura, foi mais evidenciada nos compósitos de resina fenólica. Estes materiais são caracterizados por apresentar uma má impregnação da matriz, devido a sua maior fração volumétrica, produzindo uma interface fraca entre as camadas do material, o que pode reduzir sua resistência ao cisalhamento interlaminar [113]. O modo de falha observado, para todas as condições, foi por delaminação devido ao cisalhamento interlaminar (em uma ou duas camadas), localizado entre as camadas *Roving* e CSM, conforme ilustrado na Figura 5-4 [113].

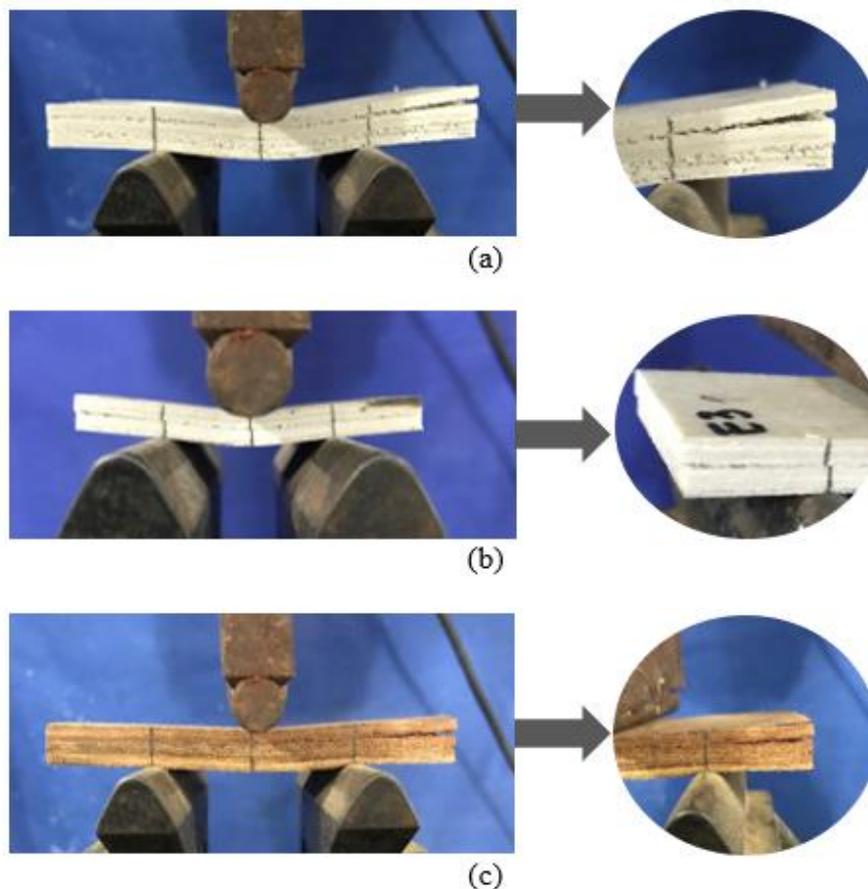


Figura 5-4 – Modos de falha típicos: (a) PO-I-9.5; (b) VE-U-6.0; (c) U FE-U-9.5 (Fonte: Vieira *et al.* [113]).

A Figura 5-5 mostra os gráficos da resistência interlaminar em função da temperatura de exposição. Três tendências diferentes puderam ser observadas para a resistência interlaminar [113]: i) PO-I-9.5 apresentou pequena variação até 170 °C, mais pronunciada em 270 °C; ii) VE-U-6.0, igualmente apresentou variação insignificante até 170 °C, e redução com o aumento da temperatura até 270 °C; iii) FE-U-9.5 apresentou um aumento de resistência até 170 °C, e redução a partir de 220 °C [113]. O efeito pós-cura pareceu ter um impacto positivo na aderência entre camadas do perfil PO-I-9.5, embora para temperaturas mais baixas a maior incidência de microfissuras e sua propagação possam ter inibido o ganho de resistência [113].

Em resumo, os ensaios de cisalhamento interlaminar mostraram-se adequados para avaliar a resistência interlaminar [113]. A variação da

resistência interlaminar obtida a partir dos resultados dos ensaios experimentais, sugere a tendência de ganhos com a pós-cura para temperaturas próximas e acima da T_g do material, para compósitos com resina fenólica e poliéster [113], embora para os compósitos de resina éster vinílica esse comportamento seja contrário. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que prováveis ganhos na resistência interlaminar devido à pós-cura possam ser sobrepostos à uma influência maior da degradação da matriz, reduzindo as propriedades da interface [113].

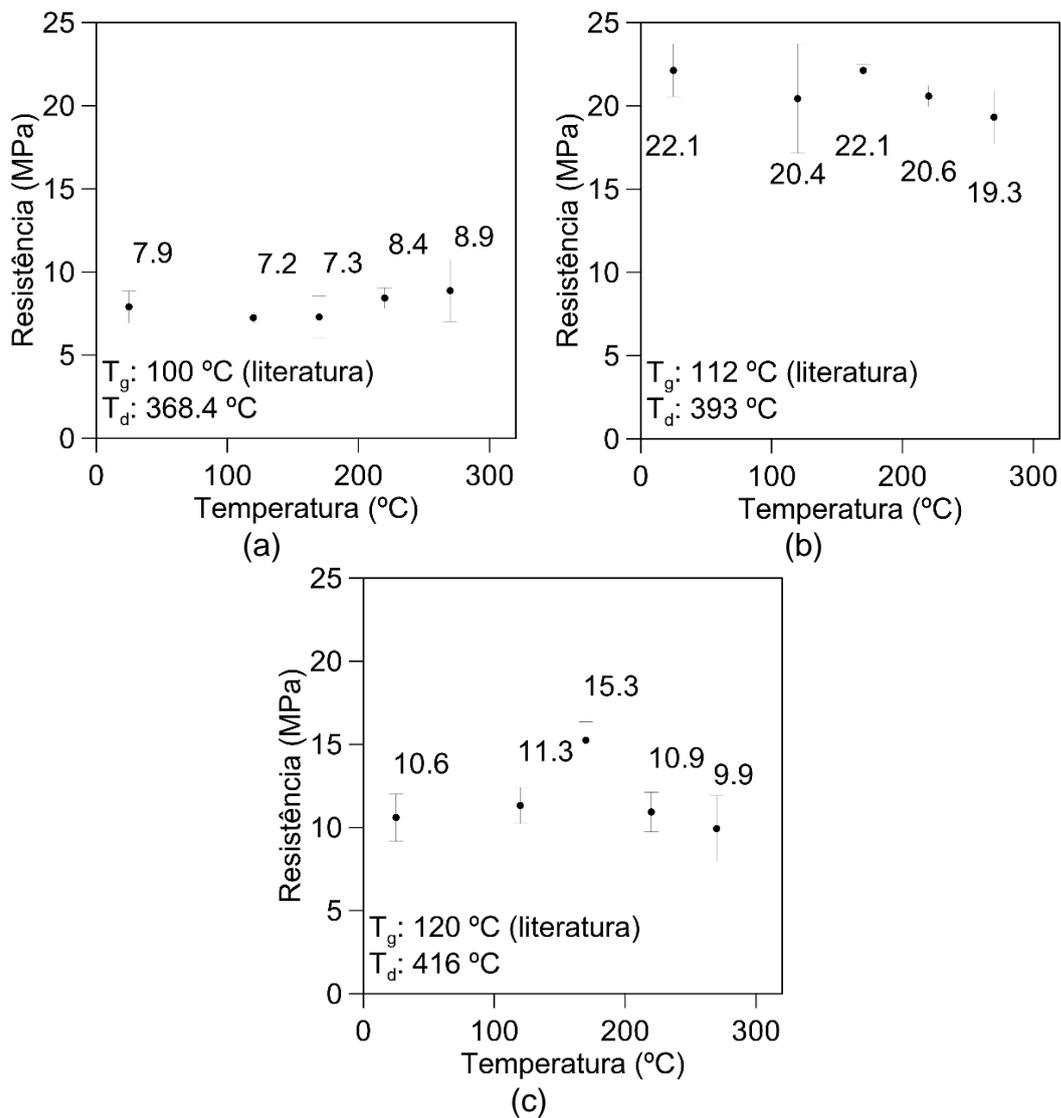


Figura 5-5 – Resultados ILSS com efeito da temperatura: (a) PO-I-9.5; (b) VE-U-6.0; (c) FE-U-9.5 (Fonte: Vieira *et al.* [113]).

5.2. Análise do perfil pultrudado P-EV-6.3

Nessa seção serão apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios térmicos e mecânicos no perfil P-EV-6.3, descrito na Seção 3.1, avaliado no escopo do programa experimental principal da tese.

5.2.1. Apresentação e análise dos resultados das propriedades térmicas na condição CA-1

Primeiramente, foi realizada a avaliação do efeito da temperatura nas propriedades térmicas do material a partir das análises DMA, e os resultados comparados com os obtidos para as amostras de referência (Capítulo 4). A temperatura de transição vítrea (T_g) para as amostras de referência foi calculada pela média de duas amostras do perfil pultrudado. A Figura 5-6 mostra os resultados das análises de DMA realizadas na condição de referência para as amostras CA-0-1 e CA-0-2. A T_g refere-se à temperatura correspondente ao pico da curva tan Delta. Os resultados revelam um valor médio de 105 °C, com uma variação de aproximadamente 2 °C. O valor obtido está em acordo com o observado na literatura para esse material [33].

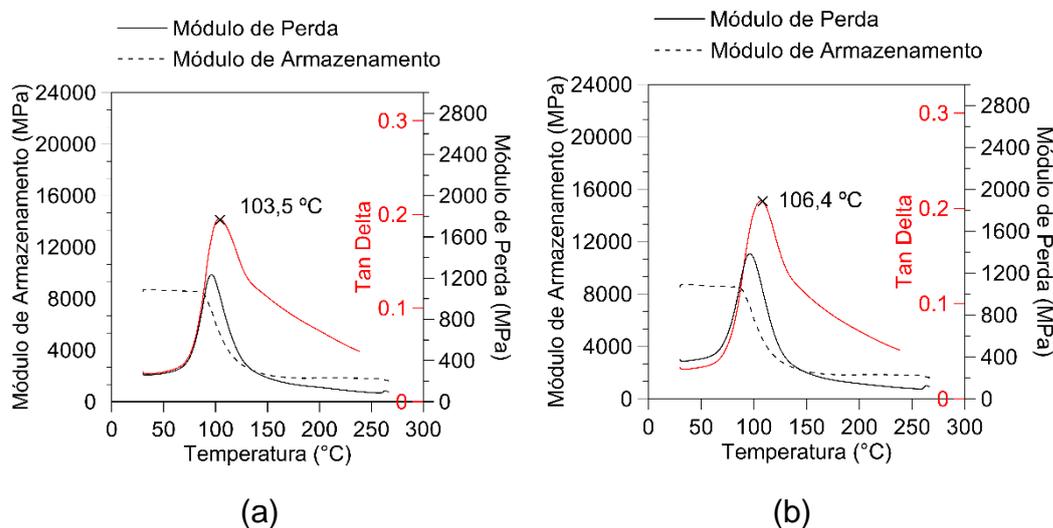
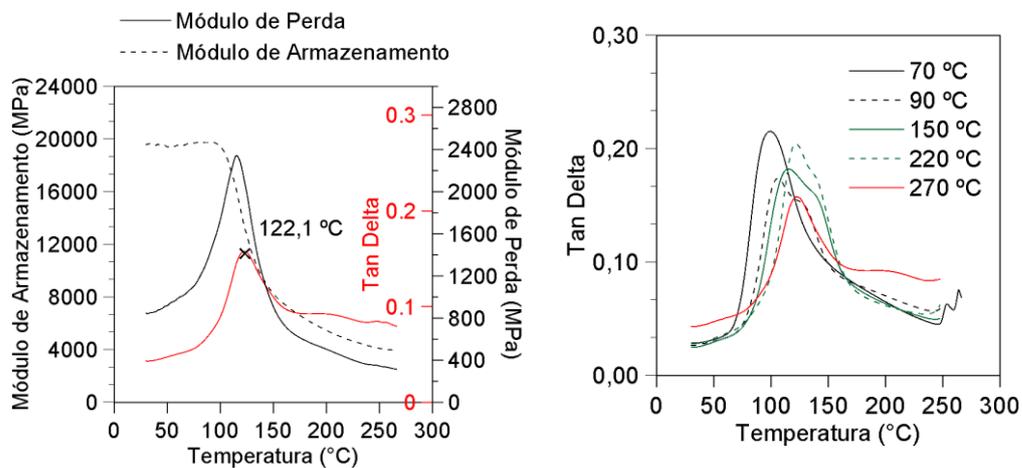
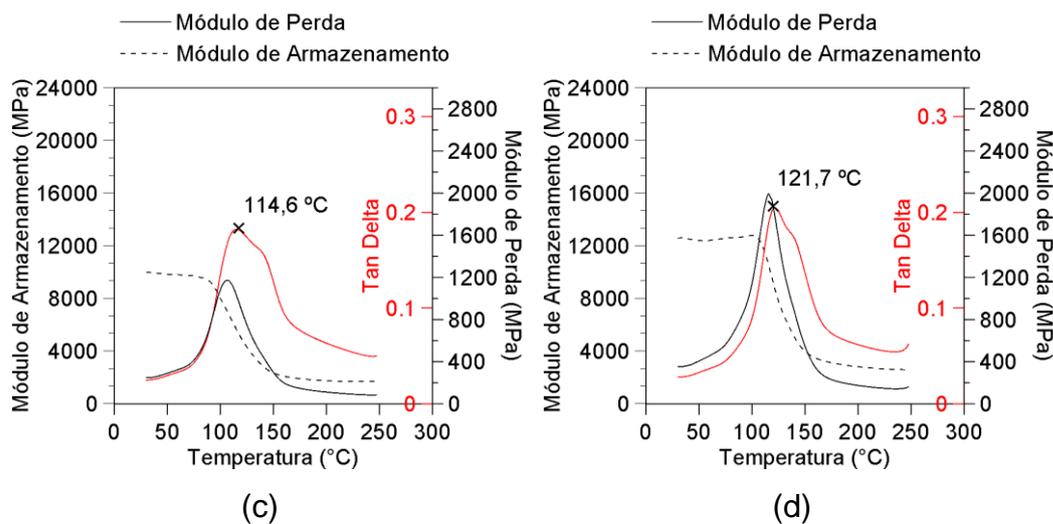
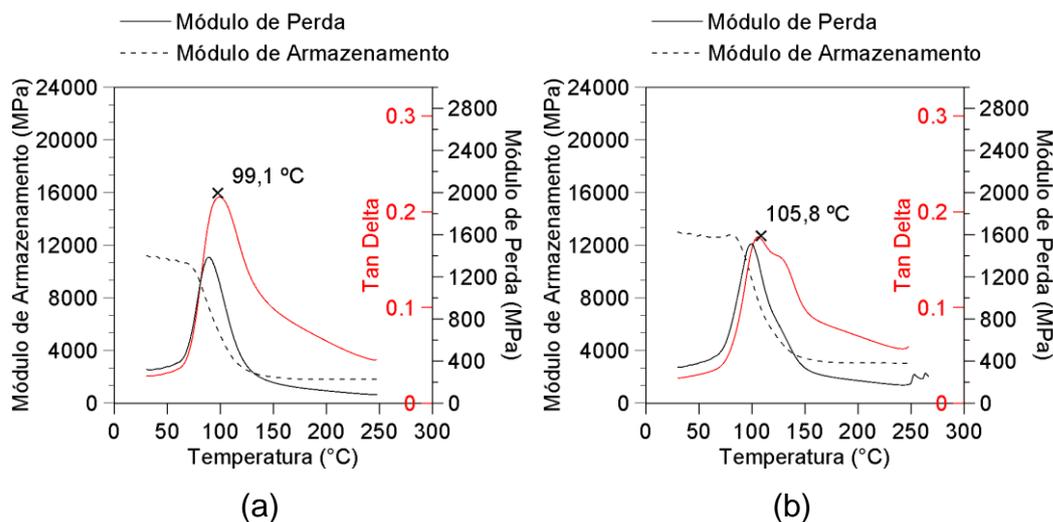


Figura 5-6. Resultados da análise de DMA para as amostras (a) CA-01; (b) CA-0-2.

Os resultados obtidos para as amostras expostas a temperaturas moderadas/elevadas (condição CA-1), são apresentados na Tabela 5-4 e

na Figura 5-7. É importante destacar que não foi possível a realização do ensaio nas amostras expostas a 330 °C, pois as amostras apresentaram perda de massa significativa decorrente de degradação térmica, o que comprometeu sua integridade.



(e)

(f)

Figura 5-7. Resultados da análise de DMA para as amostras (a) CA-1-70; (b) CA-1-90; (c) CA-1-150; (d) CA-1-210; (e) CA-1-270; (f) Curvas Tan-Delta.

Tabela 5-4. Propriedades térmicas em função das diferentes temperaturas na condição CA-1.

Parâmetro	TA	70 °C	90 °C	150 °C	210 °C	270 °C
Amortecimento	0,201	0,215	0,174	0,182	0,205	0,158
T_g (°C)	105	99,1	105,8	114,6	121,7	122,1
E'_{inicial} (GPa)	9,9	11,2	13,0	10,0	12,6	19,6

Foram avaliados três parâmetros a partir dos resultados obtidos a do ensaio DMA: (i) a temperatura de transição vítrea (T_g), (ii) o amortecimento ($\tan\delta$), e (iii) o módulo de armazenamento (E'). Os resultados indicam um aumento da T_g em função do aumento das temperaturas de exposição, a partir de 150 °C. A exposição do material a temperaturas acima da sua T_g , mas em valores inferiores a temperatura de degradação, permite reticulação adicional (pós-cura), como já mencionado anteriormente [33]. No presente caso, a T_g do material na condição de referência é 105 °C. Há indícios da ocorrência da pós-cura nas amostras expostas a temperaturas acima de 150 °C a 270 °C. Embora, a exposição na temperatura de 90 °C, valor próximo a da T_g de referência, tenha acarretado uma pequena elevação do seu valor. Por último, a temperatura de 70 °C, significativamente inferior à T_g do material (20 °C de diferença), aparentemente não foi suficiente para ocasionar o fenômeno da pós-cura. Nesse caso específico, a exposição à temperatura de 70 °C ocasionou uma redução de 5,6% no valor da T_g . Embora, maiores conclusões não possam ser tomadas por se tratar de apenas uma amostra. Adicionalmente, vale ressaltar que o processo de pós-cura, como mencionado no Capítulo 2, é dependente do tempo. Nesse caso específico, essa variável não foi avaliada pois as amostras sob às diferentes temperaturas, foram submetidas a um mesmo período de condicionamento.

O segundo parâmetro avaliado é a curva $\tan\delta$, que é apresentado no gráfico da Figura 5-7(f). Espera-se que à medida que a temperatura de exposição aumente, as magnitudes dos picos da curva $\tan\delta$ diminuam e as transições fiquem mais amplas (picos fiquem mais alargados) [33]. O alargamento do pico sugere degradação térmica do material, o que pode ser responsável pela alta T_g aparente (deslocamento do pico para a direita). A partir dos resultados, observa-se que as curvas apresentam uma redução dos valores de pico do $\tan\delta$, especialmente para a temperatura de 270 °C. Embora, para as temperaturas de 70 °C e 210 °C, apresentem valores superiores aos de referência. O crescimento do pico de $\tan\delta$ pode estar associado a dissipação de energia gerada por danos na interface fibra-matriz e a matriz do compósito [182]. Adicionalmente, para as amostras expostas a temperaturas de 90 °C, 150 °C e 210 °C, observa-se um “ombro” no pico principal. Em outras palavras, há uma divisão clara de dois níveis na região do pico da curva. Como relatado nos estudos de [50] e [216], esse comportamento pode estar relacionado uma heterogeneidade pela densidade de reticulação no compósito, através da formação de picos de relaxação separados, como também relacionado a envelhecimento higrotérmico, embora esse último não se aplique neste caso.

O último parâmetro avaliado é o módulo de armazenamento. Como é sabido, a pós-cura proporciona um aumento na rigidez do material e uma diminuição nas perdas viscosas devido à diminuição da mobilidade da cadeia causada por reticulação adicional na amostra pós-curada [33]. Todas as amostras que foram submetidas a tratamentos térmicos, que foram avaliadas, apresentaram elevação do módulo de armazenamento, confirmando o a melhora das propriedades e a pós-cura do material.

5.2.2. Apresentação e análise dos resultados das propriedades químicas na condição CA-1

A avaliação qualitativa do efeito da temperatura nas propriedades químicas do material foi realizada a partir da análise FTIR, e os resultados comparados com os obtidos para as amostras de referência (Capítulo 4).

Com relação à avaliação das propriedades químicas do material após a exposição a diferentes temperaturas, os resultados obtidos a partir do ensaio FTIR são apresentadas na Figura 5-8, com avaliações do espectro de referência e após tratamento térmico. A avaliação das modificações da intensidade das ondas é realizada a partir da comparação qualitativa entre a intensidade do pico do material após tratamento térmico em relação a referência. Quanto maior for o distanciamento entre os espectros em um determinado comprimento de onda, maior será o efeito do tratamento térmico na estrutura química do material.

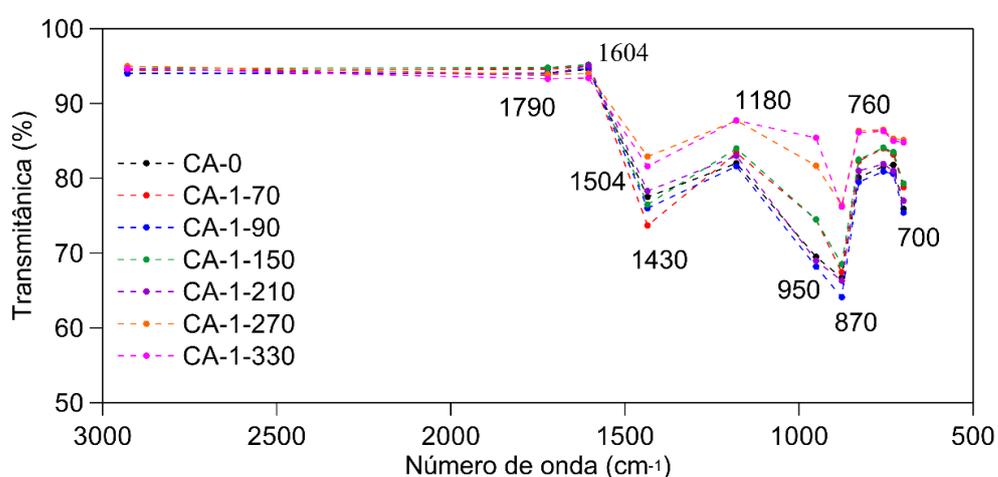


Figura 5-8. Espectro FTIR: CA-0 e CA-1 (*Transmitância*).

A partir dos resultados apresentados, puderam ser observados indícios de pós-cura para amostras submetidas a temperaturas superiores à 270 °C, relacionados a redução da intensidade do pico da onda 951 cm⁻¹ e 877 cm⁻¹, que corresponde ao aumento da reticulação da cadeia (pontos reativos no fim da cadeia dos grupos ésteres, não ligados) [210,212]. O pico em 951 cm⁻¹ e o 877 cm⁻¹, estão relacionados ao estiramento da ligação dupla C=C.

Além disso, em uma resina éster vinílica ainda não totalmente curada, a aumento da intensidade do pico na onda 697 cm⁻¹ (O-H balanço) também pode ser um indicativo do aumento da cadeia polimérica [212], relacionado à formação de ligações de hidrogênio [210]. A formação de ligações de hidrogênio, como -OH, em uma cadeia polimérica é um fenômeno físico, que envolve a formação de ligações intermoleculares de hidrogênio entre

grupos funcionais polares. Por um lado, a formação de ligações de hidrogênio pode melhorar a estabilidade térmica e mecânica do material, pois essas ligações aumentam a coesão e a rigidez da cadeia polimérica. Por outro lado, a formação de ligações de hidrogênio pode levar à degradação do material, especialmente se essas ligações estiverem envolvidas em reações de hidrólise, que não foi o caso pois as amostras não estiveram expostas a umidade nas condições avaliadas.

Adicionalmente, quando falamos de temperaturas superiores à T_g do compósito (aproximadamente 105°C), podemos falar das mudanças no espectro FTIR relacionadas à degradação da cadeia polimérica. As ondas, relacionadas ao anel de benzeno 1435 cm^{-1} e 1180 cm^{-1} , reduziram de intensidade, o que pode estar relacionado à perda de grupos funcionais da estrutura reticulada pela quebra da cadeia polimérica com o aumento da temperatura, que estaria diretamente ligado à degradação do material.

Por fim, pode-se concluir que para amostras submetidas à temperaturas abaixo de 270°C , o espectro FTIR apresentou poucos indícios significativos de degradação ou pós-cura, embora para amostras submetidas a temperaturas superiores a 270°C , há indicação no espectro de ambos os fenômenos.

5.2.3. Apresentação e análise dos resultados das propriedades mecânicas na condição CA-1

Nesses tópicos serão apresentados os resultados e discussões a respeito das propriedades mecânicas do material pultrudado submetido a diferentes tratamentos térmicos.

5.2.3.1. Ensaio de excitação por impulso

As médias e desvios padrões do módulo de elasticidade à flexão (E), e do fator de perda ($\tan\delta$), obtidos pelo ensaio de excitação por impulso (*Sonelastic*) são apresentados na Tabela 5-5 para as amostras envelhecidas na condição CA-1.

Tabela 5-5 - Resultados do ensaio de excitação por impulso - CA-1

Temperatura (°C)	Módulo de elasticidade (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Amortecimento ($\tan\delta$)	Desvio Padrão
T.A.	24,9	0,72	5196	731
70	23,4	0,70	5188	274
90	25,4	0,72	4755	328
150	22,9	0,70	4696	301
210	24,2	0,70	4184	281
270	21,7	0,75	4557	603
330	18,2	0,72	5228	193

O gráfico da Figura 5-9 apresenta a retenção do módulo de flexão em função da temperatura de envelhecimento.

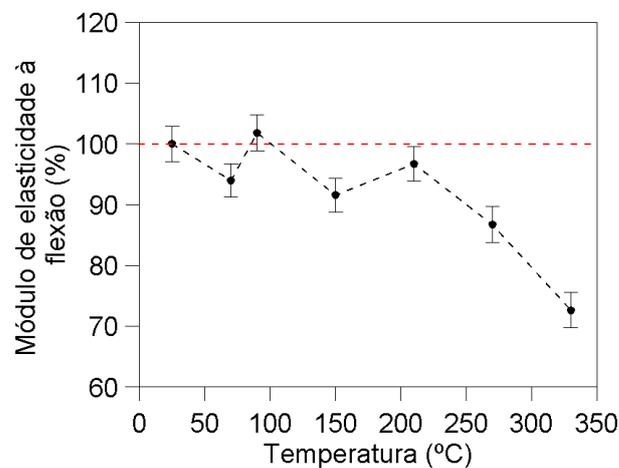


Figura 5-9. Retenção do módulo de elasticidade à flexão em função da temperatura, obtido a partir do ensaio de excitação por impulso: CA-1.

Observa-se uma tendência de acréscimo no módulo de elasticidade, em comparação com o resultado obtido para as amostras de referência, apenas nas amostras submetidas à 90 °C. Outra tendência observada, e ilustrada na Figura 5-9, é que, conforme aumenta-se a temperatura de condicionamento, menor é a retenção do módulo de elasticidade. A perda do módulo para amostras submetidas a temperaturas de 210 °C, foi relativamente pequena, com redução de até 8% do seu valor de referência. A degradação significativa foi observada principalmente em temperaturas superiores a 270 °C, onde a perda foi superior a 13 %. Este comportamento, como relatado no estudo inicial nesse capítulo, pode significar o efeito combinado de dois fenômenos concorrentes: pós-cura da resina e degradação da matriz. Enquanto o primeiro leva ao aumento das

propriedades para temperaturas próximas ou ligeiramente superiores a T_g [20,34,120], este último torna-se mais relevante à medida que a temperatura do teste se aproxima de T_d , quando a porosidade aumenta. Comparativamente, no trabalho de Schmidt [20], observa-se que as amostras de PRFV (resina poliéster) expostas a temperatura de 250 °C, durante 60 minutos, apresentaram redução do módulo, com valor residual de 94%. Enquanto amostras compostas por resina fenólica, tiveram uma elevação do módulo, com valores 4% superiores aos de referência. Em valores absolutos, os resultados encontrados por Schmidt [20] para o módulo de flexão foram de 19 GPa e 27 GPa, para as amostras PRFV compostas por resina poliéster e fenólica, respectivamente. Embora a matriz do compósito não seja a mesma avaliada no presente trabalho, os valores obtidos experimentalmente são coerentes com os valores relatados por esses autores, na ordem de 25 GPa.

Com relação ao amortecimento, o gráfico da Figura 4-13 apresenta a variação percentual do amortecimento ($\tan\delta$) em função da temperatura de envelhecimento.

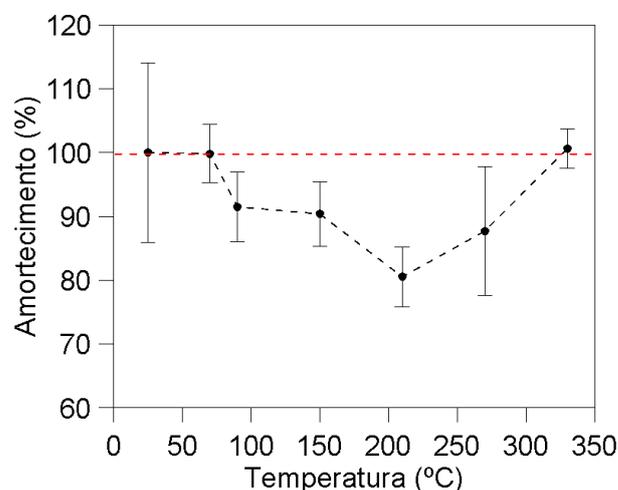


Figura 5-10. Variação do amortecimento ($\tan\delta$) em função da temperatura, obtido a partir do ensaio de excitação por impulso: CA-1.

A partir do gráfico, é possível observar, dentro dos limites dos desvios padrões, que há uma tendência a redução do amortecimento para temperaturas de até 270 °C, onde a maior redução foi observada em 210 °C (aproximadamente 20%). A redução do amortecimento está ligada à

pós-cura do material. Uma tendência à crescimento a partir desse ponto também é indicada, de forma que, as amostras submetidas à 330 °C apresentaram um valor de amortecimento próximo da amostra de referência.

O amortecimento está diretamente ligado às propriedades de resistência ao cisalhamento interlaminar e de aderência fibra-matriz. Quanto melhor a superfície de aderência, mais forte será ligação interfacial, que tende a dissipar menos energia do que uma ligação interfacial mais fraca [299]. Com relação a compósitos PRFs, o descolamento e delaminações, devido a degradação do material por diferentes fatores, podem aumentar o atrito entre as camadas, elevando o valor da energia dissipada, e conseqüentemente, aumentando o amortecimento. Esse fato pode ter ocorrido para as amostras submetidas à temperatura de 330 °C.

5.2.3.2. Ensaio de cisalhamento interlaminar

Os ensaios de cisalhamento interlaminar foram realizados para avaliação das resistências, além do comportamento da ruptura do material, sob efeito de diferentes temperaturas. Posteriormente, serão utilizados para a avaliação dos parâmetros de fratura do material, com os efeitos da exposição a temperaturas diferentes.

5.2.3.2.1. Avaliação das propriedades mecânicas após tratamento térmico

O resumo dos resultados obtidos para as resistências ao cisalhamento interlaminar (ILSS) nas respectivas condições e períodos e envelhecimento são apresentados na Tabela 5-6 para a condição CA-1.

Tabela 5-6 – Resistência interlaminar: CA-1

Condição	τ_{ILSS} (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
CA-0	29,36	0,75
CA-1-70	30,38	1,74
CA-1-90	31,14	0,67
CA-1-150	33,14	1,35
CA-1-210	31,35	1,91
CA-1-270	24,64	1,11
CA-1-330	4,88	2,81

As seguintes tendências puderam ser observadas: i) aumento da resistência interlaminar até 210 °C; ii) redução da resistência a partir de 270 °C, sendo mais proeminente à 330 °C. Para os corpos de prova expostos a temperaturas moderadas-elevadas (70 °C à 210 °C), o efeito de pós-cura pareceu ter um impacto muito positivo na resistência entre camadas. Este efeito aparentemente prevaleceu sobre a degradação da matriz que leva à redução da resistência para temperaturas mais elevadas, como a de 270 °C por exemplo. No caso das amostras submetidas à temperatura de 270 °C, o efeito foi oposto, a degradação prevalece sob a pós-cura, levando a uma redução da resistência em relação aos valores obtidos para as amostras de referência. Os valores de referência ficaram similares aos relatados por outros autores [59,313], e, como mencionado anteriormente, amostras submetidas a temperaturas mais elevadas apresentam maior redução de propriedades [21,29,59].

Adicionalmente, foi plotado um gráfico *boxplot* para avaliar a dispersão e tendências do comportamento do material após serem submetidos a diferentes temperaturas (Figura 5-11).

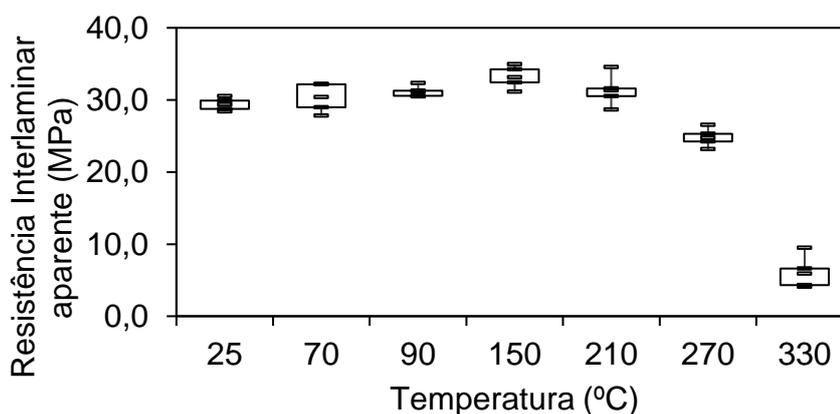


Figura 5-11. Resistência interlaminar aparente: CA-1.

Observa-se no gráfico (Figura 5-11) que os valores máximos e mínimos, para a maior parte das condições avaliadas, estão próximos da média (dentro dos valores dos desvios padrões). As amostras submetidas à 210 °C apresentaram uma variação maior, embora 50% das amostras

tenham tido uma resposta bem semelhante. Por outro lado, as amostras condicionadas à 90 e 330 °C, pela assimetria do conjunto de dados, apresentaram um indicativo de redução das médias pelo deslocamento dos resultados para valores mínimos. Por fim, há uma tendência de decréscimo a partir da temperatura de 210 °C.

5.2.3.2.2. Avaliação das curvas força *versus* deslocamento após tratamento térmico

A Figura 5-12 mostra as curvas de força-deslocamento representativas para cada condição investigada, CA-0 e CA-1 (temperaturas de 70, 90, 150, 210, 270 e 330 °C). A maior parte das curvas apresentou um comportamento linear-elástico inicialmente, seguido por uma mudança na inclinação pouco antes de atingir o pico de carga, quando ocorreu uma queda suave, ou brusca (em função da fissuração). A mudança na inclinação da curva, após atingir o valor máximo da força, está associada, principalmente, à perda de rigidez devido à formação e propagação de fissuras interlaminares.

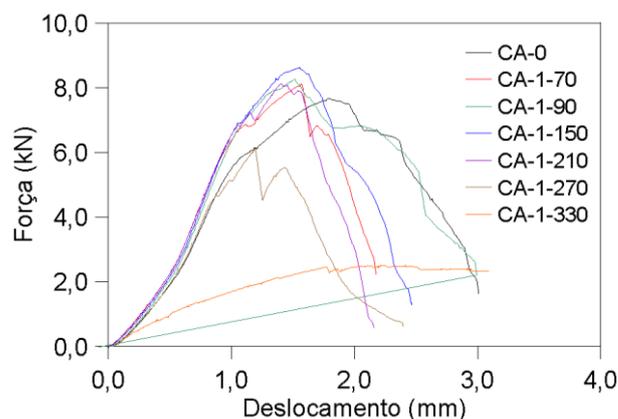


Figura 5-12. Gráfico das curvas força *versus* deslocamento: CA-0 e CA-1.

Durante o ensaio de cisalhamento interlaminar foi observada a formação de microfissuras e múltiplas fissuras, em aproximadamente 68% das amostras antes de ocorrer a ruptura efetivamente do corpo de prova, embora, todas as amostras, exceto as sujeitas à temperatura de 330 °C, tenham sofrido ruptura por cisalhamento interlaminar, conforme listado na Tabela 5-7 (modos de falha 1, 2 e 3). O aparecimento de múltiplas fissuras

é mais evidente nos compósitos com maior fração volumétrica (acima de 45%), caso que se enquadra no perfil analisado na pesquisa. Frações volumétricas elevadas levam a uma interface mais frágil entre as camadas do compósito, e afetam diretamente a resistência ao cisalhamento interlaminar [20].

Tabela 5-7. Classificação das rupturas obtidas a partir do ensaio de cisalhamento interlaminar em função do modo de falha – condição CA-1

Condição	Modos de falha			
	<i>mf</i> ₁	<i>mf</i> ₂	<i>mf</i> ₃	<i>mf</i> ₄
CA-1-70	2	3	0	0
CA-1-90	2	2	1	0
CA-1-150	1	2	2	0
CA-1-210	1	1	3	0
CA-1-270	3	0	2	0
Porcentagem do modo de falha (%) *	32	40	28	0
*Para a condição CA-1-330, 100% das amostras sofreram ruptura do tipo <i>mf</i> ⁴ , e não foi contabilizada na porcentagem.				

Adicionalmente, no gráfico da Figura 5-12, para temperaturas superiores a 270 °C, as curvas apresentam mudanças significativas do padrão descrito anteriormente. Quando o material foi exposto a temperatura de 270 °C, a curva reduziu significativamente a sua carga máxima, e a ruptura ocorreu com uma deflexão inferior a 1,5 mm. Neste caso, o resultado aponta indícios de que a interface do material já começa a sofrer degradação por conta da temperatura. Em um caso mais severo, a curva força versus deslocamento para o material exposto a temperatura de 330 °C mostra uma degradação ainda mais acentuada. Sabe-se, pelo ensaio TGA, que a temperatura de degradação do material é de aproximadamente 375 °C. Como a temperatura de 330 °C fica bem próxima a esse valor, a matriz já iniciou o processo de degradação, e a integridade da interface já está comprometida. A realização do ensaio de cisalhamento interlaminar nessa condição específica foi um grande desafio, pelo corpo de prova apresentar descolamentos prévios, delaminações e por ocorrer

perda de material no manuseio e ao ser posicionado no equipamento de ensaio. Durante o carregamento houve esmagamento do material, além da abertura de fissuras. O modo de falha em todos os corpos de prova analisados nesta condição foi incompatível com o estipulado pela norma, todas as rupturas foram pela classificação descrita no Capítulo 4, do tipo 4 (Figura 5-13).

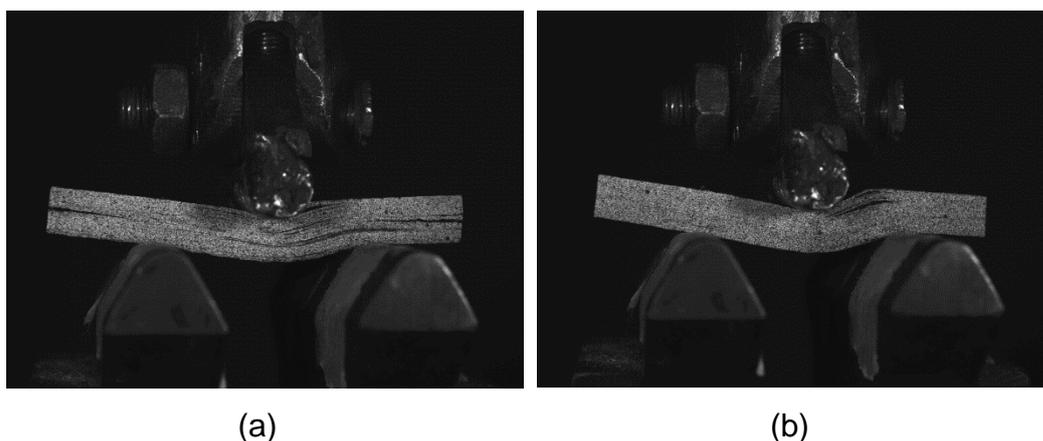


Figura 5-13. Modos de falha típicos para a condição CA-1-330: (a) esmagamento e múltiplas-delaminações, (b) esmagamento com delaminação localizada.

Por fim, a coloração das amostras também foi avaliada, onde observa-se mudanças significativas em função da variação da temperatura (Figura 5-14). Podendo-se associar as mudanças físicas a variações das propriedades dos materiais [5]. As amostras adquiriram coloração mais escura, conforme maior temperatura de exposição. Adicionalmente, as amostras sujeitas à temperatura de 330 °C apresentaram um inchamento significativo, associado ao aumento dos danos devido a tensões internas geradas pela dilatação relativa entre as camadas.

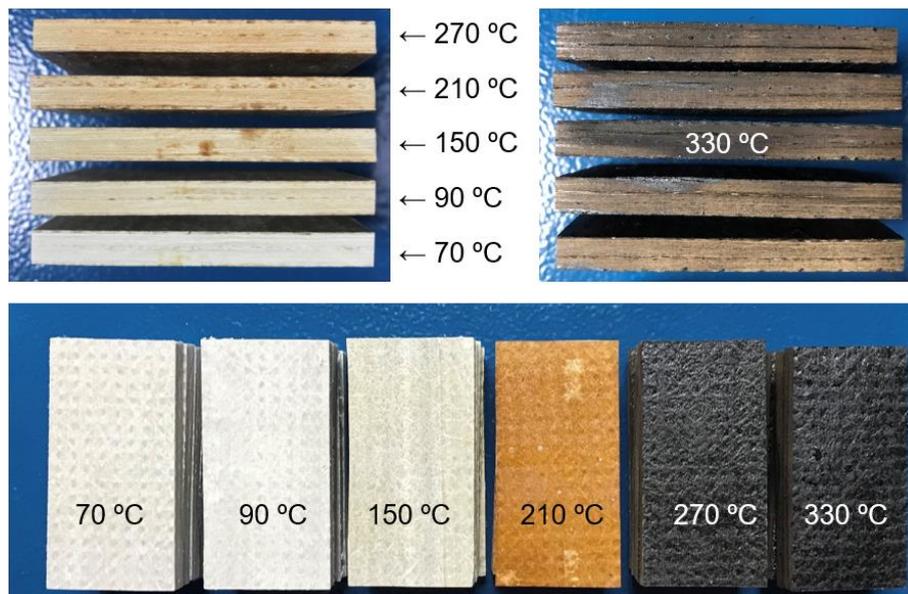
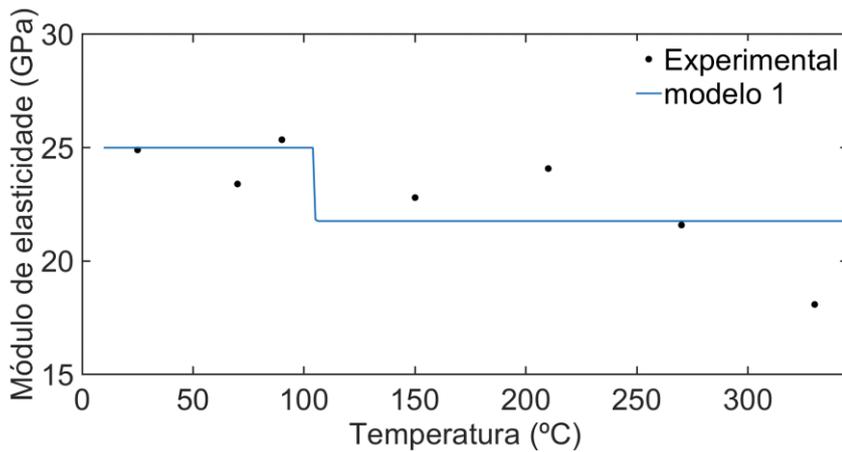


Figura 5-14. Corpos de prova referentes ao ensaio de cisalhamento interlaminar, após o tratamento térmico.

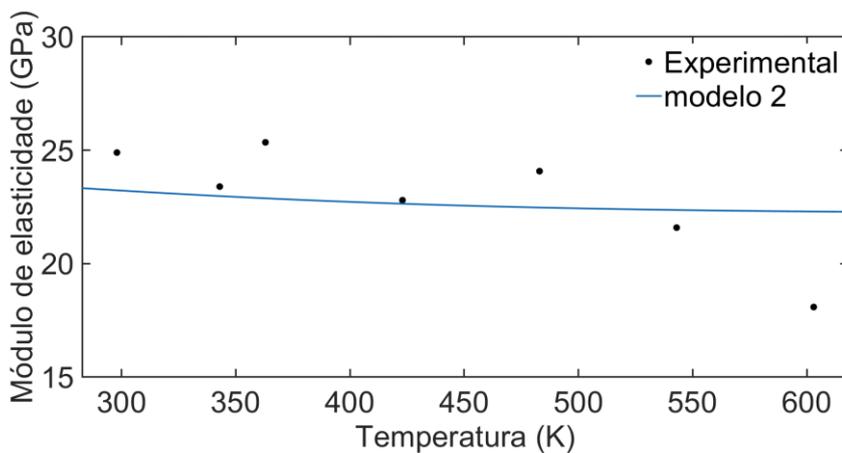
5.2.4. Avaliação das propriedades mecânicas em função da temperatura – modelos teóricos

As propriedades mecânicas foram também avaliadas a partir de modelos teóricos obtidos na literatura, para validação das conclusões obtidas a partir dos resultados experimentais. Os modelos adotados para fins comparativos foram os modelos de Gibson *et al.* [290], e o de Mahieux and Reifsnider [314], ambos desenvolvidos para representar o comportamento do material compósito FRP em serviço.

Primeiramente foi avaliado o módulo de elasticidade obtido a partir do ensaio de excitação por impulso (*Sonelastic*). A Figura 5-15 apresenta os gráficos obtidos para os dois modelos da literatura, onde o modelo 1 refere-se Gibson *et al.* [290], Equação (5-1), e o modelo 2 à Mahieux and Reifsnider [314], Equação (5-2).



(a)



(b)

Figura 5-15. Gráfico do Módulo de elasticidade *versus* Temperatura, considerando os modelos teóricos (a) Gibson *et. al.* [290], e (b) Mahieux and Reifsnider [314].

O modelo 1 não se ajustou bem aos resultados do módulo de elasticidade, com um R^2 de 0,11. Os parâmetros obtidos para a constante k , foi de 17,0 e para P_R de 21,8 GPa (tendendo a uma assíntota). O valor de $P_{inicial}$ foi adotado como o valor médio obtido para as amostras de referência (25 GPa), e os limites para P_R , 0 à 25 GPa (para verificar a tendência).

$$P(T) = R_n \left\{ \frac{P_{inicial} + P_R}{2} - \frac{P_{inicial} - P_R}{2} \tanh[k(T - T_{inicial})] \right\} \quad (5-1)$$

Onde T representa a temperatura avaliada, $P(T)$ é a propriedade na temperatura T , R_n é a razão entre as propriedades do material na temperatura T e na temperatura ambiente, P_R é a propriedade residual na

temperatura T , $P_{inicial}$ é a propriedade na temperatura ambiente e $T_{inicial}$ é a temperatura ambiente.

O modelo 2, não obteve um bom ajuste, assim como o modelo 1, com um R^2 de 0,18. Os parâmetros obtidos para a constante m , foi de 1,78 e para P_R ficou em 22,2 GPa (tendendo a uma assíntota). O valor de $P_{inicial}$ foi adotado como o valor médio obtido para as amostras de referência (25 GPa), e os limites para P_R , 0 à 25 GPa (igualmente ao anterior, para verificar a tendência).

$$P(T) = P_R + (P_{inicial} - P_R) \exp \left[- \left(\frac{T}{T_{inicial}} \right)^m \right] \quad (5-2)$$

Tendo em vista que, os modelos propostos consideram a degradação das propriedades do material quando esse está sujeito a uma temperatura em serviço, estes não consideram as contribuições do efeito da pós-cura. Fator que é mais evidente em materiais após um tratamento térmico, como para o caso do presente estudo, que se trata da avaliação das propriedades residuais do material PRFV após tratamento térmico. Portanto, um novo modelo é proposto, onde considera-se o efeito da pós-cura e da degradação para a avaliação da variação das propriedades dos materiais residuais do PRFVs após exposição a temperatura moderada/elevada.

A Equação (5-3) descreve o modelo proposto. A proposta baseia-se na adaptação do modelo de Mahieux and Reifsnider [314]. Primeiramente, modificam-se os valores de ajuste das propriedades efetivas do material, P , para a retenção das propriedades, S , cujo valor é normalizado em relação à propriedade obtida na condição de referência. O modelo da retenção da propriedade é representado em função da temperatura, $S(T)$, de forma que leve em consideração a parcela do efeito da temperatura na degradação e na pós-cura do material. O modelo é válido para temperaturas superiores à 25 °C, e estipula que para temperaturas acima da T_d do material, a retenção é sempre igual a zero. Obtém-se a curva final a partir da sobreposição dos efeitos da degradação e pós-cura no material.

$$S(T) = \begin{cases} S_d + (1 - S_d) e^{-\left(\frac{T}{\chi}\right)^m} + (1 - S_p) e^{-\left(\frac{T}{Y}\right)^n}, & 25 \text{ }^\circ\text{C} < T < T_d \\ 0, & T \geq T_d \end{cases} \quad (5-3)$$

A parcela S_1 representa a curva de degradação, $S_1 = S_d + (1 - S_d) e^{-\left(\frac{T}{\chi}\right)^m}$. Primeiramente, aplica-se a restrição de S_d ser igual zero, pois, o modelo representa o caso em que a retenção da propriedade na temperatura de referência é alta e diminui à medida que a temperatura aumenta, chegando a um limite assintótico em torno de zero para temperaturas elevadas. Além disso, é definida a restrição $270 \text{ }^\circ\text{C} \leq \chi \leq T_d$, onde χ é o valor que representa a temperatura característica em que a taxa de decrescimento da retenção da propriedade aumenta. Esse parâmetro de ajuste foi limitado para melhor representar a degradação do material. O valor de χ afeta a posição horizontal da curva, ou seja, quanto maior o valor de χ , mais deslocada para a direita a curva estará, o que significa que a taxa de degradação é maior em temperaturas maiores. Por outro lado, quanto menor o valor de χ , mais deslocada para a esquerda a curva estará indicando que a taxa de degradação é maior em temperaturas menores. O parâmetro de forma, m , determina a inclinação da curva, e foi restrito para o caso da parcela de degradação à valores positivos.

Adicionalmente, tem-se a parcela S_2 , que é relacionada ao efeito da pós-cura, onde $S_2 = (1 - S_p) \exp\left(-\left(\frac{T}{Y}\right)^n\right)$. Nessa parcela, temos os parâmetros S_p , Y , e n , que são restritos. S_p representa a fração das propriedades iniciais do material que são recuperadas pela pós-cura, e é restrito de 0 a 1. O parâmetro Y é a temperatura na qual ocorre a inflexão da curva, de forma que na pós-cura, os valores mais evidentes ocorrem em temperaturas próximas e pouco acima da T_g . Conseqüentemente, adotou-se a restrição de $70 \text{ }^\circ\text{C} \leq Y \leq 120 \text{ }^\circ\text{C}$, por serem valores avaliados na pesquisa. Por fim, o parâmetro n foi restrito a valores inferiores a zero. A partir de um certo ponto, a curva se aproximará cada vez mais de um valor máximo, a assíntota horizontal.

Os valores obtidos dos parâmetros da curva para os resultados do ensaio de excitação por impulso (*Sonelastic*) foram: $m= 3,32$ e $n=-2,58$, e S_d , S_p , χ e Y , 0 e 0,86, 372 °C e 116 °C, respectivamente. E o ajuste da curva foi o melhor dentre os modelos avaliados, com R^2 de 0,9770, apresentado na Figura 5-16.

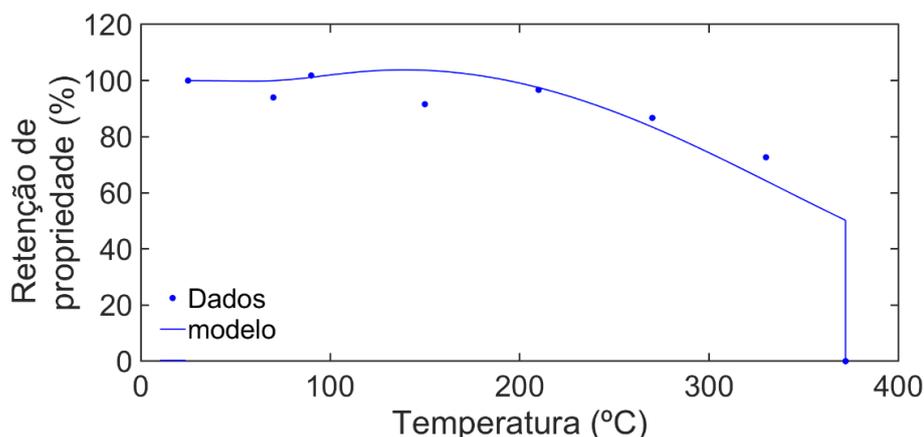
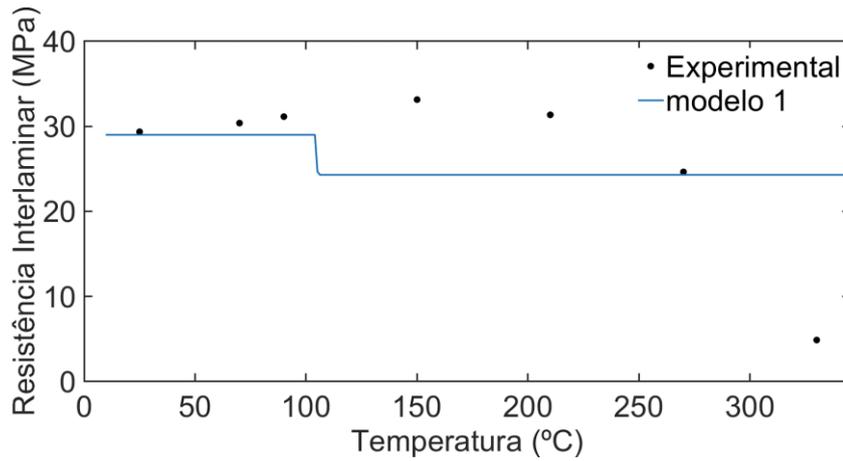


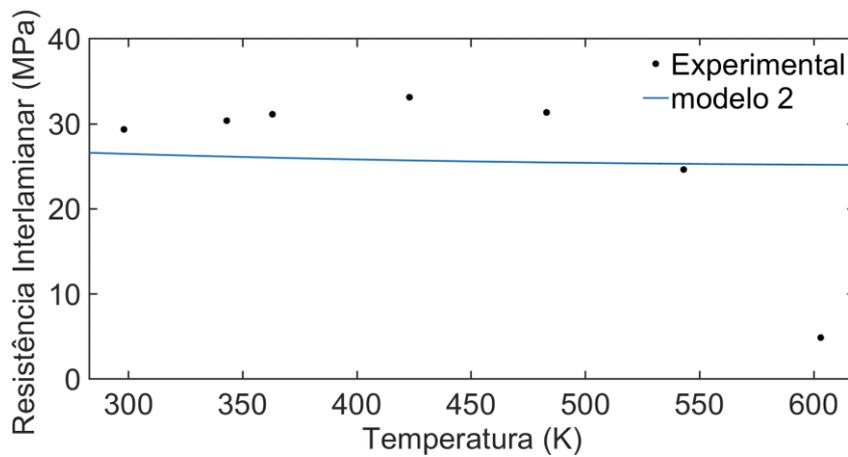
Figura 5-16. Modelo proposto para avaliação das propriedades residuais de PRFV – Módulo de elasticidade.

Em seguida, os modelos foram ajustados para os valores das resistências interlaminares, obtidos a partir dos ensaios de cisalhamento interlaminar. A Figura 5-17 apresenta os gráficos obtidos para os dois modelos da literatura, onde o modelo 1 refere-se Gibson *et. al.* [290], e o modelo 2 à Mahieux and Reifsnider [314].

O modelo 1 não se ajustou bem aos resultados da resistência ao cisalhamento interlaminar, com um R^2 de 0,06. Os parâmetros obtidos para a constante k , foi de 10,7 e para P_R de 24 MPa (tendendo a uma assíntota). O valor de $P_{inicial}$ foi adotado como o valor médio obtido para as amostras de referência (29,4 MPa), e os limites para P_R , 0 à 29,4 GPa (para verificar a tendência). Adicionalmente, o modelo 2, similar ao modelo 1, não se ajustou bem aos resultados da resistência interlaminar, com um R^2 de 0,05. Os parâmetros obtidos para a constante m , foi de 1,60 e para P_R ficou em 25 MPa (tendendo a uma assíntota). O valor de $P_{inicial}$ foi adotado como o valor médio obtido para as amostras de referência (29,4 MPa), e os limites para P_R , 0 à 29,4 MPa (igualmente ao anterior, para verificar a tendência).



(a)



(b)

Figura 5-17. Gráfico da Resistência Interlaminar *versus* Temperatura, considerando os modelos teóricos (a) Gibson *et. al.* [290], e (b) Mahieux and Reifsnider [314].

Por fim, os valores obtidos dos parâmetros da curva para os resultados do ensaio de cisalhamento interlaminar para o modelo proposto foram: $m=10,85$ e $n=-4,21$, respectivamente, e S_d , S_p , χ e Y , foram, respectivamente, 0, 0,89, 300°C e 74,5 °C. E o ajuste da curva foi o melhor dentre os modelos avaliados, com R^2 de 0,9980, apresentado na Figura 5-18.

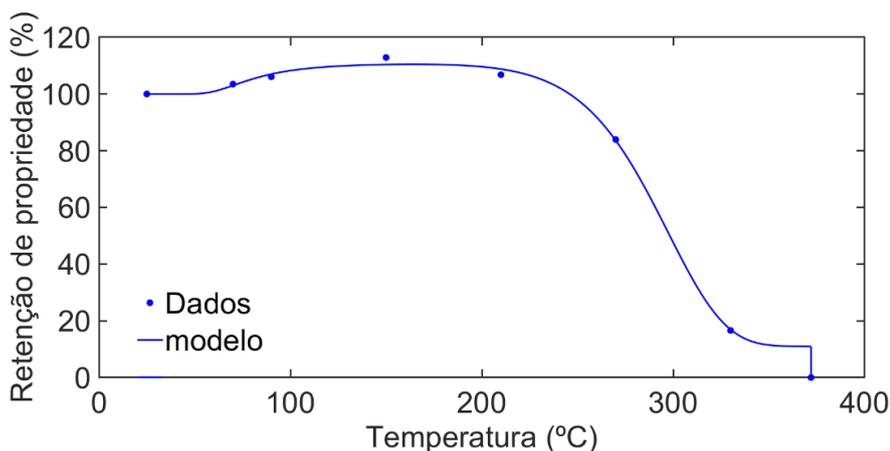


Figura 5-18. Modelo proposto para avaliação das propriedades residuais de PRFV – Resistência interlaminar.

5.2.5. Avaliação dos parâmetros de fratura em modo II para a condição CA-1

Nessa seção serão apresentados os resultados obtidos a partir da avaliação do efeito da exposição a temperaturas moderadas/elevadas no comportamento a fratura no modo II do material compósito pultrudado PRFV. A premissa utilizada para o cálculo segue o mesmo padrão descrito e desenvolvido para as amostras de referência descritas no Capítulo 4. Os gráficos do ajuste das curvas da energia dissipada experimental e a partir da técnica DIC, estão apresentados no Apêndice D para todas as amostras avaliadas na condição CA-1.

As curvas da energia dissipada representativas para cada temperatura avaliada na condição CA-1, são plotadas e otimizadas, conforme apresentado na Figura 5-19, exceto para a temperatura de 330 °C (onde não possível a realização da análise em nenhuma amostra, devido a degradação significativa).

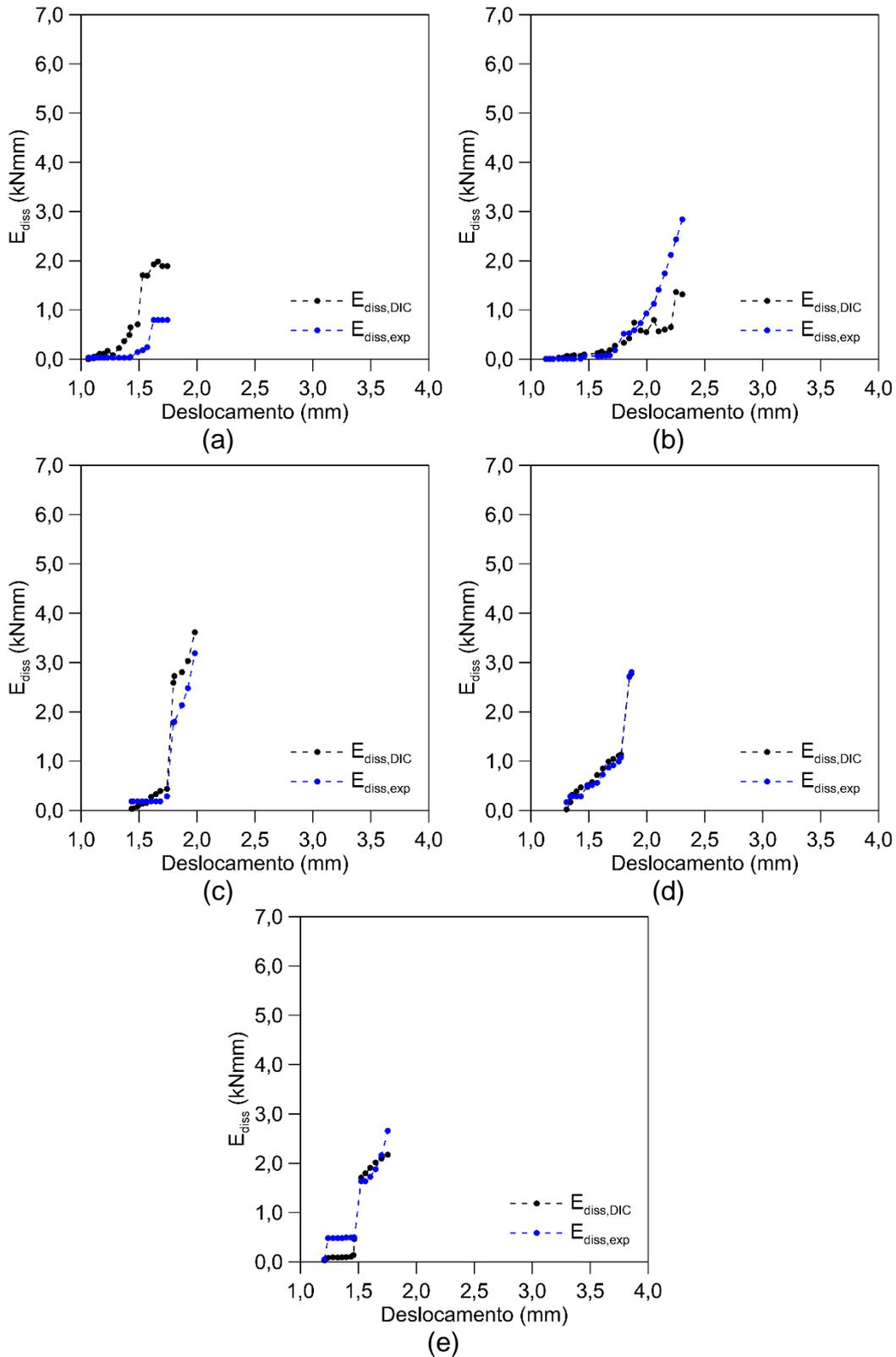


Figura 5-19. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição (a) CA-1-70-4, (b) CA-1-90-3, (c) CA-1-150-2, (d) CA-1-210-1, (e) CA-1-270-1.

A energia dissipada no momento da ruptura obtida para todas as amostras variou em torno de 2 kN.mm. O valor obtido com os dados até o

final do ensaio, quando não apenas a propagação da fissura interlaminar gera a dissipação da energia, como também diferentes outros tipos de dano (deformação permanente devido a fissura transversal no meio do vão – parte tracionada) variou significativamente entre as amostras, na ordem de até 4 kN.mm.

Os valores estimados para os parâmetros da lei coesiva, conforme procedimentos descritos no Capítulo 4, são apresentados na Tabela 5-8. Os valores foram estimados a partir dos dados das amostras que sofreram ruptura com modo de falha 1 e 2. É importante ressaltar que as amostras que apresentaram ruptura tipo 2, contudo com um número elevado de fissuras, não puderam ser mapeadas, resultando na exclusão dessas amostras do cálculo dos parâmetros de fratura em modo II.

Tabela 5-8 - Valores dos parâmetros da lei coesiva para as amostras na condição CA-1

Condição	τ_1 (MPa) - fixo	G_{IIc} (N/mm)	$\delta_{m\acute{a}x}$ (mm)
CA-0	29,39 ($\pm 0,80$)	5,60 ($\pm 1,00$)	0,39 ($\pm 0,1$)
CA-70	30,48 ($\pm 1,68$)	3,06 ($\pm 1,52$)	0,20 ($\pm 0,10$)
CA-90	31,14 ($\pm 0,67$)	4,43 ($\pm 1,10$)	0,28 ($\pm 0,07$)
CA-150	33,14 ($\pm 1,35$)	2,27 ($\pm 0,45$)	0,14 ($\pm 0,03$)
CA-210	31,35 ($\pm 1,91$)	2,02 ($\pm 0,55$)	0,13 ($\pm 0,04$)
CA-270	24,64 ($\pm 1,11$)	1,63 ($\pm 0,29$)	0,13 ($\pm 0,02$)

A Figura 5-20 apresenta os gráficos com os resultados da avaliação da taxa crítica de liberação de energia, G_{IIc} , em função da temperatura de exposição, considerando todas as condições avaliadas.

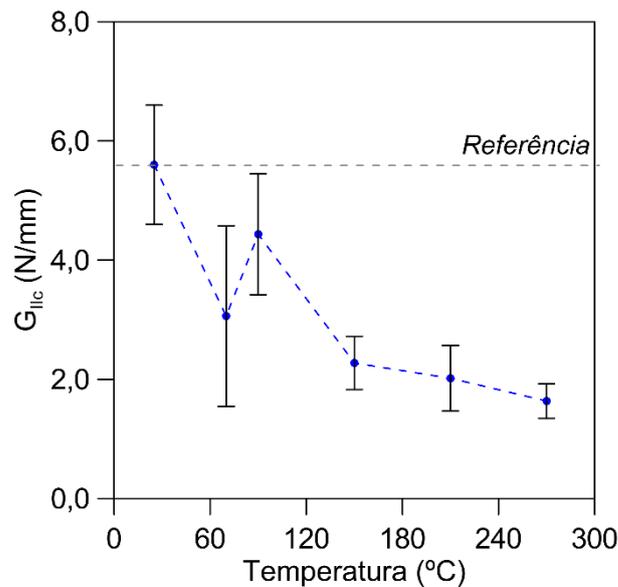


Figura 5-20. Resultados obtidos para G_{IIc} (N/mm) para a condição CA-0/CA-1.

Inicialmente, constatou-se que as amostras PRFV submetidas aos tratamentos térmicos, demonstraram um desempenho inferior na propriedade de tenacidade à fratura em relação às amostras de referência. Conforme discutido anteriormente no Capítulo 4, a energia dissipada durante a propagação das fissuras é calculada em relação ao deslocamento relativo entre as superfícies superior e inferior de cada fissura. Amostras que não apresentaram delaminação completa ou que exibiram múltiplas fissuras, tiveram um menor deslocamento relativo entre as faces da fissura e, conseqüentemente, o método utilizado resultou em um menor valor de G_{IIc} . Quanto maior a variabilidade dos modos de falha apresentados pelas amostras de uma mesma temperatura, maior será a variabilidade nos resultados obtidos e, conseqüentemente, haverá coeficientes de variação elevados para os parâmetros da lei coesiva correspondente a esse grupo de amostras. Conforme evidenciado na Figura 5-20, verifica-se que a média e o desvio padrão dos resultados reduzem com o aumento da temperatura, o que sugere que os materiais apresentaram interface mais frágeis e um comportamento mais homogêneo com o tratamento térmico (seja com predominância de múltiplas fissuras na maioria das amostras, ou com uma única fissura predominante).

Embora não seja um consenso, tendências de aumento relativo na taxa de energia liberada em temperaturas moderadas (embora, abaixo da temperatura de transição vítrea), por exemplo, foram observadas em outros estudos [48,54]. No estudo de Fernandes *et.al.* [239], as propriedades de fratura em modo II, para juntas de compósitos, não foram afetadas, para ensaios realizados até a temperatura de 50 °C. Adicionalmente, Banea *et.al.* [245], avaliaram G_{IIc} em juntas de compósitos. Os resultados indicaram que a tenacidade à fratura G_{IIc} aumentou para temperaturas abaixo da T_g do material. No entanto, para valores próximos a T_g , observou-se uma diminuição do parâmetro, e para temperaturas acima de T_g , G_{IIc} diminuiu abruptamente. Outros autores avaliaram comportamentos similares, para diferentes propriedades de fratura [57,238,240,242,244]. Por fim, a variação da lei coesiva média é apresentada na Figura 5-21, para a tensão no plano xz (interlaminar).

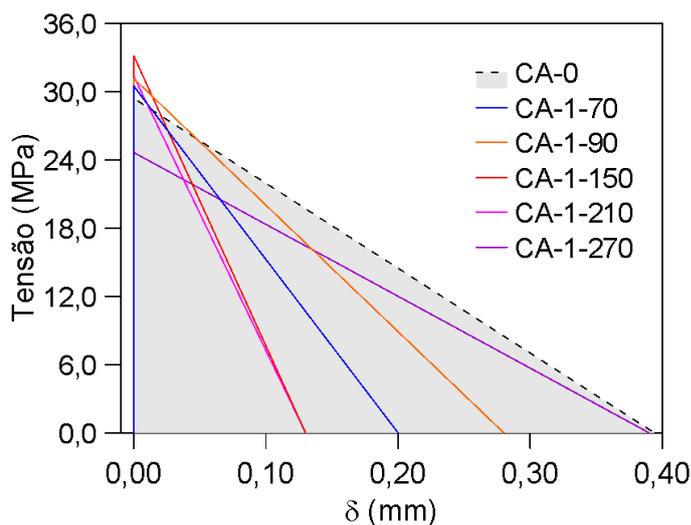


Figura 5-21. Lei coesiva bilinear obtida a partir da metodologia proposta para obtenção dos parâmetros de fratura em modo II -CA-1.

Os valores dos parâmetros da lei coesiva obtidas na análise para a condição CA-1 são ilustrados na Figura 5-22. Observa-se que a temperatura tem uma influência na forma da lei coesiva. As amostras submetidas as temperaturas de 70 °C a 210 °C apresentaram redução do $\delta_{m\acute{a}x}$, em conjunto com um leve aumento do τ_c . Enquanto as amostras 270 °C, apresentaram uma estabilização de $\delta_{m\acute{a}x}$ em um valor reduzido, em relação as outras condições, e com um valor mínimo de τ_c . As leis coesivas

são a representação do comportamento da interface do material, na propagação de uma fissura. Mudanças na lei coesiva são indicativos de modificações na interface do material.

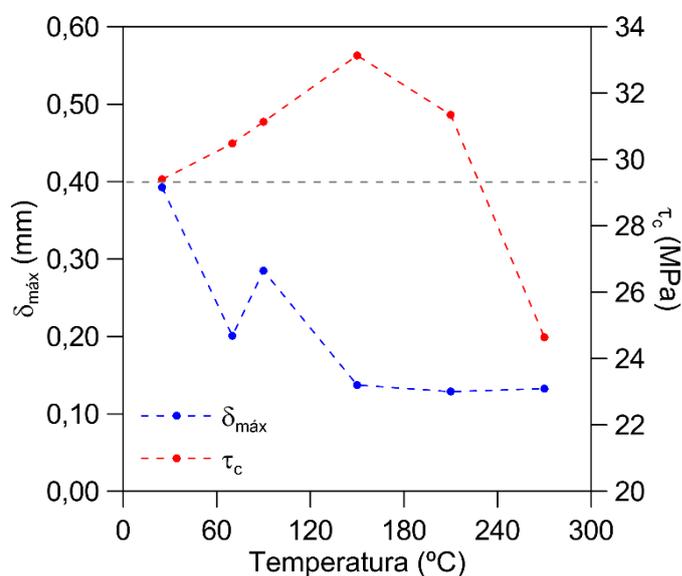


Figura 5-22. Parâmetros da lei coesiva obtida na análise para a condição CA-1.

Primeiramente, o aumento da resistência da interface relaciona-se a uma melhor propriedade de aderência na superfície e, com a exposição a temperaturas moderadas/elevadas, a pós-cura pode ter proporcionado esse aumento. Por outro lado, a redução do deslocamento relativo máximo pode estar relacionada a degradação da interface. É importante notar que houve uma redução do valor de G_{IIC} , em todas as condições, sugerindo que o material apresentou maior influência da degradação, do que da pós-cura, em suas propriedades de fratura. Outro ponto que confirma a degradação das propriedades de fratura, é que a energia dissipada na condição de referência, no momento da ruptura, foi em média 5,6 kN.mm, enquanto, após exposição às temperaturas moderadas e elevadas foi em média 2 kN.mm.

Conforme observado em outras análises, é importante destacar que os fenômenos concorrentes da pós-cura e da degradação podem ter um impacto significativo nas propriedades do material. Esses processos podem afetar a microestrutura do material compósito polimérico, levando a

mudanças nas propriedades mecânicas e térmicas, além de influenciar o comportamento de fratura do material. Portanto, é necessário considerar cuidadosamente esses fatores para entender e prever o desempenho do material em condições reais de uso. Além disso, é importante ressaltar que a relação entre o tratamento térmico e as propriedades residuais do material compósito pultrudado é complexa e depende de diferentes fatores, tais como a temperatura, a duração do tratamento, a composição do material, entre outros.

5.3. Conclusões parciais

A análise preliminar, indicou aumento da T_g após exposição a temperaturas moderadas/elevadas para todos os perfis pultrudados, associado à pós-cura destes materiais. Adicionalmente, pela avaliação com o *MicroCT*, antes e após a exposição a diferentes temperaturas, foi possível observar alta porosidade e concentração relevante de vazios nas camadas de tecido (CSM), principalmente para o compósito de resina fenólica. Indicativo de má impregnação da resina e suscetibilidade a fissuras nessas regiões [113].

A avaliação térmica do perfil, objeto principal de estudo da presente pesquisa, indicou, assim como na avaliação preliminar, a tendência de aumento da T_g , e aumento do módulo de armazenamento, em função do aumento da temperatura de exposição. O aumento desses parâmetros, como já mencionado, estão relacionados à pós-cura do material. Complementarmente, a partir da análise FTIR, obtém-se indicativos de degradação química e pós-cura apenas para amostras submetidas a temperaturas superiores à 270 °C.

A partir da análise *Sonelastic*, observou-se que as amostras submetidas a temperaturas mais elevadas, apresentam maiores perdas do módulo de elasticidade à flexão e, o amortecimento apresentou uma tendência de redução até a temperatura de 210 °C. Respectivamente, correlacionados ao ganho de propriedade por pós-cura do material, e a degradação da matriz devido a danos internos. As amostras submetidas à 330 °C apresentaram maior valor de amortecimento (elevação de 1% em

relação a condição de referência), e menor valor de módulo (redução em 73% do seu valor de referência).

A partir dos resultados de resistência interlaminar aparente, as seguintes observações puderam ser pontuadas: i) aumento da resistência interlaminar até 210 °C; ii) redução da resistência a partir de 270 °C, sendo mais proeminente à 330 °C. O modo de falha observado foi majoritariamente interlaminar.

Adicionalmente, modelos analíticos disponíveis na literatura foram utilizados para representar o comportamento do material em função da temperatura, embora não tenham se mostrado representativos para as propriedades residuais do material. Buscando ajustar o modelo para o presente caso, a contribuição da degradação e da pós-cura foi contabilizada no modelo analítico proposto. Os resultados obtidos demonstraram um ajuste próximo aos dados experimentais, o que valida a proposição. Esses resultados são relevantes para a compreensão mais aprofundada do fenômeno estudado e podem contribuir para o desenvolvimento de novas formulações ou abordagens neste campo de pesquisa.

Por fim, as propriedades da fratura do material, foram avaliadas sob o efeito da temperatura. A temperatura demonstrou ter influência na forma da lei coesiva. Vale ressaltar que, devido à natureza complexa do processo de falha dos materiais estudados, é importante enfatizar que a interpretação dos resultados deve ser baseada em uma análise qualitativa e comparativa, considerando as tendências e diferenças observadas entre os diferentes materiais ou condições testadas.

6. Análise do envelhecimento higrotérmico nas propriedades mecânicas do material

Nesse capítulo, são avaliadas amostras sujeitas a condição de envelhecimento em ambiente higrotérmico. No total, três condições ambientais foram avaliadas CA-2, CA-2.1 e CA-3, descritas em detalhe no Capítulo 3. Ao final do capítulo, um resumo com as principais considerações e conclusões a respeito das análises discutidas são apresentadas.

6.1. Apresentação e análise dos resultados para a absorção de umidade no compósito nas condições CA-2, CA-2.1 e CA-3

Os resultados referentes à média da massa absorvida das amostras submetidas às condições CA-2, CA-2.1 e CA-3 são apresentados nas Figura 6-1, Figura 6-3 e Figura 6-4, respectivamente. As curvas de absorção completas, com medições posteriores à esta análise, estão apresentadas no Apêndice B.

Primeiramente, analisando as curvas de absorção na condição CA-2 em detalhe, observa-se uma tendência de crescimento da absorção da umidade que se assemelha a um regime *Fickiano* para as amostras submetidas as temperaturas de 25 °C, 55 °C e 70 °C (CA-2-25, CA-2-55 e CA-2-70). Por exemplo, para a condição CA-2-25, após o período de 24 semanas a curva tende a uma estabilidade. Os valores da média da massa absorvida para as três temperaturas nesse período foram de 1,26%, 2,35% e 1,75 %, respectivamente para as condições CA-2-25, CA-2-55 e CA-2-70.

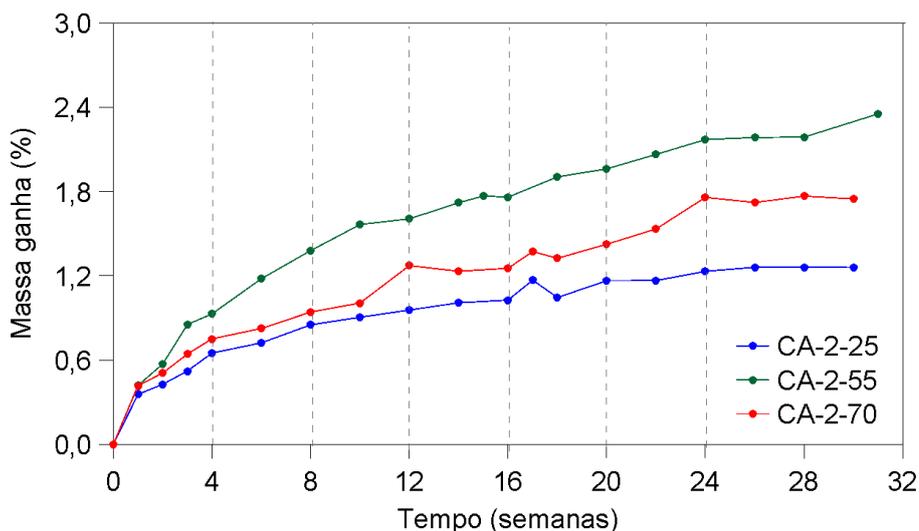


Figura 6-1. Curva de Absorção: CA-2.

Outra questão que pode ser observada nos resultados obtidos de massa absorvida para a condição CA-2 foi que as amostras submetidas a temperatura de 55 °C, em média, absorveram mais umidade e a uma taxa superior que às submetidas à temperatura de 70 °C. A tendência natural da curva de absorção de umidade para as três temperaturas de condicionamento é que em um dado momento todas as amostras atinjam a saturação com uma massa absorvida similar [166,194,315]; a saturação não foi atingida durante o período de tempo avaliado. Em segundo lugar, pelo observado na literatura, espera-se que haja uma aceleração do processo de absorção no material proporcional ao aumento da temperatura, assim como os efeitos da degradação no material [166]. Portanto, a massa absorvida esperada para as amostras submetidas a temperaturas mais elevadas deveria ser relativamente maior à das amostras submetidas temperaturas menores.

Buscando melhor compreender os fatores que levaram a esse comportamento anômalo das amostras CA-2-55 e CA-2-70, ensaios extras foram realizados com mais dois conjuntos de amostras, três amostras no total, para cada uma dessas condições (Figura 6-2)

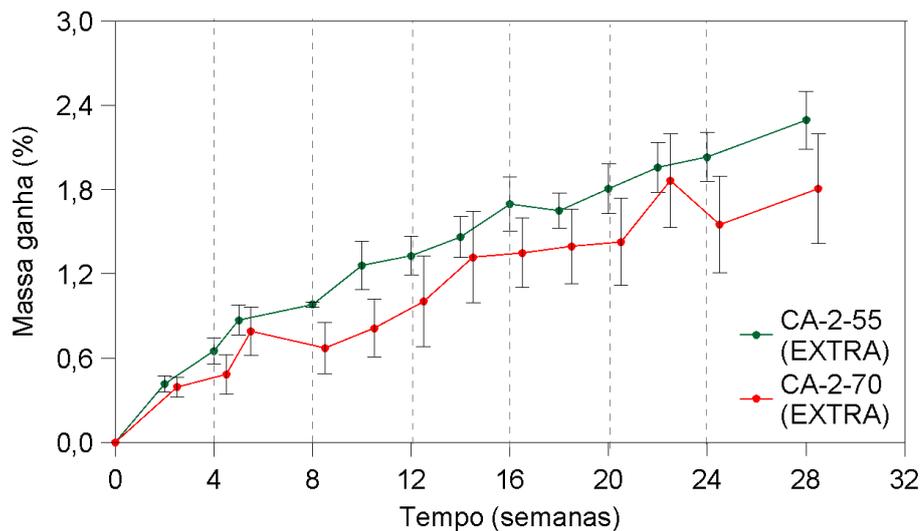


Figura 6-2. Curva de Absorção para as amostras extras: CA-2-55 e CA-2-70.

A tendência observada para as amostras padrão, utilizadas como referência do ensaio de absorção, para ambas as condições de envelhecimento, se confirma nas amostras extras. A massa absorvida média das amostras imersas a 55 °C foi ainda superior a das amostras condicionadas a 70 °C, embora nas amostras extras o desvio padrão tenha se apresentado menor que os obtidos para as amostras de referência. Adicionalmente ao estudo das curvas de absorção, foi realizada análise química da água em qual cada conjunto de amostras de referência nas condições CA-2-55 e CA-2-70 foi imerso. Os resultados são apresentados na Tabela 6-1.

Tabela 6-1. Avaliação da qualidade da água deionizada após o período de condicionamento nas condições CA-2-55 e CA-2-70

Avaliação	CA-2-55	CA-2-70
Aspecto Natural	Límpida e Incolor	Límpida e Incolor
Odor a Frio	Ausente	Ausente
Sólidos em suspensão	Ausente	Ausente
Cor Aparente (Hz) <i>Não Filtrada</i>	12,7	10,0
Cor Real (Hz) Filtrada	< 0,2	2,9
Turbidez (uT)	6,0	3,0
pH a 25°C	6,820	6,240
Condutividade a 25 °C (µS/cm)	83,5	157,7
Resíduo de evaporação (180 °C)	63,26	110,22
Dureza Total em CaCO ₃ (mg/L)	9,72	19,86
Alcalinidade Total (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	11,09	9,67
Sólidos Suspensos (mg/L)	7,0	< 0,1
Sólidos totais dissolvidos (mg/L)	40,6	79,9

A tendência da curva de absorção das amostras submetidas à condição CA-2-55 e CA-2-70 não são convencionais às observadas na literatura, alguns pontos podem ser ressaltados para melhor compreender os fatores que levaram a esse resultado: (i) a diferença entre as temperaturas de 55 °C e 70 °C (15 °C), aparentemente não leva a uma diferença significativa na taxa de absorção de umidade (dentro dos valores de desvios padrões das médias dos resultados), (ii) a análise da água utilizada nos banhos maria, aos quais as amostras foram condicionadas, apresentaram algumas diferenças que podem ser indicativos para os comportamentos das curvas de absorção de umidade (como por exemplo, um maior valor de sólidos totais dissolvidos na água na condição CA-2-70, que sugere perda de massa por processo de decomposição do material), (iii) o valor menor da massa absorvida para a temperatura de 70 °C, em relação a de 55°C, pode estar associado à pós-cura do material, reduzindo o volume livre para a absorção de umidade na condição CA-2-70. Além disso, quando há perda de massa da amostra por um processo de degradação, há, conseqüentemente, um aumento da porosidade do material, que pode levar

tanto a uma maior massa absorvida, quanto a uma taxa de desorção maior. Conseqüentemente, ao serem retiradas do condicionamento, as amostras de 70 °C perderiam umidade em uma taxa mais elevada que as de 55 °C, o que acarretaria uma inconsistência na massa absorvida real e efetivamente obtida pela medição.

Analisando as curvas de absorção das amostras submetidas à condição CA-2.1, apresentadas na Figura 6-3, observa-se uma tendência compatível com a relatada na literatura. Diferentemente da resposta obtida para a condição CA-2, as curvas com temperaturas mais altas tendem a ter uma maior taxa de absorção de umidade, relatadas ao início do período de condicionamento.

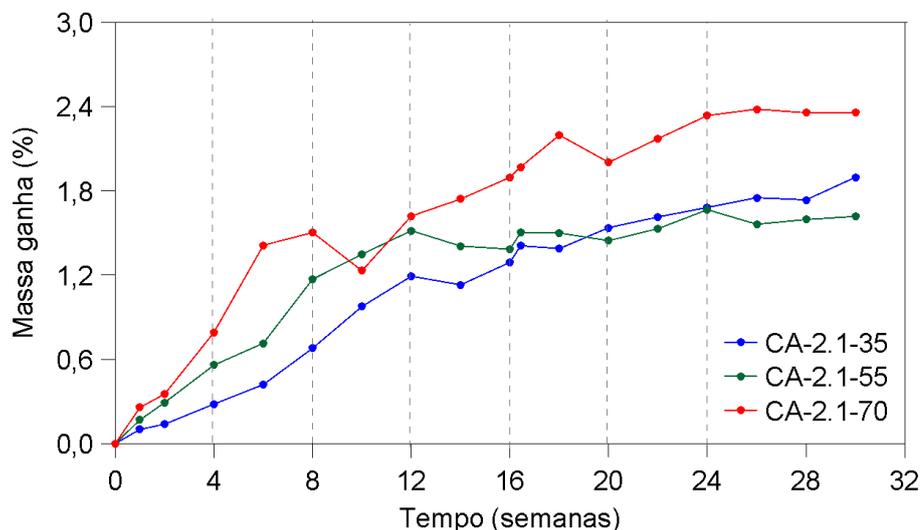


Figura 6-3. Curva de Absorção: CA-2.1.

Um dos principais fatores que afetam a absorção da umidade é a temperatura [15,162,166,316]. Nota-se pelos gráficos referentes às amostras condicionadas na câmara de 70 °C que maiores valores de massa absorvida foram atingidos até a última medição realizada, correspondentes a 2,36% em média. Além disso, apresentou a maior taxa de absorção (calculada nas semanas iniciais – até 4 semanas), de todas as condições analisadas. Em seguida, para o mesmo período, tem-se o valor da massa absorvida de 1,90% ($\pm 0,52$) para a câmara de 35 °C e, por último, o valor de 1,62% ($\pm 0,76$) para a câmara de 55 °C (dentro dos valores do desvio padrão). Pode-se observar que a curva da massa de umidade absorvida

pelas amostras das câmaras de 35°C e 55 °C são bem similares em todo o período de condicionamento e, a partir da 16ª semana, os desvios padrões dos resultados se sobrepõem.

Analisando as curvas de absorção da Figura 6-4, referente à condição CA-3, observa-se uma tendência quase que constante do valor da umidade absorvida. Foram realizadas análises de 21 amostras nesta condição. O maior valor obtido para a massa absorvida é observado após 14 semanas do início da medição, quando a temperatura atinge temperaturas próximas a 21 °C, próxima ao seu valor mínimo observado durante o ensaio, e com umidade relativa do ar em um patamar acima de 70%.

Os dados completos do ensaio são apresentados na Tabela 6-2. Nota-se que a sobreposição dos efeitos da temperatura e umidade acarreta em um valor médio da massa absorvida, praticamente, constante. A umidade relativa se manteve em um patamar elevado durante todo o experimento, acima de 70 %, devido ao local de ensaio estar próximo à região de costa. Os dias de sol, caracterizados por apresentarem uma elevação da temperatura e redução da umidade relativa do ar, induziram à remissão da umidade absorvida, enquanto que, nos períodos de chuva, a alta umidade relativa e redução da temperatura ambiental, levaram ao aumento da massa absorvida. Consequentemente, se tratando de condições ambientais aleatórias, dias intercalados de sol e chuva, culminaram em uma massa absorvida média final de aproximadamente 0,5%. Os resultados mostram que há a necessidade de um maior período de exposição para maiores conclusões para o ensaio de absorção nessa condição de envelhecimento.

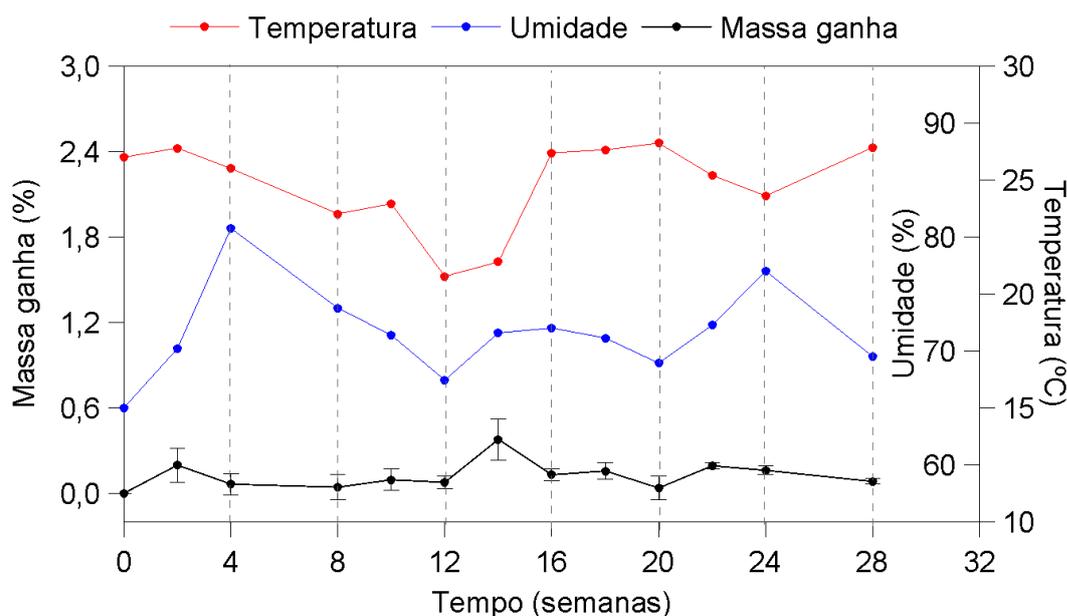


Figura 6-4. Curva de Absorção: CA-3.

Tabela 6-2 - Resultados do ensaio de absorção das amostras CA-3.

Tempo (semanas)	Temperatura Média (°C)	Umidade Relativa (%)	Massa Ganha Média (%)	Desvio Padrão (%)
0	26,0	65,0	0,00	0,00
2	26,4	70,2	0,13	0,06
4	25,5	80,8	-0,03	0,04
8	23,5	73,8	0,05	0,11
10	24,0	71,4	0,01	0,03
12	20,8	67,4	0,09	0,03
14	21,4	71,6	0,25	0,10
16	26,2	72,0	0,13	0,04
18	26,3	71,1	0,13	0,03
20	26,6	68,9	0,09	0,06
22	25,2	72,3	0,09	0,02
24	24,3	77,0	0,13	0,03
28	26,4	69,5	0,05	0,02

6.2.1. Avaliação das curvas de absorção de umidade em função do tempo – modelo analítico

Diversas pesquisas a respeito da difusão da umidade em compósitos PRFs mostraram que o processo de difusão é influenciado pela temperatura e umidade do ambiente a qual o material é inserido. De forma geral, se observa que a taxa de difusão de umidade em PRF aumenta com o aumento da temperatura e grau de agressividade ambiental [36,149,174].

Além disso, em ambientes salinos, tais como o analisado nessa pesquisa, a presença do sal pode ocasionar redução do grau da saturação no compósito [168–173]. Adicionalmente, nessa seção, diferentes modelos analíticos para descrever o processo de absorção de umidade em amostras PRFV são apresentados, e alguns deles escolhidos para fins comparativos para análise das amostras estudadas. Os resultados obtidos para os modelos são comparados e discutidos ao final.

Primeiramente, os parâmetros do material são calculados a partir dos dados experimentais obtidos a partir do processo de envelhecimento das amostras nas diferentes condições ambientais de estudo. A massa ganha de umidade das amostras foi medida continuamente, de acordo com a norma ASTM D5229 [317]. Considerando que (i) a distribuição da umidade absorvida inicial é uniforme, (ii) a resistência à transferência de massa é desprezível, e (iii) a espessura do corpo de prova é constante, torna-se possível obter uma primeira estimativa das difusividades e da umidade necessária para a saturação do material com base na lei de Fick [318]. O modelo *Fickiano* trata as amostras de PRFV como materiais homogêneos e assume que a absorção de umidade não induz alterações volumétricas, por exemplo Crank e Shen [158].

Com base em séries trigonométricas, Crank [319] apresentou soluções matemáticas simplificadas para descrever a absorção e umidade para várias geometrias de amostras. Para uma placa de espessura h , a quantidade de água absorvida M_t pode ser calculada em qualquer instante t pela expressão.

$$M_t = \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D\pi^2(2n+1)^2}{h^2} t\right) \right] M_{\infty} \quad (6-1)$$

Onde M_t , refere-se a porcentagem da massa absorvida em um determinado tempo t , t representa o tempo de condicionamento, M_{∞} é a porcentagem da massa absorvida na saturação, D a difusão de umidade na amostra, e h a espessura do corpo de prova. O modelo de difusão de *Fick* considera que inicialmente a variação percentual de massa é proporcional à raiz quadrada do tempo na absorção de umidade. A

difusividade unidirecional D é então ajustada usando a inclinação da variação percentual de massa e a raiz quadrada do tempo [158]:

$$D = \pi \left(\frac{h}{4M_{\infty}} \right)^2 \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad (6-2)$$

Pode-se aproximar a Equação (6-2) pela relação da Equação (6-3) para difusão unidirecional. Esta expressão simplificada permite obter a estimativa das difusividades e da saturação (conforme apresentado na Tabela 6-3). Foi utilizada a ferramenta de ajuste de curva do programa *Matlab* para determinar o melhor ajuste dos coeficientes de difusão, D , e da saturação, M_{∞} . Para isso, o método de ajuste “*least square*” foi usado. As curvas ajustadas correspondem à identificação analítica dos parâmetros de difusão D e M_{∞} a partir do software *Matlab*, são apresentadas na Figura 6-5.

$$M_t = \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left(\frac{-D\pi^2}{h^2} t \right) \right] M_{\infty} \quad (6-3)$$

Tabela 6-3 – Parâmetros do processo de difusão Fickiana (difusividades D e concentrações saturadas M_{∞}) obtidos para cada condição de envelhecimento analisada pela solução analítica da equação de Fick.

Condição de envelhecimento	D (mm ² /s)	M_{∞} (%)	R^2
Imersão 25 °C	1,1E-05	1,21	0,97
Imersão 55 °C	8,0E-06	2,22	0,98
Imersão 70 °C	6,8E-06	1,76	0,93
RH 95% 35 °C	4,9E-06	1,90	0,96
RH 95% 55 °C	8,6E-06	1,66	0,97
RH 95% 70 °C	6,2E-06	2,52	0,97

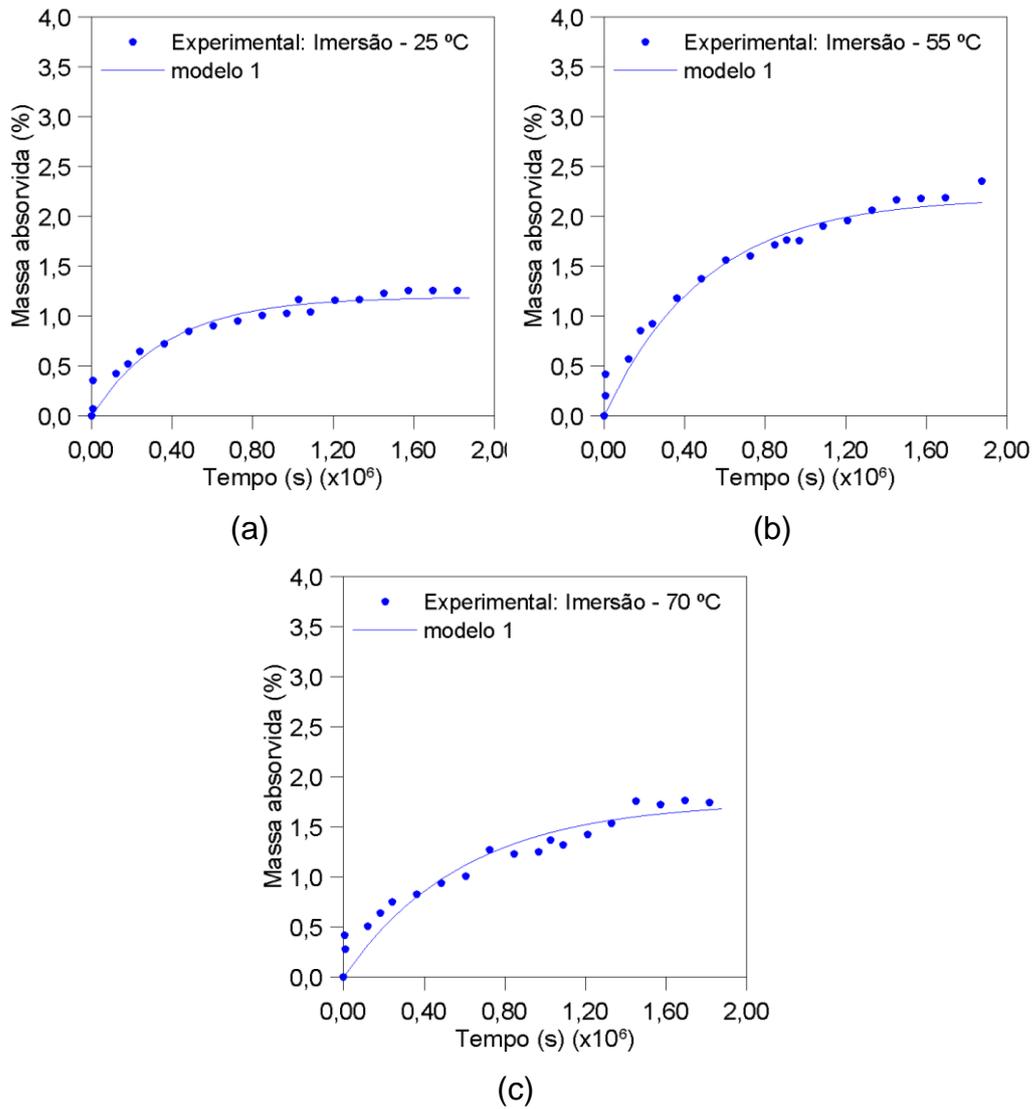


Figura 6-5 - Pontos de dados experimentais e modelo analítico, obtidos a partir do valor médio de três amostras para cada condição de envelhecimento hidrotérmico: condições de imersão, CA-2.

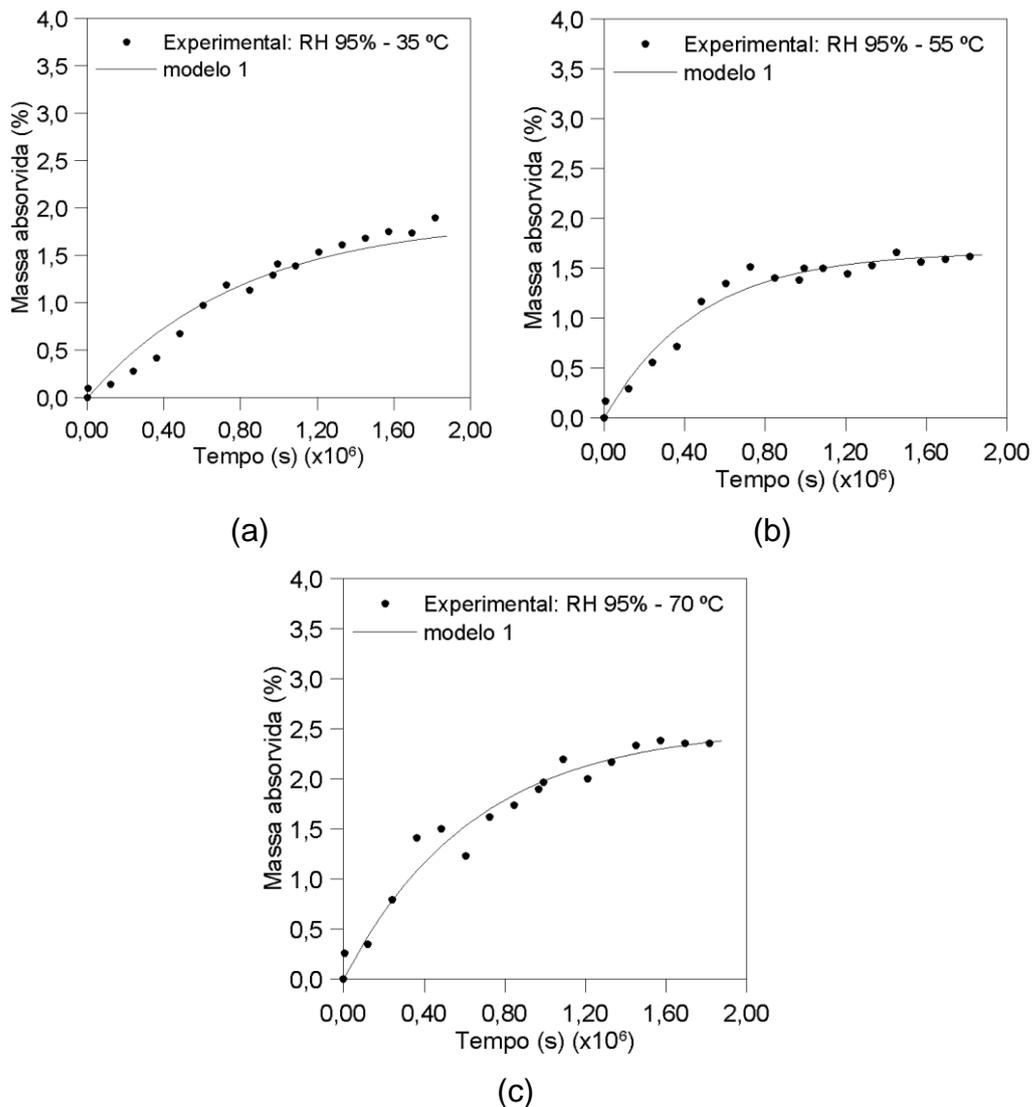


Figura 6-6 - Pontos de dados experimentais e modelo analítico, obtidos a partir do valor médio de três amostras para cada condição de envelhecimento hidrotérmico: condições RH 95%, CA-2.1.

Considerando cada condição de envelhecimento separadamente, um bom ajuste é obtido entre as simulações analíticas e os pontos experimentais. Os resultados demonstram um claro efeito da condição ambiental na absorção de umidade do material. De forma geral, é esperado que a temperatura seja um agente acelerador da difusão e, que os níveis de saturação aumentem em um meio mais agressivo, como para as amostras submetidas a imersão em comparação com as expostas a câmaras higrotérmicas. Além disso, o efeito da concentração de sal (NaCl 5%), conforme relatado na literatura, pode ser redutor da capacidade de absorção, e ter influência nesses resultados.

Observa-se que, de forma geral, o aumento da temperatura, aumenta a saturação e a difusividade. Contraditoriamente, as amostras submetidas à temperatura de 55 °C, em ambas as condições (imersas e das câmaras higrotérmicas), tenham apresentado valores de difusividade superiores às submetidas a 70 °C. Além disso, o nível de saturação dessas amostras também se mostrou contrário ao esperado, conforme apresentado na Tabela 6-3. Todavia, a dependência da temperatura com a saturação não é uma regra bem estabelecida na literatura. Por exemplo, em condições imersas, muitos autores relataram que a absorção máxima de água é insensível à temperatura [15,27], enquanto outros observaram dependências de temperatura positivas ou negativas [28-30].

Buscando entender melhor o comportamento do material quando submetido a temperaturas de 55 °C e 70 °C, três modelos foram testados para buscar identificar o estágio de envelhecimento do material, e possíveis correlações com os resultados apresentados. O primeiro modelo, já apresentado, é o equivalente ao regime *Fickiano* (Equação (6-1)), categorizado como modelo 1. O segundo modelo (modelo 2) é o apresentado na Equação (6-4), proposto por Shen e Springer [158], e representa um regime *Fickiano* em seu estágio inicial. O terceiro modelo (modelo 3), adotado para o estudo comparativo das curvas de absorção, foi desenvolvido por Xin *et al.* [60]. Esse último modelo contabiliza na massa absorvida duas parcelas, conforme Equação (6-5), referentes a difusão Fickiana ($M_{F,t}$), a difusão devido a relaxação do polímero ($M_{R,t}$). Considerando a parcela da relaxação, o modelo é o que melhor representa o composto em um estágio mais avançado de envelhecimento.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{h} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (6-4)$$

$$M_T = M_{F,t} + M_{R,t} ; M_T = M_{F,\infty} \left(1 - \exp \left[-7,3 \left(\frac{Dt}{h^2} \right)^{0,75} \right] \right) + \sum_{i=1}^N M_{Ri,\infty} (1 - e^{-k_i t}) \quad (6-5)$$

A Figura 6-7 apresenta o comparativo dos ajustes realizados no Matlab para a condição de imersão à 25 °C, a partir das equações descritas para os três modelos referenciados. Considera-se como premissa para

aplicação do modelo 3, a massa de referência para o cálculo da parcela da relaxação, é adotada como a massa absorvida na saturação (modelo 1). Adicionalmente foram plotados os gráficos para todas as condições analisadas sob envelhecimento higratérmico, e estão disponíveis no Anexo B. O resultado do ajuste e parâmetro de difusão obtidos, para todas as condições, são apresentados na Tabela 6-4.

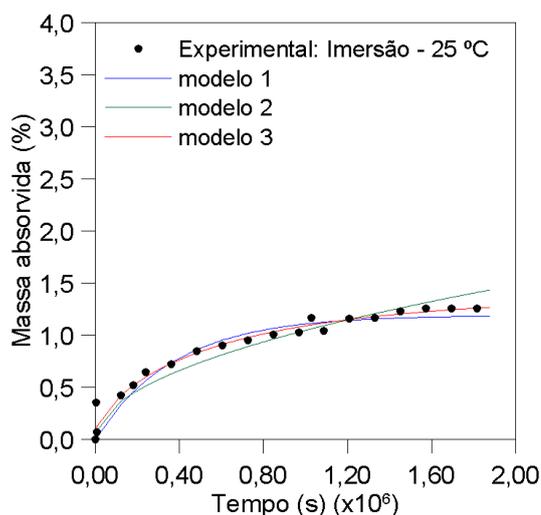


Figura 6-7. Modelos de absorção aplicados aos resultados experimentais nas condições de envelhecimento: CA-2-25.

Tabela 6-4. Parâmetros do processo de difusão (difusividades D e erro R^2) obtidos para três soluções analíticas para a condição de imersão.

Condição	CA-2-25			CA-2-55			CA-2-70		
	D (mm ² /s)	M (%)	R ²	D (mm ² /s)	M (%)	R ²	D (mm ² /s)	M (%)	R ²
1	1,1E-05	1,21	0,97	8,0E-06	2,22	0,98	6,8E-06	2,17	0,93
2	6,1E-06	1,19	0,96	6,7E-06	1,94	0,99	3,0E-06	2,17	0,98
3	5,0E-06	1,26	0,99	4,1E-06	2,35	0,99	1,6E-06	2,35	0,99

Tabela 6-5. Parâmetros do processo de difusão (difusividades D e erro R^2) obtidos para três soluções analíticas para a condição de umidade relativa (95%).

Condição	CA-2.1-35			CA-2.1-55			CA-2.1-70		
	D (mm ² /s)	M (%)	R ²	D (mm ² /s)	M (%)	R ²	D (mm ² /s)	M (%)	R ²
1	4,9E-06	1,90	0,96	8,6E-06	1,66	0,97	6,2E-06	2,52	0,97
2	5,8E-06	1,53	0,92	6,8E-06	1,46	0,90	4,3E-06	2,54	0,96
3	3,5E-06	1,90	0,90	6,4E-06	1,67	0,94	2,5E-06	3,19	0,97

Observa-se que os modelos apresentaram uma boa correlação com os resultados experimentais, embora o modelo 1 tenha apresentado um ajuste melhor que os demais para a grande maioria das condições avaliadas. Esse resultado é um indicativo de que as amostras ainda não alcançaram um estágio avançado de deterioração, no qual o modelo 3 poderia melhor representar e que, já ultrapassaram o estágio inicial de absorção, que melhor seria representado pelo modelo 2. Além disso, os resultados obtidos para os parâmetros de difusividade e saturação, apresentados na Tabela 6-4 e Tabela 6-5, demonstraram estar de acordo com os encontrados na literatura, apresentados na no Capítulo 2.

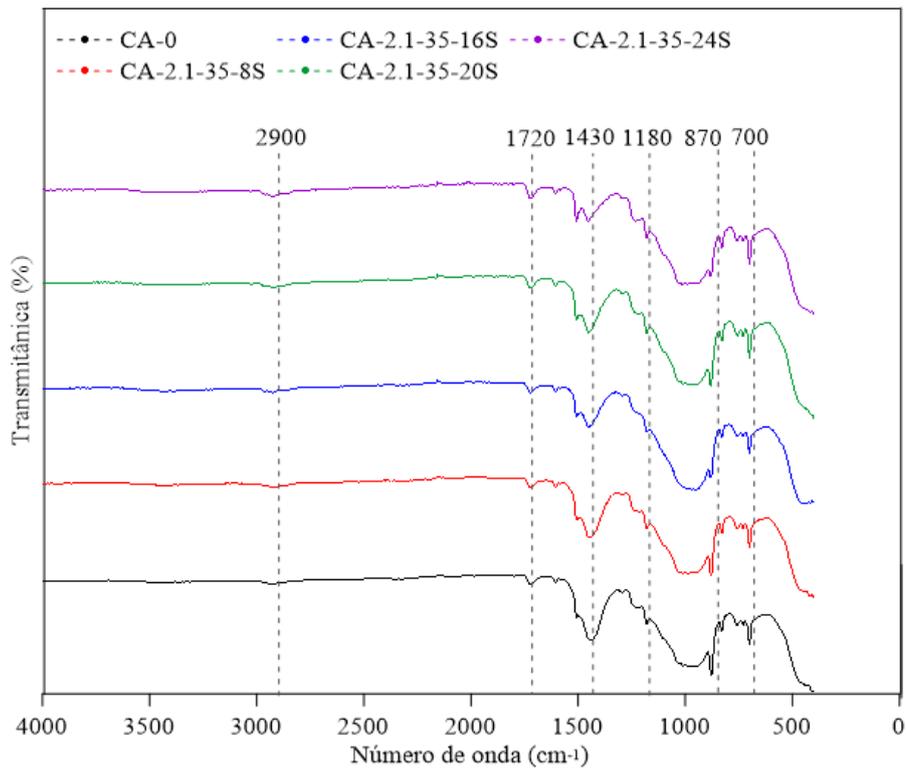
6.2. Apresentação e análise dos resultados das propriedades químicas na condição CA-2, CA-2.1 e CA-3

A seguir, são apresentados os gráficos da variação dos picos das principais ondas do espectro FTIR do material analisado em diferentes idades e nas cinco condições de envelhecimento (CA-2, CA-2.1 e CA-3) em relação à condição de referência (CA-0). Vale ressaltar que a análise é qualitativa, e quanto maior distanciamento entre as curvas dos espectros de referência e após o envelhecimento higrotérmico, maior é o efeito deste na composição química do material.

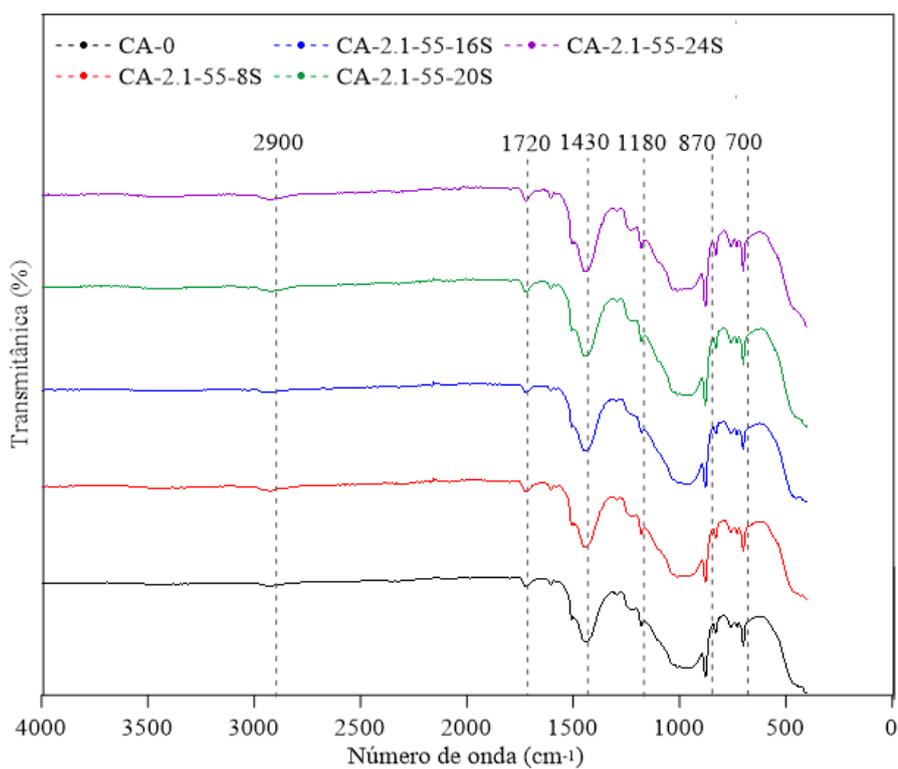
De forma geral, algumas considerações podem ser colocadas com relação aos resultados para todas as condições. O pico característico da fibra de vidro, número de onda de 100-1200 cm^{-1} , foi observado em todos os espectros de frequência, em todas as condições. Mudanças nesses picos característicos foram imperceptíveis, para todas as condições. Podendo-se concluir que, nessas condições, a fibra foi minimamente afetada. Além disso, não foram observados indicativos de oxidação com a exposição ao ambiente higrotérmico. A principal mudança nos espectros de FTIR de polímeros, devido à oxidação, é o aparecimento de um pico de alta intensidade no comprimento de onda 1775-1800 cm^{-1} [210], entre 1600 e 1650 cm^{-1} [214]. O segundo sinal foi observado na amostra antes do

envelhecimento e após envelhecido à temperatura ambiente, embora, não tenha sido verificada mudança significativa.

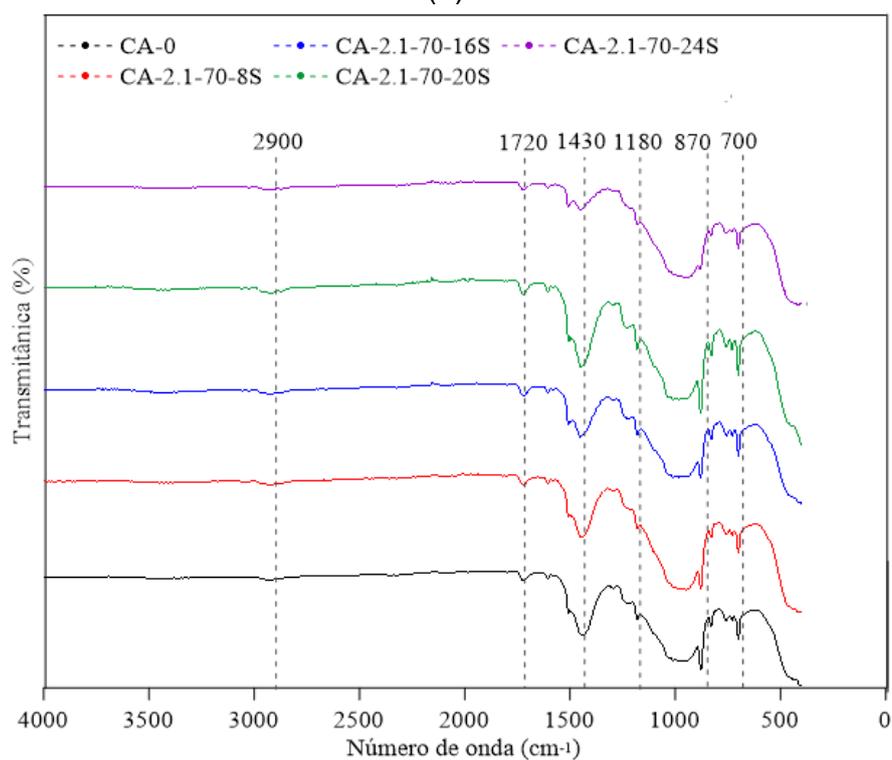
A avaliação da intensidade dos picos característicos do espectro FTIR do material para a condição CA-2.1-35 é apresentada em dois gráficos comparativos dos espectros de frequência, na Figura 6-8.



(a)



(b)



(c)

Figura 6-8. Espectro FTIR: CA-0 e CA-2.1: (a) 35, (b) 55, (c) 70 °C.

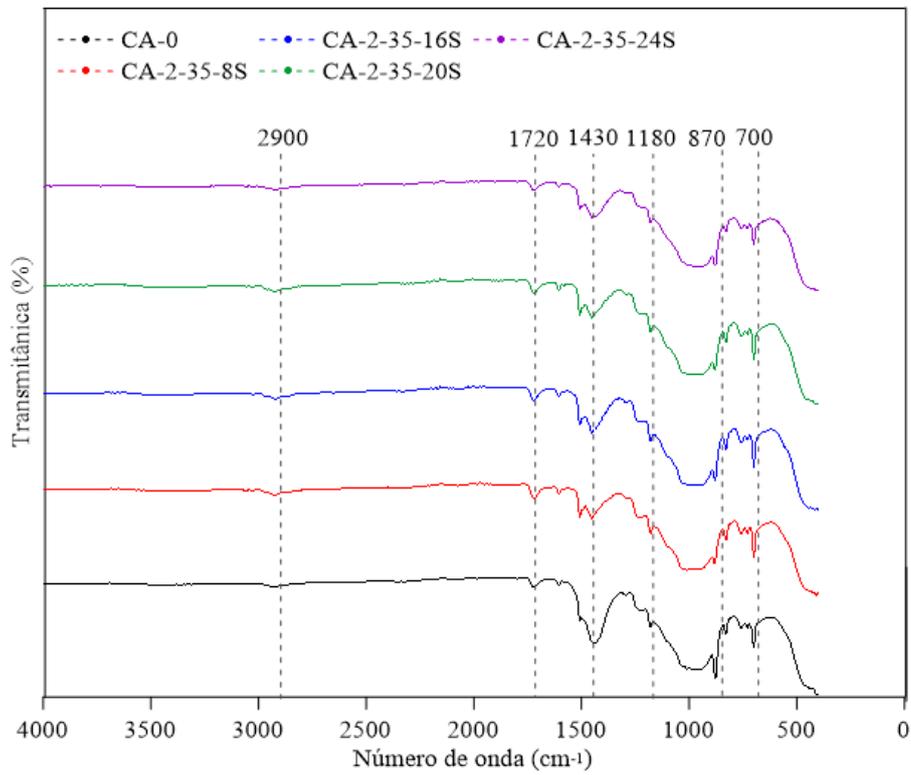
A partir do gráfico da Figura 6-8, observa-se que o comportamento para a temperatura de 55 °C, foi bem similar ao da de 35 °C. Exceto para a banda

1434 cm^{-1} , onde foi apresentada tendência oposta as das demais temperaturas, onde a intensidade diminuiu ao longo do tempo.

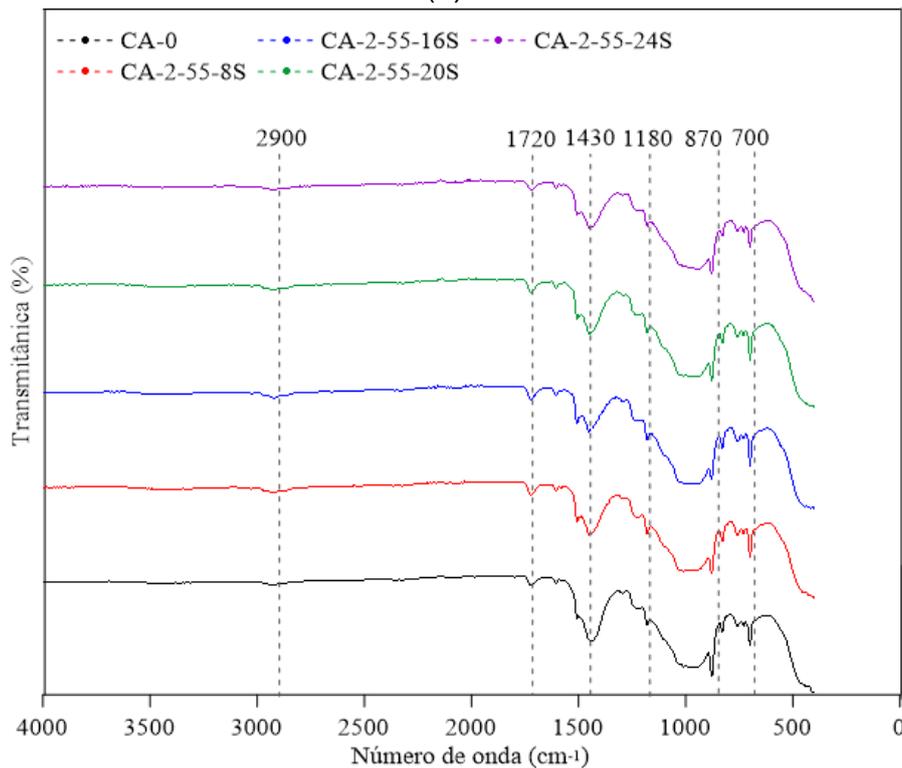
Mudanças na forma e intensidade do pico de 950 cm^{-1} , foram associadas ao envelhecimento higrotérmico no estudo de Yang *et.al.* [211] e Ghorbel *et.al.* [213], onde o aumento da intensidade foi relacionado à hidrólise. Em outros estudos, a redução da intensidade do pico da onda 951 cm^{-1} e 877 cm^{-1} , correspondem ao aumento da reticulação da cadeia [210,212]. Para a condição CA-2.1, parece ter ocorrido pós-cura em um período mais longo de condicionamento para amostras submetidas à névoa salina com temperatura de 35 e 55 °C, indicados pela redução da intensidade dos picos 951 cm^{-1} e 877 cm^{-1} , entre 16 e 20 semanas, e para os primeiros períodos para 70 °C, entre 4 e 8 semanas. Por outro lado, a hidrólise parece ocorrer a partir da 12 semana para 70 °C e da 20 semana para 35 e 55 °C. Uma vez que a degradação e a pós-cura são fenômenos concorrentes, é difícil distingui-los apenas pelo espectro. No entanto, este estudo fornece algumas indicações dos dois processos em questão.

Adicionalmente, após 24 semanas de envelhecimento, as variações mais significativas foram na forma e intensidade do pico em 1434 cm^{-1} , reafirmando os indícios da reação de hidrólise [213]. A tendência a redução da intensidade do pico na onda 697 cm^{-1} (O-H balanço) também pode ser um indicativo do aumento da cadeia polimérica [212], relacionado à formação de ligações de hidrogênio [210,212]. Em contrapartida, o aumento de intensidade com o aumento do período de condicionamento, pode estar relacionado à perda de grupos funcionais da estrutura reticulada pela quebra da cadeia polimérica, que estaria diretamente ligado a degradação do material. Já o estiramento da ligação aromática C-C (1505 cm^{-1}) [214], tende reduzir de intensidade, em até 3% após o condicionamento, devido a formação da matriz termorrígida estruturada em IPN (do inglês, *Interpenetrating Polymer Network*) [320]. Que se refere a uma rede de polímero interpenetrante, que melhora as propriedades mecânicas e térmicas da matriz polimérica termorrígida.

Para a condição CA-2, de imersão, são apresentados os resultados comparativos, para avaliação qualitativa, da variação da intensidade das principais bandas, ao longo do período de envelhecimento e temperatura de condicionamento, nos gráficos na Figura 6-9.



(a)



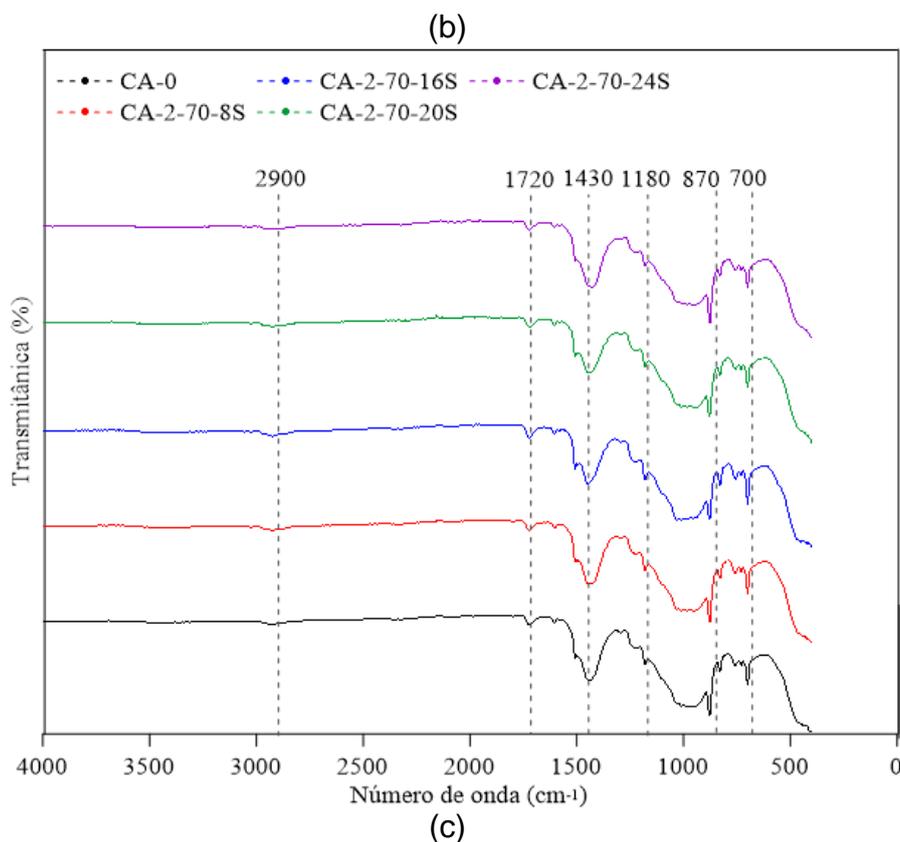


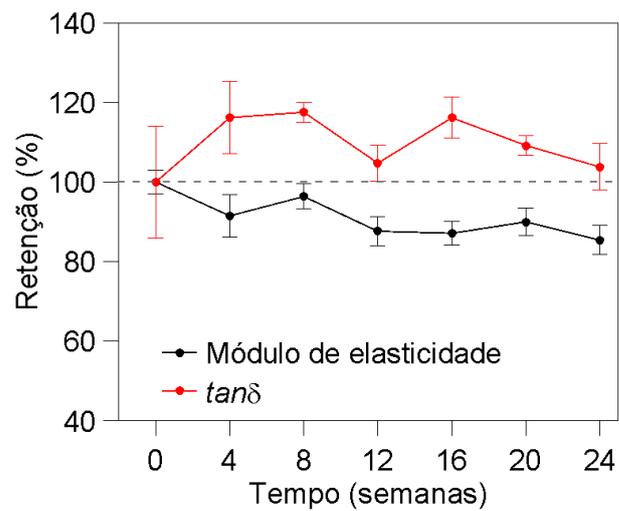
Figura 6-9. Espectro FTIR: CA-0 e CA-2: (a) 25, (b) 55, e c) 70 °C.

Para a condição CA-2, parece ter ocorrido um efeito da degradação maior que da pós-cura. Apresenta-se uma tendência de aumento da intensidade dos picos 951 cm^{-1} e 877 cm^{-1} , para praticamente todas as condições e períodos de condicionamento avaliados, exceto para 24 semanas na condição CA-2-25. A hidrólise parece ocorrer, em todas as condições, a partir da 8 semana, com maior intensidade nos períodos finais para 70 °C . Novamente, tendo em vista que a degradação e a pós-cura são fenômenos concorrentes, é difícil distingui-los nesse cenário. Adicionalmente, apresentam-se variações mais significativas na forma e intensidade do pico em 1434 cm^{-1} , reafirmando os indícios da reação de hidrólise para todos os períodos de envelhecimento e todas as condições [213]. A redução da intensidade do pico na onda 697 cm^{-1} , indicativo do aumento da cadeia polimérica apareceu para as primeiras idades de envelhecimento, para todas as temperaturas avaliadas. O aumento de intensidade desse pico, com o aumento do período de condicionamento, indica a degradação do material [210,212].

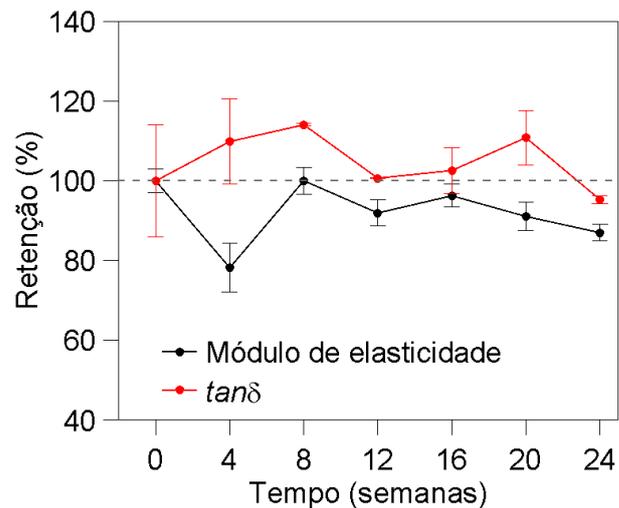
6.3. Apresentação e análise dos resultados das propriedades mecânicas nas condições CA-2 e CA-2.1

6.3.1. Ensaio de excitação por impulso

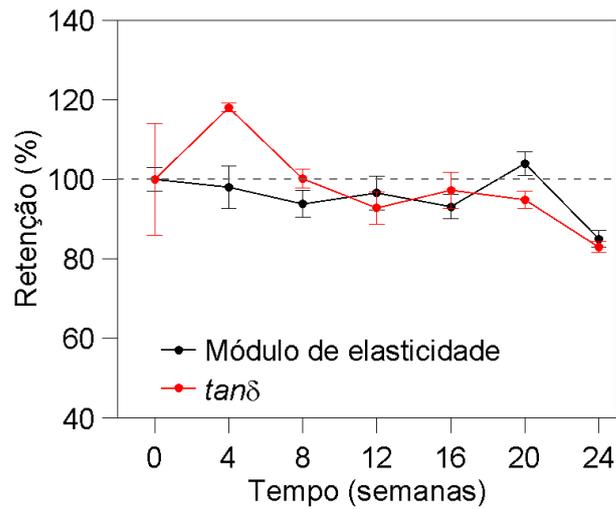
Foram analisados, no total, 116 corpos de prova a partir do ensaio de excitação por impulso. Os resultados do ensaio para a condição CA-2.1, com temperaturas de 35 °C, 55 °C e 70 °C, são apresentados no Apêndice B, e os gráficos da retenção do módulo de elasticidade e do amortecimento ($\tan\delta$) na Figura 6-10.



(a)



(b)



(c)

Figura 6-10. Módulo de elasticidade obtido a partir do ensaio de excitação por impulso (a) CA-2.1-35; (b) CA-2.1-55; (c) CA-2.1-70.

Primeiramente, espera-se que com o envelhecimento do material, o aumento da taxa de amortecimento ($\tan\delta$) e uma redução do módulo de elasticidade. Com o desenvolvimento de defeitos internos, o amortecimento aumenta devido a absorção de energia pelas rupturas das interfaces e/ou outros mecanismos de danos (ex. delaminação, trinca internas, ruptura de fibras, etc.), e a resistência interlaminar reduz em função da perda das propriedades da interface [27,296–299]. Por outro lado, o efeito da pós-cura em materiais expostos a um ambiente higrotérmico, pode mudar a tendência, gerando o efeito oposto ao relatado, onde o amortecimento diminuiria e o módulo tenderia a aumentar.

No caso da condição CA-2.1, foram observados comportamentos similares do material. O amortecimento aumentou e o módulo diminuiu nos períodos iniciais, e uma tendência de queda de ambos os parâmetros nos períodos finais. Embora, os valores de retenção sejam diferentes em função do período de condicionamento, a variação foi da ordem de 10% para cada período se compararmos os resultados para as três câmaras higrotérmicas. Esse comportamento pode ser correlacionado à contribuição em conjunto da degradação e da pós-cura. A pós-cura, tende a ter uma contribuição mais evidente, em ambientes higrotérmicos, com o aumento do período de condicionamento [41,42]. O que foi indicado pela redução da

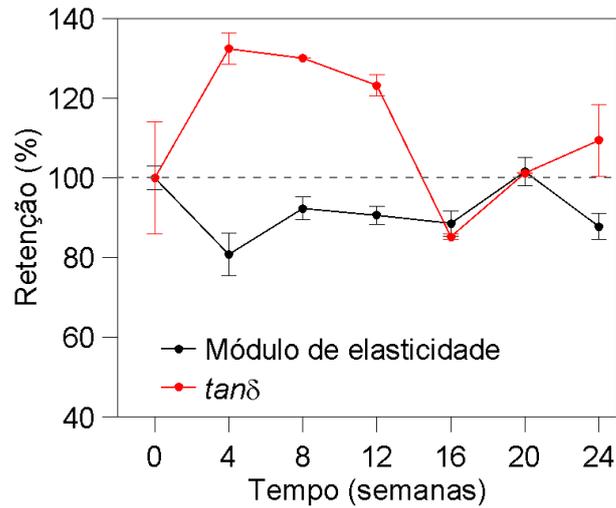
curva de amortecimento, para maior parte das condições avaliadas. Após 24 semanas de condicionamento, as amostras submetidas nas condições de envelhecimento higrotérmico à 35 °C, 55 °C e 70 °C, apresentaram variações de +2%, -5% e -18%, respectivamente, em relação aos seus valores de referência. O que também evidencia que uma maior temperatura de condicionamento aumenta os efeitos da pós-cura no material. Isso é esperado, visto que temperaturas mais elevadas (próximas a T_g do material) tendem a gerar maior energia para ativação das moléculas do compósito [5,34].

Conjuntamente com a pós-cura, a absorção de umidade gera a degradação, o que aparentemente, se sobrepõe ao efeito benéfico da pós-cura ao longo de todo o período de condicionamento, para todas as condições avaliadas, exceto para as amostras condicionadas durante 20 semanas nas câmaras higrotérmicas à 70 °C. Onde o módulo de elasticidade alcançou valores superiores aos de referência do material.

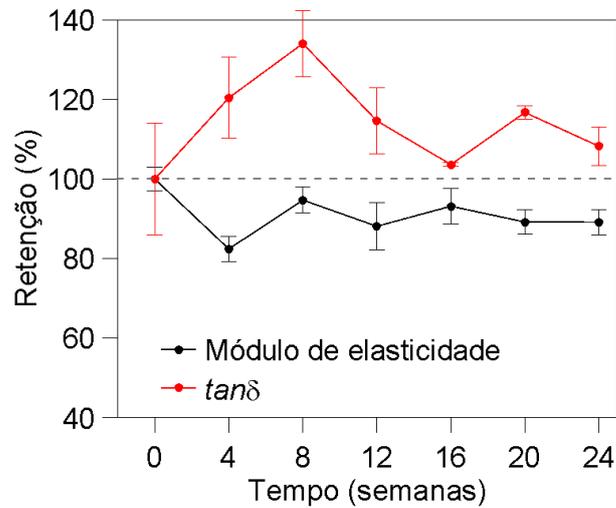
Por fim, alguns pontos específicos do comportamento podem ser relatados para cada condição de envelhecimento:

- (1) Para as amostras submetidas à temperatura de 35 °C, o decréscimo no módulo de elasticidade ocorre em todos os períodos de envelhecimento de 4 a 24 semanas. A partir de 12 semanas o valor do módulo estabiliza, com um valor em média de 11,0% de redução em relação ao seu valor inicial (Figura 6-10a).
- (2) Para as amostras submetidas à temperatura de 55 °C, o decréscimo no módulo de elasticidade ocorreu de forma similar as amostras submetidas a 35 °C. Igualmente, o valor do módulo estabiliza a partir da 12 semana, com um valor em média de 6,9% de redução em relação ao seu valor inicial (Figura 6-10b).
- (3) Para as amostras submetidas à temperatura de 70 °C, o decréscimo no módulo de elasticidade ocorreu gradualmente até 16 semanas. Ao atingir 20 semanas, o módulo apresentou um crescimento de 4% em relação ao valor inicial (Figura 6-10c). Após esse período, retornou a tendência de queda.

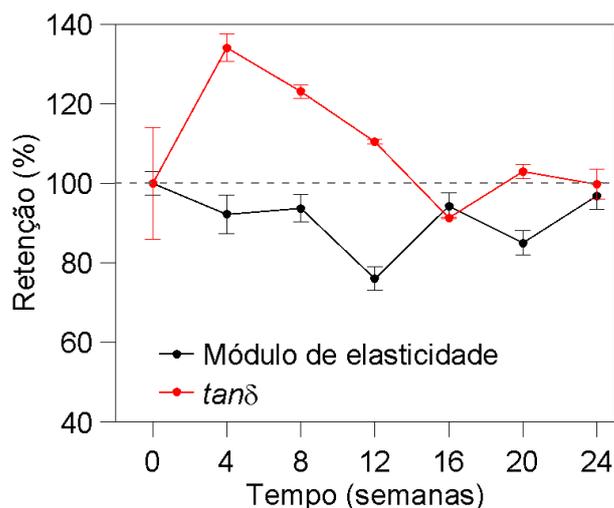
Os resultados do ensaio de excitação por impulso das amostras imersas no banho maria com temperaturas de 25 °C (Temperatura ambiente), 55 °C e 70 °C, são apresentados no Apêndice B, e os gráficos da retenção do módulo de elasticidade e do amortecimento ($\tan\delta$) na Figura 6-11.



(a)



(b)



(c)

Figura 6-11. Módulo de elasticidade obtido a partir do ensaio de excitação por impulso (a) CA-2-25; (b) CA-2-55; (c) CA-2-70.

Com relação à avaliação do amortecimento, os resultados das amostras submetidas a condição CA-2 apresentaram valores, assim como para a condição CA-2.1, similares entre si. No caso das amostras imersas, para as primeiras idades o amortecimento aumentou, e o módulo decaiu. O aumento da taxa de amortecimento ($\tan\delta$), como relatado anteriormente, está correlacionado ao desenvolvimento de defeitos internos [27,296–299]. Por outro lado, em idades mais avançadas, esse valor tende a reduzir, o que indica a contribuição da pós-cura no material devido ao condicionamento higrotérmico, apresentando-se como um sistema fortemente acoplado [50,182,216].

Com relação ao módulo de elasticidade, observa-se redução de seu valor em praticamente todos os períodos de condicionamento e temperaturas avaliadas. Indicando que os efeitos da degradação higrotérmica se sobrepuseram, na maior parte dos casos, à uma possível pós-cura devido a temperatura de exposição. A redução mais acentuada foi observada para o período de 12 semanas nas amostras submetidas à 70 °C (Figura 6-11). As características particulares, observadas no comportamento das amostras, em cada condição de envelhecimento, foram:

- (1) Para as amostras submetidas à temperatura de 35 °C, o decréscimo no módulo de elasticidade ocorre em todos os períodos de envelhecimento, exceto após 20 semanas de condicionamento. Em um primeiro momento, após 4 semanas o módulo apresenta uma queda acentuada de 19,2 %. Em seguida, após 8 semanas, o módulo tem um crescimento de 12,3 % e apresenta pouca variação até 16 semanas. Em 20 semanas, o valor do módulo retoma ao patamar de referência, podendo ser um indicativo de pós-cura do material (Figura 6-11a).
- (2) Para as amostras submetidas à temperatura de 55 °C, o decréscimo no módulo de elasticidade foi acentuado após 4 semanas de condicionamento com um valor de 17,6%. Em seguida, após 8 semanas, o módulo tem um crescimento de 14,9% e a partir de 12 semanas pode ser considerado constante até o final do período de condicionamento (24 semanas), com um valor em média de 10,1% de redução em relação ao seu valor inicial (Figura 6-11b).
- (3) Para as amostras submetidas à temperatura de 70 °C, o decréscimo no módulo de elasticidade foi mais acentuado em 12 semanas de condicionamento com um valor de 24,0%. Após 4 semanas, o módulo de elasticidade tem uma queda de 7,8% e permanece constante em 8 e 16 semanas. Em 12 e 16 semanas, o valor do módulo apresenta uma redução, respectivamente de 24,0% e 9,8%. (Figura 6-11c).

6.3.2. Ensaio de cisalhamento interlaminar

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de cisalhamento interlaminar são apresentados nessa seção para todas as condições e períodos de envelhecimento higrotérmico (condições CA-2, CA2.1 e CA-3).

6.3.2.1. Avaliação das propriedades mecânicas em função do envelhecimento higrotérmico – resultado experimental

O resumo dos resultados é apresentado na Tabela 6-6. As tensões foram determinadas conforme descrito na Seção 3.4.9, onde τ_{ILSS} refere-se

a tensão de cisalhamento interlaminar para cada condição e período específicos, obtida a partir da média de cinco amostras ensaiadas.

Tabela 6-6. Resultados obtidos para a resistência interlaminar aparente – corpos de prova submetidos a envelhecimento higrotérmico

Condição		CA-2		CA-2.1		CA-3	
Temperatura	Tempo (semanas)	τ_{ILSS} (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	τ_{ILSS} (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	τ_{ILSS} (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
T.A.	-	29,36	0,75	29,36	0,75	29,36	0,75
35	4	27,64	0,99	26,24	0,17	-	-
	8	29,00	1,16	26,55	1,20	-	-
	12	29,52	1,40	26,63	0,55	-	-
	16	29,30	0,79	25,52	1,37	-	-
	20	26,66	0,70	26,53	0,79	-	-
	24	27,07	0,77	27,43	0,75	-	-
55	4	27,48	1,09	25,82	1,63	-	-
	8	26,52	1,17	28,62	0,96	-	-
	12	25,69	1,29	29,99	1,75	-	-
	16	26,98	1,90	28,34	1,23	-	-
	20	26,80	0,71	27,89	1,60	-	-
70	4	27,06	1,23	28,30	1,08	-	-
	8	28,38	1,93	28,94	1,75	-	-
	12	27,86	0,82	27,76	0,54	-	-
	16	26,12	0,75	26,89	1,99	-	-
	20	26,35	2,23	25,63	3,17	-	-
	24	25,59	1,01	27,63	1,17	-	-
24 (UR 74%)	8	-	-	-	-	28,54	1,24
21 (UR 67%)	12	-	-	-	-	27,51	0,53
26 (UR 72%)	16	-	-	-	-	27,16	1,01
27 (UR 69%)	20	-	-	-	-	28,18	1,25
24 (UR 77%)	24	-	-	-	-	28,47	1,87

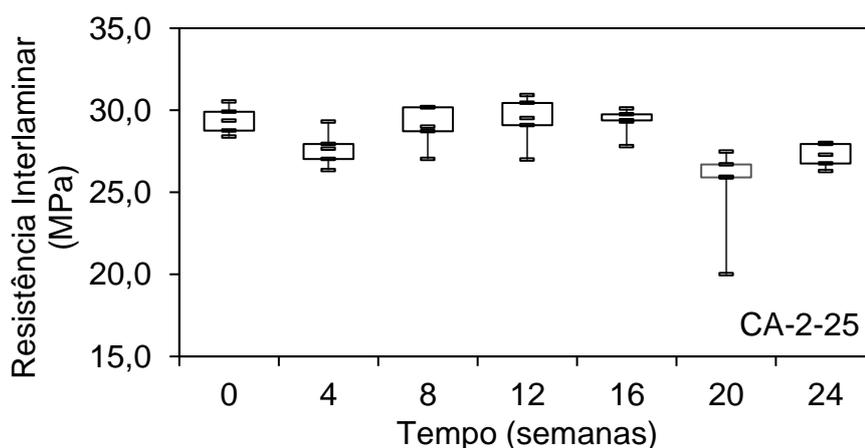
De forma geral, os valores da resistência ao cisalhamento interlaminar apresentaram tendência à decréscimo com o aumento do período de condicionamento. Os valores encontrados, também foram equivalentes aos relatados por outros pesquisadores para materiais similares [152,313]. Adicionalmente, esses resultados foram comparados com valores mínimos estipulados por norma. Segundo a pré-norma americana “*Pre-Standard for Load and Resistance Factor Design (LRFD) of Pultruded Fiber Reinforced Polymer (PRF) Structures*” [203], onde o valor mínimo requeridos para a

resistência interlaminar em materiais pultrudados poliméricos reforçados com fibra é estipulado como 24,13 MPa. Valor que foi alcançado para todas as condições avaliadas.

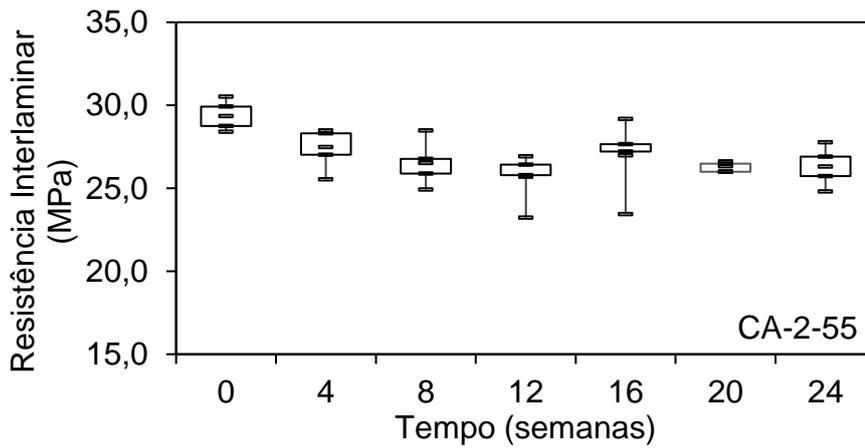
Primeiramente, para a discussão dos resultados apresentados na Tabela 6-6, o gráfico *boxplot* foi utilizado para avaliar a dispersão e tendências do comportamento do material para as diferentes condições avaliadas.

Os seguintes apontamentos podem ser feitos a partir dos gráficos obtidos para as amostras envelhecidas em ambiente higrotérmico na condição de imersão, CA-2 (Figura 6-12):

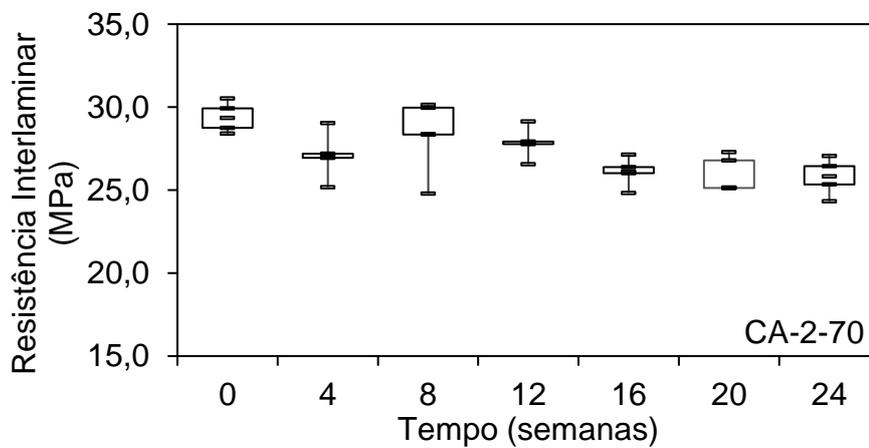
- (i) Os valores máximos e mínimos, para a maior parte das condições avaliadas, estão próximos da média (exceto para amostras submetidas à 25 °C (CA-2-25) em 20 semanas e 70 °C (CA-2-70) em 8 semanas);
- (ii) Apresentaram um indicativo de redução das médias pelo deslocamento dos resultados para valores mínimos (exceto para a condição de imersão à 25 °C);
- (iii) O decréscimo da resistência, dentro dos limites dos desvios padrões, é consistente com o aumento do período de condicionamento, para todas as temperaturas avaliadas.



(a)



(b)



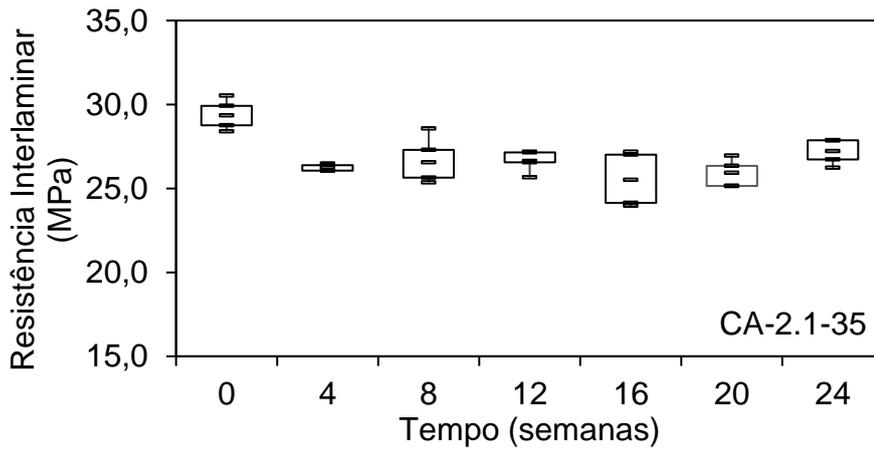
(c)

Figura 6-12. Resistência interlaminar aparente: (a) CA-2-25, (b) CA-2-55, e (c) CA-2-70.

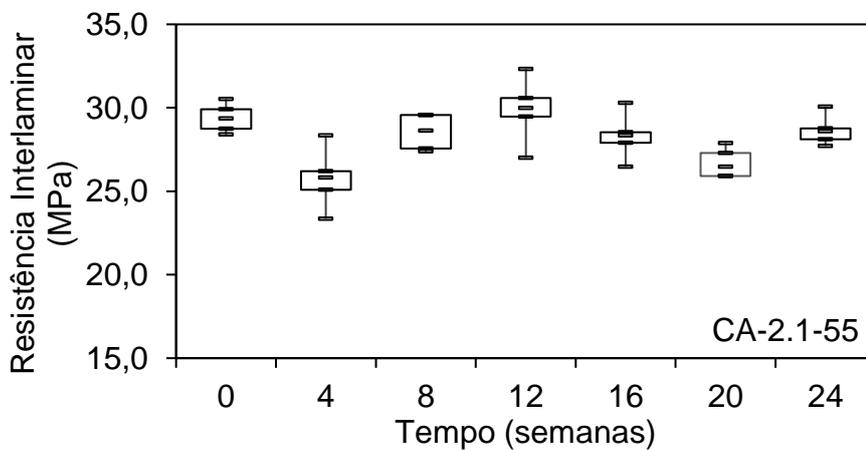
Para as amostras envelhecidas em ambiente higrotérmico na condição CA-2.1 (Figura 6-13), os seguintes apontamentos podem ser feitos:

- (i) Os resultados apresentaram comportamento dissimilar sob as diferentes condições de envelhecimento, com os valores das médias variando significativamente em função do período de envelhecimento.
- (ii) Amostras submetidas à temperatura de 35 °C, apresentaram tendência a uma estabilização dos valores das médias da resistência, a partir de 4 semanas.

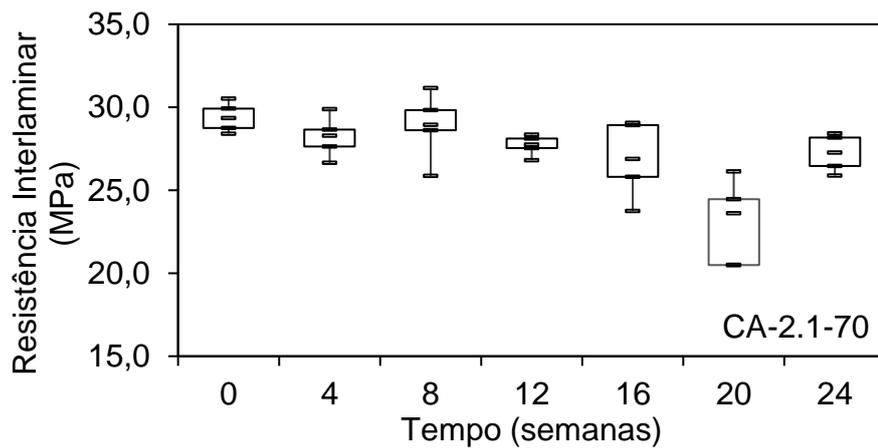
- (iii) As amostras submetidas à temperatura de 55 °C, apresentaram variabilidade ao longo do condicionamento, com elevações e decréscimos, como ciclos.
- (iv) As amostras submetidas à temperatura de 70 °C apresentam tendência a uma queda considerável e consistente da resistência, a partir de 8 semanas, exceto para o período de 24 semanas.



(a)



(b)



(c)

Figura 6-13. Resistência interlaminar aparente: (a) CA-2.1-35, (b) CA-2.1-55, e (c) CA-2.1-70.

Por último, o resultado *boxplot* para as amostras na condição CA-3 (Figura 6-14) apresentou as seguintes conclusões gerais: (i) os valores máximos e mínimos, para a maior parte das condições avaliadas, estão próximos da média (exceto para o período de 20 e 24 semanas); (ii) apresentaram um indicativo de redução das médias pelo deslocamento dos resultados para valores mínimos. Nessa condição ambiental, a variabilidade da umidade e temperatura é grande, visto que as amostras ficam submetidas a condições aleatórias. A pós-cura do material pode ter ocorrido devido à dias mais quentes, por exemplo, e explicar o ganho de resistência em idades mais avançadas de envelhecimento.

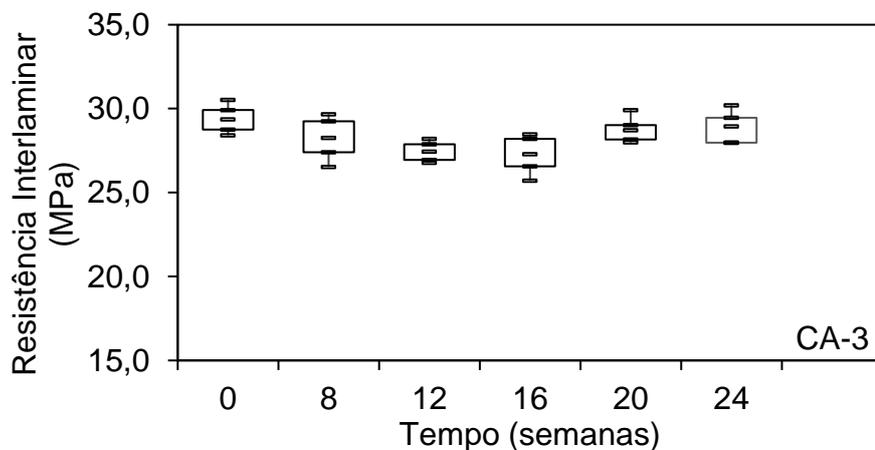
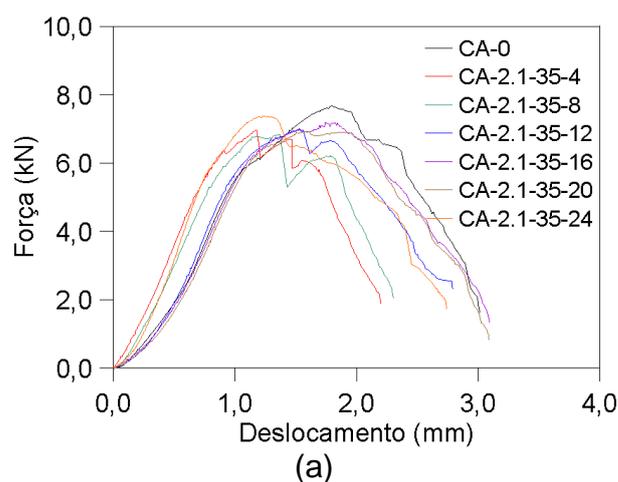


Figura 6-14. Resistência interlaminar aparente: CA-3.

6.3.2.2. Avaliação das curvas força *versus* deslocamento em função do envelhecimento higrotérmico

As curvas de força *versus* deslocamento representativas para cada condição investigada são apresentadas nessa seção. A maior parte das curvas mostraram um comportamento similar aos das amostras de referência, descritos no Capítulo 4. Durante ensaio de cisalhamento interlaminar foi observada múltipla fissuração, antes de ocorrer a ruptura efetiva do corpo de prova, para a maioria das amostras avaliadas sob as condições de envelhecimento higrotérmico do estudo.

Os corpos de prova envelhecidos na condição CA-2.1-35 (Figura 6-15a) apresentaram um padrão de ruptura brusca quando atingiram a carga máxima após 4, 8 e 12 semanas. No entanto, esse padrão foi menos observado com o aumento do período de condicionamento e da temperatura (55°C e 70 °C). Para a condição CA-2.1-55 (Figura 6-15b), esse comportamento foi observado até 8 semanas de condicionamento e, até 4 semanas na condição CA-2.1-70 (Figura 6-15c). Após esses períodos, as curvas apresentaram uma tendência a decaimento suave, o que é uma característica da perda de resistência da interface por múltipla fissuração.



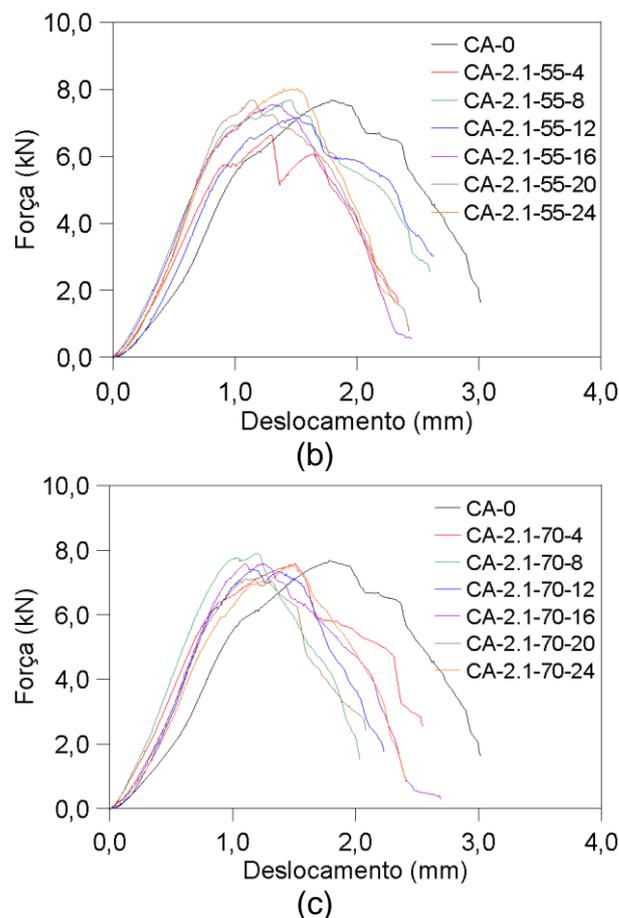
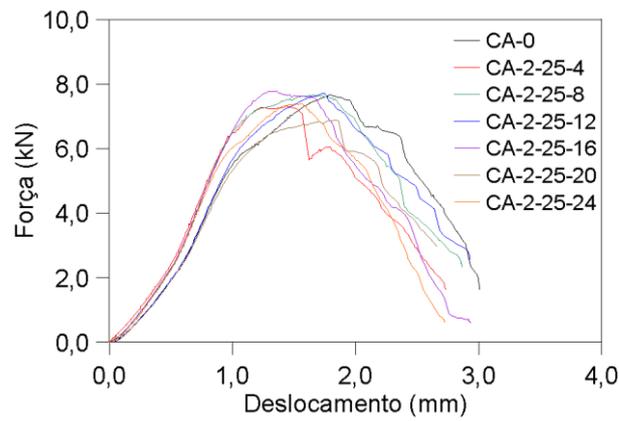
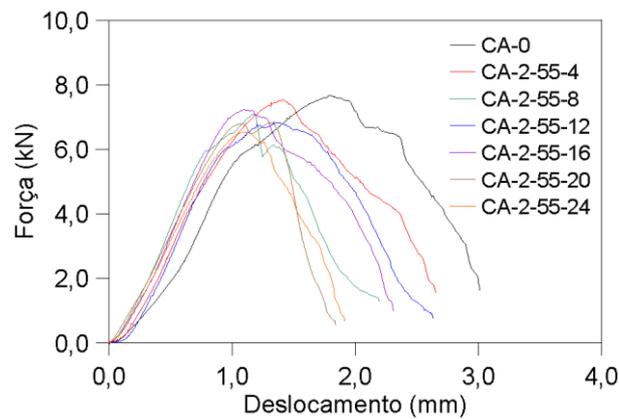


Figura 6-15. Gráfico força versus deslocamento: (a) CA-2.1-35, (b) CA-2.1-55, e (c) CA-2.1-70.

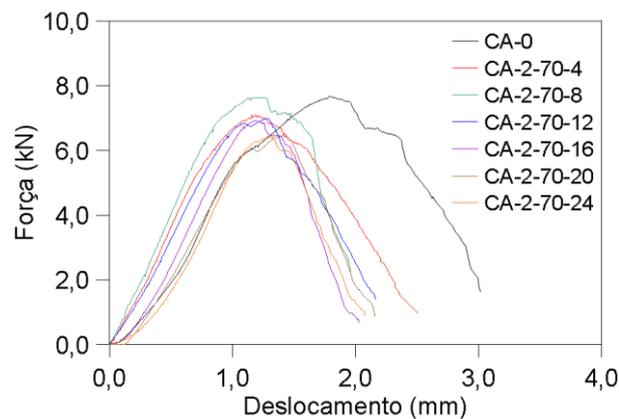
Analisando os resultados obtidos para a condição CA-2, observa-se comportamento similar ao observado para a condição CA-2.1 Para a condição CA-2-25 (Figura 6-16a), os corpos de prova envelhecidos até 20 semanas apresentaram um padrão de ruptura brusca, enquanto que, no período de 24 semanas, houve uma tendência a decaimento. Para a condição CA-2-55 (Figura 6-16b), o padrão de ruptura brusca foi observado até a 16ª semana e, nos períodos subsequentes, o decaimento da curva foi mais suave. Adicionalmente, para as amostras imersas à 70 °C, CA-2-70 (Figura 6-16c), todas as curvas apresentam um mesmo comportamento, caracterizado por um decaimento suave da curva, típico de múltipla fissuração.



(a)



(b)



(c)

Figura 6-16. Gráfico comparativo CA-0: (a) CA-2-25, (b) CA-2-55 e (c) CA-2-70.

Complementarmente, as curvas obtidas para as amostras na condição CA-3 (Figura 6-17), apresentaram um comportamento similar em todos os períodos de envelhecimento analisados. Nessa análise, a mudança do comportamento da interface não é linear com o tempo. Isso porque, na exposição em um ambiente real, as condições de umidade e temperatura

são variáveis e representam o período em que se retiram as amostras para análise.

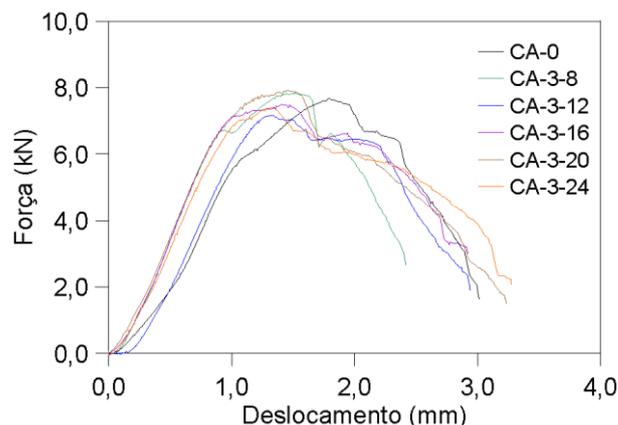


Figura 6-17. Gráfico comparativo: CA-0 e CA-3.

Por fim, os diferentes tipos de rupturas observados durante os ensaios são listados. Conforme apresentado no Capítulo 4, na Tabela 4-6, as rupturas observadas nos ensaios de cisalhamento interlaminar foram classificadas em quatro categorias (modos de falha tipo 1, 2, 3 e 4). A Tabela 6-7 resume a quantidade de modos de falha obtidos para cada condição de envelhecimento em função do tempo, considerando cinco amostras ensaiadas para cada condição.

Tabela 6-7. Classificação das rupturas obtidas a partir do ensaio de cisalhamento interlaminar em função do modo de falha

Tempo (semanas)	CA-2				CA-2.1				CA-3			
	Modos de falha				Modos de falha				Modos de falha			
	<i>mf</i> ₁	<i>mf</i> ₂	<i>mf</i> ₃	<i>mf</i> ₄	<i>mf</i> ₁	<i>mf</i> ₂	<i>mf</i> ₃	<i>mf</i> ₄	<i>mf</i> ₁	<i>mf</i> ₂	<i>mf</i> ₃	<i>mf</i> ₄
4	6	2	6	2	8	3	2	2	0	0	0	0
8	4	2	8	2	3	4	5	3	4	0	0	1
12	2	2	7	5	4	3	4	4	1	1	0	3
16	3	1	5	5	0	4	6	5	1	3	1	0
20	3	0	4	8	4	1	6	4	2	2	0	1
24	4	2	2	7	2	5	5	3	0	0	3	2
Porcentagem (%)	24	10	35	32	23	22	31	23	32	24	16	28

A Figura 6-18, Figura 6-19, Figura 6-20, e Figura 6-21 exemplificam as rupturas de algumas amostras submetidas ao envelhecimento em ambiente higrotérmico.

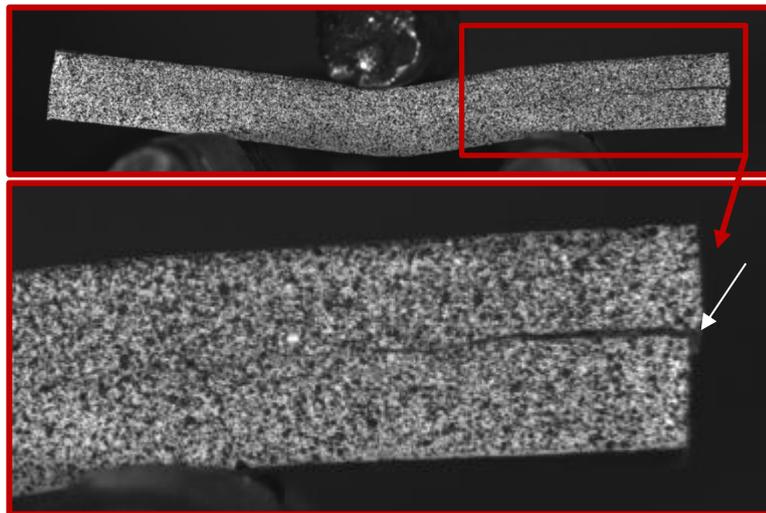


Figura 6-18. Modo da falha Tipo 1 - CA-2.1-70-4 (Amostra nº4 – Período: 4 semanas).

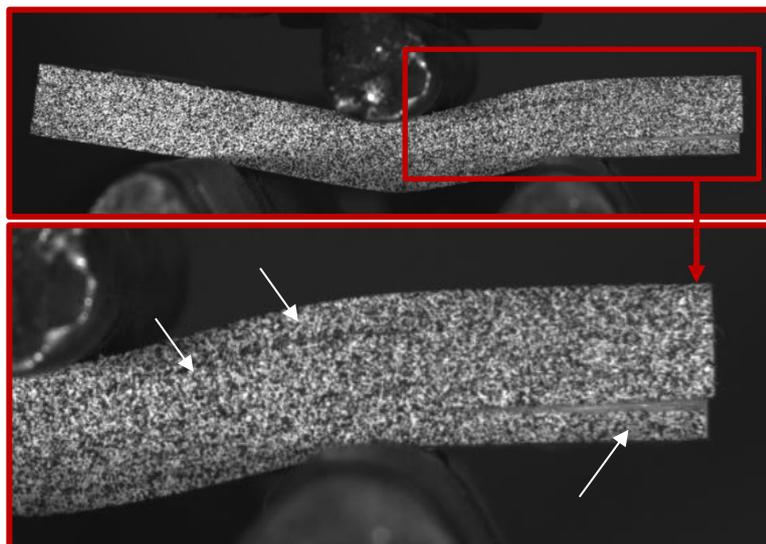


Figura 6-19. Modo da falha Tipo 2 – CA-2-55-12 (Amostra nº12 – Período 8 semanas)

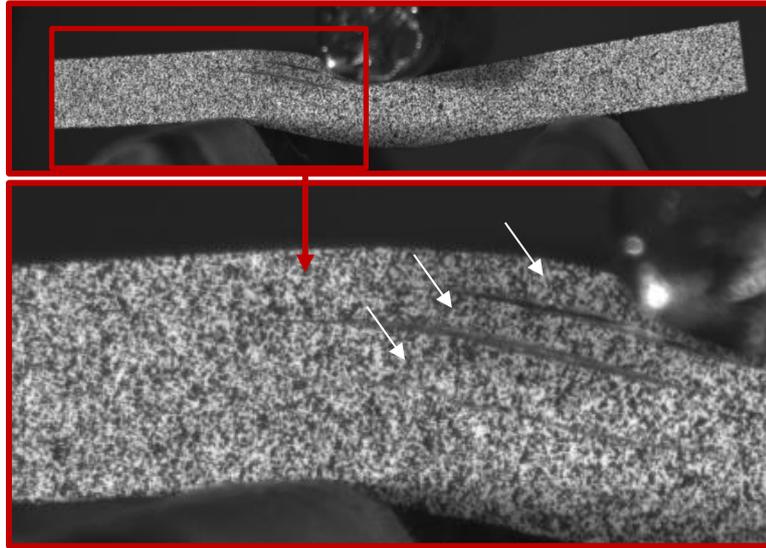


Figura 6-20. Modo de falha Tipo 3 – CA-2-25-22 (Amostra nº22 – Período de 20 semanas)

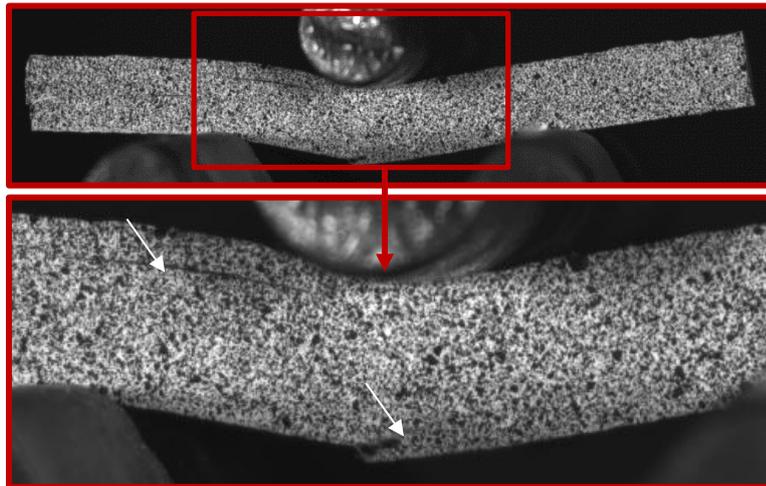


Figura 6-21. Modo de falha Tipo 4 – CA-2.1-35-29 (Amostra nº29 – Período de 24 semanas).

O gráfico apresentado na Figura 6-22 relaciona as porcentagens obtidas dos modos de falha, a partir dos resultados experimentais das amostras envelhecidas nas condições CA-2 e CA-2.1, em função do tempo de envelhecimento. De modo geral, observam-se mudanças do modo de falha em função do período de envelhecimento, as amostras inicialmente apresentaram uma ruptura interlaminar de tipo 1 e 2, e passaram para

interlaminar do tipo 3 e por flexão do tipo 4 (por múltiplas fissuração e deformação excessiva).

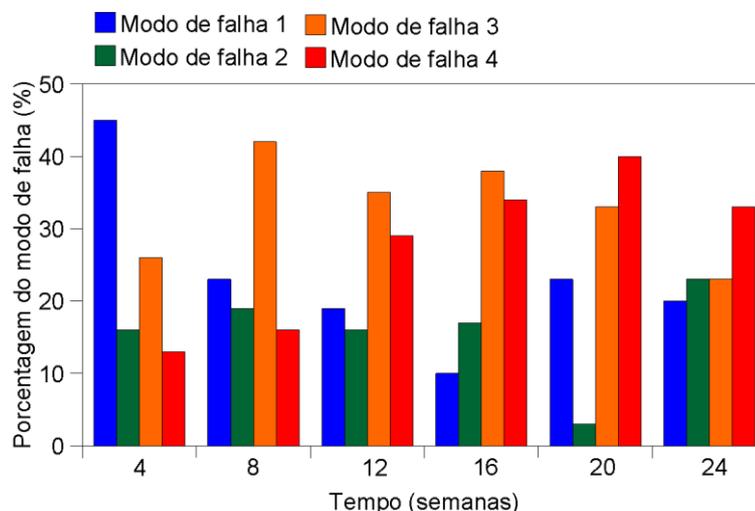


Figura 6-22. Porcentagem dos modos de falha obtidos para as amostras envelhecidas nas condições CA-2 e CA-2.1.

6.3.2.3. Avaliação das propriedades mecânicas em função do envelhecimento higrotérmico – curvas de retenção

Buscando entender como o ambiente higrotérmico afeta as propriedades mecânicas do material pultrudado PFRV, curvas de retenção de propriedade em função do tempo são avaliadas. As curvas retenção versus tempo são apresentadas na Figura 6-23. Observa-se uma tendência nítida ao decaimento da retenção conforme avança no tempo. Para a condição de imersão, a retenção maior da resistência foi para a menor temperatura, como esperado. De forma geral, observa-se que, quanto maior a temperatura de exposição, maior a degradação em compósitos PRFs [36,37,98,165,166,184,197]. Nessa análise, as amostras submetidas a 55 °C e 70 °C, não apresentaram diferença significativa. Contrariamente, para a condição CA-2.1, as amostras submetidas a menor temperatura (35 °C), apresentaram uma tendência de perda de propriedade maior que as demais. Observando os gráficos, nas últimas idades, o valor da retenção da resistência interlaminar se elevou para as amostras na condição à 35 °C (CA-2.1-35), embora, não tenha sido suficiente para reverter a tendência.

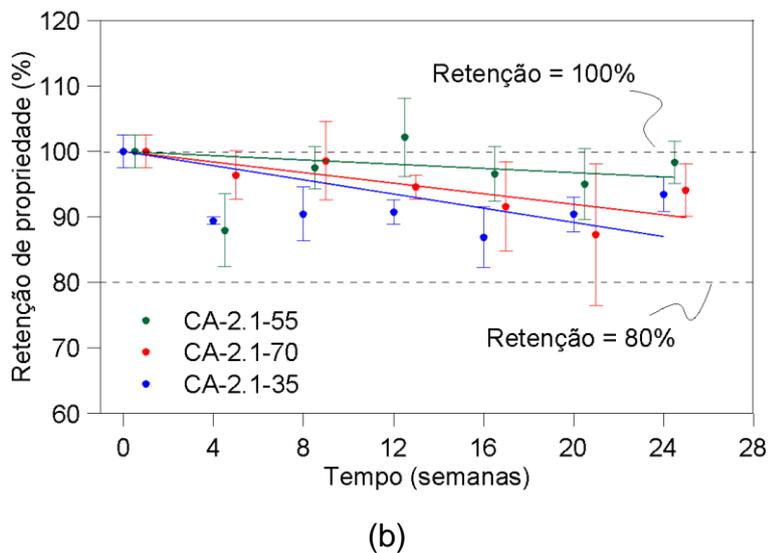
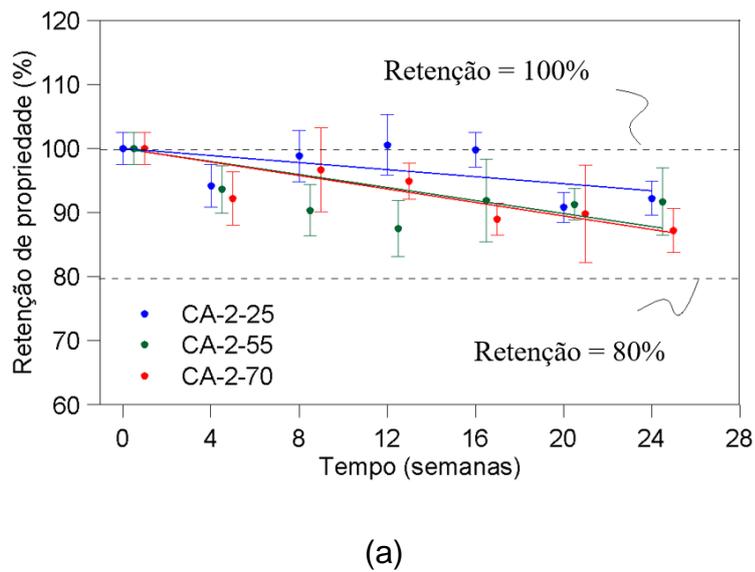
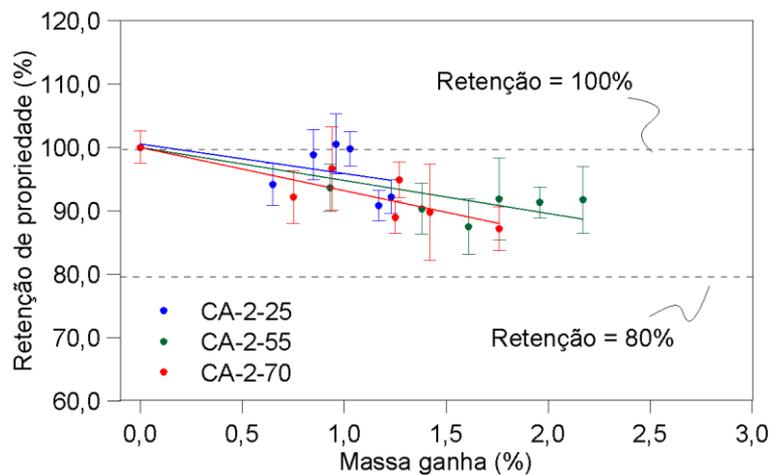


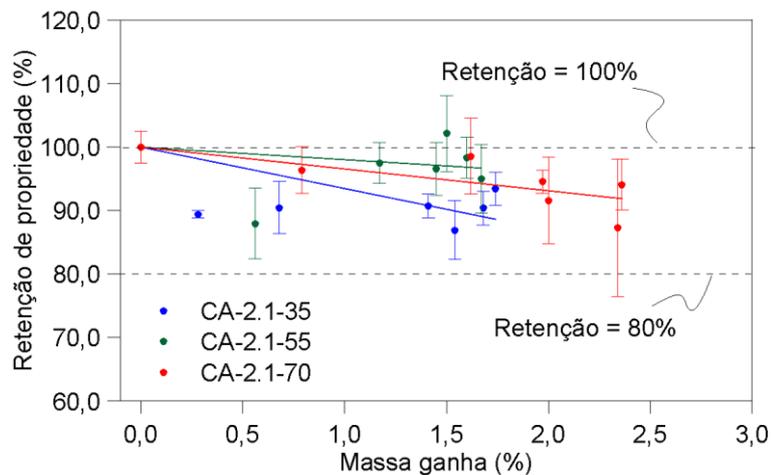
Figura 6-23. Retenção da propriedade em função do tempo: (a) Imersão: CA-2; (b) RH 95%: CA-2.1.

Em uma outra perspectiva, a retenção de propriedade pode ser analisada em função da massa absorvida. Plotando as curvas em função da massa absorvida, na Figura 6-24, é possível observar uma tendência similar da observada com as curvas plotadas em função do período e envelhecimento. As curvas nas condições de imersão (CA-2) e atmosfera salina (CA-2.1), apresentam comportamentos bem distintos, embora todas apresentarem uma retenção acima do patamar de 80% e uma tendência de queda com o aumento da massa absorvida. Para as amostras imersas, quanto menor a temperatura, maior a retenção da propriedade de resistência. Nesse gráfico, ficam mais claros os limites entre as curvas de

retenção para as amostras à 55 °C e 70 °C, fato que não pode ser observado na perspectiva anterior (Figura 6-23). Já para as amostras na atmosfera salina (CA-2.1), o comportamento observado nos gráficos de retenção *versus* tempo se confirmou. A amostra submetida a temperatura mais baixa apresentou a linha de tendência de menor retenção de propriedade.



(a)



(b)

Figura 6-24. Retenção da propriedade em função do tempo: (a) Imersão: CA-2; (b) RH 95%: CA-2.1.

Tendo em vista as observações a respeito dos resultados das curvas de retenção de propriedade para as amostras submetidas à atmosfera salina, algumas considerações podem ser pontuadas. O comportamento observado pelo material, na condição CA-2.1, pode estar associado aos fenômenos concorrentes da pós-cura e degradação, detalhadamente

relatados no Capítulo 2 [41,42,197]. Aparentemente, as amostras submetidas as temperaturas mais elevadas, em ambiente higrotérmico, se beneficiaram mais da pós-cura em curto prazo. Apesar disso, a longo prazo, os resultados para amostras submetidas a temperaturas mais baixas, indiquem uma tendência a se beneficiar, apresentando aumento da retenção da resistência nas três últimas idades de envelhecimento para as amostras sob temperatura de 35 °C. Posteriormente, os dados da avaliação das propriedades físicas e térmicas, podem ser correlacionados com os resultados das propriedade mecânicas para dar maiores embasamentos para conclusões [50,216].

Ainda que as tendências possam ser visualizadas, variações de crescimento e decaimento interferem na real representação do comportamento do material. Como espera-se que o comportamento tenha uma relação não-linear, os resultados obtidos experimentalmente podem ser ajustados com um modelo na literatura, conforme relatado no Capítulo 3.

6.3.2.4. Avaliação das propriedades mecânicas em função do envelhecimento higrotérmico – modelos teóricos

A avaliação das propriedades mecânicas também foi realizada a partir de uma modelo teórico, para validação das conclusões obtidas a partir dos resultados experimentais. Primeiramente, a relação de *Arrhenius* foi adotada para converter o tempo de envelhecimento t_t na temperatura de teste (T) no tempo t para uma temperatura de referência (T_{ref}), conforme Equação (6-6).

$$t(t_t, T) = t_t \exp \left[\frac{C}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (6-6)$$

Onde C é uma constante a ser determinada e R é a constante universal do gás ($R = 8314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Como a queda na resistência segue o teor de umidade, a entalpia de mistura ΔH_s pode ser usada em vez de C, conforme apresentado no Capítulo 2, Seção 2.4. A entalpia foi calculada a partir dos dados dos ensaios experimentais de absorção da tese, conforme

ilustrado na Figura 6-25. O valor dos parâmetros $M_{m,0}$ e ΔH_s , respectivamente 27,05% e 8,24 kJ/mol.K.

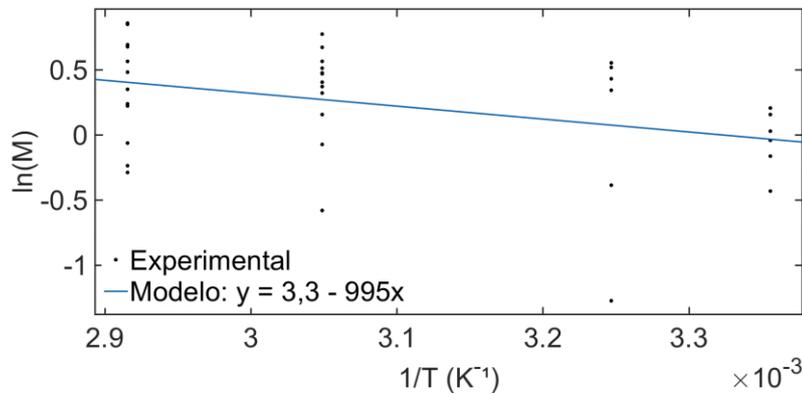


Figura 6-25. Gráfico ln(D) e ln(M) versus 1/T (K⁻¹).

Por fim, as retenções das propriedades mecânicas (S) podem ser plotadas em relação ao tempo corrigido (t) utilizando a formulação proposta por Phani e Bose [25,316], modificada por Chen *et al.* [13] (Equação (6-7)). Nessa formulação, é realizada a correção do tempo em função das temperaturas de ensaio, partindo de um valor de temperatura de referência. Desta forma, os resultados podem ser comparados de forma precisa. A formulação é baseada em princípios da teoria de viscoelasticidade e permite a modelagem do comportamento das propriedades mecânicas de um material ao longo do tempo. Com isso, é possível obter informações importantes sobre a resistência e a durabilidade do material em diferentes condições de uso e aplicação.

$$S(t) = S_{\infty} + (1 - S_{\infty}) \exp[-t/\tau] \quad (6-7)$$

Onde S_{∞} é o valor de retenção de propriedade mecânica a longo prazo (ou valor assintótico), t é o tempo corrigido e τ é o tempo característico do material. O valor de S_{∞} representa o estado final de equilíbrio do material, enquanto τ representa o tempo característico que o material leva para se estabilizar após uma perturbação.

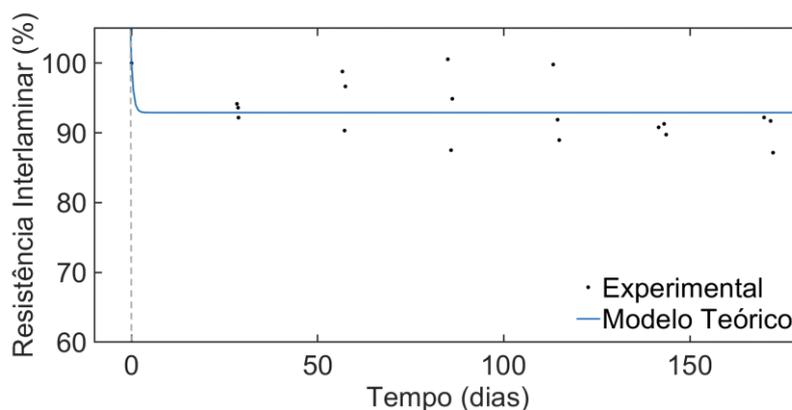
Os resultados para a condição de imersão (CA-2) e RH% (CA-2.1), são apresentados na Figura 6-26 e Tabela 6-8. Vale ressaltar que não foram plotados os resultados para a condição CA-3 individualmente, pela

pouca quantidade de dados referentes a esta condição. E, por último, são realizadas as análises comparativas com a literatura (Anexo A), utilizando como base os resultados de ambas as condições ambientais, imersão e RH%, Figura 6-26a e b. Pode-se observar que as curvas de retenção de propriedade, em todas as condições analisadas (i.e. CA-2, CA-2.1 e CA-2+CA-2.1+CA-3), se ajustam em parâmetros bem similares. A retenção se estabilizou em um patamar bem superior ao observado na literatura, onde a amostra manteve ~93% da sua resistência interlaminar após 24 semanas de envelhecimento, em contraste, como apresentado no Capítulo 2, esperava-se 74% para perfis PRFVs, conforme apresentado na Tabela 6-8.

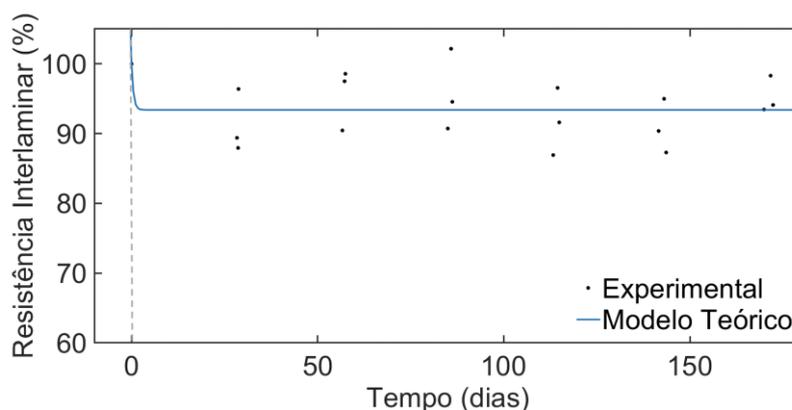
Tabela 6-8. Retenção de propriedade (Resistência interlaminar, %),

Condição	CA-2		CA-2.1		CA-2 + CA-2.1 + CA-3	
	S_{∞} (%)	τ (dias)*	S_{∞} (%)	τ (dias)*	S_{∞} (%)	τ (dias)*
Resistência interlaminar	94,9 ± 14,7	1,0	94,9 ± 14,7	1,0	94,9 ± 14,7	1,0

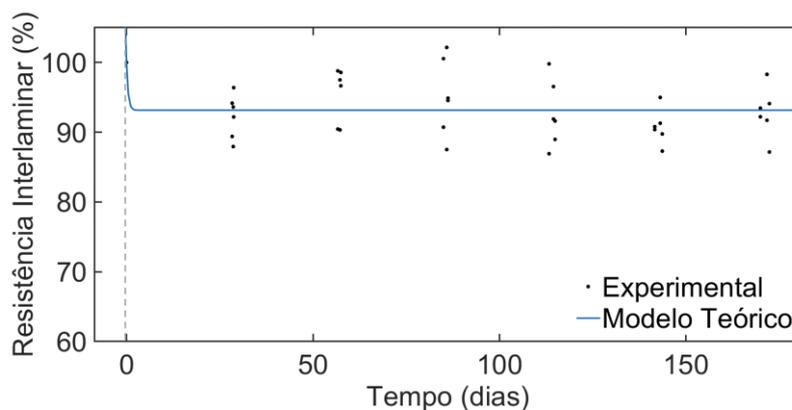
*0,1 ≤ τ ≤ 800 dias



(a)



(b)



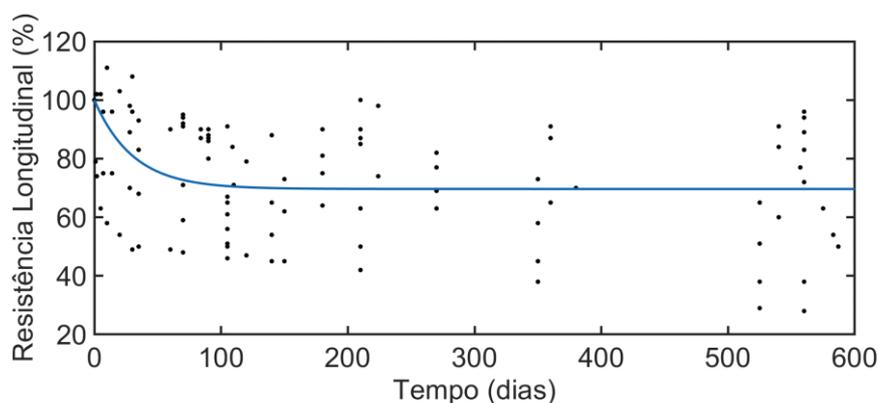
(c)

Figura 6-26. Retenção de propriedade (Resistência Interlaminar, %): (a) CA-2; (b) CA-2.1; (c) Todas as condições de envelhecimento higrotérmico.

Esses valores, ainda foram comparados com os resultados apresentados por diferentes estudos. Na Tabela 6-9 são apresentadas as propriedades residuais dos sistemas pultrudados PRFVs obtidos a partir da literatura, que são similares ao material avaliado (resina éster vinílica). Vale ressaltar que no gráfico da resistência transversal, engloba-se dados de ensaios cisalhamento interlaminar.

Tabela 6-9. Parâmetros para previsão de propriedades residuais de sistemas PRFV típicos.

Propriedade	Propriedade	PRFVs
Resistência Longitudinal	S_{∞} (%)	$69,6 \pm 18,8$
	τ (dias)*	30,7
Resistência Transversal	S_{∞} (%)	$74,86 \pm 14,7$
	τ (dias)*	1,0
* $1 < \tau < 800$ dias		



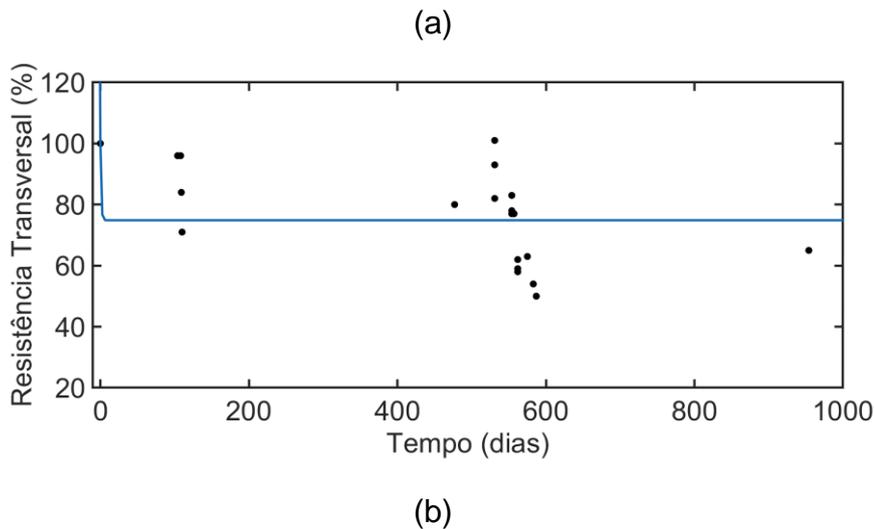


Figura 6-27. Retenção de propriedade com o tempo para PRFV: a) resistência longitudinal; b) resistência transversal/cisalhamento.

A Figura 6-27 mostra uma dispersão significativa nos dados, que é um reflexo de diferentes materiais, frações volumétricas de fibra e tratamentos usados. No entanto, algumas tendências podem ser observadas: i) a redução na propriedade transversais (cisalhamento e flexão) parece ser mais acentuada; ii) O número de dados obtidos na literatura para pultrudados PRFVs são bem limitados, principalmente a respeito das propriedades interlaminares.

A retenção de propriedade pode, ainda, ser analisada em função da massa absorvida. Da mesma forma, para ajustar uma tendência ao comportamento das curvas, como realizado para o tempo na equação anterior, a massa absorvida pode ser ajustada em função da temperatura de condicionamento pela lei de *Arrhenius*. Convertendo a massa absorvida de envelhecimento m_t na temperatura de teste (T) na massa m para uma temperatura de referência (T_{ref}), conforme Equação (6-8).

$$m(t_t, T) = m_t \exp \left[\frac{C}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (6-8)$$

Considerando que a queda na resistência segue o teor de umidade, a entalpia de mistura ΔH_s pode ser usada em vez de C . As retenções das propriedades S podem ser plotadas em relação a massa absorvida corrigida (Equação (6-9)).

$$S(t) = S_{\infty} + (1 - S_{\infty}) \exp[-m/\mu] \quad (6-9)$$

A Tabela 6-10 e Figura 6-28 apresentam os resultados para a retenção da propriedade interlaminar e função da massa absorvida corrigida em função da relação de Arrhenius (dados do perfil analisado no programa experimental).

Tabela 6-10. Retenção de propriedade (Resistência Interlaminar, %) em função da massa absorvida corrigida

Propriedade	Propriedade	CA-2 + CA-2.1 + CA-3
Resistência Interlaminar	S_{∞} (%)	93,2
	μ (%)*	0,1
* $0,1\% \leq \mu \leq 5\%$		

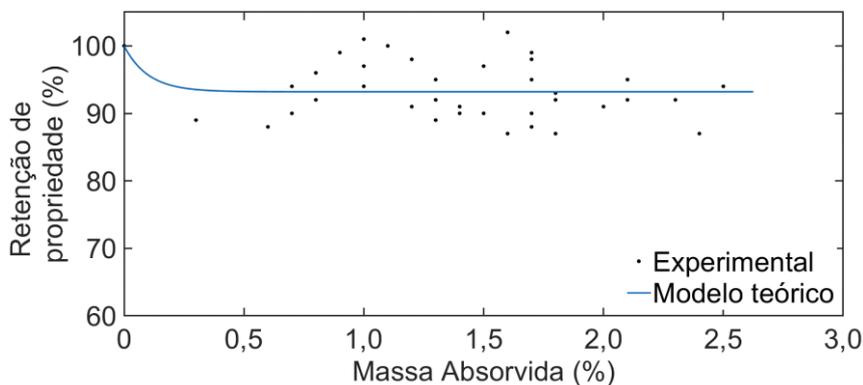


Figura 6-28. Retenção de propriedade (Resistência Interlaminar, %) em função da massa absorvida corrigida.

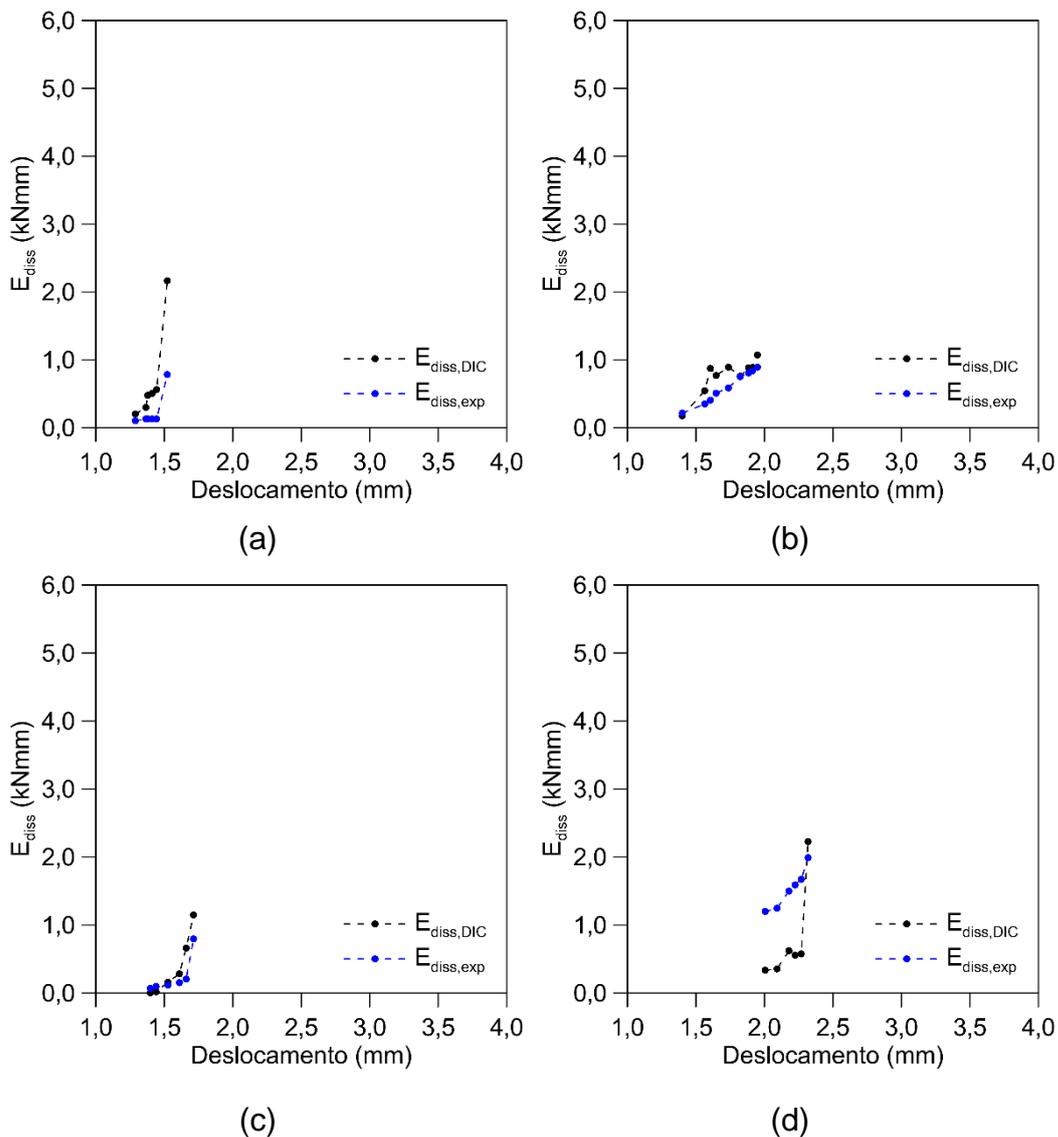
Novamente, observa-se que as curvas de retenção de propriedade transversal em função da massa absorvida se estabilizaram em um patamar elevado, onde a amostra manteve ~93% da sua resistência interlaminar após a saturação.

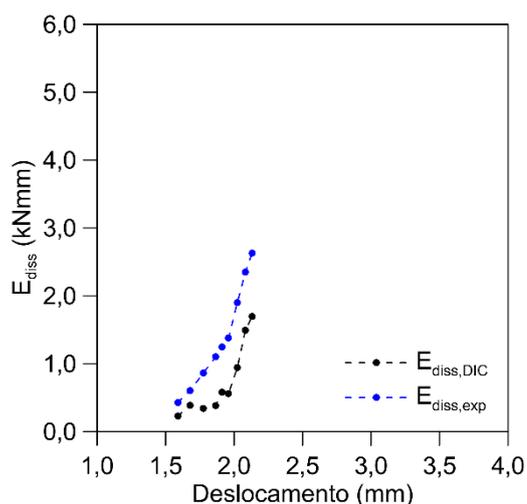
6.4. Avaliação dos parâmetros de fratura em modo II para as condições CA-2 e CA-2.1

Nessa seção serão apresentados os resultados obtidos a partir da avaliação do efeito do condicionamento higrotérmico no comportamento a fratura no modo II do material compósito pultrudado PRFV. A premissa utilizada para o cálculo segue o mesmo padrão descrito e desenvolvido para as amostras de referência descritas no Capítulo 4 e 5. As curvas de

energia dissipada, de todas as amostras avaliadas, estão apresentadas no Apêndice D.

Os valores da energia dissipada, E_{diss} , para as condições CA-2.1 e CA-2, no momento da ruptura, foram na ordem de 1 kN.mm à 2 kN.mm. É importante ressaltar que esses valores são inferiores aos observados nas amostras de referência e na condição CA-1, cujas médias foram de 3,4 kN.mm e 2kN.mm, respectivamente. Apresenta-se como exemplo, para a condição de envelhecimento higrotérmico, os resultados obtidos para a condição CA-2.1-35 (Figura 6-29). É importante destacar que os gráficos apresentados mostram as energias até o momento da ruptura, embora tenham sido utilizados mais pontos para a otimização da lei coesiva, conforme descrito na metodologia no Capítulo 4.





(e)

Figura 6-29. Resultados obtidos para G_{IIc} (N/mm) para a condição CA-2.1-35: (a) 4, (b) 8, (c)12, (d)16, e (e)24 semanas. (20 semanas não possível obter amostra representativa para a análise)

Os valores obtidos para os parâmetros da lei coesiva, a partir das análises para as condições CA-2 e CA-2.1 são apresentados na Tabela 6-11 e Tabela 6-12, respectivamente. Os valores obtidos para o parâmetro de fratura em modo II, G_{IIc} , assim como nos casos das condições de referência e sob efeito da temperatura (CA-1), estão enquadrados dentro do esperado para o material (Capítulo 4).

Tabela 6-11 - Valores dos parâmetros da lei coesiva para as amostras na condição CA-2

Condição	CA-2-25			CA-2-55			CA-2-70		
	Tempo (semanas)	T_1 (MPa)	G_{IIc} (N/mm)	$\delta_{m\acute{a}x}$	T_1 (MPa)	G_{IIc} (N/mm)	$\delta_{m\acute{a}x}$	T_1 (MPa)	G_{IIc} (N/mm)
Ref.	29,4	5,6	0,39	29,4	5,6	0,39	29,4	5,6	0,39
4	27,6	1,52	0,11	27,5	2,10	0,15	27,1	1,75	0,13
8	29,0	3,00	0,21	26,5	4,66	0,35	28,4	6,42	0,45
12	29,5	4,90	0,33	25,7	4,00	0,31	27,9	2,10	0,15
16	29,3	2,36	0,16	27,0	-	-	26,1	2,71	0,21
20	27,5	2,50	0,18	26,6	-	-	27,3	3,00	0,22
24	27,3	3,06	0,22	26,3	2,45	0,19	25,8	4,60	0,36

Tabela 6-12 - Valores dos parâmetros da lei coesiva para as amostras na condição CA-2.1

Condição	CA-2.1-35			CA-2.1-55			CA-2.1-70		
	Tempo (semanas)	T ₁ (MPa)	G _{IIc} (N/mm)	δ _{máx}	T ₁ (MPa)	G _{IIc} (N/mm)	δ _{máx}	T ₁ (MPa)	G _{IIc} (N/mm)
Ref.	29,4	5,6	0,39	29,4	5,6	0,39	29,4	5,6	0,39
4	26,2	4,72	0,36	25,8	4,92	0,38	28,3	5,00	0,35
8	26,6	1,23	0,09	28,6	5,60	0,39	28,9	5,00	0,35
12	26,6	1,39	0,10	30,0	6,14	0,41	27,8	5,00	0,36
16	25,5	4,20	0,33	28,3	2,00	0,14	26,9	4,00	0,30
20	27,0	-	-	27,9	3,00	0,22	26,1	4,11	0,31
24	27,2	3,10	0,23	28,6	4,00	0,28	27,3	1,81	0,13

Os valores da taxa crítica de liberação de energia, G_{IIc} , foram avaliados nas condições CA-2 e CA-2.1 para uma amostra em cada período de envelhecimento, na Figura 6-30a e Figura 6-30b, respectivamente. Primeiramente, com relação as amostras, imersas em água deionizada (CA-2), as diferentes temperaturas de condicionamento afetaram as amostras de formas similares. Se observarmos o gráfico da Figura 6-30a, podemos indicar três tendências: (i) nos períodos iniciais o valor de G_{IIc} reduz relação ao valor de referência, (ii) o material apresenta melhora da propriedade de fratura, aumento de G_{IIc} , (iii) o valor de G_{IIc} decai novamente. Essa última tendência foi observada exceto para o último período de condicionamento. Adicionalmente, avaliando as amostras submetidas da condição CA-2.1, temperaturas mais elevadas parecem ter uma influência significativa nas propriedades de fratura, principalmente nos primeiros períodos de envelhecimento. As amostras condicionadas nas câmaras de 55 °C e 70 °C, até 12 semanas, apresentaram redução, ou elevação, pequena dos valores do G_{IIc} , ficando próximos ao valor da condição de referência. Após esse período, ele decai, indicando avanço da degradação das propriedades interlaminares devido ao aumento do

período de condicionamento. Para a condição de envelhecimento na câmara de 35 °C, houve uma queda do valor do G_{IIc} a partir de 4 semanas, e mais pronunciada em 8 semanas. Nos demais períodos, o valor ficou abaixo do valor de referência, embora com uma tendência de crescimento. Com base nas observações realizadas, constata-se que a exposição a temperaturas mais elevadas em um ambiente higrotérmico contribuiu para a ocorrência da pós-cura do material, mesmo em períodos iniciais, resultando uma menor degradação da propriedade resultante.

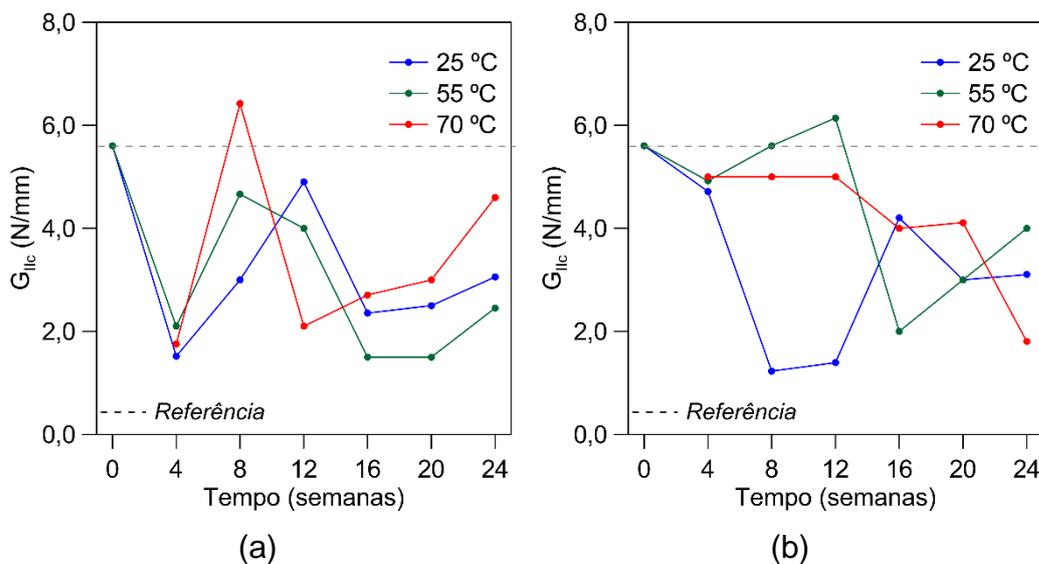


Figura 6-30. Resultados obtidos para G_{IIc} (N/mm) para a condição (a) CA-2; (b) CA-2.1.

A análise realizada indicou que, na condição de imersão, os efeitos do envelhecimento foram mais evidentes e os efeitos da degradação, mais acentuados do que nas amostras condicionadas em câmaras higrotérmicas. Esse comportamento era esperado, como observado por outros autores na revisão bibliográfica do Capítulo 2, considerando que a imersão representa um ambiente mais severo do que a exposição à umidade relativa, contribuindo de forma mais intensa para a degradação das propriedades de materiais compósitos poliméricos. Além disso, na condição de envelhecimento higrotérmico, é esperada a redução das propriedades de fratura com o aumento do período de condicionamento [52,243,247].

Os parâmetros da lei coesiva para as condições CA-2 e CA-2.1, são apresentados, respectivamente, na Figura 6-31 e Figura 6-32.

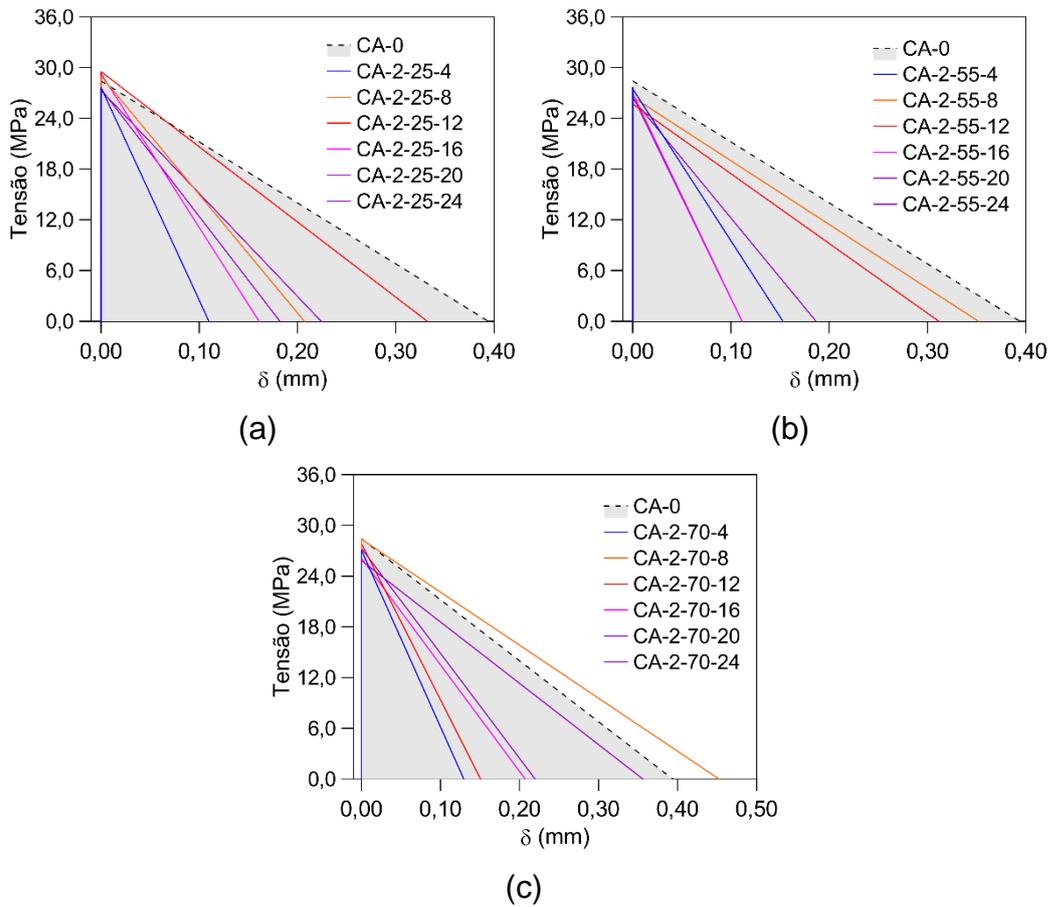
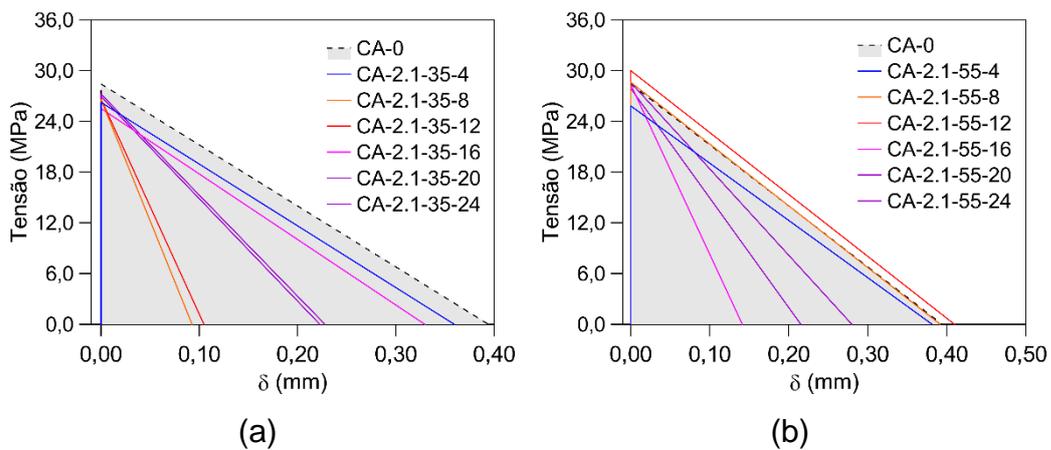
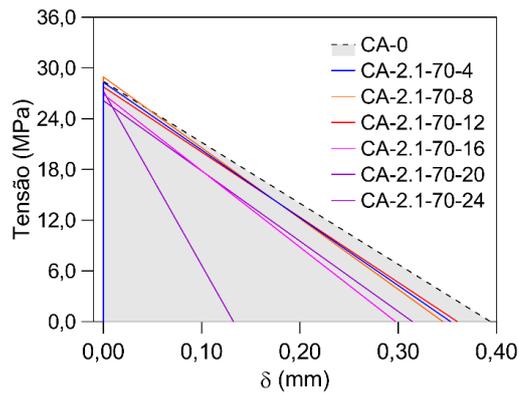


Figura 6-31. Lei coesiva bilinear obtida a partir da metodologia proposta para obtenção dos parâmetros de fratura em modo II - CA-2: (a) 25 °C, (b) 55 °C, e (c) 70 °C.





(c)

Figura 6-32. Lei coesiva bilinear obtida a partir da metodologia proposta para obtenção dos parâmetros de fratura em modo II - CA-2.1: (a) 35 °C, (b) 55 °C, e (c) 70 °C.

Observa-se, pelos resultados obtidos para ambas as condições de envelhecimento higrotérmico (CA-2 e CA-2.1), que o tempo de condicionamento demonstrou ter influência na lei coesiva. Não foram observadas variações significativas do valor da resistência interlaminar em função do envelhecimento, embora o deslocamento relativo máximo tenha reduzido em função do aumento dos períodos de condicionamento.

A redução do deslocamento relativo máximo, está diretamente ligado às propriedades interlaminares da interface entre as camadas do material. A degradação das propriedades da interface, devido aos efeitos deletérios do condicionamento higrotérmico, como a plastificação, reduzem as propriedades de fratura, como a redução do valor de G_{IIc} . Por exemplo, Lucas and Zhou [246] observaram que a plastificação da matriz polimérica e da interface, pela umidade, influenciou a redução da tenacidade à fratura. Confirmando tal observação, Landry et al [52] demonstraram que a tenacidade à fratura em modo II foi reduzida na ordem de 20-25%, após imersão em água.

Como observado para as amostras submetidas a temperaturas moderadas e elevadas, no Capítulo 5, foi observada redução da energia dissipada devido a degradação do material, principalmente na condição CA-2. A energia dissipada na condição de referência, no momento da

ruptura, foi em média 5,6 kN.mm, enquanto após envelhecimento foi de média 1 a 2 kN.mm.

Os resultados apresentados contemplam apenas valores obtidos para uma amostra, e por esse motivo, as variações podem não indicar uma tendência clara no comportamento.

6.5. Conclusões parciais

Os resultados da análise de absorção das amostras nas condições CA-2 e CA-2.1 se mostraram distintos. Para a condição CA-2.1, observa-se uma tendência compatível com a relatada na literatura. Amostras expostas a temperaturas mais altas apresentam maior taxa de absorção de umidade e valores de massa absorvida. Por outro lado, para a condição CA-2, as curvas de absorção das amostras submetidas à temperatura de 55 °C e 70 °C, apresentaram um comportamento singular. As amostras submetidas à temperatura de 70 °C, absorveram menos umidade que à 55°C. Alguns pontos foram listados para explicar esse comportamento: (i) a diferença entre as temperaturas de 55 °C e 70 °C não leva a uma diferença significativa na taxa de absorção de umidade; (ii) um maior valor de sólidos totais dissolvidos encontrados na água analisada na condição CA-2-70, que sugere perda de massa por degradação, (iii) menor massa absorvida para a temperatura de 70 °C, em relação a de 55°C, pode estar associado à pós-cura do material.

A partir da análise dos modelos de absorção, esperava-se que quanto maior a temperatura, maior é a difusividade e a saturação. Para as amostras condicionadas nas câmaras higrotérmicas (CA-2.1), foi observado que quanto maior a temperatura, maior a difusividade, embora a saturação não tenha seguido a mesma tendência. Enquanto que, para as amostras condicionadas em imersão (CA-2), esse comportamento foi oposto. A difusividade não seguiu o esperado, enquanto a saturação seguiu próxima ao padrão.

A avaliação do espectro FTIR, indica-se que em todos os períodos e condições de envelhecimento analisadas, a fibra na composição do

material, foi minimamente afetada. Adicionalmente, não foram observados indicativos de oxidação com a exposição ao ambiente higrotérmico. Conforme aumento da temperatura e do tempo de condicionamento, maiores indicativos de hidrólise no material foram observados.

A partir dos resultados obtidos pelo ensaio *Sonelastic*, pode-se concluir que as amostras apresentaram variação do módulo de elasticidade à flexão e do amortecimento, em função do período de condicionamento e da temperatura. Para as condições CA-2 e CA-2.1, foi observado que uma maior temperatura aumenta os efeitos da pós-cura no material, embora a degradação devido a absorção de umidade se sobreponha ao efeito benéfico da pós-cura ao longo de todo o período de condicionamento, para praticamente todas as condições avaliadas.

De forma geral, os valores da resistência ao cisalhamento interlaminar apresentaram decréscimo com o aumento do período de condicionamento. As curvas de retenção de propriedade demonstraram tendências diferentes em função do tempo e da massa absorvida. Para a condição de imersão (CA-2), observa-se que quanto maior a temperatura de exposição, menor a retenção, e conseqüentemente, maior a degradação no material. Nessa análise as amostras submetidas à 55 °C e 70 °C, não apresentaram diferença significativa. Contrariamente, para a condição CA-2.1, as amostras submetidas a menor temperatura (35 °C), apresentaram uma tendência de perda de propriedade maior que as demais. Por outra perspectiva, avaliando a retenção em função da massa absorvida, vemos uma tendência similar da observada com as curvas plotadas em função do período e envelhecimento. Para as amostras imersas, quanto menor a temperatura, maior a retenção da propriedade de resistência. Já para as amostras na atmosfera salina (CA-2.1), aparentemente, as amostras submetidas as temperaturas mais elevadas, se beneficiaram mais da pós-cura. Embora, a longo prazo, as amostras submetidas temperaturas mais baixas, indiquem uma tendência a se beneficiar, apresentando aumento da retenção da resistência nas três últimas idades de envelhecimento para as amostras sob temperatura de 35 °C.

Adicionalmente, as curvas de retenção de propriedade, obtidas a partir de modelos analíticos da literatura, analisadas em função do tempo e da massa absorvida, se estabilizaram em um patamar elevado, onde a amostra manteve ~93% da sua resistência interlaminar após 24 semanas de envelhecimento e após atingir a saturação, respectivamente.

As amostras do material compósito pultrudado PRFV, condicionadas a diferentes períodos em ambiente higrotérmico apresentaram queda dos valores da tenacidade à fratura conforme aumento do período de envelhecimento e em função da temperatura de exposição. Conforme evidenciado nas análises, a temperatura se apresentou como um fator acelerador do processo de degradação da propriedade de fratura do material pultrudado. No que se refere à lei coesiva, verifica-se uma tendência de diminuição da área, particularmente devido à redução do deslocamento relativo máximo, à medida que a temperatura aumenta, sobretudo em idades mais avançadas de envelhecimento e na condição de imersão.

7. Conclusões

A pesquisa explorou as deficiências de análise e falta de dados, relatadas na literatura, a respeito de materiais compósitos pultrudados. Em um primeiro momento, o estudo do efeito de diferentes condições ambientais nas propriedades químicas, térmicas e mecânicas foram avaliados. Por fim, uma nova metodologia para o entendimento do comportamento a fratura do material pultrudado foi proposta. Vale ressaltar, que não há uma norma específica para a avaliação dos parâmetros de fratura para materiais pultrudados, até o presente momento.

As principais conclusões a respeito da avaliação do efeito da temperatura nas propriedades do material pultrudado foram:

- A análise térmica do perfil pultrudado, indicou uma tendência de aumento da T_g , redução do amortecimento ($\tan\delta$), e aumento do módulo de armazenamento, em função do aumento da temperatura de exposição. Complementarmente, a partir da análise FTIR, obtém-se indicativos de degradação química e pós-cura apenas para amostras submetidas a temperaturas superiores a 270 °C.
- A partir da análise de excitação por impulso (*Sonelastic*), conclui-se que as amostras submetidas a temperaturas mais elevadas, apresentam maiores perdas do módulo de elasticidade à flexão.
- Os resultados dos ensaios de cisalhamento interlaminar indicaram que a resistência interlaminar pode ter sido afetada positivamente pela pós-cura nas propriedades da interface, com um aumento da resistência interlaminar até 210 °C, prevalecendo sobre a degradação. O modo de falha observado foi majoritariamente interlaminar, exceto para as amostras submetidas à temperatura de 330 °C.
- Adicionalmente, os modelos analíticos utilizados para representar o comportamento do material em função da temperatura, não se mostraram representativos para as propriedades residuais do material. Nesse sentido, um novo modelo analítico, que contabiliza

a pós-cura e degradação, foi proposto. O ajuste obtido obteve um bom ajuste em relação aos resultados experimentais.

As seguintes conclusões podem ser apresentadas a partir das discussões a respeito do efeito do envelhecimento higrotérmico:

- Os resultados da análise de absorção das amostras nas condições CA-2 e CA-2.1 se mostraram distintos. Para a condição CA-2.1, os valores obtidos foram de acordo com o esperado. Em contrapartida, para a condição CA-2, a absorção de umidade das amostras submetidas à temperatura de 55 °C e 70 °C, mostraram-se anômalas. As amostras submetidas à temperatura de 70 °C, absorveram menos umidade que a 55°C.
- Diferentes modelos analíticos para descrever o processo de absorção de umidade em amostras PRFV foram avaliados. O modelo *Fickiano* foi o que mostrou ter uma melhor correlação com os resultados obtidos nessa pesquisa.
- Com relação a avaliação FTIR, foi observado que em todos os períodos e condições de envelhecimento analisadas, a fibra na composição do material, foi minimamente afetada. Adicionalmente, não foram observados indicativos de oxidação com a exposição ao ambiente higrotérmico. Conforme aumento da temperatura e do tempo de condicionamento, maiores indicativos de hidrólise no material foram observados.
- A partir dos resultados obtidos pelo ensaio *Sonelastic*, pode-se concluir que as amostras submetidas às condições de envelhecimento higrotérmico, apresentam variação do módulo de elasticidade à flexão e do amortecimento, em função do período de condicionamento e da temperatura. Mostrou-se evidente que, uma maior temperatura, aumenta os efeitos da pós-cura no material.
- Os valores da resistência ao cisalhamento interlaminar apresentaram decréscimo com o aumento do período de condicionamento, embora a temperatura não sido um fato relevante para mudança no comportamento.

- Adicionalmente, as curvas de retenção de propriedade, obtidas a partir de modelos analíticos da literatura, analisadas em função do tempo e da massa absorvida, se estabilizaram em um patamar elevado, onde a amostra manteve ~93% da sua resistência interlaminar após 24 semanas de envelhecimento e após atingir a saturação, respectivamente.

Por último, são apresentadas as conclusões a respeito da avaliação das propriedades de fratura em modo II para pultrudados, a partir da nova metodologia proposta para cálculo do G_{IIc} :

- O valor obtido para G_{IIc} para amostras tratadas termicamente, com temperaturas superiores à 70 °C, foi reduzido em comparação com a resposta das amostras de referência. Adicionalmente, observa-se quanto maior a variabilidade do modo de falha em um grupo de amostras (mesmas condições de tratamento), há uma variabilidade maior nos valores de G_{IIc} . A temperatura demonstrou ter influência na forma da lei coesiva.
- As amostras condicionadas a diferentes períodos em ambiente higrotérmico apresentaram valores da tenacidade à fratura menores em função da temperatura e do tempo de condicionamento. Com relação a lei coesiva, observa-se uma tendência a redução do deslocamento relativo máximo conforme aumento da temperatura e período, e principalmente para as idades finais de envelhecimento.
- Por fim, os valores obtidos para o parâmetro de fratura em modo II, G_{IIc} , e devido as limitações das análises, foram avaliados qualitativamente.

Tendo em vista os resultados obtidos, e as perspectivas de futuras análises, alguns pontos podem ainda ser desenvolvidos:

- Propõe-se um estudo para correlacionar os resultados obtidos a partir do ensaio ILSS, em conjunto com a técnica de DIC, e os resultados do ensaio de excitação por impulso (Sonelastic), por meio da análise do módulo de elasticidade.

- Considerando que o estudo em questão possui uma grande quantidade de dados, propõe-se a realização de uma avaliação estatística para melhor compreensão e avaliação dos resultados obtidos. A análise estatística permitirá uma melhor interpretação dos dados e uma identificação mais precisa das tendências e padrões observados. Isso possibilitará a identificação de possíveis erros experimentais, bem como a seleção dos melhores modelos matemáticos para descrever o comportamento do material em estudo.
- A instabilidade da propagação da fissura pode levar a alta variabilidade na taxa crítica de liberação de energia em modo II, o que significa que os resultados obtidos para as propriedades de fratura podem estar superestimados. Ensaio adicionais na configuração ENF, são sugeridos a ser conduzidos, para cálculo efetivo e fins comparativos com a metodologia proposta;
- Aplicar o modelo da obtenção do parâmetro de fratura em uma simulação numérica, para adicionar a contribuição da não-linearidade na metodologia proposta;

Por fim, espera-se que análises e resultados dessa pesquisa sejam de interesse para o desenvolvimento de novas formulações para a avaliação das propriedades de matérias compósitos pultrudados PRFVs.

8. Referências bibliográficas

- [1] Willmann D. Callister J and DGR. *Ciencia e Engenharia de Materiais*. 8th ed. Rio de Janeiro: Jonh Willey & Sons, Inc; 2012.
- [2] Agarwal BD, Broutman LJ, Bert CW. *Analysis and Performance of Fiber Composites*. vol. 48. 1981. <https://doi.org/10.1115/1.3157582>.
- [3] Bank LC. *Composites for Construction: Structural Design with FRP Materials*. JOHN WILEY. Hoboken, New Jersey: 2006.
- [4] Sousa JM, Correia JR, Cabral-Fonseca S, Diogo AC. Effects of thermal cycles on the mechanical response of pultruded GFRP profiles used in civil engineering applications. *Compos Struct* 2014;116:720–31. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.06.008>.
- [5] Souza FS de. *Influência de Temperaturas Elevadas no Comportamento à Flexão de Compósitos Poliméricos Pultrudados Reforçados com Fibra de Vidro (PRFV)* 2017:130.
- [6] DANIEL, I. M. e ISHAI O. *Engineering Mechanics of Composite Materials* 1994:395p.
- [7] On AR, Materials C, Offshore FOR. *Omae* 2014- 23542 2014:1–8.
- [8] ASTM International. *ASTM D 4385 - Standard Practice for Classifying Visual Defects in Thermosetting Reinforced - Plastic Pultruded Products*. ASTM Int West Conshohocken, PA 2019.
- [9] INTERNATIONAL STANDARD. *ISO 24817 - Petroleum, petrochemical and natural gas industries — Composite repairs for pipework — Qualification and design, installation, testing and inspection* 2017;2:86.
- [10] Hu Y, Lang AW, Li X, Nutt SR. Hygrothermal aging effects on fatigue of glass fiber/polydicyclopentadiene composites. *Polym Degrad Stab* 2014;110:464–72. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.018>.
- [11] Rocha IBCM, Raijmaekers S, Nijssen RPL, van der Meer FP, Sluys LJ. Hygrothermal ageing behaviour of a glass/epoxy composite used in wind turbine blades. *Compos Struct* 2017;174:110–22. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.04.028>.
- [12] Narasimha Murthy HN, Sreejith M, Krishna M, Sharma SC,

- Sheshadri TS. Seawater durability of epoxy/vinyl ester reinforced with glass/carbon composites. *J Reinf Plast Compos* 2010;29:1491–9. <https://doi.org/10.1177/0731684409335451>.
- [13] Chen W, Yang Y, Li B. Discussion of a Coupled Strength Attenuation Model for GFRP Composites in Hydrothermal Environments. *Int J Polym Sci* 2016;2016. <https://doi.org/10.1155/2016/4258729>.
- [14] Oguz ZA, Erklig A, Bozkurt ÖY. Degradation of hybrid aramid/glass/epoxy composites hydrothermally aged in distilled water. *J Compos Mater* 2021;55:2043–60. <https://doi.org/10.1177/0021998320984237>.
- [15] Kajorncheappunngam S, Gupta RK, GangaRao HVS. Effect of Aging Environment on Degradation of Glass-Reinforced Epoxy. *J Compos Constr* 2002;6:61–9. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)1090-0268\(2002\)6:1\(61\)](https://doi.org/10.1061/(asce)1090-0268(2002)6:1(61)).
- [16] Assarar M, Scida D, El Mahi A, Poilâne C, Ayad R. Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax-fibres and glass-fibres. *Mater Des* 2011;32:788–95. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.07.024>.
- [17] Ellyin F, Maser R. Environmental effects on the mechanical properties of glass-fiber epoxy composite tubular specimens. *Compos Sci Technol* 2004;64:1863–74. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.01.017>.
- [18] Mourad AHI, Beckry Mohamed AM, El-Maaddawy T. Effect of seawater and warm environment on glass/epoxy and glass/polyurethane composites. *Appl Compos Mater* 2010;17:557–73. <https://doi.org/10.1007/s10443-010-9143-1>.
- [19] Alsayed S, Al-Salloum Y, Almusallam T, El-Gamal S, Aqel M. Performance of glass fiber reinforced polymer bars under elevated temperatures. *Compos Part B Eng* 2012;43:2265–71. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.01.034>.
- [20] Schmidt DG, d’Almeida JRM. Effect of Temperature Exposure on the Flexural Mechanical Behavior of Two Pultruded Composites. *Fire Technol* 2018;54:1565–83. <https://doi.org/10.1007/s10694-018->

- 0754-7.
- [21] Correia JR, Bai Y, Keller T. A review of the fire behaviour of pultruded GFRP structural profiles for civil engineering applications. *Compos Struct* 2015;127:267–87.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.03.006>.
- [22] Mouritz AP, Mathys Z. Post-fire mechanical properties of marine polymer composites. *Compos Struct* 1999;47:643–53.
[https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(00\)00043-X](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(00)00043-X).
- [23] Bai Y, Post NL, Lesko JJ, Keller T. Experimental investigations on temperature-dependent thermo-physical and mechanical properties of pultruded GFRP composites. *Thermochim Acta* 2008;469:28–35.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.01.002>.
- [24] Cardoso DCT, Harries KA. A viscoelastic model for time-dependent behavior of pultruded GFRP. *Constr Build Mater* 2019;208:63–74.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.155>.
- [25] Wang Z, Zhao XL, Xian G, Wu G, Singh Raman RK, Al-Saadi S, et al. Long-term durability of basalt- and glass-fibre reinforced polymer (BFRP/GFRP) bars in seawater and sea sand concrete environment. *Constr Build Mater* 2017;139:467–89.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.038>.
- [26] Vieira PR, Carvalho EML, Vieira JD, Toledo Filho RD. Experimental fatigue behavior of pultruded glass fibre reinforced polymer composite materials. *Compos Part B Eng* 2018;146:69–75.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.03.040>.
- [27] Wang B, Zhong S, Lee TL, Fancey KS, Mi J. Non-destructive testing and evaluation of composite materials/structures: A state-of-the-art review. *Adv Mech Eng* 2020;12:1–28.
<https://doi.org/10.1177/1687814020913761>.
- [28] Correia JR, Gomes MM, Pires JM, Branco FA. Mechanical behaviour of pultruded glass fibre reinforced polymer composites at elevated temperature: Experiments and model assessment. *Compos Struct* 2013;98:303–13.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2012.10.051>.
- [29] Bazli M, Ashrafi H, Oskouei AV. Effect of harsh environments on

- mechanical properties of GFRP pultruded profiles. *Compos Part B Eng* 2016;99:203–15.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.019>.
- [30] Bai Y, Keller T. Delamination and kink-band failure of pultruded GFRP laminates under elevated temperatures and compression. *Compos Struct* 2011;93:843–9.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2010.07.010>.
- [31] Aydin F. Effects of various temperatures on the mechanical strength of GFRP box profiles. *Constr Build Mater* 2016;127:843–9.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.130>.
- [32] Robert M, Benmokrane B. Behavior of GFRP reinforcing bars subjected to extreme temperatures. *J Compos Constr* 2010;14:353–60. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)CC.1943-5614.0000092](https://doi.org/10.1061/(ASCE)CC.1943-5614.0000092).
- [33] Goertzen WK, Kessler MR. Dynamic mechanical analysis of carbon/epoxy composites for structural pipeline repair. *Compos Part B Eng* 2007;38:1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2006.06.002>.
- [34] Spagnuolo S, Meda A, Rinaldi Z, Nanni A. Residual behaviour of glass FRP bars subjected to high temperatures. *Compos Struct* 2018;203:886–93. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.07.077>.
- [35] Abanilla MA, Karbhari VM, Li Y. Interlaminar and intralaminar durability characterization of wet layup carbon/epoxy used in external strengthening. *Compos Part B Eng* 2006;37:650–61.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2006.02.023>.
- [36] Chu W, Wu L, Karbhari VM. Durability evaluation of moderate temperature cured E-glass/vinylester systems. *Compos Struct* 2004;66:367–76. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2004.04.058>.
- [37] Ray BC. Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites. *J Colloid Interface Sci* 2006;298:111–7.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.12.023>.
- [38] Gellert EP, Turley DM. Seawater immersion ageing of glass-fibre reinforced polymer laminates for marine applications. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1999;30:1259–65. <https://doi.org/10.1016/S1359->

- 835X(99)00037-8.
- [39] Sousa JM, Correia JR, Gonilha J, Cabral-Fonseca S, Firmo JP, Keller T. Durability of adhesively bonded joints between pultruded GFRP adherends under hygrothermal and natural ageing. *Compos Part B Eng* 2019;158:475–88.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.09.060>.
- [40] Wang Y, Meng J, Zhao Q, Qi S. Accelerated Ageing Tests for Evaluations of a Durability Performance of Glass-fiber Reinforcement Polyester Composites. *J Mater Sci Technol* 2010;26:572–6. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(10\)60087-4](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60087-4).
- [41] Karbhari VM, Chin JW, Hunston D, Benmokrane B, Juska T, Morgan R, et al. Durability gap analysis for fiber-reinforced polymer composites in civil infrastructure. *J Compos Constr* 2003;7:238–47.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0268\(2003\)7:3\(238\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0268(2003)7:3(238)).
- [42] Bai Y, Nguyen TC, Zhao XL, Al-Mahaidi R. Environment-assisted degradation of the bond between steel and carbon-fiber-reinforced polymer. *J Mater Civ Eng* 2014;26:1–8.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000951](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000951).
- [43] de Moura MFSF, Campilho RDSG, Gonçalves JPM. Pure mode II fracture characterization of composite bonded joints. *Int J Solids Struct* 2009;46:1589–95.
<https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2008.12.001>.
- [44] Garpelli FP, González Ramírez FM, Sales R de CM, Arbelo MA, Shiino MY, Resende HB, et al. Experimental characterization of Mode II fatigue delamination growth onset in composite Joints. *J Compos Mater* 2022;56:115–32.
<https://doi.org/10.1177/00219983211056736>.
- [45] Mohan J, Ivanković A, Murphy N. Mode I fracture toughness of co-cured and secondary bonded composite joints. *Int J Adhes Adhes* 2014;51:13–22. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2014.02.008>.
- [46] Mohan J, Ivanković A, Murphy N. Effect of prepreg storage humidity on the mixed-mode fracture toughness of a co-cured composite joint. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2013;45:23–34.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.09.010>.

- [47] Megueni A, Bachir Bouiadjra B, Boutabout B. Computation of the stress intensity factor for patched crack with bonded composite repair in pure mode II. *Compos Struct* 2003;59:415–8. [https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(02\)00285-4](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(02)00285-4).
- [48] Markatos DN, Tserpes KI, Rau E, Markus S, Ehrhart B, Pantelakis S. The effects of manufacturing-induced and in-service related bonding quality reduction on the mode-I fracture toughness of composite bonded joints for aeronautical use. *Compos Part B Eng* 2013;45:556–64. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.05.052>.
- [49] Khan LA, Mahmood AH, Syed AS, Khan ZM, Day RJ. Effect of hygrothermal conditioning on the fracture toughness of carbon/epoxy composites cured in autoclave/Quickstep. *J Reinf Plast Compos* 2013;32:1165–76. <https://doi.org/10.1177/0731684413486367>.
- [50] Alessi S, Pitarresi G, Spadaro G. Effect of hydrothermal ageing on the thermal and delamination fracture behaviour of CFRP composites. *Compos Part B Eng* 2014;67:145–53. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.06.006>.
- [51] Belec L, Nguyen TH, Nguyen DL, Chailan JF. Comparative effects of humid tropical weathering and artificial ageing on a model composite properties from nano- to macro-scale. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;68:235–41. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.09.028>.
- [52] Landry B, Laplante G, Leblanc LR. Environmental effects on mode II fatigue delamination growth in an aerospace grade carbon/epoxy composite. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2012;43:475–85. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.015>.
- [53] Hooper S, Subramanian R. Effects of Water and Jet Fuel Absorption on Mode I and Mode II Delamination of Graphite/Epoxy. *Compos Mater Fatigue Fract Fourth Vol* 2009;318:318–23. <https://doi.org/10.1520/stp24738s>.
- [54] Zhang Y, Vassilopoulos AP, Keller T. Mode I and II fracture behavior of adhesively-bonded pultruded composite joints. *Eng Fract Mech* 2010;77:128–43.

- <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2009.09.015>.
- [55] Brambleby RJ, Louca LA, Mouring SE. Influence of loading rate on the mode II fracture toughness of vinyl ester GRP. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2017;93:153–62.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.11.023>.
- [56] Silva HP da. *De Fibra De Vidro / Epoxy Nano-Reforçados* 2014.
- [57] Fard MY, Raji B, Woodward J, Chattopadhyay A. Characterization of interlaminar fracture modes I, II, and I-II of carbon/epoxy composites including in-service related bonding quality conditions. *Polym Test* 2019;77:105894.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.05.010>.
- [58] Vedernikov A, Safonov A, Tucci F, Carlone P, Akhatov I. Pultruded materials and structures: A review. *J Compos Mater* 2020;54:4081–117. <https://doi.org/10.1177/0021998320922894>.
- [59] Liu TQ, Liu X, Feng P. A comprehensive review on mechanical properties of pultruded FRP composites subjected to long-term environmental effects. *Compos Part B Eng* 2020;191:107958.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107958>.
- [60] Xin H, Liu Y, Mosallam A, Zhang Y. Moisture diffusion and hygrothermal aging of pultruded glass fiber reinforced polymer laminates in bridge application. *Compos Part B Eng* 2016;100:197–207. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.04.085>.
- [61] Zhang S, Caprani CC, Heidarpour A. Strain rate studies of pultruded glass fibre reinforced polymer material properties: A literature review. *Constr Build Mater* 2018;171:984–1004.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.113>.
- [62] Lu M. Eloisa ~(asotto Mano Luís n.d.
- [63] Ye BS, Svenson AL, Bank LC. Mass and volume fraction properties of pultruded glass fibre-reinforced composites. *Composites* 1995;26:725–31. <https://doi.org/10.1111/j.1467-9639.1991.tb00188.x>.
- [64] Nasonov Y, Safonov A, Gusev S, Akhatov I. Effect of additives on cure kinetics of pultrusion resins. *Procedia Manuf* 2020;47:920–4.
<https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.04.283>.

- [65] Raheem Z. Composite. 2019.
- [66] JONES RM. Mechanics of Composites Materials. Philadelphia, PA: Taylor & Francis, Inc; 1999.
- [67] Van Den Einde L, Zhao L, Seible F. Use of FRP composites in civil structural applications. *Constr Build Mater* 2003;17:389–403. <https://doi.org/10.1016/S0950-0618>.
- [68] Godat A, Légeron F, Gagné V, Marmion B. Use of FRP pultruded members for electricity transmission towers. *Compos Struct* 2013;105:408–21. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.05.025>.
- [69] Cogumelo Brasil. Cogumelo_ Produtos e Serviços em Compósitos - Cogumelo 2020.
- [70] Stratus. Stratus 2022. https://www.stratusfrp.com/index.php?option=com_content&view=article&id=2&Itemid=5.
- [71] Tucci F, Esperto V, Rubino F, Carlone P. Experimental measurement of the resistant load in injection pultrusion processes. *Procedia Manuf* 2020;47:148–53. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.04.157>.
- [72] Silva FJG, Ferreira F, Ribeiro MCS, Castro ACM, Castro MRA, Dinis ML, et al. Optimising the energy consumption on pultrusion process. *Compos Part B Eng* 2014;57:13–20. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.09.035>.
- [73] Silva FJG, Ferreira F, Costa C, Ribeiro MCS, Meira Castro AC. Comparative study about heating systems for pultrusion process. *Compos Part B Eng* 2012;43:1823–9. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.01.057>.
- [74] Paciornik S, Martinho FM, de Mauricio MHP, d’Almeida JRM. Analysis of the mechanical behavior and characterization of pultruded glass fiber-resin matrix composites. *Compos Sci Technol* 2003;63:295–304. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00249-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00249-X).
- [75] February ML. DYNAMIC COMPRESSIVE BEHAVIOUR FOR VARIOUS FIBRE ORIENTATIONS Prashant 1986;4.
- [76] Khashaba UA. In-plane shear properties of cross-ply composite laminates with different off-axis angles 2004;65:167–77.

- <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2003.10.012>.
- [77] Tsai J, Sun CT. Constitutive model for high strain rate response of polymeric composites 2002;62:1289–97.
- [78] Haj-ali R, Kilic H. Nonlinear behavior of pultruded FRP composites 2002;33.
- [79] Zhang S, Caprani C, Heidarpour A. Influence of fibre orientation on pultruded GFRP material properties. *Compos Struct* 2018;204:368–77. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.07.104>.
- [80] Ciprian L, Radu P, Ioana E. The Effects of Fibre Volume Fraction on a Glass-Epoxy Composite Material. *Incas Bull* 2015;7:113–9. <https://doi.org/10.13111/2066-8201.2015.7.3.10>.
- [81] Ruhala 2000.pdf n.d.
- [82] Mini KM, Lakshmanan M, Mathew L, Mukundan M. Effect of fibre volume fraction on fatigue behaviour of glass fibre reinforced composite. *Fatigue Fract Eng Mater Struct* 2012;35:1160–6. <https://doi.org/10.1111/j.1460-2695.2012.01709.x>.
- [83] Park SJ, Seo MK. Modeling of Fiber-Matrix Interface in Composite Materials. vol. 18. 2011. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375049-5.00009-8>.
- [84] Koyanagi J, Ogiwara S, Nakatani H, Okabe T, Yoneyama S. Mechanical properties of fiber/matrix interface in polymer matrix composites. *Adv Compos Mater* 2014;23:551–70. <https://doi.org/10.1080/09243046.2014.915125>.
- [85] Rizal S, Nakai Y, Shiozawa D. Evaluation of Interfacial Fracture Toughness and Interfacial Shear Strength of Typha Spp . 2019.
- [86] Sha JJ, Dai JX, Li J, Wei ZQ, Hausherr JM, Krenkel W. Measurement and analysis of fiber-matrix interface strength of carbon fiber-reinforced phenolic resin matrix composites. *J Compos Mater* 2014;48:1303–11. <https://doi.org/10.1177/0021998313485264>.
- [87] Wisnom MR, Petrossian ZJ, Jones MI. Interlaminar failure of unidirectional glass/epoxy due to combined through thickness shear and tension. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1996;27:921–9. [https://doi.org/10.1016/1359-835X\(96\)00038-3](https://doi.org/10.1016/1359-835X(96)00038-3).

- [88] Estep DD, GangaRao HVS, Dittenber DB, Qureshi MA. Response of pultruded glass composite box beams under bending and shear. *Compos Part B Eng* 2016;88:150–61. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.11.008>.
- [89] Liu C, Du D, Li H, Hu Y, Xu Y, Tian J, et al. Interlaminar failure behavior of GLARE laminates under short-beam three-point-bending load. *Compos Part B Eng* 2016;97:361–7. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.05.003>.
- [90] Murugesan N, Rajamohan V. Interlaminar shear stresses in laminated composite plates under thermal and mechanical loading. *Mech Adv Mater Struct* 2016;23:554–64. <https://doi.org/10.1080/15376494.2015.1007190>.
- [91] Makeev A. Interlaminar shear fatigue behavior of glass/epoxy and carbon/epoxy composites. *Compos Sci Technol* 2013;80:93–100. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.03.013>.
- [92] Abdullah MA, Arjmandi MR, Kolor SSR, Wong KJ, Tamin MN. Interlaminar Damage Behavior of CFRP Composite Laminates under Cyclic Shear Loading Conditions. *Adv Mater Res* 2015;1125:121–5. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1125.121>.
- [93] Yavas D, Zhang Z, Liu Q, Wu D. Interlaminar shear behavior of continuous and short carbon fiber reinforced polymer composites fabricated by additive manufacturing. *Compos Part B Eng* 2021;204:108460. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108460>.
- [94] Xie M, Adams DF. Study of three- and four-point shear testing of unidirectional composite materials. *Composites* 1995;26:653–9. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(95\)98914-7](https://doi.org/10.1016/0010-4361(95)98914-7).
- [95] ASTM International. D2344/D2344M-16 Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials. *Am Soc Test Mater* 2016;00:1–8. <https://doi.org/10.1520/D2344>.
- [96] Makeev A, Ignatius C, He Y, Shonkwiler B. A test method for assessment of shear properties of thick composites. *J Compos Mater* 2009;43:3091–105.

- <https://doi.org/10.1177/0021998309345330>.
- [97] Tanks JD, Arao Y, Kubouchi M. Diffusion kinetics, swelling, and degradation of corrosion-resistant C-glass/epoxy woven composites in harsh environments. *Compos Struct* 2018;202:686–94.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.03.078>.
- [98] Abanilla MA, Li Y, Karbhari VM. Durability characterization of wet layup graphite/epoxy composites used in external strengthening. *Compos Part B Eng* 2005;37:200–12.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2005.05.016>.
- [99] Safonov AA, Carlone P, Akhatov I. Mathematical simulation of pultrusion processes: A review. *Compos Struct* 2018;184:153–77.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.09.093>.
- [100] Shah DU, Schubel PJ. Evaluation of cure shrinkage measurement techniques for thermosetting resins. *Polym Test* 2010;29:629–39.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.05.001>.
- [101] Dusi MR, Lee WI, Ciriscioli PR, Springer GS. Cure Kinetics and Viscosity of Fiberite 976 Resin. *J Compos Mater* 1987;21:243–61.
<https://doi.org/10.1177/002199838702100304>.
- [102] Radhakrishnan S. Curing behaviour of conducting polymer composite. *J Mater Sci Lett* 1987;6:145–8.
<https://doi.org/10.1007/BF01728966>.
- [103] Baran I, Akkerman R, Hattel JH. Material characterization of a polyester resin system for the pultrusion process. *Compos Part B Eng* 2014;64:194–201.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.04.030>.
- [104] Baran I, Tutum CC, Hattel JH. The effect of thermal contact resistance on the thermosetting pultrusion process. *Compos Part B Eng* 2013;45:995–1000.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.09.049>.
- [105] Vol AM. TENSILE PROPERTIES OF FRP COMPOSITES TEMPERATURES AT ELEVATED AND HIGH Shenghu CA0a & Zhishen WUa * a PhD . Student , Department of Urban & Civil Engineering , Ibaraki University (Nakanarusawa 4-12-1 , Hitachi 316-8511 , Japan) (Nakanarusawa 4-12-1 , H 2008;11:963–70.

- [106] Rami Hamad JA, Megat Johari MA, Haddad RH. Mechanical properties and bond characteristics of different fiber reinforced polymer rebars at elevated temperatures. *Constr Build Mater* 2017;142:521–35.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.113>.
- [107] Bai Y, Vallée T, Keller T. Modeling of thermal responses for FRP composites under elevated and high temperatures. *Compos Sci Technol* 2008;68:47–56.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.05.039>.
- [108] Nigro E, Cefarelli G, Bilotta A, Manfredi G, Cosenza E. Fire resistance of concrete slabs reinforced with FRP bars. Part I: Experimental investigations on the mechanical behavior. *Compos Part B Eng* 2011;42:1739–50.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.02.025>.
- [109] Dodds N, Gibson AG, Dewhurst D, Davies JM. Fire behaviour of composite laminates. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2000;31:689–702. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00015-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00015-4).
- [110] Egglestone GT, Turley DM. Flammability of GRP for use in ship superstructures. *Fire Mater* 1994;18:255–60.
<https://doi.org/10.1002/fam.810180408>.
- [111] Lyon RE, Demario J, Walters RN, Crowley S. Flammability of glass fiber-reinforced polymer composites. *Int SAMPE Symp Exhib* 2006;51.
- [112] Ou Y, Zhu D. Tensile behavior of glass fiber reinforced composite at different strain rates and temperatures. *Constr Build Mater* 2015;96:648–56. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.044>.
- [113] Shimba Carneiro Vieira P, Soutilha de Souza F, Taissum Cardoso DC, Domingos Vieira J, de Andrade Silva F. Influence of moderate/high temperatures on the residual flexural behavior of pultruded GFRP. *Compos Part B Eng* 2020;200.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108335>.
- [114] Ashrafi H, Bazli M, Najafabadi EP, Vatani Oskouei A. The effect of mechanical and thermal properties of FRP bars on their tensile performance under elevated temperatures. *Constr Build Mater*

2017;157:1001–10.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.160>.

- [115] Manalo A, Maranan G, Sharma S, Karunasena W, Bai Y. Temperature-sensitive mechanical properties of GFRP composites in longitudinal and transverse directions: A comparative study. *Compos Struct* 2017;173:255–67. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.04.040>.
- [116] Maranan GB, Manalo AC, Karunasena W, Benmokrane B, Lutze D. Flexural behaviour of glass fibre reinforced polymer (GFRP) bars subjected to elevated temperature. *23rd Australas Conf Mech Struct Mater* 2014;l:9–12.
- [117] Hajiloo H, Green MF, Gales J. Mechanical properties of GFRP reinforcing bars at high temperatures. *Constr Build Mater* 2018;162:142–54. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.025>.
- [118] Viña J, Argüelles A, Canteli AF. Influence of temperature on the fatigue behaviour of glass fibre reinforced polypropylene. *Strain* 2011;47:222–6. <https://doi.org/10.1111/j.1475-1305.2009.00671.x>.
- [119] Bai Y, Vallée T, Keller T. Delamination of pultruded glass fiber-reinforced polymer composites subjected to axial compression. *Compos Struct* 2009;91:66–73. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2009.04.030>.
- [120] Ellis DS, Tabatabai H, Nabizadeh A. Residual tensile strength and bond properties of GFRP bars after exposure to elevated temperatures. *Materials (Basel)* 2018;11:1–14. <https://doi.org/10.3390/ma11030346>.
- [121] Vieira PSC, da Silva GAS, Lopes BJ, D’Almeida JRM, da Silva AH, Cardoso DCT. Hygrothermal aging of steel/FRP pipe repair systems: A literature review. *Int J Press Vessel Pip* 2023;201:1–55. <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2022.104881>.
- [122] Costa ML, De Almeida SFM, Rezende MC. Hygrothermal effects on dynamic mechanical analysis and fracture behavior of polymeric composites. *Mater Res* 2005;8:335–40. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392005000300019>.

- [123] Yang C, Xing X, Li Z, Zhang S. A Comprehensive Review on Water Diffusion in Polymers Focusing on the Polymer–Metal Interface Combination. *Polymers (Basel)* 2020;12:138. <https://doi.org/10.3390/polym12010138>.
- [124] Gilormini P, Verdu J. On the role of hydrogen bonding on water absorption in polymers. *Polymer (Guildf)* 2018;142:164–9. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.03.033>.
- [125] Adamson MJ. Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. *J Mater Sci* 1980;15:1736–45. <https://doi.org/10.1007/BF00550593>.
- [126] Pomiès F, Carlsson L, Gillespie J. Marine Environmental Effects on Polymer Matrix Composites. *Compos. Mater. Fatigue Fract. Fifth Vol.*, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International; n.d., p. 283-283–21. <https://doi.org/10.1520/STP14020S>.
- [127] Cabral-Fonseca S, Correia JR, Rodrigues MP, Branco FA. Artificial accelerated ageing of GFRP pultruded profiles made of polyester and vinylester resins: Characterisation of physical-chemical and mechanical damage. *Strain* 2012;48:162–73. <https://doi.org/10.1111/j.1475-1305.2011.00810.x>.
- [128] Trautschold OC. A Literature Review on the Study of Moisture in Polymers. 2016.
- [129] Pandiyan S, Krajniak J, Samaey G, Roose D, Nies E. A molecular dynamics study of water transport inside an epoxy polymer matrix. *Comput Mater Sci* 2015;106:29–37. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.04.032>.
- [130] Wu C, Xu W. Atomistic simulation study of absorbed water influence on structure and properties of crosslinked epoxy resin. *Polymer (Guildf)* 2007;48:5440–8. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.06.038>.
- [131] Diamant Y, Marom G, Broutman LJ. The effect of network structure on moisture absorption of epoxy resins. *J Appl Polym Sci* 1981;26:3015–25. <https://doi.org/10.1002/app.1981.070260917>.
- [132] Davies P, Mazéas F, Casari P. Sea water aging of glass reinforced

- composites: Shear behaviour and damage modelling. *J Compos Mater* 2001;35:1343–72. <https://doi.org/10.1106/MNBC-81UB-NF5H-P3ML>.
- [133] Nogueira P, Ramírez C, Torres A, Abad MJ, Cano J, López J, et al. Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system. *J Appl Polym Sci* 2001;80:71–80. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010404\)80:1<71::AID-APP1077>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010404)80:1<71::AID-APP1077>3.0.CO;2-H).
- [134] Sateesh N, Rao PS, Ravishanker DV, Satyanarayana K. Effect of Moisture on GFRP Composite Materials. 4th Int. Conf. Mater. Process. Charact., 2015, p. 2902–8.
- [135] Shamsuddoha M, Djukic LP, Islam MM, Aravinthan T, Manalo A. Mechanical and thermal properties of glass fiber–vinyl ester resin composite for pipeline repair exposed to hot-wet conditioning. *J Compos Mater* 2017;51:1605–17. <https://doi.org/10.1177/0021998316661869>.
- [136] Heshmati M, Haghani R, Al-Emrani M. Durability of bonded FRP-to-steel joints Effects of moisture, de-icing salt solution, temperature and FRP type. *Compos Part B Eng* 2017;119:153–67. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.03.049>.
- [137] Guerhazi N, Ben Tarjem A, Ksouri I, Ayedi HF. On the durability of FRP composites for aircraft structures in hygrothermal conditioning. *Compos Part B Eng* 2013;85:294–304. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.035>.
- [138] Jesthi DK, Nayak RK. Evaluation of mechanical properties and morphology of seawater aged carbon and glass fiber reinforced polymer hybrid composites. *Compos Part B Eng* 2019;174:106980. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106980>.
- [139] Barjasteh E, Nutt SR. Moisture absorption of unidirectional hybrid composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2012;43:158–64. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.10.003>.
- [140] Thomason JL. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 2. Water absorption, voids and the interface. *Composites* 1995;26:477–85. <https://doi.org/10.1016/0010->

4361(95)96805-G.

- [141] Gagani A, Fan Y, Muliana AH, Echtermeyer AT. Micromechanical modeling of anisotropic water diffusion in glass fiber epoxy reinforced composites. *J Compos Mater* 2018;52:2321–35. <https://doi.org/10.1177/0021998317744649>.
- [142] Krauklis, Gagani, Echtermeyer. Long-Term Hydrolytic Degradation of the Sizing-Rich Composite Interphase. *Coatings* 2019;9:263. <https://doi.org/10.3390/coatings9040263>.
- [143] Tual N, Carrere N, Davies P, Bonnemains T, Lolive E. Characterization of sea water ageing effects on mechanical properties of carbon/epoxy composites for tidal turbine blades. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;78:380–9. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.035>.
- [144] Shirrell CD, Sandow FA. The Kinetics of Moisture Diffusion in Three Advanced Composite Epoxy Resin Matrix Material Systems. *Fibrous Compos. Struct. Des.*, Boston, MA: Springer US; 1980, p. 795–808. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1033-4_47.
- [145] Harper BD, Staab GH, Chen RS. A Note on the Effects of Voids Upon the Hygral and Mechanical Properties of AS4/3502 Graphite/Epoxy. *J Compos Mater* 1987;21:280–9. <https://doi.org/10.1177/002199838702100306>.
- [146] P Subramaniyan S, Imam MA, Prabhakar P. Fiber packing and morphology driven moisture diffusion mechanics in reinforced composites. *Compos Part B Eng* 2021;226:109259. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109259>.
- [147] Apolinario G, Ienny P, Corn S, Léger R, Bergeret A, Haudin JM. Effects of water ageing on the mechanical properties of flax and glass fibre composites: Degradation and reversibility. *RILEM Bookseries*, vol. 12, 2016, p. 183–96. https://doi.org/10.1007/978-94-017-7515-1_14.
- [148] Summerscales J. Durability of composites in the marine environment. vol. 208. 2014. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7417-9_1.
- [149] Heshmati M, Haghani R, Al-Emrani M. Effects of moisture on the

- long-term performance of adhesively bonded FRP/steel joints used in bridges. *Compos Part B Eng* 2016;92:447–62.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.02.021>.
- [150] Ounaies M, Harchay M, Dammak F, Daly H Ben. Prediction of hygrothermal behavior of polyester/glass fiber composite in dissymmetric absorption. *J Compos Mater* 2018;52:4001–7.
<https://doi.org/10.1177/0021998318773458>.
- [151] Peret T, Clement A, Freour S, Jacquemin F. Effect of mechanical states on water diffusion based on the free volume theory: Numerical study of polymers and laminates used in marine application. *Compos Part B Eng* 2017;118:54–66.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.02.046>.
- [152] Chakraverty AP, Mohanty UK, Mishra SC, Satapathy A. Sea water ageing of GFRP composites and the dissolved salts. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2015;75. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/75/1/012029>.
- [153] Jiang X, Kolstein H, Bijlaard F, Qiang X. Effects of hygrothermal aging on glass-fibre reinforced polymer laminates and adhesive of FRP composite bridge: Moisture diffusion characteristics. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2014;57:49–58.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.11.002>.
- [154] Tsai CL, Cheng MC, Chang SL. Gradient-dependent model for moisture diffusion in a polymer matrix composite laminate. *J Compos Mater* 2007;41:419–34.
<https://doi.org/10.1177/0021998306063794>.
- [155] Lin YC, Chen X. Moisture sorption-desorption-resorption characteristics and its effect on the mechanical behavior of the epoxy system. *Polymer (Guildf)* 2005;46:11994–2003.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.002>.
- [156] Tsai CL, Cheng MC, Hwang SF, Tsai YS. Characterizing the hygric behavior of composites by suspending method. *J Compos Mater* 2004;38:757–68. <https://doi.org/10.1177/0021998304042480>.
- [157] Kafodya I, Xian G, Li H. Durability study of pultruded CFRP plates immersed in water and seawater under sustained bending: Water

- uptake and effects on the mechanical properties. *Compos Part B Eng* 2015;70:138–48.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.10.034>.
- [158] Shen CH, Springer GS. Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials. *J Compos Mater* 1976;10:2–20.
<https://doi.org/10.1177/002199837601000101>.
- [159] Bouvet G, Cohendoz S, Feaugas X, Touzain S, Mallarino S. Microstructural reorganization in model epoxy network during cyclic hygrothermal ageing. *Polymer (Guildf)* 2017;122:1–11.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.06.032>.
- [160] Wang J, Dai F, Ma L. A multi-scale moisture diffusion coupled with stress model for composite materials. *Compos Struct* 2017;171:345–59. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.03.025>.
- [161] Carter HG, Kibler KG. Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins. *J Compos Mater* 1978;12:118–31. <https://doi.org/10.1177/002199837801200201>.
- [162] Fan Y, Gomez A, Ferraro S, Pinto B, Muliana A, Saponara V La. Diffusion of water in glass fiber reinforced polymer composites at different temperatures. *J Compos Mater* 2019;53:1097–110.
<https://doi.org/10.1177/0021998318796155>.
- [163] De Parscau Du Plessix B, Jacquemin F, Lefébure P, Le Corre S. Characterization and modeling of the polymerization-dependent moisture absorption behavior of an epoxy-carbon fiber-reinforced composite material. *J Compos Mater* 2016;50:2495–505.
<https://doi.org/10.1177/0021998315606510>.
- [164] Starkova O, Chandrasekaran S, Schnoor T, Sevchenko J, Schulte K. Anomalous water diffusion in epoxy/carbon nanoparticle composites. *Polym Degrad Stab* 2019;164:127–35.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.04.010>.
- [165] Fang Y, Wang K, Hui D, Xu F, Liu W, Yang S, et al. Monitoring of seawater immersion degradation in glass fibre reinforced polymer composites using quantum dots. *Compos Part B Eng* 2017;112:93–102. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.12.043>.
- [166] Silva MAG, da Fonseca BS, Biscaia H. On estimates of durability of

- FRP based on accelerated tests. *Compos Struct* 2014;116:377–87.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.05.022>.
- [167] Choi HS, Ahn KJ, Nam JD, Chun HJ. Hygroscopic aspects of epoxy/carbon fiber composite laminates in aircraft environments. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2001;32:709–20.
[https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00145-7](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00145-7).
- [168] Zafar A, Bertocco F, Schjødt-Thomsen J, Rauhe JC. Investigation of the long term effects of moisture on carbon fibre and epoxy matrix composites. *Compos Sci Technol* 2012;72:656–66.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.01.010>.
- [169] Grant TS, Bradley WL. In-Situ Observations in SEM of Degradation of Graphite/Epoxy Composite Materials due to Seawater Immersion. *J Compos Mater* 1995;29:852–67.
<https://doi.org/10.1177/002199839502900701>.
- [170] Valeri P, Fernández Ruiz M, Muttoni A. Tensile response of textile reinforced concrete. *Constr Build Mater* 2020;258:119517.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119517>.
- [171] Structural-Vibration-Solutions. ARTeMIS Modal Pro 6.0 2019.
- [172] Li H, Zhang K, Fan X, Cheng H, Xu G, Suo H. Effect of seawater ageing with different temperatures and concentrations on static/dynamic mechanical properties of carbon fiber reinforced polymer composites. *Compos Part B Eng* 2019;173:106910.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106910>.
- [173] Pomies F, Carlsson LA, Gillespie JW. Marine environmental effects on polymer matrix composites. *ASTM Spec Tech Publ* 1995:283–303. <https://doi.org/10.1520/stp14020s>.
- [174] Panaitescu I, Koch T, Archodoulaki VM. Effects of temperature, humidity and automotive fluids exposure on glass fiber/polyurethane composites. *Polym Compos* 2019;40:2357–67.
<https://doi.org/10.1002/pc.25094>.
- [175] Loos AC, Springer GS. Moisture Absorption of Graphite-Epoxy Composites Immersed in Liquids and in Humid Air. *J Compos Mater* 1979;13:131–47. <https://doi.org/10.1177/002199837901300205>.
- [176] Chateauminois A, Vincent L, Chabert B, Soulier JP. Study of the

- interfacial degradation of a glass-epoxy composite during hygrothermal ageing using water diffusion measurements and dynamic mechanical thermal analysis. *Polymer (Guildf)* 1994;35:4766–74. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90730-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90730-7).
- [177] Yilmaz T, Sinmazcelik T. Effects of hydrothermal aging on glass-fiber/polyetherimide (PEI) composites. *J Mater Sci* 2010;45:399–404. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3954-1>.
- [178] Levine H, Slade L. Water as a plasticizer: physico-chemical aspects of low-moisture polymeric systems. *Water Sci. Rev.* 3, Cambridge University Press; 1988, p. 79–185. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511552083.002>.
- [179] Hollaway LC. A review of the present and future utilisation of FRP composites in the civil infrastructure with reference to their important in-service properties. *Constr Build Mater* 2010;24:2419–45. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.04.062>.
- [180] Teixeira de Freitas S, Banea MD, Budhe S, de Barros S. Interface adhesion assessment of composite-to-metal bonded joints under salt spray conditions using peel tests. *Compos Struct* 2017;164:68–75. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.12.058>.
- [181] Chen Y, Davalos JF, Ray I, Kim HY. Accelerated aging tests for evaluations of durability performance of FRP reinforcing bars for concrete structures. *Compos Struct* 2007;78:101–11. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2005.08.015>.
- [182] Gu H. Dynamic mechanical analysis of the seawater treated glass/polyester composites. *Mater Des* 2009;30:2774–7. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.09.029>.
- [183] Capiel G, Uicich J, Arrosio F, Fasce D, Morán J, Montemartini PE. pH Effect on epoxy-anhydride water aging. *Polym Degrad Stab* 2021;193:109747. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109747>.
- [184] Kootsookos A, Mouritz AP. Seawater durability of glass- and carbon-polymer composites. *Compos Sci Technol* 2004;64:1503–11. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2003.10.019>.
- [185] Berketis K, Tzetzis D, Hogg PJ. Impact damage detection and

- degradation monitoring of wet GFRP composites using noncontact ultrasonics. *Polym Compos* 2009;30:1043–9.
<https://doi.org/10.1002/pc.20652>.
- [186] Antoon MK, Koenig JL. Irreversible effects of moisture on the epoxy matrix in glass-reinforced composites. *Composites* 1981;12:298.
[https://doi.org/10.1016/0010-4361\(81\)90073-2](https://doi.org/10.1016/0010-4361(81)90073-2).
- [187] El Yagoubi J, Lubineau G, Traidia A, Verdu J. Monitoring and simulations of hydrolysis in epoxy matrix composites during hygrothermal aging. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;68:184–92. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.10.002>.
- [188] Schutte CL. Environmental durability of glass-fiber composites. *Mater Sci Eng R* 1994;13:265–323. [https://doi.org/10.1016/0927-796X\(94\)90002-7](https://doi.org/10.1016/0927-796X(94)90002-7).
- [189] Huang G, Sun H. Effect of water absorption on the mechanical properties of glass/polyester composites. *Mater Des* 2007;28:1647–50. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.03.014>.
- [190] Heshmati M, Haghani R, Al-Emrani M. Hygrothermal durability of adhesively bonded FRP/steel joints. 2015.
- [191] Bouadi H, Sun CT. Hygrothermal Effects on the Stress Field of Laminated Composites. *J Reinf Plast Compos* 1989;8:40–54.
<https://doi.org/10.1177/073168448900800103>.
- [192] Wood CA, Bradley WL. Determination of the effect of seawater on the interfacial strength of an interlayer E-glass/graphite/epoxy composite by in situ observation of transverse cracking in an environmental SEM. *Compos Sci Technol* 1997;57:1033–43.
[https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(96\)00170-4](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(96)00170-4).
- [193] Herakovich. *Mechanics of Fibrous-Composites*. 1998.
- [194] Abhilash AS, Joshi SP, Mukherjee A, Mishnaevsky L. Micromechanics of diffusion-induced damage evolution in reinforced polymers. *Compos Sci Technol* 2011;71:333–42.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.11.027>.
- [195] Jain D, Mukherjee A. Three-dimensional hygromechanical analysis of fibre polymer composites: Effect of boundary conditions. *Compos Part B Eng* 2016;90:203–11.

- <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.12.011>.
- [196] Jain D, Mukherjee A, Kwatra N. Local micromechanics of moisture diffusion in fiber reinforced polymer composites. *Int J Heat Mass Transf* 2014;76:199–209.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.04.031>.
- [197] Robert M, Wang P, Cousin P, Benmokrane B. Temperature as an accelerating factor for long-term durability testing of FRPs: Should there be any limitations? *J Compos Constr* 2010;14:361–7.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)CC.1943-5614.0000102](https://doi.org/10.1061/(ASCE)CC.1943-5614.0000102).
- [198] Karad SK, Attwood D, Jones FR. Moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices. Part V: Effect of resin structure. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2005;36:764–71.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.10.022>.
- [199] El-Sa'ad L, Darby MI, Yates B. Moisture absorption by epoxy resins: The reverse thermal effect. *J Mater Sci* 1990;25:3577–82.
<https://doi.org/10.1007/BF00575392>.
- [200] Chaplin A, Hamerton I, Herman H, Mudhar AK, Shaw SJ. Studying water uptake effects in resins based on cyanate ester/bismaleimide blends. *Polymer (Guildf)* 2000;41:3945–56.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00603-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00603-5).
- [201] Gibson RF. *Principles of Composite Materials*. McGraw-Hill; 1994.
- [202] Italian National Research Council. CNR-DT 205/2007 - Guide for the Design and Construction of Structures made of FRP Pultruded Elements. *Adv Comm Tech Recomm Constr* 2008;205:50.
- [203] AMERICAN COMPOSITES MANUFACTURERS ASSOCIATION. Pre-Standard for Load and Resistance Factor Design (LRFD) of Pultruded Fiber Reinforced Polymer (FRP) Structures (Final). *Acma* 2010:215.
- [204] Ascione L, Caron J-F, Godonou P, van IJselmuiden K, Knippers J, Mottram T, et al. Prospect for New Guidance in the Design of FRP. 2016. <https://doi.org/10.2788/22306>.
- [205] ASTM International. D4065-12 Standard Practice for Plastics : Dynamic Mechanical Properties : Determination and Report of Procedures. *Am Soc Test Mater* 2012;i:1–7.

- <https://doi.org/10.1520/D4065-12.1.8>.
- [206] Barrios VAE, Méndez JRR, Aguilar NVP, Espinosa GA, Rodríguez JLD. FTIR - An Essential Characterization Technique for Polymeric Materials. *Infrared Spectrosc - Mater Sci Eng Technol* 2012. <https://doi.org/10.5772/36044>.
- [207] Grimes JH. *Introductory Training for Bruker Automation*. n.d.
- [208] González MG, Cabanelas JC, Baselga J. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. *Infrared Spectrosc - Mater Sci Eng Technol* 2012;2. <https://doi.org/10.5772/36323>.
- [209] Munirathamma LM, Ravikumar HB. Microstructural characterization of short glass fibre reinforced polyethersulfone composites: A positron lifetime study. *J Appl Polym Sci* 2016;133. <https://doi.org/10.1002/app.43647>.
- [210] Alia C, Jofre-Reche JA, Suárez JC, Arenas JM, Martín-Martínez JM. Characterization of the chemical structure of vinyl ester resin in a climate chamber under different conditions of degradation. *Polym Degrad Stab* 2018;153:88–99. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.014>.
- [211] Yang S, Liu W, Fang Y, Huo R. Influence of hygrothermal aging on the durability and interfacial performance of pultruded glass fiber-reinforced polymer composites. *J Mater Sci* 2019;54:2102–21. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2944-6>.
- [212] Aliá C, Jofre-Reche JA, Suárez JC, Arenas JM, Martín-Martínez JM. Influence of post-curing temperature on the structure, properties, and adhesion of vinyl ester adhesive. *J Adhes Sci Technol* 2015;29:518–31. <https://doi.org/10.1080/01694243.2014.995910>.
- [213] Ghorbel I, Valentin D. Hydrothermal effects on the physico-chemical properties of pure and glass fiber reinforced polyester and vinylester resins. *Polym Compos* 1993;14:324–34. <https://doi.org/10.1002/pc.750140408>.
- [214] Arrieta JS, Richaud E, Fayolle B, Nizeyimana F. Thermal oxidation of vinyl ester and unsaturated polyester resins. *Polym Degrad Stab* 2016;129:142–55.

- <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.003>.
- [215] Ardhyananta H, Puspawati FD, Wicaksono ST, Widyastuti, Wibisono AT, Kurniawan BA, et al. Mechanical and Thermal Properties of Unsaturated Polyester/Vinyl Ester Blends Cured at Room Temperature. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2017;202. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/202/1/012088>.
- [216] da Silva LV, de Menezes EAW, Tarpani JR, Amico SC. Accelerated Ageing Effects on Short-Beam Strength Behavior of Pultruded CFRP Rods. *Appl Compos Mater* 2022;29:855–69. <https://doi.org/10.1007/s10443-021-09985-w>.
- [217] Bank LC, Gentry TR, Thompson BP, Russell JS. A model specification for FRP composites for civil engineering structures. *Constr Build Mater* 2003;17:405–37. [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(03\)00041-2](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(03)00041-2).
- [218] Orifici AC, Herszberg I, Thomson RS. Review of methodologies for composite material modelling incorporating failure. *Compos Struct* 2008;86:194–210. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2008.03.007>.
- [219] Salamt-Talab M, Delzendehrooy F, Akhavan-Safar A, Safari M, Bahrami-Manesh H, Da Silva LFM. Environmental effects on mode II fracture toughness of unidirectional E-glass/vinyl ester laminated composites. *Sci Eng Compos Mater* 2021;28:382–93. <https://doi.org/10.1515/secm-2021-0028>.
- [220] Fernandes RL, De Moura MFSF, Moreira RDF. Effect of temperature on pure modes I and II fracture behavior of composite bonded joints. *Compos Part B Eng* 2016;96:35–44. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.04.022>.
- [221] Shahverdi M, Vassilopoulos AP, Keller T. A phenomenological analysis of Mode I fracture of adhesively-bonded pultruded GFRP joints. *Eng Fract Mech* 2011;78:2161–73. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2011.04.007>.
- [222] Shahverdi M, Vassilopoulos AP, Keller T. Mixed-mode fatigue failure criteria for adhesively-bonded pultruded GFRP joints. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2013;54:46–55. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.06.017>.

- [223] Morais AB De, Rebelo CC, Castro PMST De, Marques AT, Davies P. Interlaminar fracture studies in Portugal : past , present and future concerned with improving test methods on unidirectional [0°] n specimens . The focus was on the mode I Double Cantilever Beam (DCB) test and on mode II End Notched Flexure (ENF) a 2004;27:767–73.
- [224] Khan R. Fiber bridging in composite laminates: A literature review. *Compos Struct* 2019;229. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111418>.
- [225] Baley C, Davies P, Grohens Y, Dolto G. Application of Interlaminar Tests to Marine Composites. A Literature Review. *Appl Compos Mater* 2004;11:99–126. <https://doi.org/10.1023/B:ACMA.0000012902.93986.bf>.
- [226] Wang H, Vu-Khanh T. Use of end-loaded-split (ELS) test to study stable fracture behaviour of composites under mode II loading. *Compos Struct* 1996;36:71–9. [https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(96\)00066-9](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(96)00066-9).
- [227] de Moura MFSF, de Morais AB. Equivalent crack based analyses of ENF and ELS tests. *Eng Fract Mech* 2008;75:2584–96. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2007.03.005>.
- [228] Schuecker C, Davidson BD. Evaluation of the accuracy of the four-point bend end-notched flexure test for mode II delamination toughness determination. *Compos Sci Technol* 2000;60:2137–46. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00113-5](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00113-5).
- [229] Martin RH, Davidson BD. Mode II fracture toughness evaluation using four point bend, end notched flexure test. *Plast Rubber Compos Process Appl* 1999;28:401–6. <https://doi.org/10.1179/146580199101540565>.
- [230] Szekrényes A. Prestressed fracture specimen for delamination testing of composites. *Int J Fract* 2006;139:213–37. <https://doi.org/10.1007/s10704-006-0043-1>.
- [231] Kusaka T, Hojo M, Mai YW, Kurokawa T, Nojima T, Ochiai S. Rate dependence of mode I fracture behaviour in carbon-fibre/epoxy composite laminates. *Compos Sci Technol* 1998;58:591–602.

- [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(97\)00176-0](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(97)00176-0).
- [232] Davidson P, Waas AM. Non-smooth mode I fracture of fibre-reinforced composites: An experimental, numerical and analytical study. *Philos Trans R Soc A Math Phys Eng Sci* 2012;370:1942–65. <https://doi.org/10.1098/rsta.2011.0381>.
- [233] de Moraes AB, Pereira AB. Application of the effective crack method to mode I and mode II interlaminar fracture of carbon/epoxy unidirectional laminates. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2007;38:785–94. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.09.001>.
- [234] Blackman BRK, Brunner AJ, Williams JG. Mode II fracture testing of composites: a new look at an old problem. *Eng Fract Mech* 2006;73:2443–55. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2006.05.022>.
- [235] ASTM D7905. Standard test method for determination of the mode II interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites. *Astm* 2014:1–18. <https://doi.org/10.1520/D7905>.
- [236] Davidson BD, Teller SS. Recommendations for an ASTM standardized test for determining G IIc of unidirectional laminated polymeric matrix composites. *J ASTM Int* 2010;7:1–11. <https://doi.org/10.1520/JAI102619>.
- [237] Liu S, Cheng X, Zhang Q, Zhang J, Bao J, Guo X. An investigation of hygrothermal effects on adhesive materials and double lap shear joints of CFRP composite laminates. *Compos Part B Eng* 2016;91:431–40. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.01.051>.
- [238] Goglio L, Rezaei M. Effect of environmental exposure on the fracture properties of an epoxy adhesive. *J Adhes* 2013;89:807–21. <https://doi.org/10.1080/00218464.2012.761569>.
- [239] Fernandes RL, De Moura MFSF, Moreira RDF. Effect of moisture on pure mode I and II fracture behaviour of composite bonded joints. *Int J Adhes Adhes* 2016;68:30–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.01.010>.
- [240] Banea MD, Da Silva LFM, Campilho RDSG. Effect of temperature on tensile strength and mode I fracture toughness of a high

- temperature epoxy adhesive. *J Adhes Sci Technol* 2012;26:939–53. <https://doi.org/10.1163/156856111X593649>.
- [241] Abdel-Monsef S, Renart J, Carreras L, Maimí P, Turon A. Environmental effects on the cohesive laws of the composite bonded joints. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2022;155:106798. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106798>.
- [242] Gustafson PA, Waas AM. Experiments and Cohesive Zone Model Parameters for T650/AFR-PE-4/FM680-1 at High Temperatures. *J Aerosp Eng* 2011;24:285–97. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)as.1943-5525.0000083](https://doi.org/10.1061/(asce)as.1943-5525.0000083).
- [243] Selzer R, Friedrich K. Influence of water up-take on interlaminar fracture properties of carbon fibre-reinforced polymer composites. *J Mater Sci* 1995;30:334–8. <https://doi.org/10.1007/BF00354392>.
- [244] Banea MD, Da Silva LFM, Campilho RDSG. Mode I fracture toughness of adhesively bonded joints as a function of temperature: Experimental and numerical study. *Int J Adhes Adhes* 2011;31:273–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2010.09.005>.
- [245] Banea MD, Da Silva LFM, Campilho RDSG. Mode II fracture toughness of adhesively bonded joints as a function of temperature: Experimental and numerical study. *J Adhes* 2012;88:534–51. <https://doi.org/10.1080/00218464.2012.660835>.
- [246] Lucas JP, Zhou J. Moisture Absorption Effects on Delamination Fracture Mechanisms of Carbon Fiber Polymeric Matrix Composites. *9th Int Confernece Compos Mater* 1993:633-.
- [247] Wong KJ, Johar M, Kolor SSR, Petru M, Tamin MN. Moisture absorption effects on mode II delamination of carbon/epoxy composites. *Polymers (Basel)* 2020;12. <https://doi.org/10.3390/POLYM12092162>.
- [248] Berry NG, d’Almeida JRM, Barcia FL, Soares BG. Effect of water absorption on the thermal-mechanical properties of HTPB modified DGEBA-based epoxy systems. *Polym Test* 2007;26:262–7. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.10.009>.
- [249] Zhou JM, Lucas JP. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. *Polymer (Guildf)* 1999;40:5505–12.

- [250] Zhou J, Lucas JP. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: Variations of glass transition temperature. *Polymer (Guildf)* 1999;40:5513–22. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00791-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00791-5).
- [251] Mast PW, Nash GE, Michopoulos JG, Thomas R, Badaliane R, Wolock I. Characterization of strain-induced damage in composites based on the dissipated energy density part II. *Composite specimens and naval structures. Theor Appl Fract Mech* 1995;22:97–114. [https://doi.org/10.1016/0167-8442\(94\)00051-2](https://doi.org/10.1016/0167-8442(94)00051-2).
- [252] Mast PW, Nash GE, Michopoulos JG, Thomas R, Badaliane R, Wolock I. Characterization of strain-induced damage in composites based on the dissipated energy density Part III. General material constitutive relation. *Theor Appl Fract Mech* 1995;22:115–25. [https://doi.org/10.1016/0167-8442\(94\)00052-3](https://doi.org/10.1016/0167-8442(94)00052-3).
- [253] Huang H, Springer GS, Christensen RM. Predicting Failure in Composite Laminates Using Dissipated Energy. *J Compos Mater* 2003;37:2073–99. <https://doi.org/10.1177/002199803035187>.
- [254] Banea MD, Da Silva LFM. Adhesively bonded joints in composite materials: An overview. *Proc Inst Mech Eng Part L J Mater Des Appl* 2009;223:1–18. <https://doi.org/10.1243/14644207JMDA219>.
- [255] Barbeiro EJ. Finite element analysis of composite materials. vol. 3. 2014. <https://doi.org/10.1080/10759419608945852>.
- [256] Hua Y, Crocombe AD, Wahab MA, Ashcroft IA. Modelling environmental degradation in EA9321-bonded joints using a progressive damage failure model. *J Adhes* 2006;82:135–60. <https://doi.org/10.1080/00218460600559557>.
- [257] Hua Y, Crocombe AD, Wahab MA, Ashcroft IA. Continuum damage modelling of environmental degradation in joints bonded with EA9321 epoxy adhesive. *Int J Adhes Adhes* 2008;28:302–13. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2007.08.005>.
- [258] Hua Y, Crocombe AD, Wahab MA, Ashcroft IA. Continuum damage modelling of environmental degradation in joints bonded with E32 epoxy adhesive. *J Adhes Sci Technol* 2007;21:179–95. <https://doi.org/10.1163/156856107780437444>.
- [259] Loh WK, Crocombe AD, Abdel Wahab MM, Ashcroft IA.

- Environmental degradation of the interfacial fracture energy in an adhesively bonded joint. *Eng Fract Mech* 2002;69:2113–28.
[https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(02\)00004-8](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(02)00004-8).
- [260] Katnam KB, Sargent JP, Crocombe AD, Khoramishad H, Ashcroft IA. Characterisation of moisture-dependent cohesive zone properties for adhesively bonded joints. *Eng Fract Mech* 2010;77:3105–19.
<https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2010.08.023>.
- [261] Katnam KB, Crocombe AD, Sugiman H, Khoramishad H, Ashcroft IA. Static and fatigue failures of adhesively bonded laminate joints in moist environments. *Int J Damage Mech* 2011;20:1217–26.
<https://doi.org/10.1177/1056789510395363>.
- [262] Science C. *Composites . M a Y* 1991 1991;3:1990–1.
- [263] Rybicki EF, Kanninen MF. A finite element calculation of stress intensity factors by a modified crack closure integral. *Eng Fract Mech* 1977;9:931–8. [https://doi.org/10.1016/0013-7944\(77\)90013-3](https://doi.org/10.1016/0013-7944(77)90013-3).
- [264] Davidson BD, Hu H, Yan H. An efficient procedure for determining mixed-mode energy release rates in practical problems of delamination. *Finite Elem Anal Des* 1996;23:193–210.
[https://doi.org/10.1016/S0168-874X\(96\)80007-2](https://doi.org/10.1016/S0168-874X(96)80007-2).
- [265] Orifici AC, Thomson RS, Degenhardt R, Bisagni C, Bayandor J. A finite element methodology for analysing degradation and collapse in postbuckling composite aerospace structures. *J Compos Mater* 2009;43:3239–63. <https://doi.org/10.1177/0021998309345294>.
- [266] R. Koloor SS, Tamin MN. Mode-II interlaminar fracture and crack-jump phenomenon in CFRP composite laminate materials. *Compos Struct* 2018;204:594–606.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.07.132>.
- [267] Arrese A, Insausti N, Mujika F, Perez-Galmés M, Renart J. A novel experimental procedure to determine the cohesive law in ENF tests. *Compos Sci Technol* 2019;170:42–50.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.11.031>.
- [268] Bianchi F, Zhang X. Predicting mode-II delamination suppression in z-pinned laminates. *Compos Sci Technol* 2012;72:924–32.

<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.03.003>.

- [269] Ungsuwarungsri T, Knauss WG. The role of damage-softened material behavior in the fracture of composites and adhesives. *Int J Fract* 1987;35:221–41. <https://doi.org/10.1007/BF00015590>.
- [270] Tan W, Martínez-Pañeda E. Phase field fracture predictions of microscopic bridging behaviour of composite materials. *Compos Struct* 2022;286. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115242>.
- [271] Goutianos S. Experimental investigation of the path-independent fracture of composites. *Compos Part B Eng* 2021;226. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109352>.
- [272] Maimí P, Wagih A, Ortega A, Xavier J, Blanco N, Ponces Camanho P. On the experimental determination of the J -curve of quasi-brittle composite materials. *Int J Fract* 2020;224:199–215. <https://doi.org/10.1007/s10704-020-00456-0>.
- [273] Garcia Perez P, Bouvet C, Chettah A, Dau F, Ballere L, Pérès P. Effect of unstable crack growth on mode II interlaminar fracture toughness of a thermoplastic PEEK composite. *Eng Fract Mech* 2019;205:486–97. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2018.11.022>.
- [274] De Morais AB. Analysis of mode II interlaminar fracture of multidirectional laminates. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2004;35:51–7. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.007>.
- [275] ASTM International. D2584-18 Standard test method for ignition loss of cured reinforced resin. *Am Soc Test Mater* 2018:1–3. <https://doi.org/10.1520/D2584-08.2>.
- [276] ASTM International. D7028 – 07 Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA Tg) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) 1. *Am Soc Test Mater* 2008;i:1–14. <https://doi.org/10.1520/D7028-07E01.2>.
- [277] ASTM International. E1131 – 20 Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry 1. *Am Soc Test Mater* 2015;08:6. <https://doi.org/10.1520/E1131-08R14.2>.
- [278] ASTM International. D6348 – 12 Standard Test Method for Determination of Gaseous Compounds by Extractive Direct Interface

- Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy 1. Am Soc Test Mater 2003;03:1–18. <https://doi.org/10.1520/D6348-12>. Copyright.
- [279] INTERNATIONAL STANDARD. EN ISO 14130 : Fiber-reinforced plastic composites Determination of interlaminar shear strength. Int Stand 1997.
- [280] ASTM International. D5229/D5229-20 Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials. Am Soc Test Mater 2020;92:1–13. <https://doi.org/10.1520/D5229>.
- [281] Scientific TF. AvizoFire 8.1 2018.
- [282] ASTM International. ASTM E119-21 - Standard Test Methods for Fire Tests of Building Construction and Materials. ASTM Int West Conshohocken, PA 2021.
- [283] Feng P, Wang J, Wang Y, Loughery D, Niu D. Effects of corrosive environments on properties of pultruded GFRP plates. Compos Part B Eng 2014;67:427–33. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.08.021>.
- [284] Post NL, Riebel F, Zhou A, Keller T, Case SW, Lesko JJ. Investigation of 3D moisture diffusion coefficients and damage in a pultruded E-glass/Polyester structural composite. J Compos Mater 2009;43:75–96. <https://doi.org/10.1177/0021998308098152>.
- [285] Gopi S, Loganathan GB, Sekar BK, Krishnamoorthy RK, Sekaran V, Mohan AR. Influence of water absorption on glass fibre reinforced IPN composite pipes. Polimeros 2019;29:1–8. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.02818>.
- [286] Sobrinho LL, Ferreira M, Bastian FL. The effects of water absorption on an ester vinyl resin system. Mater Res 2009;12:353–61. <https://doi.org/10.1590/s1516-14392009000300017>.
- [287] Bullions TA, Jungk JM, Loos AC, McGrath JE. Moisture Sorption Effects on Carbon Fiber-Reinforced PhenyEthyne-Terminated Ultem Composites. Thermoplast Compos Mater 2000;13.
- [288] Solutions C. VIC-Snap n.d.
- [289] International A. D3171-15 Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials. Am Soc Test Mater 2015;76:1–10.

- <https://doi.org/10.1520/D3171-15.2>.
- [290] Gibson AG, Wu YS, Evans JT, Mouritz AP. Laminate theory analysis of composites under load in fire. *J Compos Mater* 2006;40:639–58. <https://doi.org/10.1177/0021998305055543>.
- [291] TA Instruments. Dynamic mechanical analyzer Q800 n.d. https://www.tainstruments.com/dt_gallery/thermal-analysis/dynamic-mechanical-analyzer-q800-dma-2/).
- [292] Perkin Elmer. TGA - Thermogravimetric Analyzere n.d. <https://www.artisanTG.com/PLC/63254-1/Perkin-Elmer-Pyris-1-TGA-Thermogravimetric-Analyzer>.
- [293] ASTM International. E2550-17 Standard Test Method for Loss-On-Drying by Thermogravimetry. *Am Soc Test Mater* 2017;11:1–6. <https://doi.org/10.1520/E2550-17>.
- [294] JOSEPH D. MENCZEL and R. BRUCE PRIME. THERMAL ANALYSIS OF POLYMERS - Fundamentals and Applications. 2009.
- [295] Sonelastic S. Manual de instalação e operação Manual de Instalação e Operação n.d.;55.
- [296] Lopes BJ, da Silva GAS, d’Almeida JRM. Evaluation of the Residual Strength of a Polyester/E-Glass Composite Tray After Exposure to High Temperatures Due to a Nearby Fire Event. *Fire Technol* 2018;54:853–65. <https://doi.org/10.1007/s10694-018-0726-y>.
- [297] Chandra R, Singh SP, Gupta K. Damping studies in fiber-reinforced composites - a review. *Compos Struct* 1999;46:41–51. [https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(99\)00041-0](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(99)00041-0).
- [298] Quinayá DCP, D’almeida JRM. Nondestructive characterization of epoxy matrix composites reinforced with Luffa lignocellulosic fibers. *Rev Mater* 2017;22. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170002.0181>.
- [299] Tang X, Yan X. A review on the damping properties of fiber reinforced polymer composites. *J Ind Text* 2020;49:693–721. <https://doi.org/10.1177/1528083718795914>.
- [300] ASTM E1876. Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus , Shear Modulus , and Poisson’s Ratio by Impulse Excitation of Vibration. *Astm* 2015;i:1–17. <https://doi.org/10.1520/E1876->

- 15.responsibility.
- [301] Aniskevich K, Aniskevich A, Arnautov A, Jansons J. Mechanical properties of pultruded glass fiber-reinforced plastic after moistening. *Compos Struct* 2012;94:2914–9. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2012.04.030>.
- [302] Loh WK, Crocombe AD, Wahab MMA, Ashcroft IA. Modelling anomalous moisture uptake, swelling and thermal characteristics of a rubber toughened epoxy adhesive. *Int J Adhes Adhes* 2005;25:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2004.02.002>.
- [303] Castaldo R, Falco F De, Avolio R, Bossanne E, Fernandes FC, Cocca M, et al. Critical Factors for the Recycling of Different End-of-Life Materials : Wood Wastes , Automotive, Turbine Blades. *Polymers (Basel)* 2019;11.
- [304] Bonon AJ, Weck M, Bonfante EA, Coelho PG. Physicochemical characterization of three fiber-reinforced epoxide-based composites for dental applications. *Mater Sci Eng C* 2016;69:905–13. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.002>.
- [305] Koto N, Soegijono B. Effect of Rice Husk Ash Filler of Resistance Against of High-Speed Projectile Impact on Polyester-Fiberglass Double Panel Composites. *J Phys Conf Ser* 2019;1191. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1191/1/012058>.
- [306] Compston P, Jar PYB, Burchill PJ, Takahashi K. Effect of matrix toughness and loading rate on the mode-II interlaminar fracture toughness of glass-fibre/vinyl-ester composites. *Compos Sci Technol* 2001;61:321–33. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00226-8](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00226-8).
- [307] Reis JP, de Moura MFSF, Moreira RDF, Silva FGA. Pure mode I and II interlaminar fracture characterization of carbon-fibre reinforced polyamide composite. *Compos Part B Eng* 2019;169:126–32. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.03.069>.
- [308] Dharmawan F, Simpson G, Herszberg I, John S. Mixed mode fracture toughness of GFRP composites. *Compos Struct* 2006;75:328–38. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2006.04.020>.

- [309] Elsevier Journal. Composite: Part B 2022.
- [310] Fergani H, Di Benedetti M, Miàs Oller C, Lynsdale C, Guadagnini M. Durability and degradation mechanisms of GFRP reinforcement subjected to severe environments and sustained stress. *Constr Build Mater* 2018;170:637–48. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.092>.
- [311] Wang HT, Wu G. Bond-slip models for CFRP plates externally bonded to steel substrates. *Compos Struct* 2018;184:1204–14. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.10.033>.
- [312] Wu Z, Li J, Huang C, Li L. Effect of matrix modification on interlaminar shear strength of glass fibre reinforced epoxy composites at cryogenic temperature. *Phys Procedia* 2015;67:1068–73. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.06.202>.
- [313] Sideridis E, Papadopoulos GA. Short-beam and three-point-bending tests for the study of shear and flexural properties in unidirectional-fiber-reinforced epoxy composites. *J Appl Polym Sci* 2004;93:63–74. <https://doi.org/10.1002/app.20382>.
- [314] Mahieux CA, Reifsnider KL. Property modeling across transition temperatures in polymers: Application to thermoplastic systems. *J Mater Sci* 2002;37:911–20. <https://doi.org/10.1023/A:1014383427444>.
- [315] Carra G, Carvelli V. Ageing of pultruded glass fibre reinforced polymer composites exposed to combined environmental agents. *Compos Struct* 2014;108:1019–26. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.10.042>.
- [316] Phani KK, Bose NR. Temperature dependence of hydrothermal ageing of CSM-laminate during water immersion. *Compos Sci Technol* 1987;29:79–87. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(87\)90050-9](https://doi.org/10.1016/0266-3538(87)90050-9).
- [317] ASTM standard. ASTM D 5229– 92 – Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials. *ASTM Stand* 2010;92:1–13. <https://doi.org/10.1520/D5229>.
- [318] Joliff Y, Belec L, Chailan JF. Modified water diffusion kinetics in an

unidirectional glass/fibre composite due to the interphase area:
Experimental, analytical and numerical approach. *Compos Struct*
2013;97:296–303. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2012.09.044>.

- [319] Crank J. *The Mathematics of Diffusion*. vol. 79. 2nd ed. 1975.
- [320] Ganesh Gupta K BNVS, Hiremath MM, Ray BC, Prusty RK.
Improved mechanical responses of GFRP composites with epoxy-
vinyl ester interpenetrating polymer network. *Polym Test*
2021;93:107008.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.107008>.
- [321] Liao K, Schultheisz CR, Hunston DL. Effects of environmental aging
on the properties of pultruded GFRP. *Compos Part B Eng*
1999;30:485–93. [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(99\)00013-X](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(99)00013-X).
- [322] Bank LC, Gentry TR, Barkatt A. Accelerated Test Methods to
Determine the Long-Term Behavior of FRP Composite Structures:
Environmental Effects. *J Reinf Plast Compos* 1995;14:559–87.
<https://doi.org/10.1177/073168449501400602>.
- [323] Kim HY, Park YH, You YJ, Moon CK. Short-term durability test for
GFRP rods under various environmental conditions. *Compos Struct*
2008;83:37–47. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2007.03.005>.
- [324] Silva MG, Silva AB, Giacomini F, Arzani VC, Ferreira FL, Ruggeri T.
Tingimento de têxteis com o corante natural extraído dos
excrementos do bicho-da-seda. *Química Têxtil* 2016;124:38–44.

ANEXO A – DADOS BIBLIOGRÁFICOS PARA AS PROPRIEDADES DE MATERIAIS COMPÓSITOS PRFs

São apresentados neste anexo os dados bibliográficos utilizados para a obtenção das curvas de retenção de resistência longitudinal e transversal dos compósitos PRFV. Esses dados foram obtidos por meio de uma revisão da literatura especializada.

Tabela A 1. Retenção de propriedades longitudinais de compósitos PRFV pultrudados compostos por resina éster vinílica

Referência	Ensaio	Condição	Temperatura	Tempo	Retenção (%)
[321]	Tração	De/W	25	380	70
[322]	Tração	De/W	23	672	98
[322]	Tração	De/W	23	2016	90
[322]	Tração	De/W	23	5376	98
[322]	Tração	De/W	50	168	96
[322]	Tração	De/W	50	336	96
[322]	Tração	De/W	50	672	89
[322]	Tração	De/W	50	2016	87
[322]	Tração	De/W	50	5376	74
[322]	Tração	De/W	80	168	75
[322]	Tração	De/W	80	336	75
[322]	Tração	De/W	80	672	70
[36]	Tração	De/W	23	840	93
[36]	Tração	De/W	23	1680	92
[36]	Tração	De/W	23	2520	91
[36]	Tração	De/W	23	3360	88
[36]	Tração	De/W	23	5040	87
[36]	Tração	De/W	23	8400	73
[36]	Tração	De/W	23	12600	65
[36]	Tração	De/W	40	840	83
[36]	Tração	De/W	40	1680	71
[36]	Tração	De/W	40	2520	67
[36]	Tração	De/W	40	3360	65
[36]	Tração	De/W	40	5040	63
[36]	Tração	De/W	40	8400	58
[36]	Tração	De/W	40	12600	51
[36]	Tração	De/W	60	840	68
[36]	Tração	De/W	60	1680	59
[36]	Tração	De/W	60	2520	56
[36]	Tração	De/W	60	3360	54
[36]	Tração	De/W	60	5040	50
[36]	Tração	De/W	60	8400	45
[36]	Tração	De/W	60	12600	38
[36]	Tração	De/W	80	840	50
[36]	Tração	De/W	80	1680	48
[36]	Tração	De/W	80	2520	46

ANEXO A – DADOS BIBLIOGRÁFICOS PARA AS PROPRIEDADES DE MATERIAIS COMPÓSITOS PRFs

[36]	Tração	De/W	80	3360	45
[36]	Tração	De/W	80	5040	42
[36]	Tração	De/W	80	8400	38
[36]	Tração	De/W	80	12600	29
[323]	Tração	DW	20	24	102
[323]	Tração	DW	20	48	102
[323]	Tração	DW	20	120	102
[323]	Tração	DW	20	240	111
[323]	Tração	DW	20	480	103
[323]	Tração	DW	20	720	96
[323]	Tração	DW	20	1440	90
[323]	Tração	DW	20	2880	79
[323]	Tração	DW	20	3600	73
[323]	Tração	DW	80	24	79
[323]	Tração	DW	80	48	74
[323]	Tração	DW	80	120	63
[323]	Tração	DW	80	240	58
[323]	Tração	DW	80	480	54
[323]	Tração	DW	80	720	49
[323]	Tração	DW	80	1440	49
[323]	Tração	DW	80	2880	47
[323]	Tração	DW	80	3600	45
[127]	Tração	De/W	20	2160	86
[127]	Tração	De/W	20	4320	90
[127]	Tração	De/W	20	6480	82
[127]	Tração	De/W	20	8640	87
[127]	Tração	De/W	20	12960	91
[127]	Tração	De/W	40	2160	90
[127]	Tração	De/W	40	4320	81
[127]	Tração	De/W	40	6480	77
[127]	Tração	De/W	40	8640	91
[127]	Tração	De/W	40	12960	84
[127]	Tração	De/W	60	2160	80
[127]	Tração	De/W	60	4320	64
[127]	Tração	De/W	60	6480	63
[127]	Tração	De/W	60	8640	65
[127]	Tração	De/W	60	12960	60
[127]	Tração	RH 100%	20	2160	87
[127]	Tração	RH 100%	20	4320	75
[127]	Tração	RH 100%	20	6480	69
[172]	Tração	SW	50	720	93,6
[172]	Tração	SW	50	2160	90,6
[172]	Tração	SW	50	3600	91
[172]	Tração	SW	30	5040	94,6
[172]	Tração	SW	50	5040	88,5

ANEXO A – DADOS BIBLIOGRÁFICOS PARA AS PROPRIEDADES DE MATERIAIS COMPÓSITOS PRFs

[172]	Tração	SW	70	5040	83,2
[36]	Tração	DW	23	70	94,4
[36]	Tração	DW	40	70	72,2
[36]	Tração	DW	60	70	61,1
[36]	Tração	DW	80	70	50
[36]	Tração	DW	23	560	65,2
[36]	Tração	DW	40	560	514
[36]	Tração	DW	60	560	37,9
[36]	Tração	DW	80	560	28,2
[184]	Flexão	Água salina	23	480	80
[184]	Flexão	Água salina	23	960	65
[127]	Flexão	Água	20	540	82
[127]	Flexão	Água	40	540	78
[127]	Flexão	Água	60	540	58
[127]	Flexão	Água salina	20	540	82
[127]	Flexão	Água salina	40	540	78
[127]	Flexão	Água salina	60	540	58

DW = distilled water; SW = seawater; RH = relative humidity

Tabela A 2. Propriedades transversais de compósitos GPF com matriz éster vinílica

Referência	Ensaio	Condição	Temperatura (°C)	Tempo (dias)	Retenção (%)
[127]	ILSS	Água	20	540	101
[127]	ILSS	Água	40	540	77
[127]	ILSS	Água	60	540	59
[127]	ILSS	Água salina	20	540	93
[127]	ILSS	Água salina	40	540	83
[127]	ILSS	Água salina	60	540	62
[36]	ILSS	Água destilada	23	105	95,9
[36]	ILSS	Água destilada	40	105	96
[36]	ILSS	Água destilada	60	105	83,5
[36]	ILSS	Água destilada	80	105	70,8
[36]	ILSS	Água destilada	23	560	77,4
[36]	ILSS	Água destilada	40	560	63,1
[36]	ILSS	Água destilada	60	560	54,3
[36]	ILSS	Água destilada	80	560	49,8

APÊNDICE A – RESULTADOS DO AJUSTE DOS MODELOS DE ABSORÇÃO PARA O MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

Com o intuito de fornecer informações adicionais sobre os experimentos realizados, é apresentado neste apêndice um conjunto de gráficos que correlacionam a massa absorvida pelos materiais em estudo ao longo do tempo a partir dos modelos estudados no Capítulo 6.

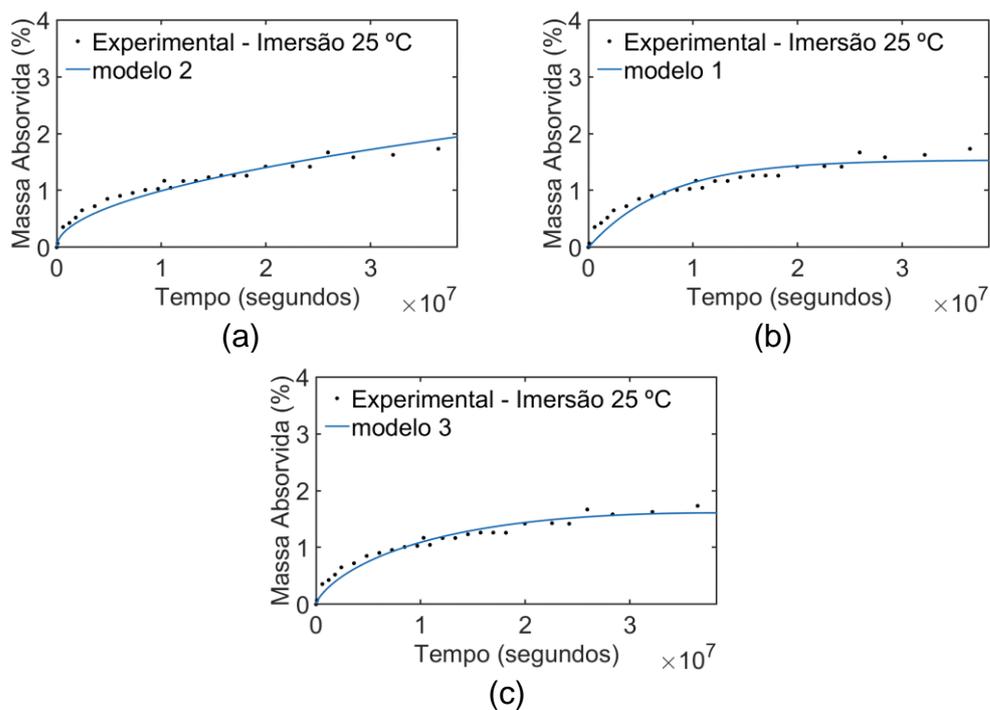
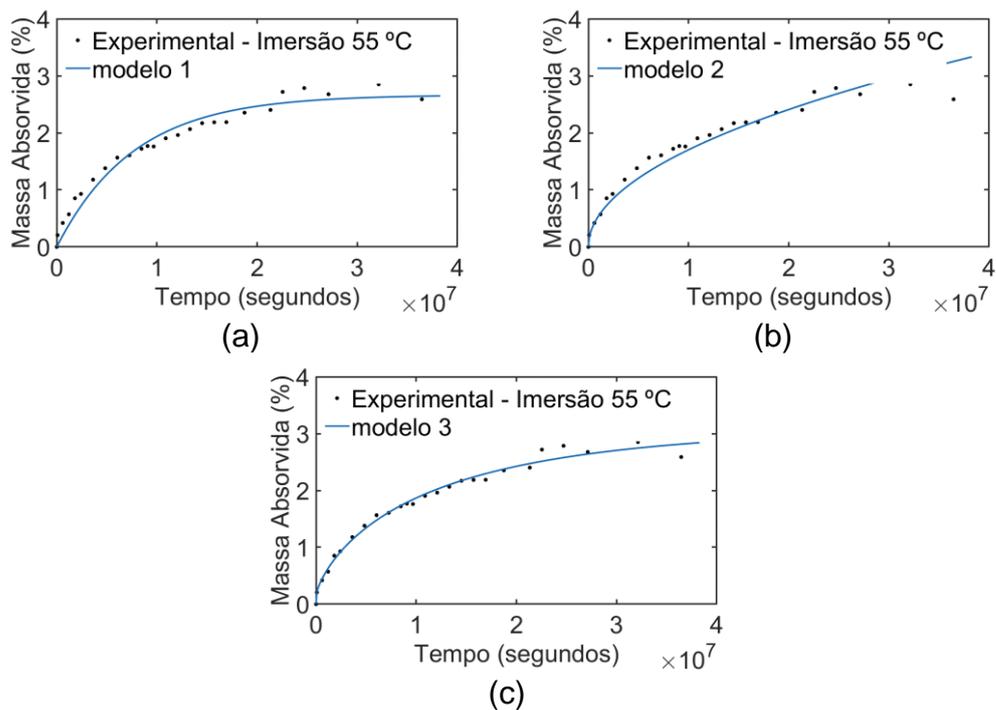


Figura 33. Absorção: CA-2-25.



APÊNDICE A – RESULTADOS DO AJUSTE DOS MODELOS DE ABSORÇÃO PARA O MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

Figura 34. Absorção: CA-2-55.

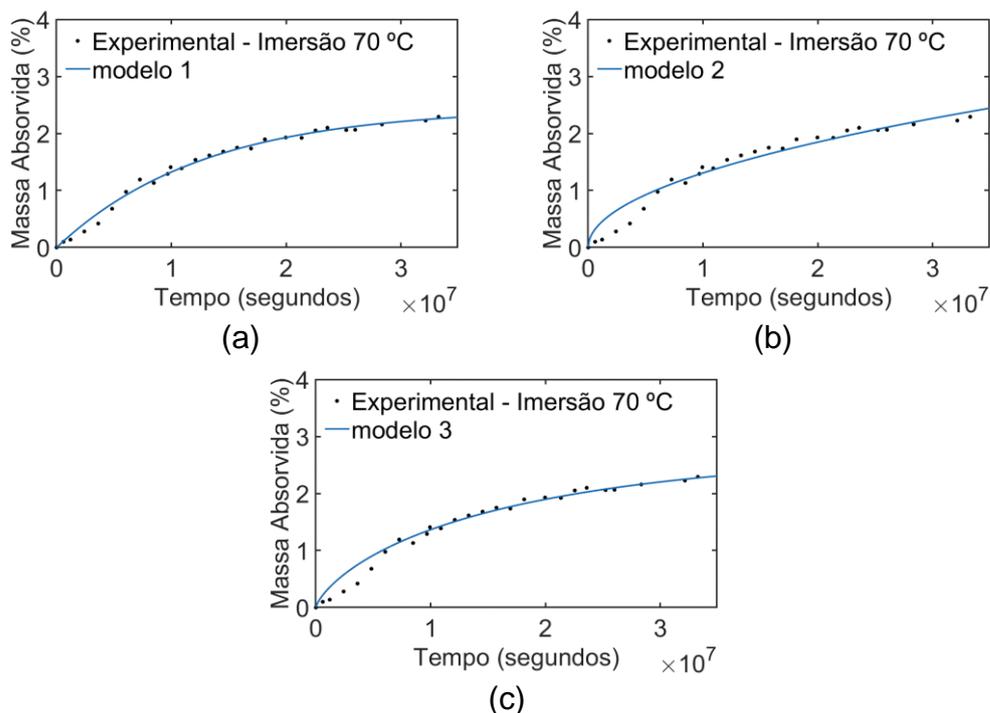


Figura 35. Absorção: CA-2-70.

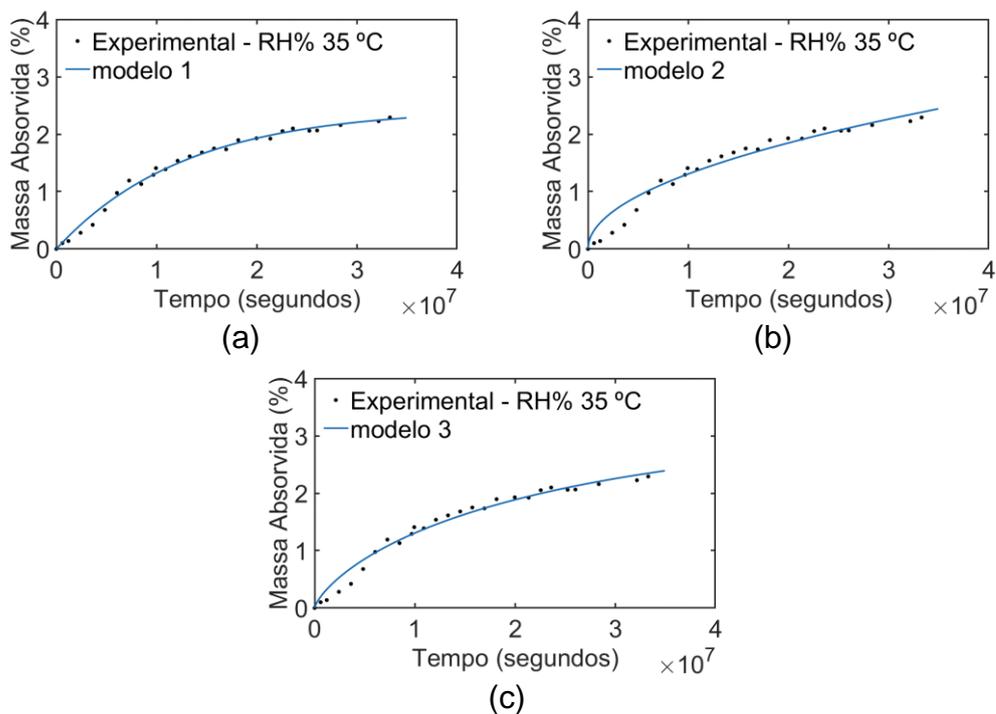


Figura 36. Absorção: CA-2.1-35.

APÊNDICE A – RESULTADOS DO AJUSTE DOS MODELOS DE ABSORÇÃO PARA O MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

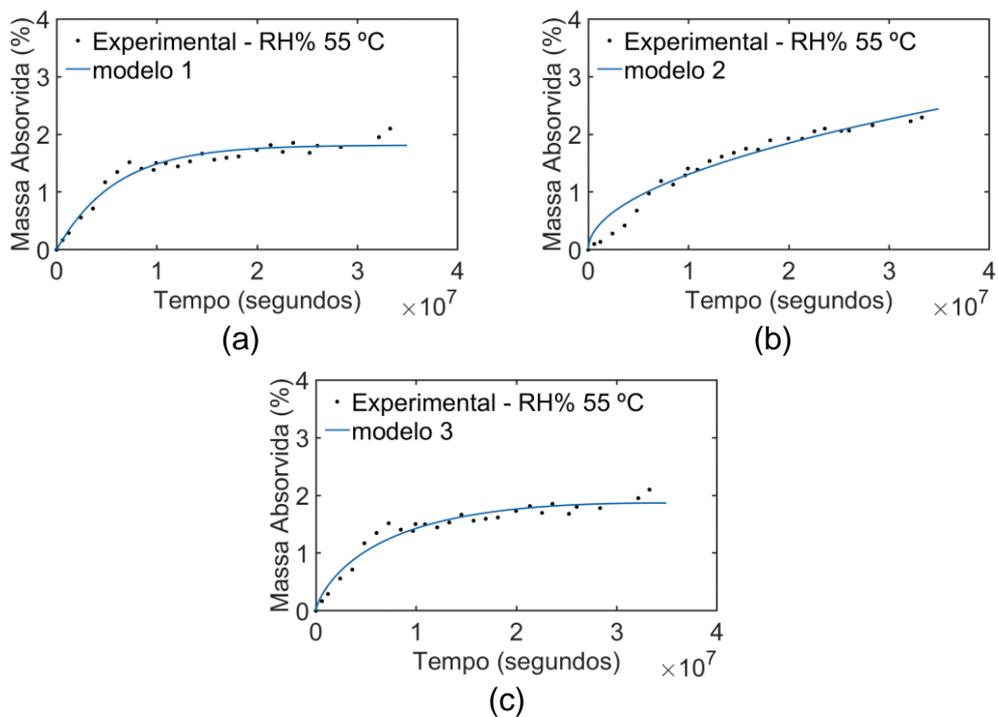


Figura 37. Absorção: CA-2.1-55.

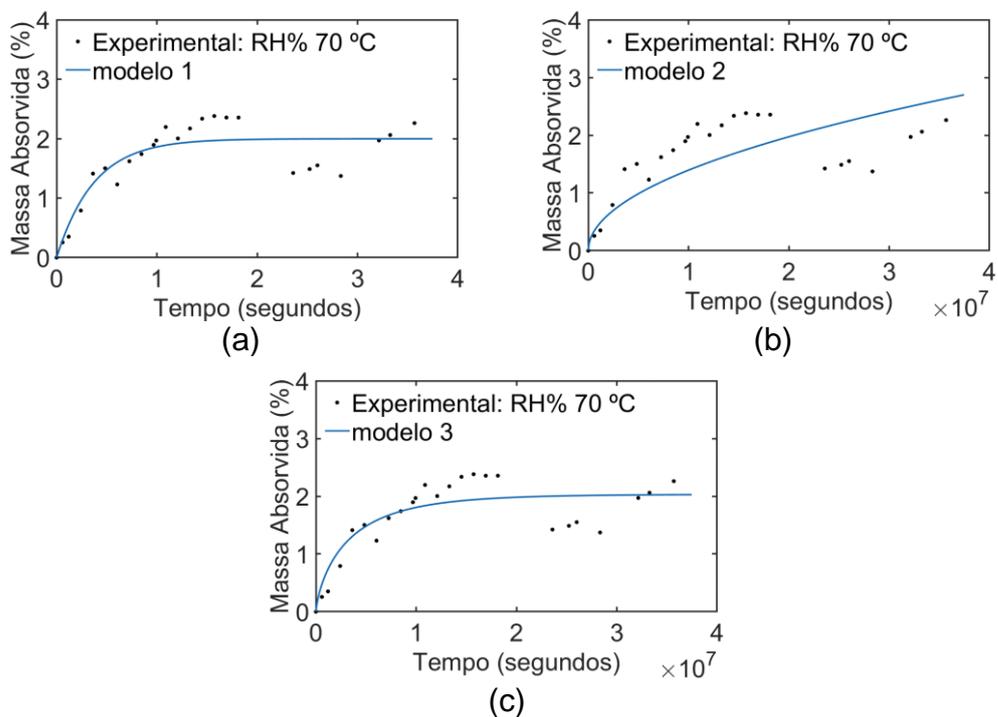


Figura 38. Absorção: CA-2.1-70.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

No presente apêndice, são apresentados resultados complementares às discussões apresentadas no presente trabalho. Tais resultados têm como objetivo fornecer informações adicionais, contribuindo para uma compreensão mais aprofundada do assunto em questão.

1) ENSAIO FTIR

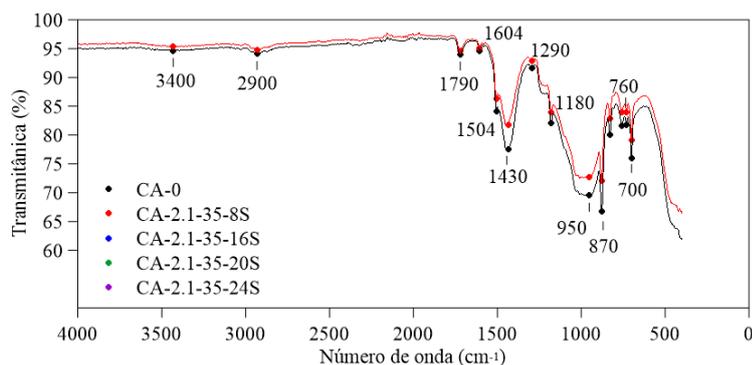


Figura 39. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-35-8S.

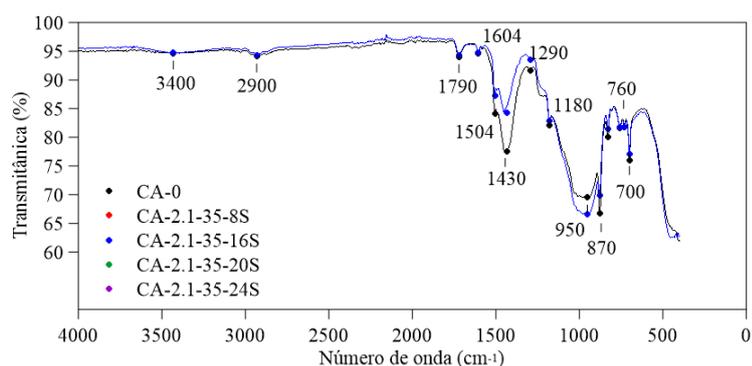


Figura 40. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-35-16S.

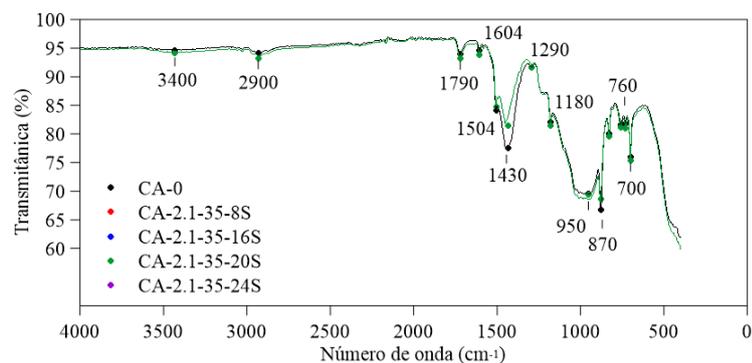


Figura 41. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-35-20S.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

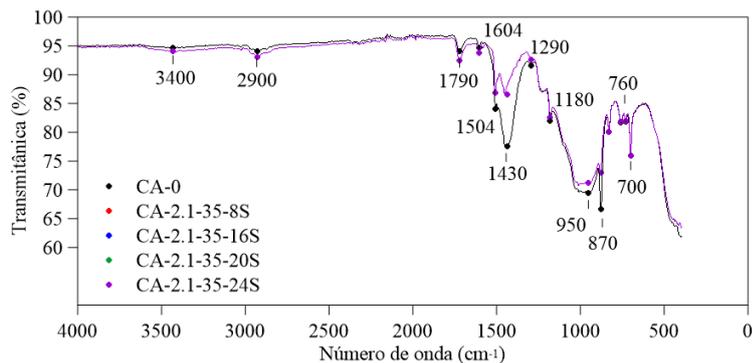


Figura 42. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-35-24S.

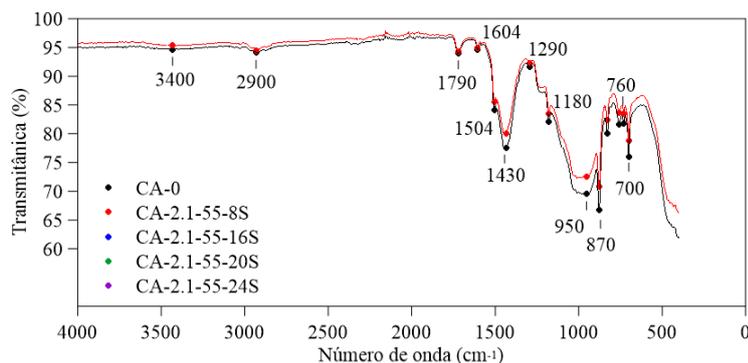


Figura 43. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-55-8S.

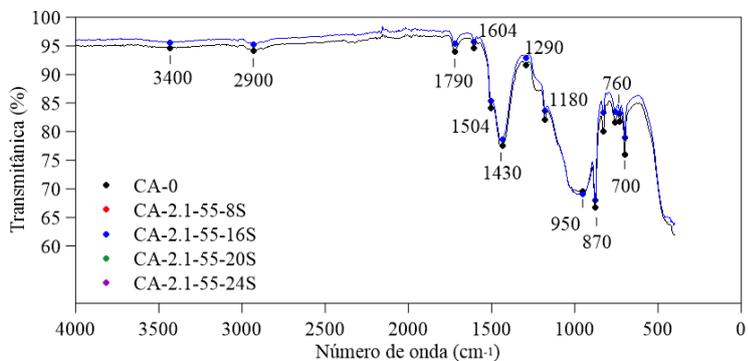


Figura 44. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-55-16S.

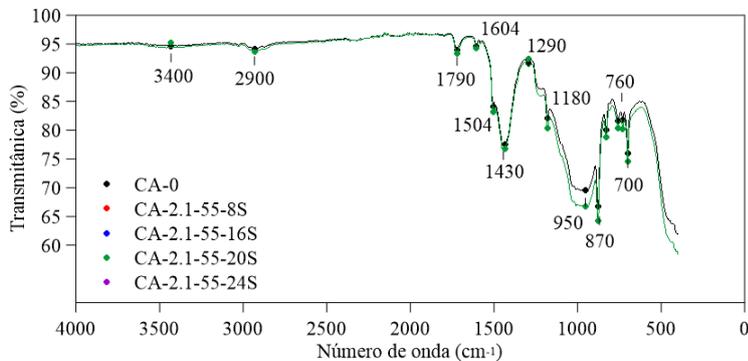


Figura 45. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-55-20S.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

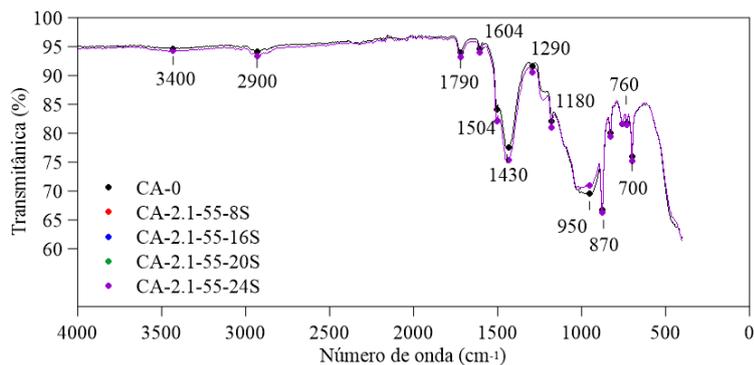


Figura 46. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-55-24S.

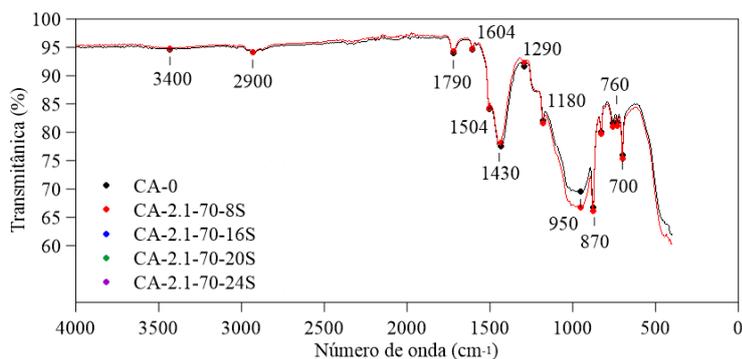


Figura 47. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-70-8S.

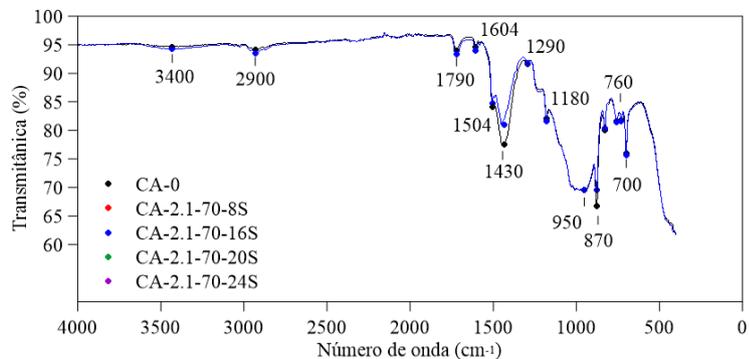


Figura 48. Espectro FTIR:

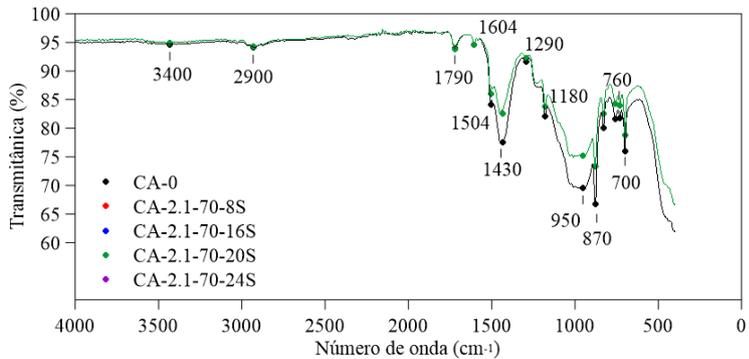


Figura 49. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-70-20S.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

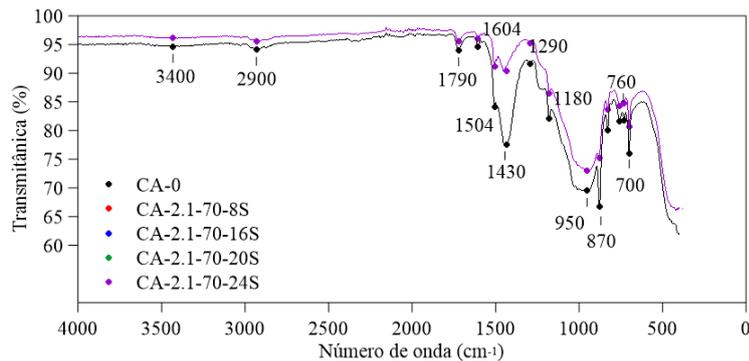


Figura 50. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2.1-70-24S.

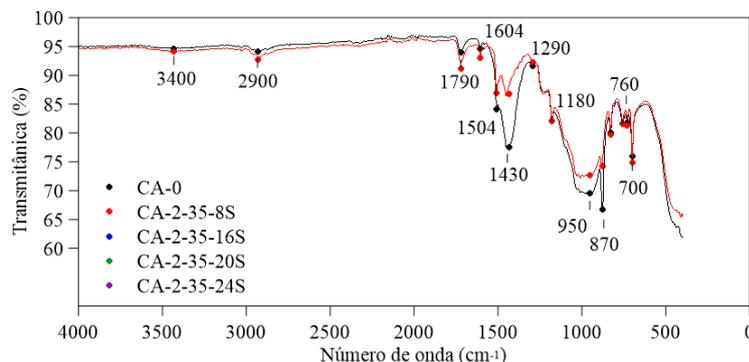


Figura 51. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-35-8S.

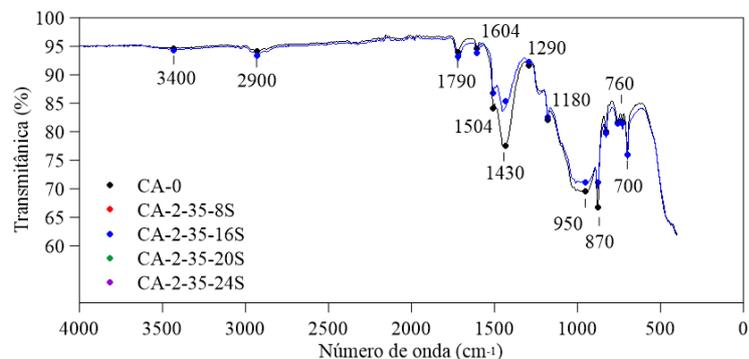


Figura 52. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-35-16S.

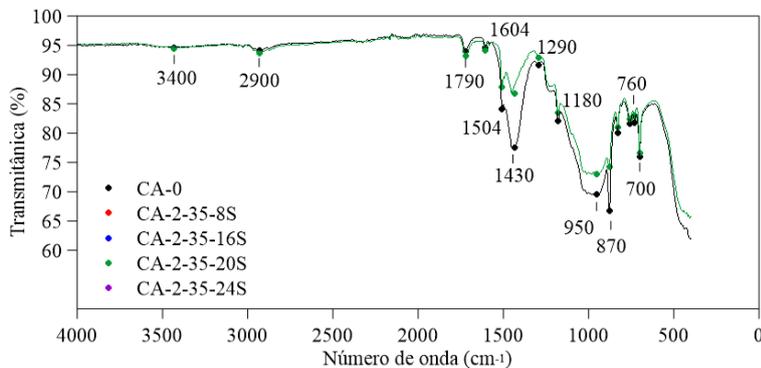


Figura 53. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-35-20S.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

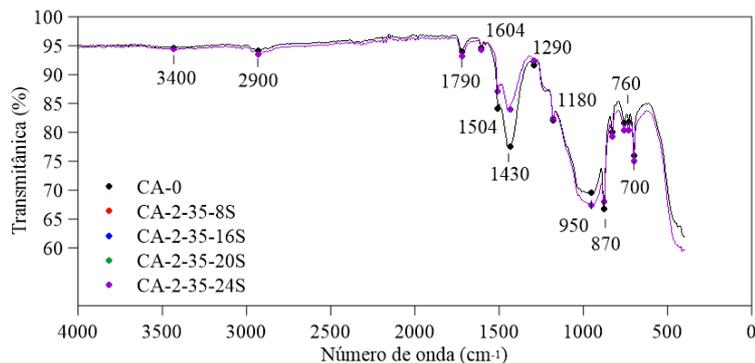


Figura 54. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-35-24S.

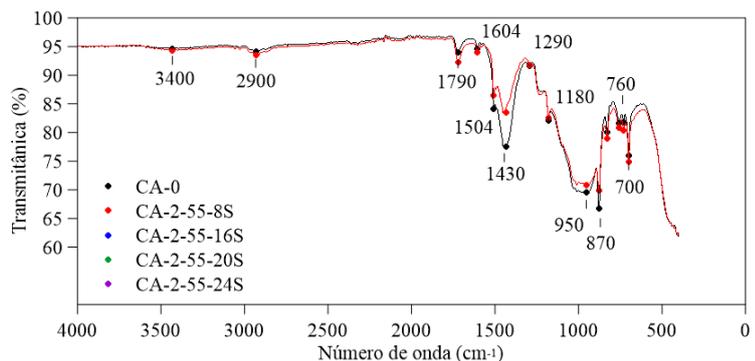


Figura 55. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-55-8S.

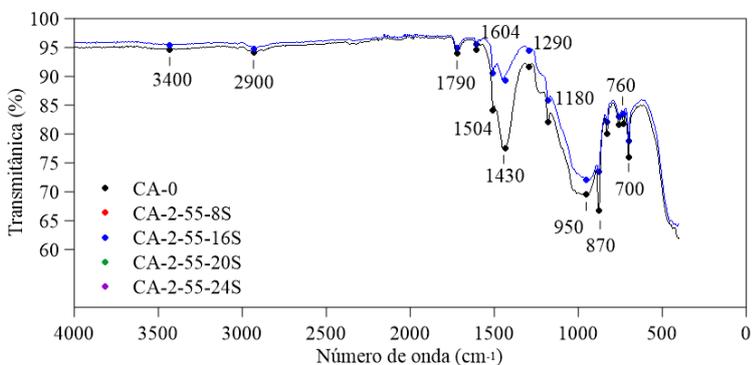


Figura 56. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-55-16S.

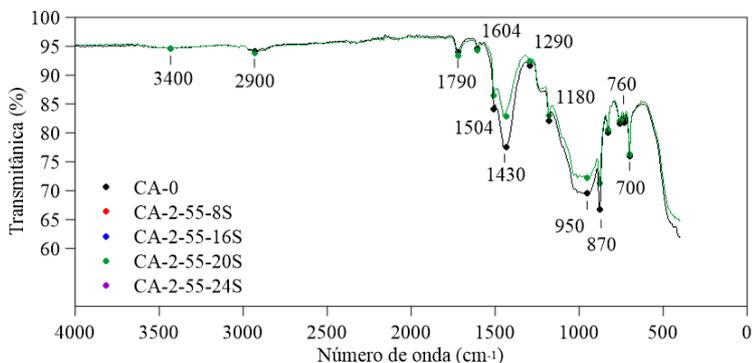


Figura 57. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-55-30S.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

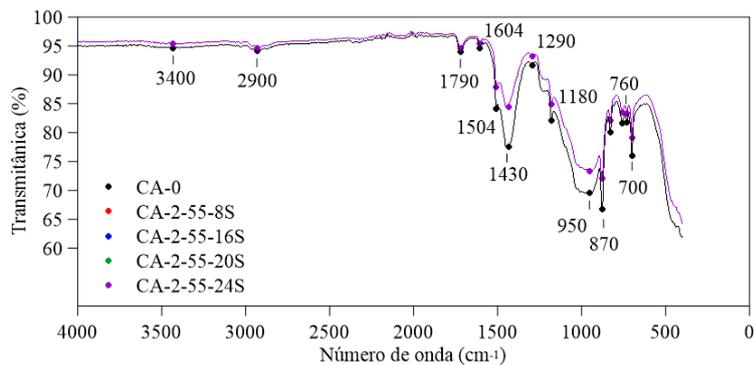


Figura 58. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-55-24S.

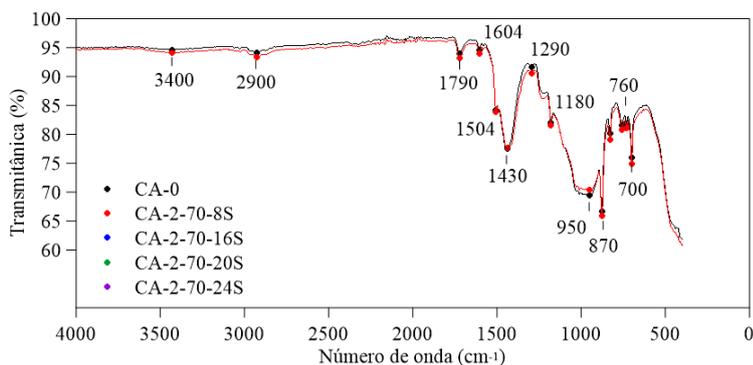


Figura 59. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-70-8S.

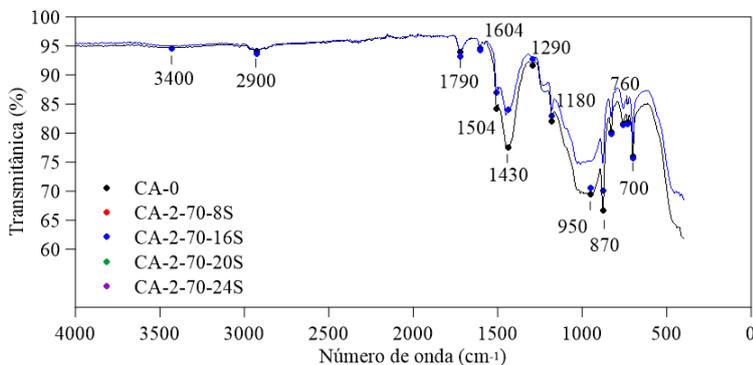


Figura 60. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-70-16S.

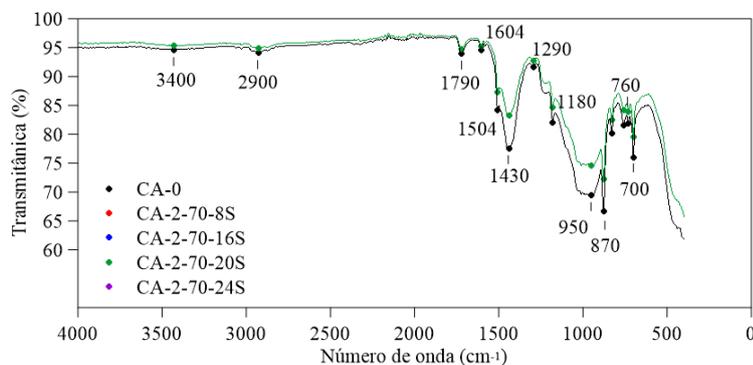


Figura 61. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-70-20S.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

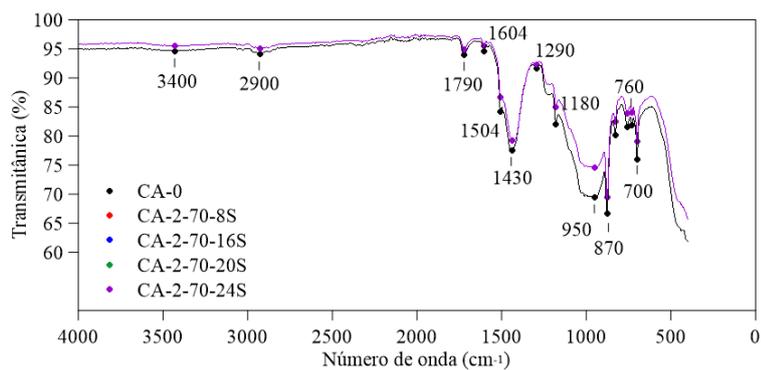


Figura 62. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-2-70-24S.

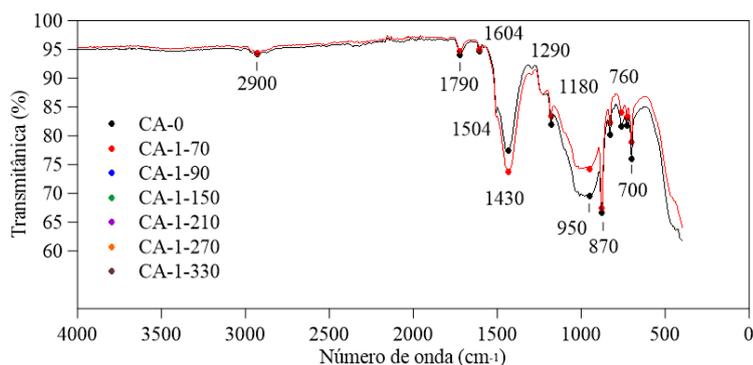


Figura 63. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-1-70.

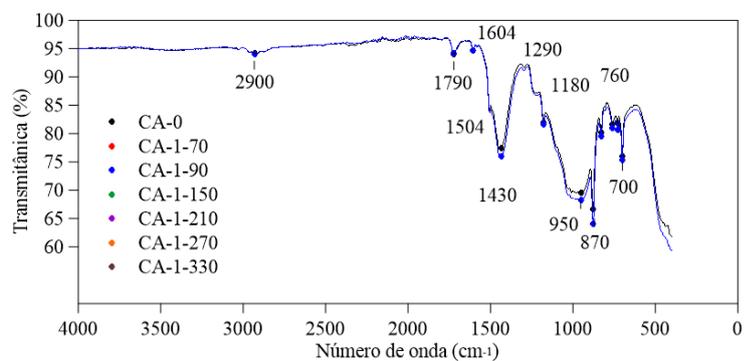


Figura 64. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-1-90.

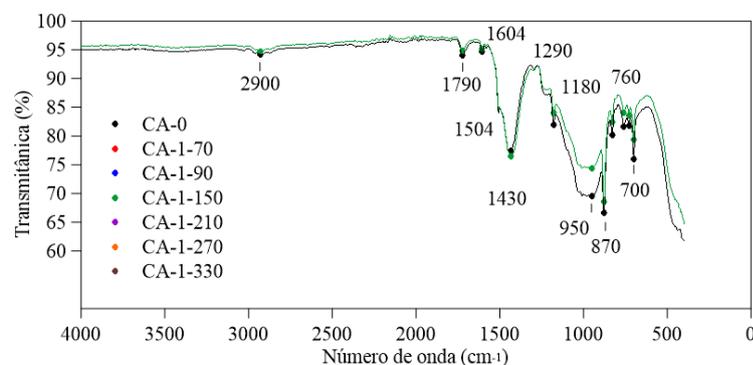


Figura 65. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-1-150.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

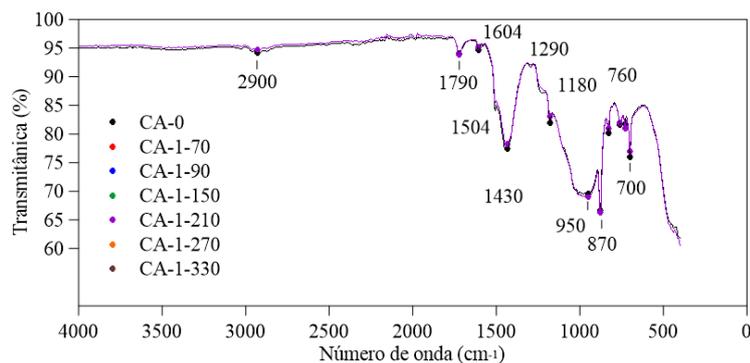


Figura 66. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-1-210.

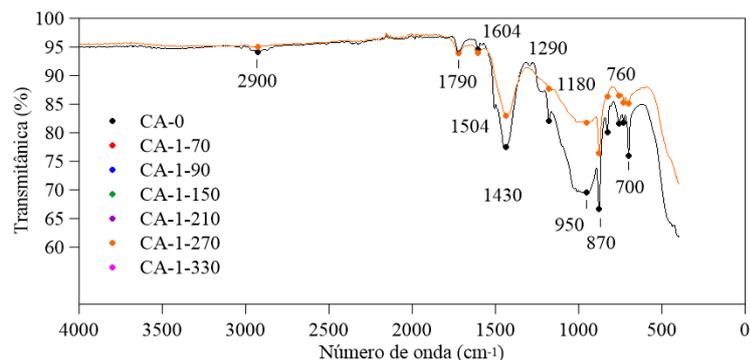


Figura 67. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-1-270.

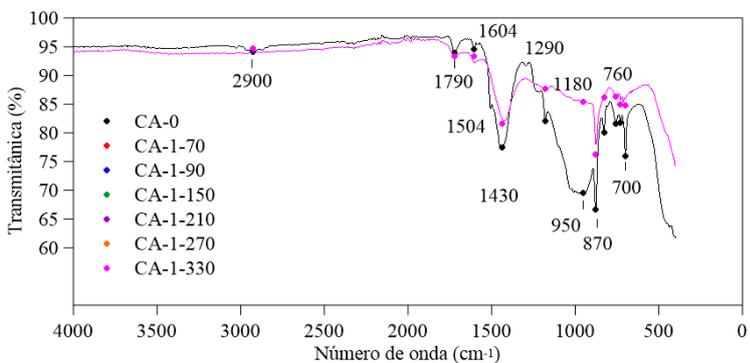


Figura 68. Espectro FTIR: Comparação CA-0 e CA-1-330.

2) ABSORÇÃO

Os resultados referentes a massa absorvida das amostras CA-2-35, CA-2-55, CA-2-70, CA-2.1-35, CA-2.1-55, CA-2.1-70 correspondentes ao período do início do condicionamento até a data de 15 de janeiro de 2022.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

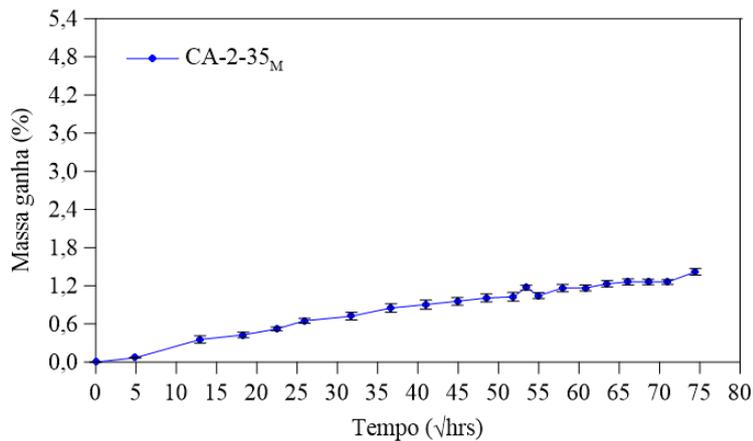


Figura 69. Curva de Absorção: CA-2-35.

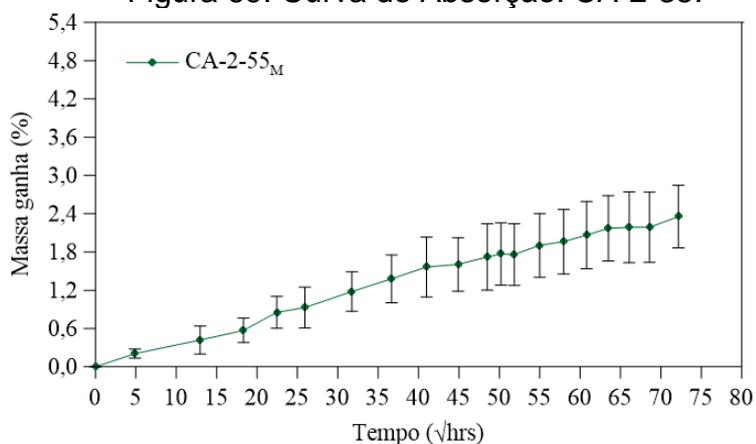


Figura 70. Curva de Absorção: CA-2-55.

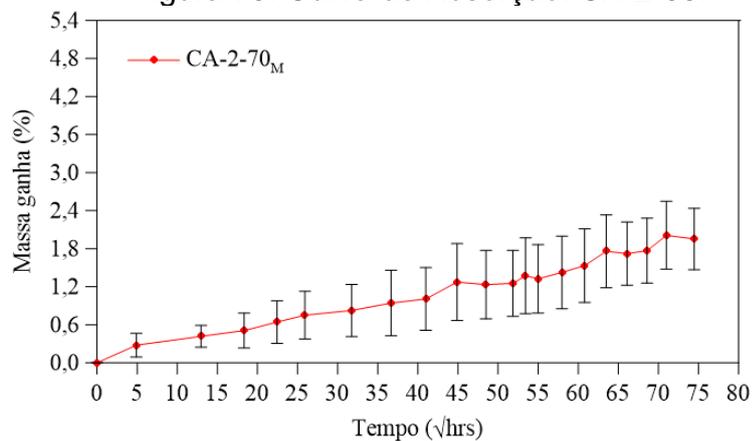


Figura 71. Curva de Absorção: CA-2-70.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

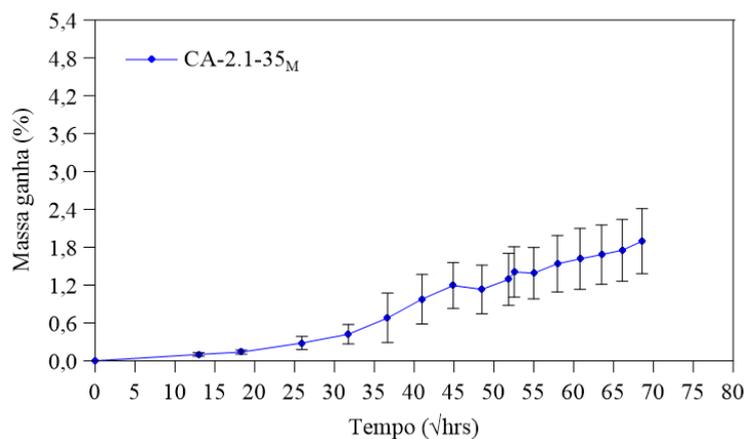


Figura 72. Curva de Absorção: CA-2.1-35.

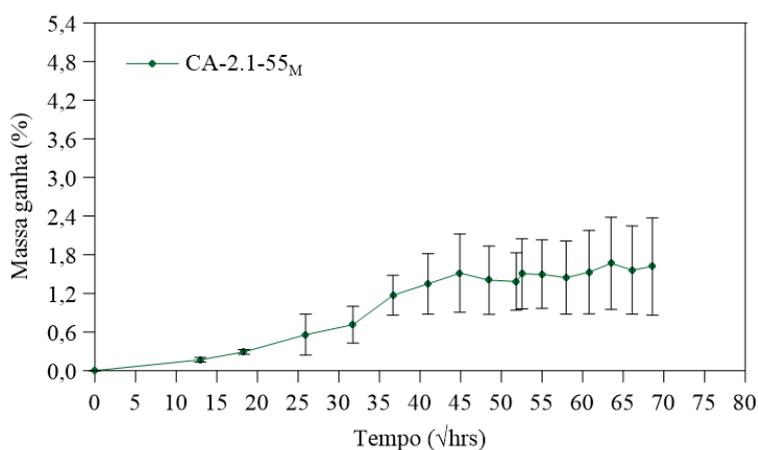


Figura 73. Curva de Absorção: CA-2.1-55.

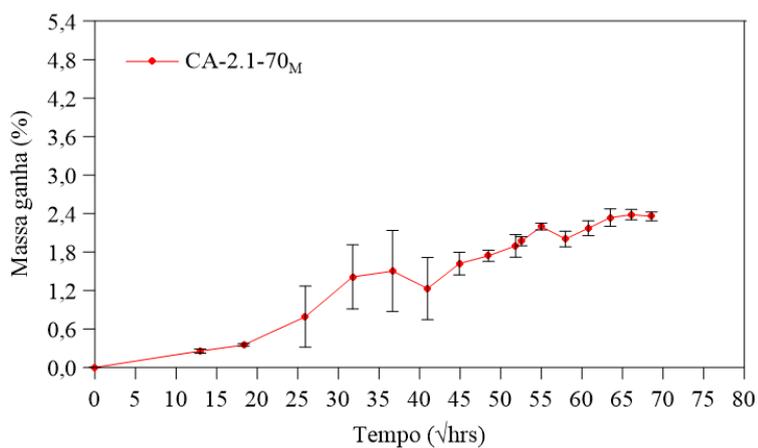


Figura 74. Curva de Absorção: CA-2.1-70.

As curvas comparativas de todas as condições, CA-2, CA-2.1 e CA-3 são apresentadas a seguir:

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

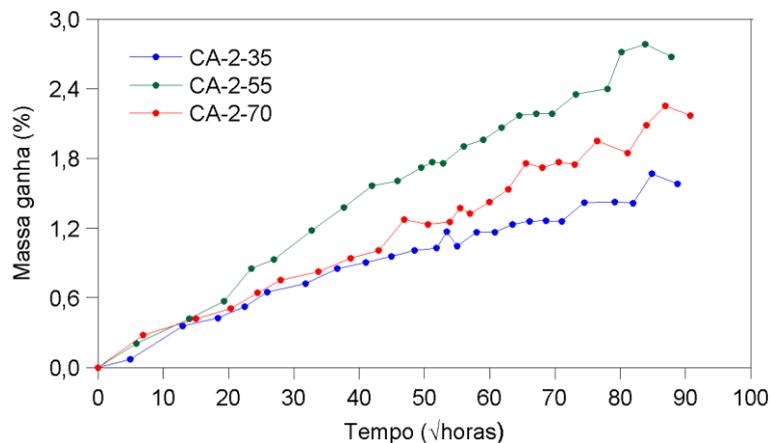


Figura 75. Curva de Absorção: CA-2.

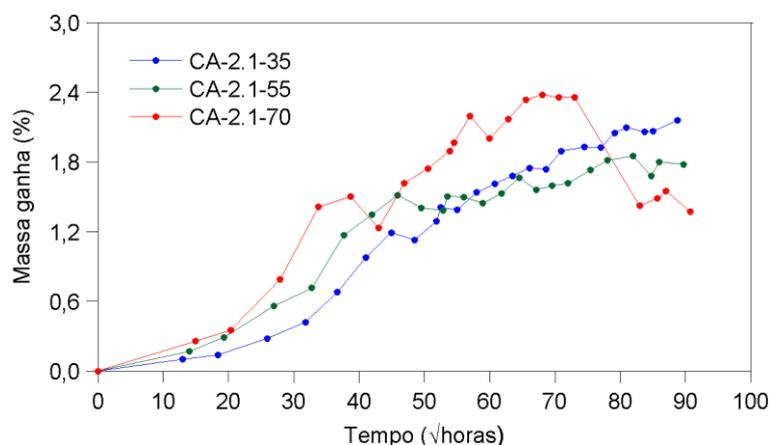


Figura 76. Curva de Absorção: CA-2.1.

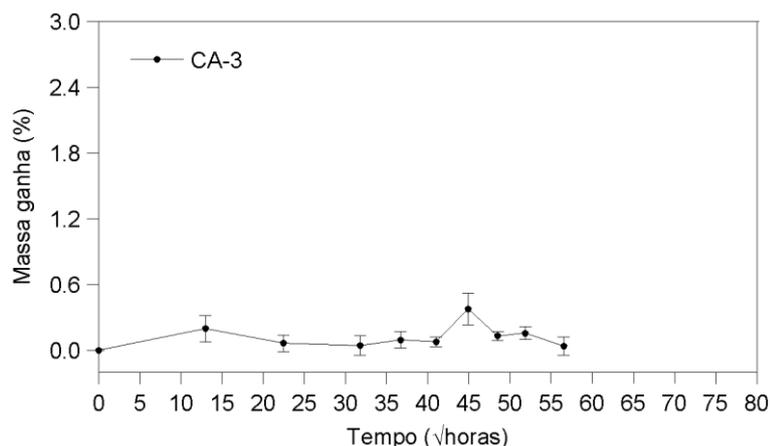


Figura 77. Curva de Absorção: CA-3.

Tabela 13. Resultados do ensaio de absorção das amostras CA-2.

Tempo Aproximado (horas)	CA-2-35		CA-2-55		CA-2-70	
	Massa Ganha Média (%)	Desvio Padrão (%)	Massa Ganha Média (%)	Desvio Padrão (%)	Massa Ganha Média (%)	Desvio Padrão (%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	0,2	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1
25	0,4	0,1	0,6	0,1	0,5	0,1
35	0,7	0,1	1,0	0,1	0,8	0,1
45	1,0	0,1	1,4	0,1	1,2	0,1
55	1,2	0,1	1,7	0,1	1,5	0,1
65	1,3	0,1	2,0	0,1	1,8	0,1
75	1,6	0,1	2,2	0,1	2,0	0,1

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

24	0,07	0,00	0,21	0,07	0,28	0,19
168	0,36	0,06	0,42	0,22	0,42	0,17
336	0,43	0,04	0,57	0,19	0,51	0,27
504	0,52	0,03	0,85	0,25	0,64	0,33
672	0,65	0,04	0,93	0,32	0,75	0,37
1008	0,72	0,06	1,18	0,31	0,83	0,41
1344	0,85	0,07	1,38	0,37	0,94	0,51
1680	0,90	0,07	1,57	0,47	1,01	0,49
2016	0,96	0,06	1,61	0,42	1,27	0,61
2352	1,01	0,06	1,72	0,52	1,23	0,54
2520	1,03	0,07	1,77	0,49	1,25	0,52
2688	1,17	0,04	1,76	0,48	1,37	0,60
3024	1,05	0,05	1,90	0,50	1,32	0,54
3360	1,17	0,06	1,96	0,51	1,42	0,57
3696	1,17	0,05	2,06	0,53	1,53	0,58
4032	1,23	0,05	2,17	0,51	1,76	0,57
4368	1,26	0,05	2,19	0,55	1,72	0,50
4704	1,26	0,04	2,19	0,55	1,77	0,51
5040	1,26	0,04	2,35	0,49	1,75	0,49

Tabela 14. Resultados do ensaio de absorção das amostras CA-2.1-35 da câmara de 35 °C.

Tempo Continuado (horas)	Tempo Aproximado (horas)	Massa Ganha Média (%)	Desvio Padrão (%)
168	168	0,10	0,03
336	336	0,14	0,03
672	672	0,28	0,10
1008	1008	0,42	0,15
1344	1344	0,68	0,39
1680	1680	0,98	0,39
2016	1680	1,19	0,36
2352	1680	1,13	0,38
2688	1966	1,29	0,41
2760	2016	1,41	0,40
3024	2280	1,39	0,41
3360	2616	1,54	0,45
3696	2976	1,61	0,48
4032	3360	1,68	0,47
4368	3696	1,75	0,49
4704	4032	1,74	0,50
5040	4368	1,90	0,52

Tabela 15. Resultados do ensaio de absorção das amostras CA-2.1-55 da câmara de 55 °C.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

Tempo Continuado (horas)	Tempo Aproximado (horas)	Massa Ganha Média (%)	Desvio Padrão (%)
168	168	0,17	0,04
336	336	0,29	0,04
672	672	0,56	0,32
1008	1008	0,71	0,28
1344	1344	1,17	0,31
1680	1680	1,35	0,47
2016	1680	1,52	0,61
2352	1680	1,41	0,53
2688	1966	1,38	0,44
2760	2016	1,50	0,54
3024	2280	1,50	0,53
3360	2616	1,45	0,57
3696	2976	1,53	0,65
4032	3360	1,67	0,71
4368	3696	1,56	0,68
4704	4032	1,60	0,72
5040	4368	1,62	0,76

Tabela 16. Resultados do ensaio de absorção das amostras CA-2.1-70 da câmara de 70 °C.

Tempo Continuado (horas)	Tempo Aproximado (horas)	Massa Ganha Média (%)	Desvio Padrão (%)
168	168	0,26	0,03
336	336	0,35	0,02
672	672	0,79	0,48
1008	1008	1,41	0,50
1344	1008	1,50	0,63
1680	1008	1,23	0,48
2016	1378	1,62	0,18
2352	1730	1,74	0,09
2688	1915	1,90	0,18
2760	2016	1,97	0,07
3024	2280	2,20	0,05
3360	2616	2,00	0,12
3696	2976	2,17	0,12
4032	3360	2,34	0,13
4368	3696	2,38	0,08
4704	4032	2,36	0,08
5040	4368	2,36	0,07

3) ENSAIO DE EXCITAÇÃO POR IMPULSO (SONELASTIC)

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

Os resultados do ensaio para a condição CA-2.1 e CA-2 são apresentados nessa seção.

Tabela 17. Resultados do ensaio de excitação por impulso das amostras CA-2.1-35

Tempo (semanas)	Módulo de elasticidade (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	F. Amortecimento (Hz)	Tan δ (10^{-6})
0	24,88	0,73	5571,68	5196,02
4	22,76	1,21	5790,48	6037,85
8	23,97	0,76	5652,84	6108,41
12	21,80	0,78	5391,50	5443,36
16	21,67	0,66	5313,35	6036,30
20	22,39	0,78	5570,77	5673,90
24	21,24	0,77	5288,84	5393,39

Tabela 18. Resultados do ensaio de excitação por impulso das amostras CA-2.1-55

Tempo (semanas)	Módulo de elasticidade (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	F. Amortecimento (Hz)	Tan δ (10^{-6})
0	24,88	0,73	5571,68	5196,02
4	19,45	1,19	5475,81	5709,11
8	24,88	0,84	5698,93	5927,14
12	22,87	0,75	5614,39	5230,90
16	23,95	0,69	5617,02	5331,29
20	22,65	0,80	5558,40	5758,96
24	21,65	0,46	5351,11	4951,74

Tabela 19. Resultados do ensaio de excitação por impulso das amostras CA-2.1-70

Tempo (semanas)	Módulo de elasticidade (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	F. Amortecimento (Hz)	Tan δ (10^{-6})
0	24,88	0,73	5571,68	5196,02
4	24,39	1,32	5888,44	6133,17
8	23,34	0,78	5541,09	5202,98
12	24,03	1,03	5645,64	4822,29
16	23,17	0,72	5494,36	5054,02
20	25,87	0,76	5677,67	4930,18
24	21,16	0,44	5367,81	4310,45

Tabela 20. Resultados do ensaio de excitação por impulso das amostras CA-2-35

Tempo (semanas)	Módulo de elasticidade (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	F. Amortecimento (Hz)	Tan δ (10^{-6})
-----------------	------------------------------	---------------------	-----------------------	----------------------------

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

0	24,88	0,73	5571,68	5196,02
4	20,10	1,08	5395,71	6878,88
8	22,97	0,67	5523,08	6757,65
12	22,54	0,51	5554,19	6403,19
16	22,04	0,70	4776,13	4429,37
20	25,27	0,88	5742,97	5259,73
24	21,84	0,70	5411,66	5685,25

Tabela 21. Resultados do ensaio de excitação por impulso das amostras CA-2-55

Tempo (semanas)	Módulo de elasticidade (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	F. Amortecimento (Hz)	Tan δ (10^{-6})
0	24,88	0,73	5571,68	5196,02
4	20,50	0,64	5349,72	6256,68
8	23,56	0,77	5603,25	6966,18
12	21,92	1,30	5680,30	5955,99
16	23,17	1,04	5563,53	5385,76
20	22,18	0,69	5401,08	6065,38
24	22,17	0,69	5395,09	5624,45

Tabela 22. Resultados do ensaio de excitação por impulso das amostras CA-2-70

Tempo (semanas)	Módulo de elasticidade (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	F. Amortecimento (Hz)	Tan δ (10^{-6})
0	24,88	0,73	5571,68	5196,02
4	22,93	1,11	5737,48	6968,53
8	23,32	0,79	5510,66	6395,92
12	18,91	0,56	5071,14	5738,90
16	23,46	0,76	5561,90	4745,48
20	21,15	0,66	5359,83	5350,54
24	24,10	0,81	5585,70	5182,93

Os gráficos da variação do módulo são apresentados a seguir, em função da temperatura e período de envelhecimento.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

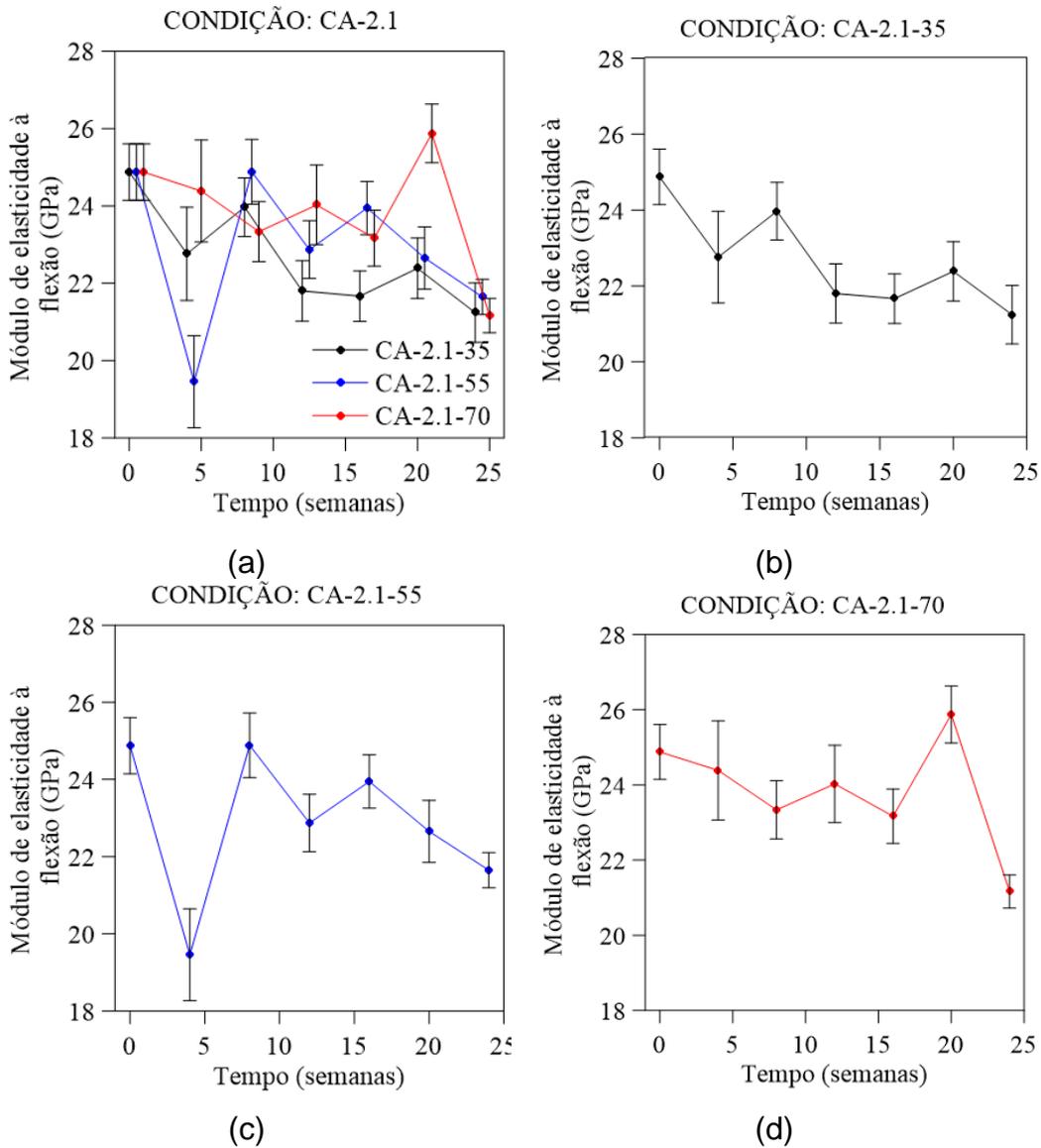


Figura 78. Módulo de elasticidade obtido a partir do ensaio de excitação por impulso (a) CA-2.1; (b) CA-2.1-35; (c) CA-2.1-55; (d) CA-2.1-70.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

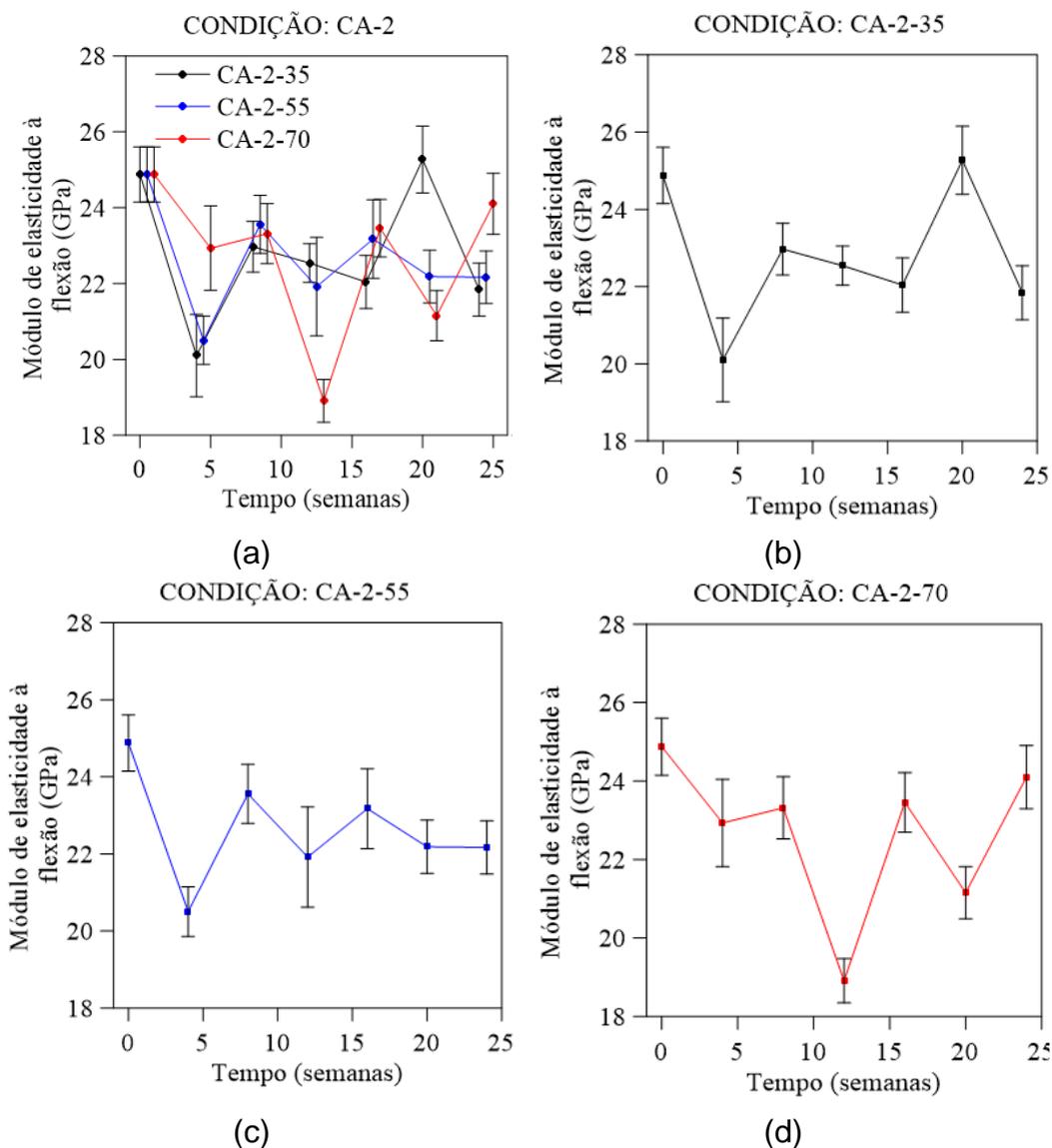


Figura 79. Módulo de elasticidade obtido a partir do ensaio de excitação por impulso (a) CA-2; (b) CA-2-35; (c) CA-2-55; (d) CA-2-70.

4) ENSAIO DE CISALHAMENTO INTERLAMINAR

Nessa seção são apresentados os resultados do ensaio de cisalhamento interlaminar, as curvas típicas de cada corpo de prova nas diferentes condições e tempos de envelhecimento.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

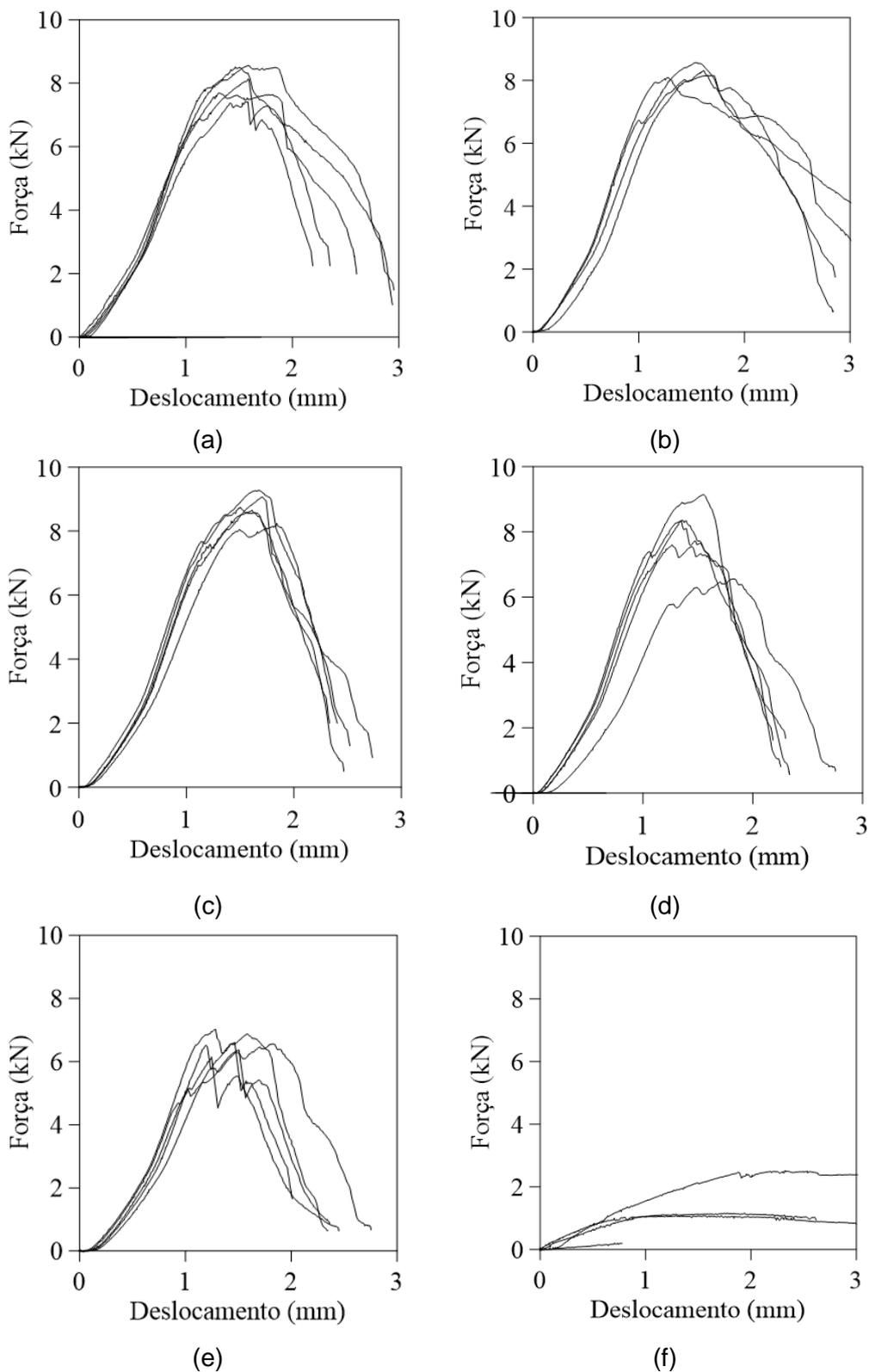


Figura 80. Gráfico – “força x deslocamento”: CA-1 (a) CA-1-70; (b) CA-1-90; (c) CA-1-150; (d) CA-1-210; (e) CA-1-270; (f) CA-1-330.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

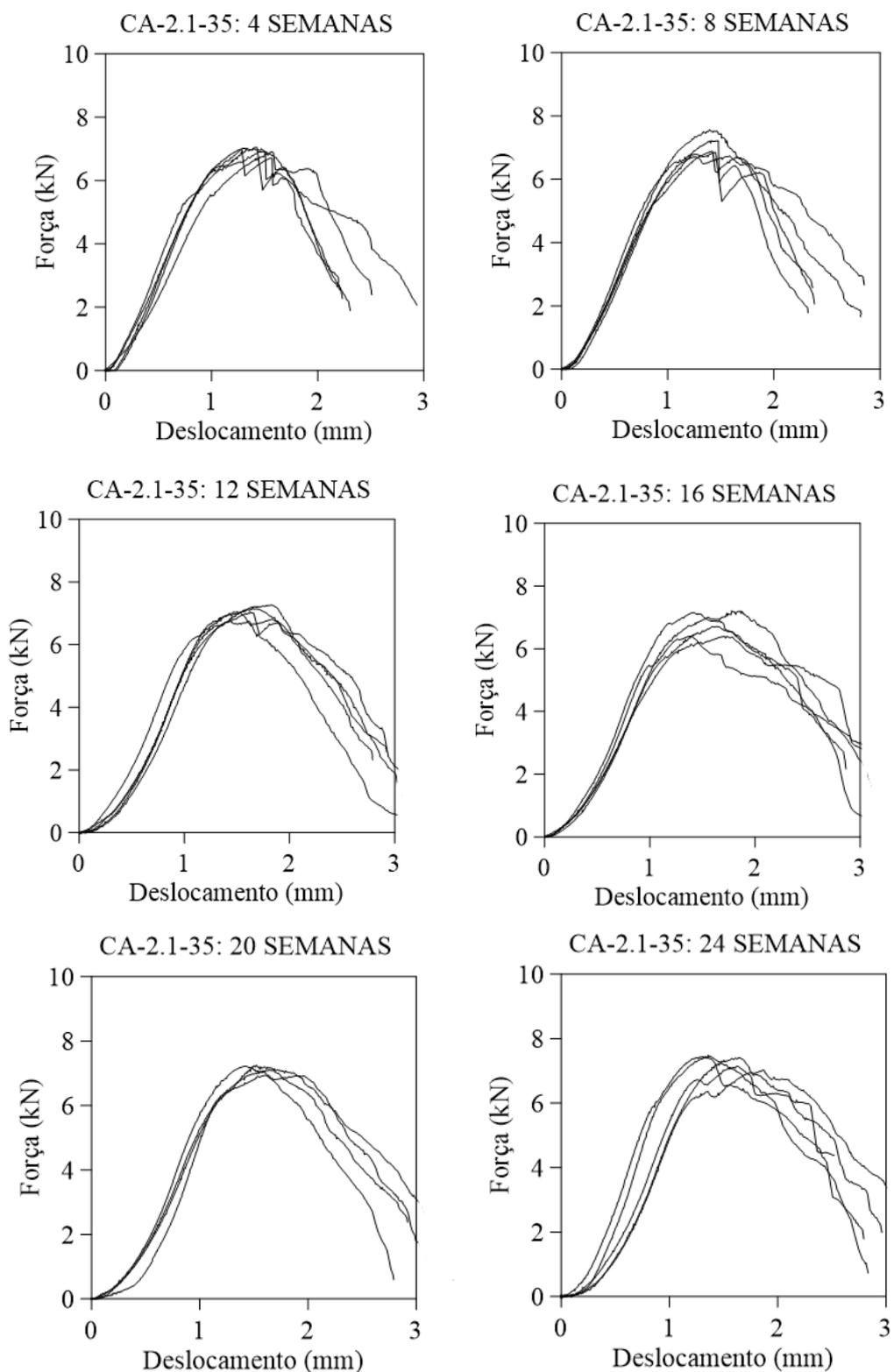


Figura 81. Gráfico “força x deslocamento” nos diferentes períodos analisado: CA-2.1-35.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

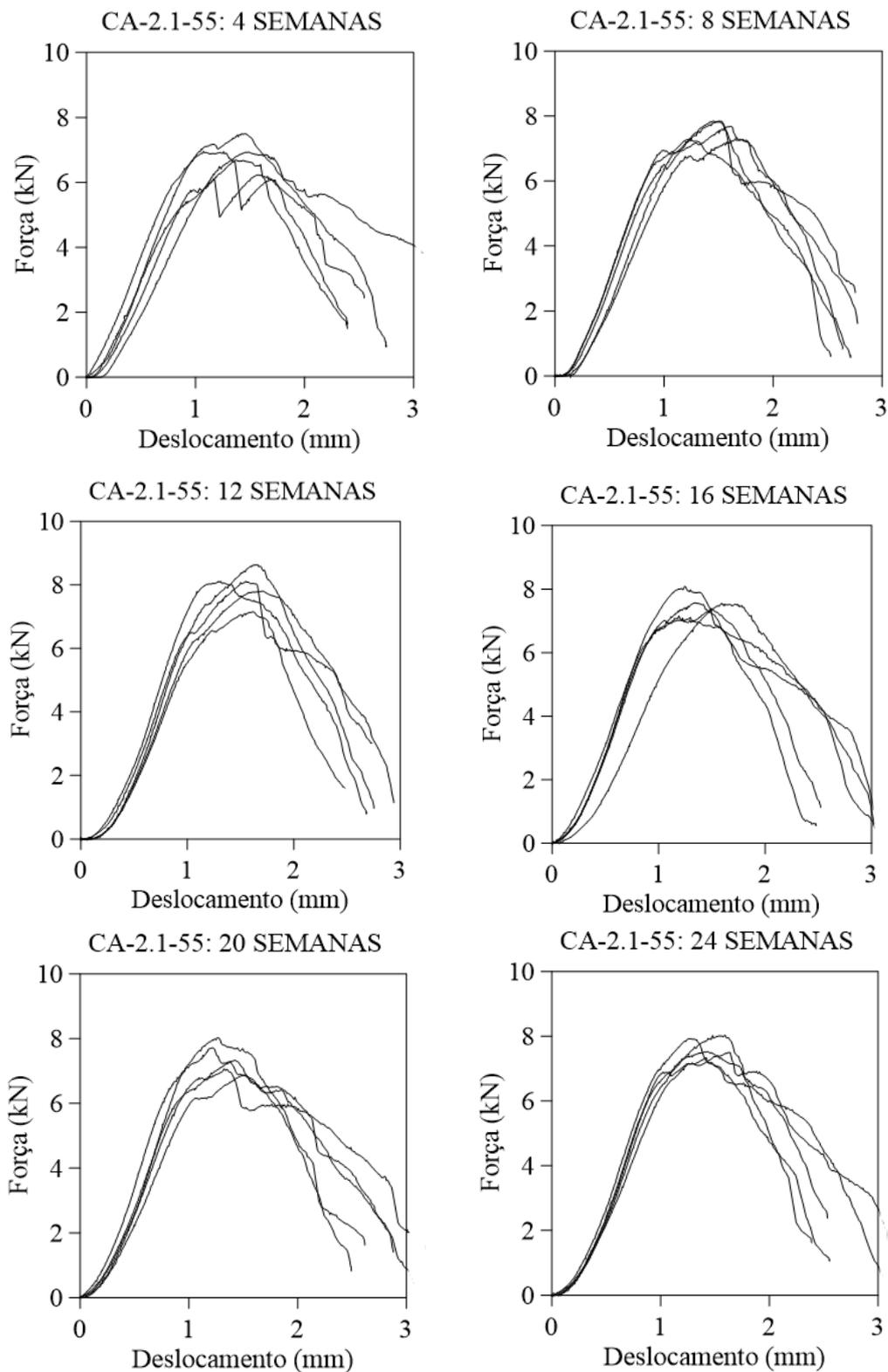


Figura 82. Gráfico “força x deslocamento” nos diferentes períodos analisado: CA-2.1-55.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

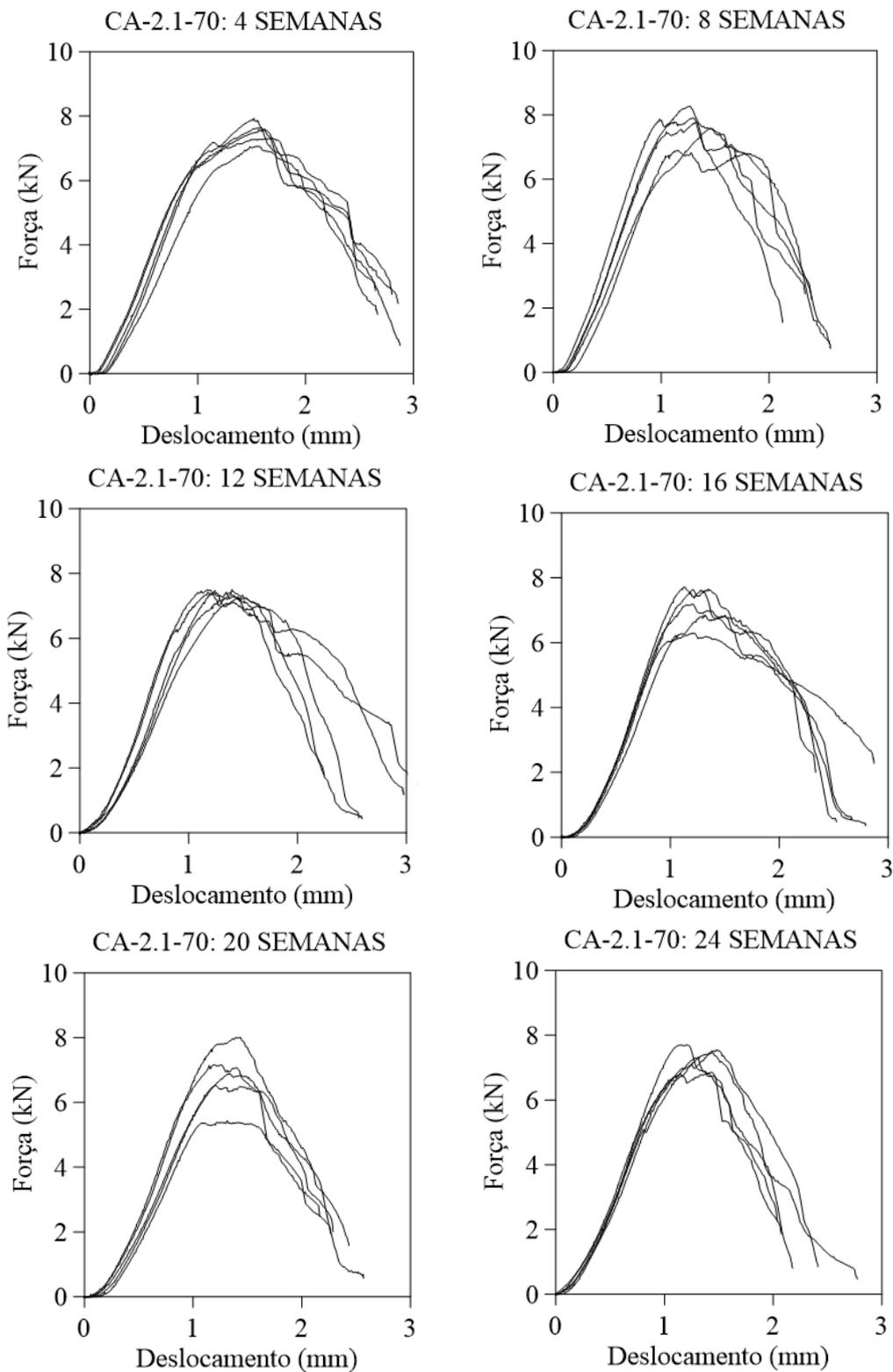


Figura 83. Gráfico “força x deslocamento” nos diferentes períodos analisado: CA-2.1-70.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

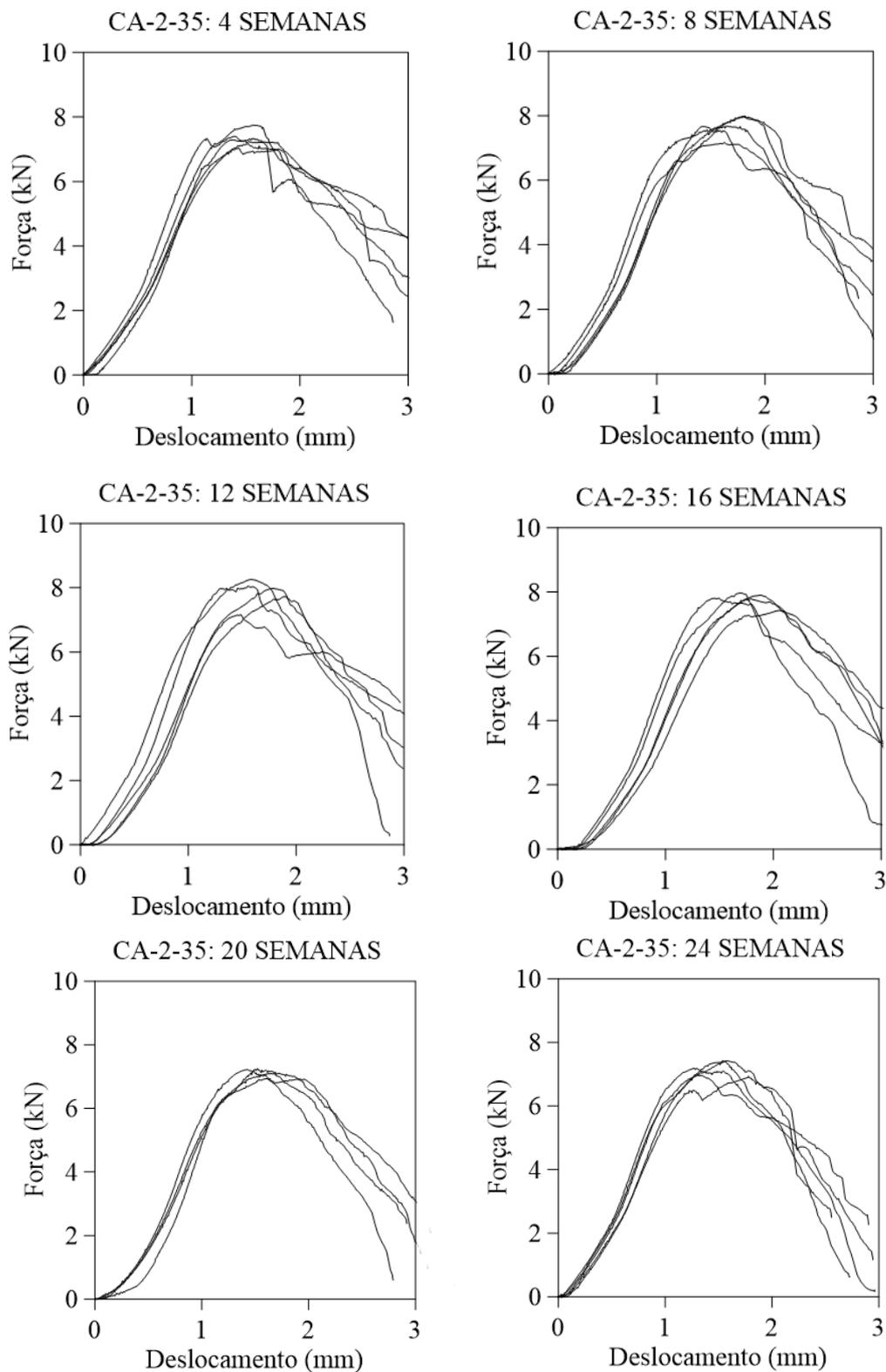


Figura 84. Gráfico “força x deslocamento” nos diferentes períodos analisado: CA-2-35.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

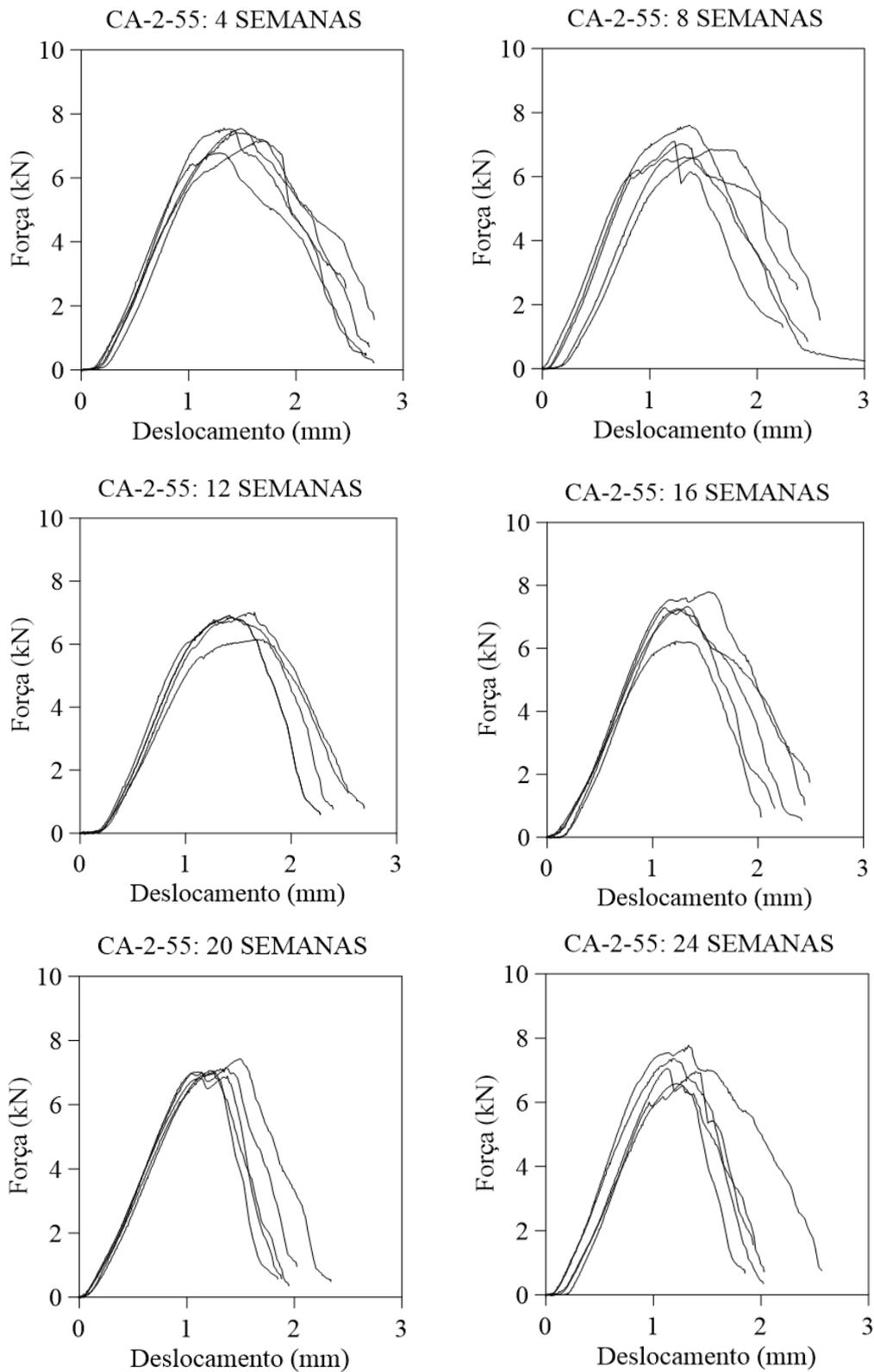


Figura 85. Gráfico “força x deslocamento” nos diferentes períodos analisado: CA-2-55.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

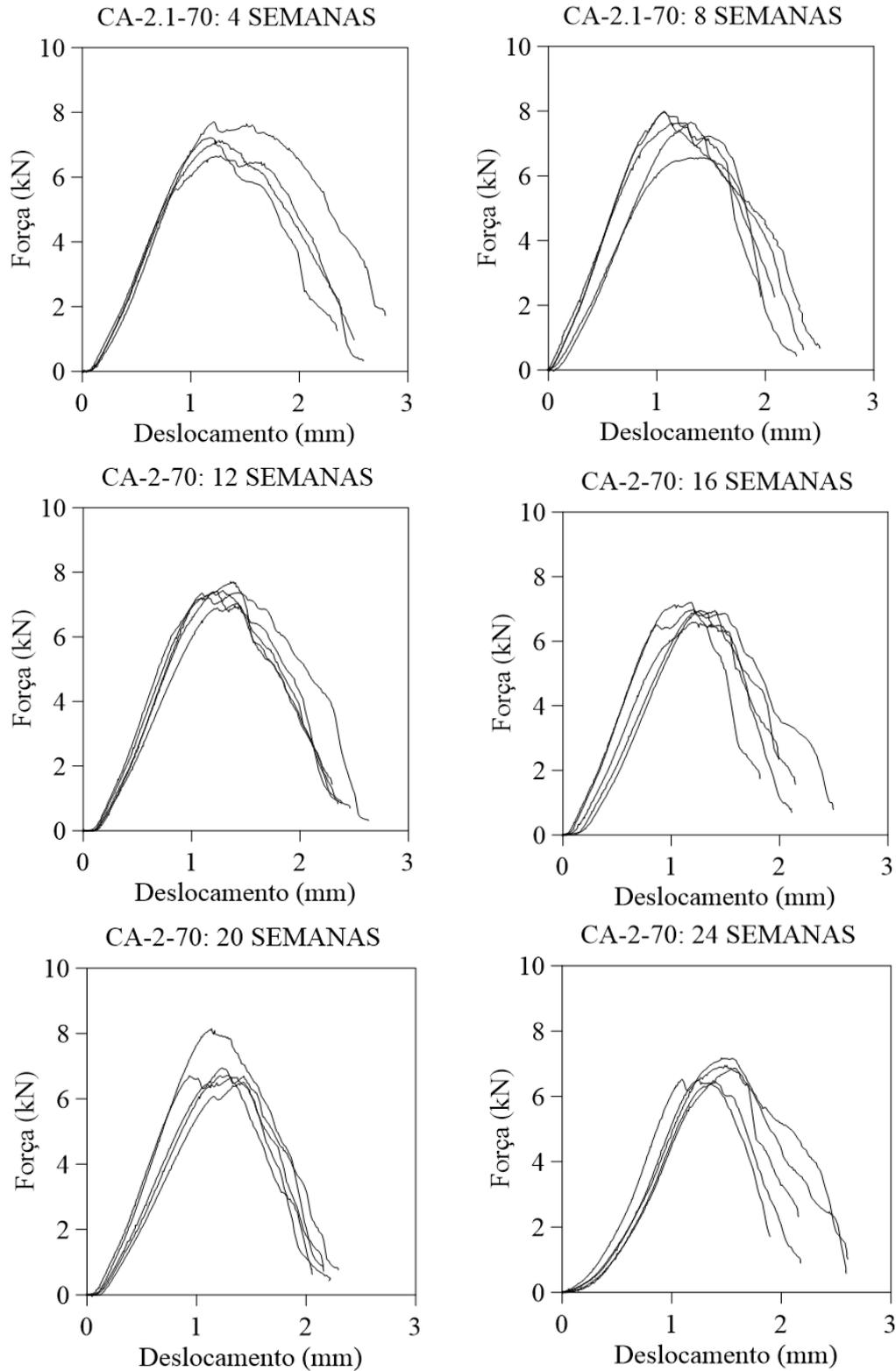


Figura 86. Gráfico “força x deslocamento” nos diferentes períodos analisado: CA-2-70.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

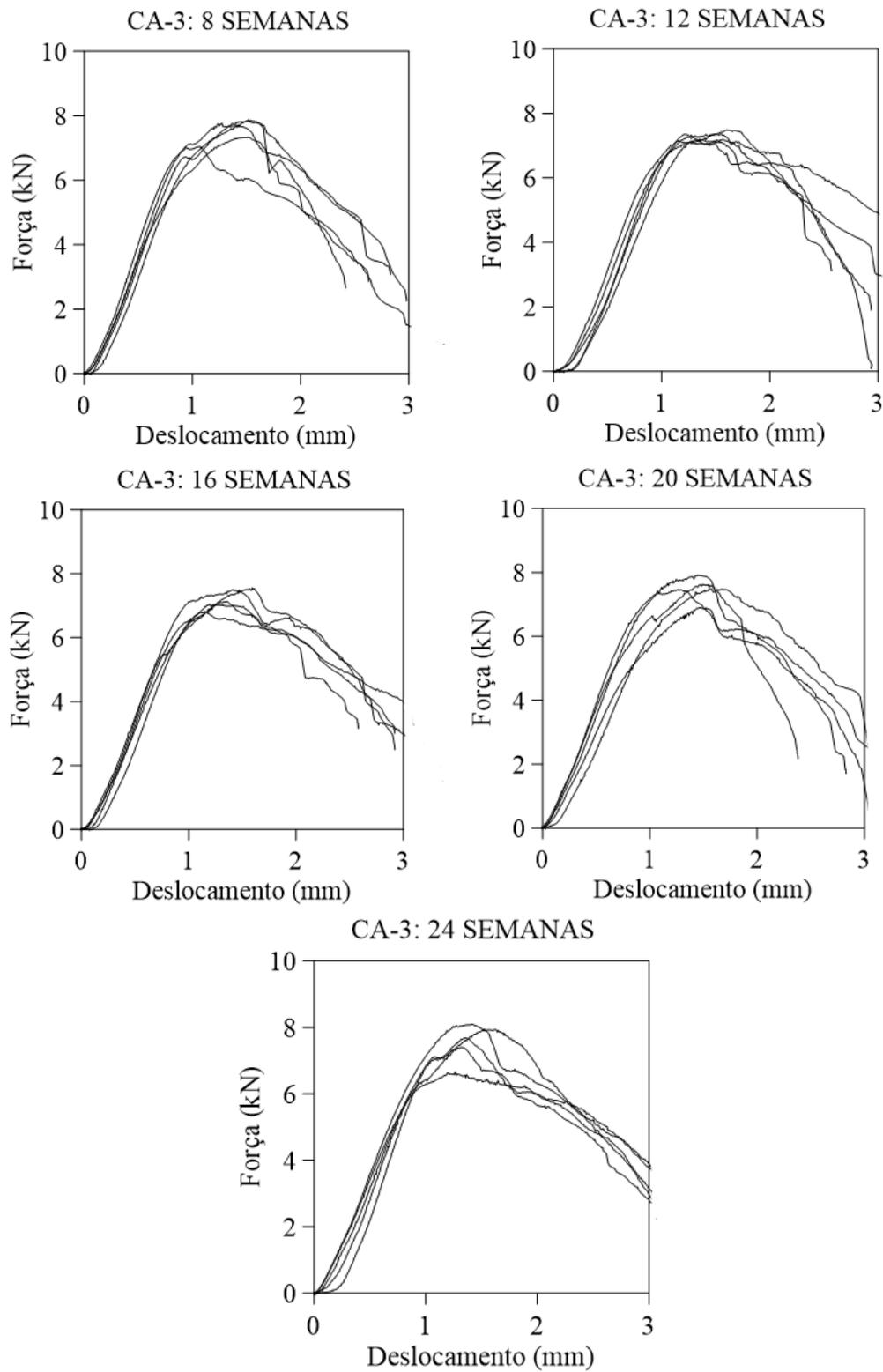


Figura 87. Gráfico “força x deslocamento” nos diferentes períodos analisado: CA-3.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

Tabela 23. Resistência interlaminar CA-2

Condição	Tempo (semanas)	$V_{m\acute{a}x}$ (kN)	Desvio Padrão (kN)	τ_{ILSS} (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
CA-2-35	4	7,34	0,25	27,64	0,99
	8	7,04	0,30	29,00	1,16
	12	7,84	0,38	29,52	1,40
	16	7,78	0,19	29,30	0,79
	20	7,08	0,17	26,66	0,70
	24	7,19	0,21	27,07	0,77
CA-2-55	4	7,30	0,30	27,48	1,09
	8	7,04	0,33	26,52	1,17
	12	6,82	0,36	25,69	1,29
	16	7,16	0,51	26,98	1,90
	20	7,12	0,18	26,80	0,71
	24	7,15	0,40	26,92	1,55
CA-2-70	4	7,19	0,33	27,06	1,23
	8	7,53	0,52	28,38	1,93
	12	7,40	0,22	27,86	0,82
	16	6,93	0,20	26,12	0,75
	20	7,00	0,59	26,35	2,23
	24	6,79	0,27	25,59	1,01

Tabela 24. Resistência interlaminar CA-2.1

Condição	Tempo (semanas)	$V_{m\acute{a}x}$ (kN)	Desvio Padrão (kN)	τ_{ILSS} (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
CA-2.1-35	4	6,97	0,05	26,24	0,17
	8	7,05	0,31	26,55	1,20
	12	7,07	0,15	26,63	0,55
	16	6,77	0,35	25,52	1,37
	20	7,04	0,22	26,53	0,79
	24	7,28	0,21	27,43	0,75
CA-2.1-55	4	6,85	0,42	25,82	1,63
	8	7,60	0,25	28,62	0,96
	12	7,96	0,49	29,99	1,75
	16	7,53	0,34	28,34	1,23
	20	7,40	0,42	27,89	1,60
	24	7,66	0,26	28,86	0,95
CA-2.1-70	4	7,51	0,30	28,30	1,08
	8	7,68	0,45	28,94	1,75
	12	7,37	0,15	27,76	0,54
	16	7,14	0,53	26,89	1,99

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

20	6,80	0,84	25,63	3,17
24	7,33	0,31	27,63	1,17

Tabela 25. Resistência interlaminar CA-3

Condição	Tempo (semanas)	$V_{m\acute{a}x}$ (kN)	Desvio Padrão (kN)	τ_{ILSS} (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
CA-3	8	7,58	0,33	28,54	1,24
	12	7,30	0,13	27,51	0,53
	16	7,21	0,28	27,16	1,01
	20	7,48	0,33	28,18	1,25
	24	7,56	0,50	28,47	1,87

5) COLORÍMETRO

Nessa seção são apresentados em detalhe os resultados do ensaio de colorimetria, para as amostras envelhecidas em ambiente higrotérmico nas diferentes condições e períodos.

O ensaio por colorimetria, com o equipamento Colorímetro Delta Color 450G (Figura), tem como principal objetivo de avaliar os efeitos do envelhecimento na coloração das superfícies do material compósito. Os resultados obtidos nesses ensaios serão correlacionados com os demais ensaios experimentais (destrutivos e não-destrutivos) realizados nesta tese. Foram utilizadas para a análise com o Colorímetro as amostras referentes ao ensaio de absorção de umidade.



Figura 56. Colorímetro Delta Color 450G.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

A avaliação a partir do Colorímetro utiliza como base o sistema CIELAB (modelo de cor). Esse modelo consiste em um sistema de coordenadas cartesianas (L^*, a^*, b^*) representada pela Figura 88 que possui como base os valores triestímulos (que são as coordenadas X,Y,Z de cores primárias utilizadas para se criar uma representação gráfica das cores enxergadas pelo ser humano).

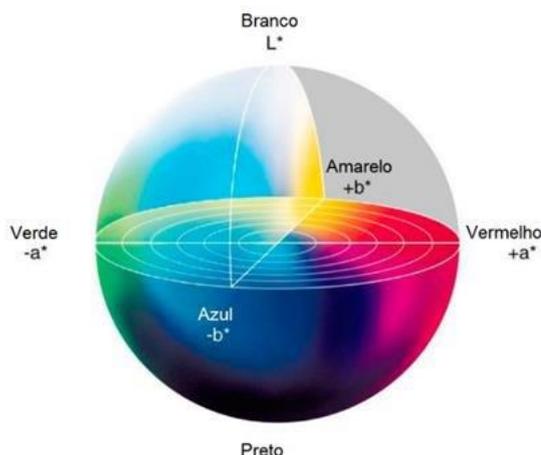


Figura 88. Modelo de coordenadas cartesianas (L^*, a^*, b^*)[324].

Os efeitos de cada coordenada cartesiana no sistema CIELAB é apresentada na Tabela 26.

Tabela 26. Parâmetros do sistema CIELAB

Grupo	Resultado	Avaliação da Amostra
L^*	Positivo	Luminosidade mais clara
	Negativo	Luminosidade mais escura
a^*	Positivo	Avermelhamento
	Negativo	Esverdeado
b^*	Positivo	Amarelado
	Negativo	Azulado

Além das avaliações descritas, a partir do sistema CIELAB, pode-se avaliar a perceptibilidade humana de diferença de cor entre dois objetos. Essa avaliação é realizada a partir do parâmetro ΔE_{ab} , que equivale a distância euclidiana entre as coordenadas (L^*, a^*, b^*), e é calculado pela.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (1)$$

Onde, obtendo-se valores (i) $\Delta E_{ab} < 1$: a mudanças de cor não é perceptível à visão humana, (ii) $1 < \Delta E_{ab} < 3,3$: a mudanças de cor é perceptível para operadores treinados, e (iii) $\Delta E_{ab} > 3,3$: a mudanças de cor é perceptível à visão humana.

As amostras foram avaliadas primeiramente antes do condicionamento (reportadas como referência – subscrito “0”) e após o condicionamento em diferentes períodos (reportadas como amostras envelhecidas – subscrito “número de semanas”). Foram realizadas pelo menos 8 medições com o equipamento para cada amostra, quatro em cada uma das superfícies de absorção. As amostras do ensaio de absorção submetidas ao condicionamento hidrotérmico, como mencionado, foram caracterizadas continuamente. Todas as amostras foram avaliadas no seu período inicial (antes do condicionamento) e após 24 semanas de condicionamento (final do período de avaliação do envelhecimento).

Tabela 27. Resultado obtido a partir do ensaio com o Colorímetro: Condição CA-2-35

Tempo (semanas)	L _{médio} *	±L*	a _{médio} *	±a*	b _{médio} *	±b*	ΔL*
0	57,77	1,68	-0,99	0,23	5,10	1,44	0,00
8	57,95	1,37	-0,94	0,19	4,95	1,20	0,17
12	58,26	1,18	-0,97	0,24	5,26	1,53	0,48
18	55,73	3,20	-0,90	0,26	5,29	1,53	-2,04
22	58,75	3,17	-0,87	0,28	4,72	1,71	0,98
24	59,25	2,98	-1,08	0,27	4,93	1,39	1,48
26	58,33	1,18	-1,10	0,29	5,09	1,37	0,56

Tabela 28. Resultado obtido a partir do ensaio com o Colorímetro: Condição CA-2-55

Tempo (semanas)	L _{médio} *	±L*	a _{médio} *	±a*	b _{médio} *	±b*	ΔL*
0	57,77	1,68	-0,99	0,23	5,10	1,44	0,00
6	54,94	3,93	-1,24	0,18	6,37	1,53	-2,83
10	58,21	4,01	-1,31	0,28	6,34	1,91	0,44
16	59,59	4,02	-1,07	0,31	5,91	1,88	1,81

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

20	58,67	1,66	-1,26	0,38	6,75	1,56	0,90
22	59,65	1,21	-1,44	0,31	7,04	1,44	1,88
24	57,85	1,42	-1,49	0,32	7,19	1,45	0,08

Tabela 29. Resultado obtido a partir do ensaio com o Colorímetro:
Condição CA-2-70

Tempo (semanas)	L _{médio} *	±L*	a _{médio} *	±a*	b _{médio} *	±b*	ΔL*
0	57,77	1,68	-0,99	0,23	5,10	1,44	0,00
8	58,51	3,06	-1,36	0,23	8,58	1,29	0,74
12	59,42	3,46	-1,51	0,33	9,53	1,78	1,65
18	60,27	5,78	-1,16	0,33	10,62	2,05	2,50
22	60,53	4,14	-1,06	0,31	10,46	2,11	2,75
24	53,30	3,48	-1,44	0,22	12,53	1,71	-4,47
26	59,32	1,49	-1,35	0,23	11,79	1,50	1,55

Tabela 30. Resultado obtido a partir do ensaio com o Colorímetro:
Condição CA-2.1-35

Tempo (semanas)	L _{médio} *	±L*	a _{médio} *	±a*	b _{médio} *	±b*	ΔL*
0	57,77	1,68	-0,99	0,23	5,10	1,44	0,00
8	59,32	1,44	-1,02	0,20	5,37	1,10	1,55
10	59,29	1,28	-1,01	0,25	5,47	1,28	1,51
14	59,12	1,65	-0,90	0,28	5,77	1,27	1,34
18	58,40	1,48	-0,81	0,23	5,57	1,19	0,63
20	59,02	1,36	-1,11	0,19	5,98	1,08	1,25
22	58,92	1,07	-1,05	0,16	5,97	0,96	1,15
24	58,65	1,05	-0,98	0,15	5,50	0,98	0,87

Tabela 31. Resultado obtido a partir do ensaio com o Colorímetro:
Condição CA-2.1-55

Tempo (semanas)	L _{médio} *	±L*	a _{médio} *	±a*	b _{médio} *	±b*	ΔL*
0	57,77	1,68	-0,99	0,23	5,10	1,44	0,00
8	58,77	1,98	-0,94	0,19	5,35	1,18	0,99
10	59,61	1,65	-0,99	0,23	6,01	1,22	1,84
14	59,62	3,95	-0,85	0,25	6,07	1,16	1,85
18	59,64	3,54	-1,02	0,26	6,49	1,26	1,86
20	60,41	4,01	-1,18	0,26	6,76	1,56	2,64
22	60,18	1,69	-1,19	0,23	6,27	1,48	2,40
24	61,09	3,44	-1,20	0,24	6,63	1,53	3,32

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

Tabela 32. Resultado obtido a partir do ensaio com o Colorímetro: Condição CA-2.1-70

Tempo (semanas)	L _{médio} *	±L*	a _{médio} *	±a*	b _{médio} *	±b*	ΔL*
0	57,77	1,68	-0,99	0,23	5,10	1,44	0,00
6	58,70	1,30	-1,50	0,21	8,20	1,19	0,92
8	59,26	2,76	-1,38	0,26	8,36	1,73	1,49
14	60,43	3,11	-1,41	0,29	9,89	1,58	2,66
18	59,72	3,99	-1,22	0,29	10,93	1,60	1,95
20	59,93	2,38	-1,31	0,29	10,81	1,40	2,16
22	59,80	3,07	-1,39	0,31	10,56	1,78	2,03
24	60,38	2,37	-1,61	0,35	12,00	1,55	2,61

A partir dos valores obtidos, faz-se a avaliação das amostras analiticamente a partir dos parâmetros CIELAB.

Tabela 33. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2-35

Tempo	ΔL*	Avaliação	Δa*	Avaliação	Δb*	Avaliação	ΔEab*	Avaliação
0	0,00	Referência	-	-	-	-	-	-
8	0,17	Mais claro	0,05	Mais avermelhada	-	Mais azulada	0,16	1
12	0,48	Mais claro	0,03	Mais avermelhada	0,15	Mais azulada	0,50	1
18	-2,04	Mais escuro	0,09	Mais avermelhada	0,20	Mais amarelada	-2,02	1
22	0,98	Mais claro	0,12	Mais avermelhada	-	Mais amarelada	0,94	1
24	1,48	Mais claro	-0,09	Mais avermelhada	0,37	Mais azulada	1,46	2
26	0,56	Mais claro	-0,11	Mais esverdeada	0,17	Mais azulada	0,56	1
				Mais esverdeada	0,01	Mais azulada		

*1=Diferença de cor não perceptível para a visão humana; *2 =Perceptível para operadores treinados; *3= Perceptível para qualquer indivíduo.

Tabela 34. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2-55

Tempo	ΔL*	Avaliação	Δa*	Avaliação	Δb*	Avaliação	ΔEab*	Avaliação
0	0,00	Referência	-	-	-	-	-	-
6	-2,83	Mais escuro	-0,25	Mais esverdeada	1,27	Mais amarelada	-2,67	1
10	0,44	Mais claro	-0,32	Mais esverdeada	1,24	Mais amarelada	0,56	1
16	1,81	Mais claro	-0,08	Mais esverdeada	0,81	Mais amarelada	1,88	2

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

20	0,90	Mais claro	-0,26	Mais esverdeada	1,65	Mais amarelada	1,07	2
22	1,88	Mais claro	-0,44	Mais esverdeada	1,94	Mais amarelada	2,08	2
24	0,08	Mais claro	-0,50	Mais esverdeada	2,09	Mais amarelada	0,31	1

*1=Diferença de cor não perceptível para a visão humana; *2 =Perceptível para operadores treinados; *3= Perceptível para qualquer indivíduo.

Tabela 35. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2-70

Tempo	ΔL^*	Avaliação	Δa^*	Avaliação	Δb^*	Avaliação	ΔE_{ab}^*	Avaliação
0	0,00	Referência	-	-	-	-	-	-
8	0,74	Mais claro	-0,36	Mais esverdeada	3,49	Mais amarelada	1,15	2
12	1,65	Mais claro	-0,52	Mais esverdeada	4,43	Mais amarelada	2,19	2
18	2,50	Mais claro	-0,16	Mais esverdeada	5,52	Mais amarelada	3,21	2
22	2,75	Mais claro	-0,06	Mais esverdeada	5,37	Mais amarelada	3,43	3
24	-4,47	Mais escuro	-0,45	Mais esverdeada	7,43	Mais amarelada	-3,23	1
26	1,55	Mais claro	-0,36	Mais esverdeada	6,69	Mais amarelada	2,49	2

*1=Diferença de cor não perceptível para a visão humana; *2 =Perceptível para operadores treinados; *3= Perceptível para qualquer indivíduo.

Tabela 36. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2.1-35

Tempo	ΔL^*	Avaliação	Δa^*	Avaliação	Δb^*	Avaliação	ΔE_{ab}^*	Avaliação
0	0,00	Referência	-	-	-	-	-	-
8	1,55	Mais claro	-0,03	Mais esverdeada	0,28	Mais amarelada	1,57	2
10	1,51	Mais claro	-0,02	Mais esverdeada	0,37	Mais amarelada	1,54	2
14	1,34	Mais claro	0,09	Mais avermelhada	0,67	Mais amarelada	1,40	2
18	0,63	Mais claro	0,19	Mais avermelhada	0,47	Mais amarelada	0,66	1
20	1,25	Mais claro	-0,11	Mais esverdeada	0,88	Mais amarelada	1,33	2
22	1,15	Mais claro	-0,06	Mais esverdeada	0,87	Mais amarelada	1,23	2
24	0,87	Mais claro	0,01	Mais avermelhada	0,40	Mais amarelada	0,90	1

*1=Diferença de cor não perceptível para a visão humana; *2 =Perceptível para operadores treinados; *3= Perceptível para qualquer indivíduo.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

Tabela 37. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2.1-55

Tempo	ΔL^*	Avaliação	Δa^*	Avaliação	Δb^*	Avaliação	ΔE_{ab}^*	Avaliação
0	0,00	Referência	-	-	-	-	-	-
8	0,99	Mais claro	0,06	Mais avermelhada	0,25	Mais amarelada	1,02	2
10	1,84	Mais claro	0,00	Mais esverdeada	0,91	Mais amarelada	1,92	2
14	1,85	Mais claro	0,14	Mais avermelhada	0,97	Mais amarelada	1,94	2
18	1,86	Mais claro	-0,03	Mais esverdeada	1,39	Mais amarelada	1,99	2
20	2,64	Mais claro	-0,19	Mais esverdeada	1,66	Mais amarelada	2,79	2
22	2,40	Mais claro	-0,20	Mais esverdeada	1,17	Mais amarelada	2,51	2
24	3,32	Mais claro	-0,21	Mais esverdeada	1,53	Mais amarelada	3,45	3

*1=Diferença de cor não perceptível para a visão humana; *2 =Perceptível para operadores treinados; *3= Perceptível para qualquer indivíduo.

Tabela 38. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2.1-70

Tempo	ΔL^*	Avaliação	Δa^*	Avaliação	Δb^*	Avaliação	ΔE_{ab}^*	Avaliação
0	0,00	Referência	-	-	-	-	-	-
6	0,92	Mais claro	-0,51	Mais esverdeada	3,10	Mais amarelada	1,28	2
8	1,49	Mais claro	-0,39	Mais esverdeada	3,26	Mais amarelada	1,87	2
14	2,66	Mais claro	-0,42	Mais esverdeada	4,79	Mais amarelada	3,24	2
18	1,95	Mais claro	-0,23	Mais esverdeada	5,83	Mais amarelada	2,72	2
20	2,16	Mais claro	-0,32	Mais esverdeada	5,71	Mais amarelada	2,90	2
22	2,03	Mais claro	-0,40	Mais esverdeada	5,46	Mais amarelada	2,74	2
24	2,61	Mais claro	-0,62	Mais esverdeada	6,90	Mais amarelada	3,58	3

*1=Diferença de cor não perceptível para a visão humana; *2 =Perceptível para operadores treinados; *3= Perceptível para qualquer indivíduo.

A avaliação das amostras analiticamente a partir dos parâmetros CIELAB, são apresentados a seguir.

Tabela 39. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2-35

Tempo	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE_{ab}^*
8	Mais claro	Mais avermelhada	Mais azulada	Diferença de cor não perceptível para a visão humana

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

12	Mais claro	Mais avermelhada	Mais amarelada	Diferença de cor não perceptível para a visão humana
18	Mais escuro	Mais avermelhada	Mais amarelada	Diferença de cor não perceptível para a visão humana
22	Mais claro	Mais avermelhada	Mais azulada	Diferença de cor não perceptível para a visão humana
24	Mais claro	Mais esverdeada	Mais azulada	Perceptível para operadores treinados
26	Mais claro	Mais esverdeada	Mais azulada	Diferença de cor não perceptível para a visão humana

Tabela 40. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2-55

Tempo	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE_{ab}^*
6	Mais escuro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Diferença de cor não perceptível para a visão humana
10	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Diferença de cor não perceptível para a visão humana
16	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
20	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
22	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
24	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Diferença de cor não perceptível para a visão humana

Tabela 41. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2-70

Tempo	Avaliação	Avaliação	Avaliação	Avaliação
8	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
12	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
18	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
22	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para qualquer indivíduo.
24	Mais escuro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Diferença de cor não perceptível para a visão humana
26	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados

Tabela 42. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2.1-35

Tempo	Avaliação	Avaliação	Avaliação	Avaliação
8	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
10	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL PULTRUDADO PRFV (COMPLEMENTARES)

14	Mais claro	Mais avermelhada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
18	Mais claro	Mais avermelhada	Mais amarelada	Diferença de cor não perceptível para a visão humana
20	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
22	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
24	Mais claro	Mais avermelhada	Mais amarelada	Diferença de cor não perceptível para a visão humana

Tabela 43. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2.1-55

Tempo	Avaliação	Avaliação	Avaliação	Avaliação
8	Mais claro	Mais avermelhada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
10	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
14	Mais claro	Mais avermelhada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
18	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
20	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
22	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
24	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para qualquer indivíduo.

Tabela 44. Avaliação das amostras envelhecidas a partir dos parâmetros do sistema CIELAB – Condição: CA-2.1-70

Tempo	Avaliação	Avaliação	Avaliação	Avaliação
6	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
8	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
14	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
18	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
20	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
22	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para operadores treinados
24	Mais claro	Mais esverdeada	Mais amarelada	Perceptível para qualquer indivíduo.

APÊNDICE C – PREMISSAS DE CÁLCULO DA ENERGIA DISSIPADA

$E_{diss,exp}$

O cálculo de $E_{diss,exp}$, foi calculado a partir da premissa da mecânica da fratura linear elástica, descrita no Capítulo 6. Foram realizados ensaios prévios na condição de referência, para a verificação da deformação permanente durante o processo de fissuração. O ensaio foi realizado na configuração de cisalhamento interlaminar (flexão três pontos), onde foram aplicados ciclos de carga e descarga na amostra.

Nessa análise, observa-se que, para um certo nível de carregamento, em torno de 7 kN, foi observada uma deflexão permanente de 0,5 mm no corpo de prova (Figura 89b). Ou seja, a curva indica um comportamento inelástico do material para níveis de carga acima de 7 kN. Embora seja um valor relativamente pequeno, o valor da energia dissipada nesse nível de deslocamento recebe contribuição não apenas da propagação da fissura (dano predominante no ensaio de cisalhamento interlaminar), como por danos devido a flexão da amostra. Embora as premissas não sejam atendidas, para fins de cálculo, não há um efeito prático significativo. Por esse motivo, foi adotada a premissa de cálculo, como um valor aproximado.

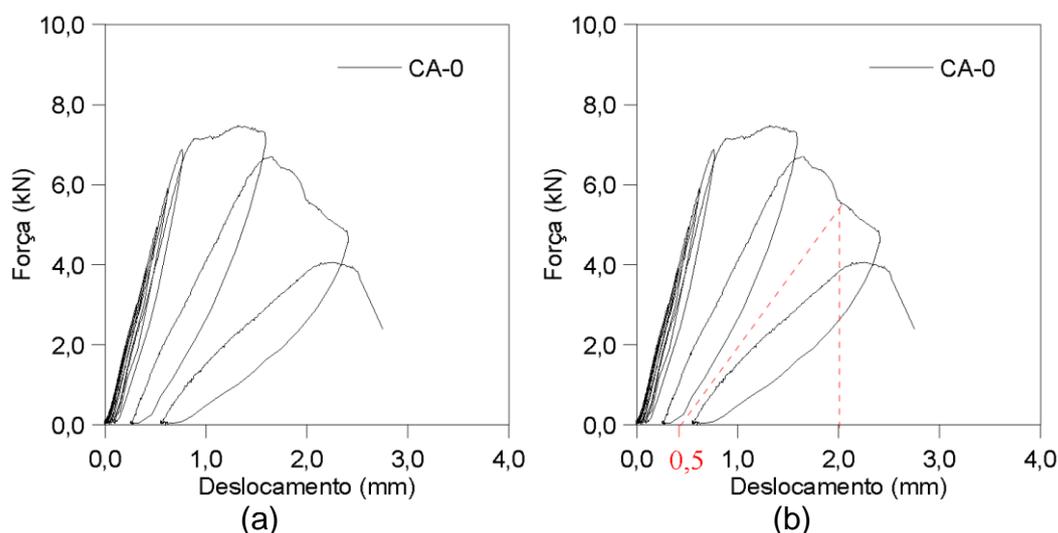


Figura 89. Gráfico força versus deslocamento, da amostra avaliada nos ensaios de cisalhamento interlaminar, na condição de referência.

Posteriormente, a avaliação das curvas de força *versus* deslocamento foi realizada para algumas condições de envelhecimento. A Figura 90 apresenta os resultados para as condições de envelhecimento

APÊNDICE C – PREMISSAS DE CÁLCULO DA ENERGIA DISSIPADA

$E_{diss,exp}$

higrotérmico CA-2 e CA-3, em amostras envelhecidas por um período de 48 semanas. Observa-se um comportamento similar aos observados para as curvas de referência. Em casos mais severos, como na imersão à 70 °C, apresentou, inclusive, uma menor deformação permanente. Consequentemente, a proposta do cálculo de $E_{diss,exp}$ foi adotada para todas as condições de envelhecimento avaliadas nessa pesquisa.

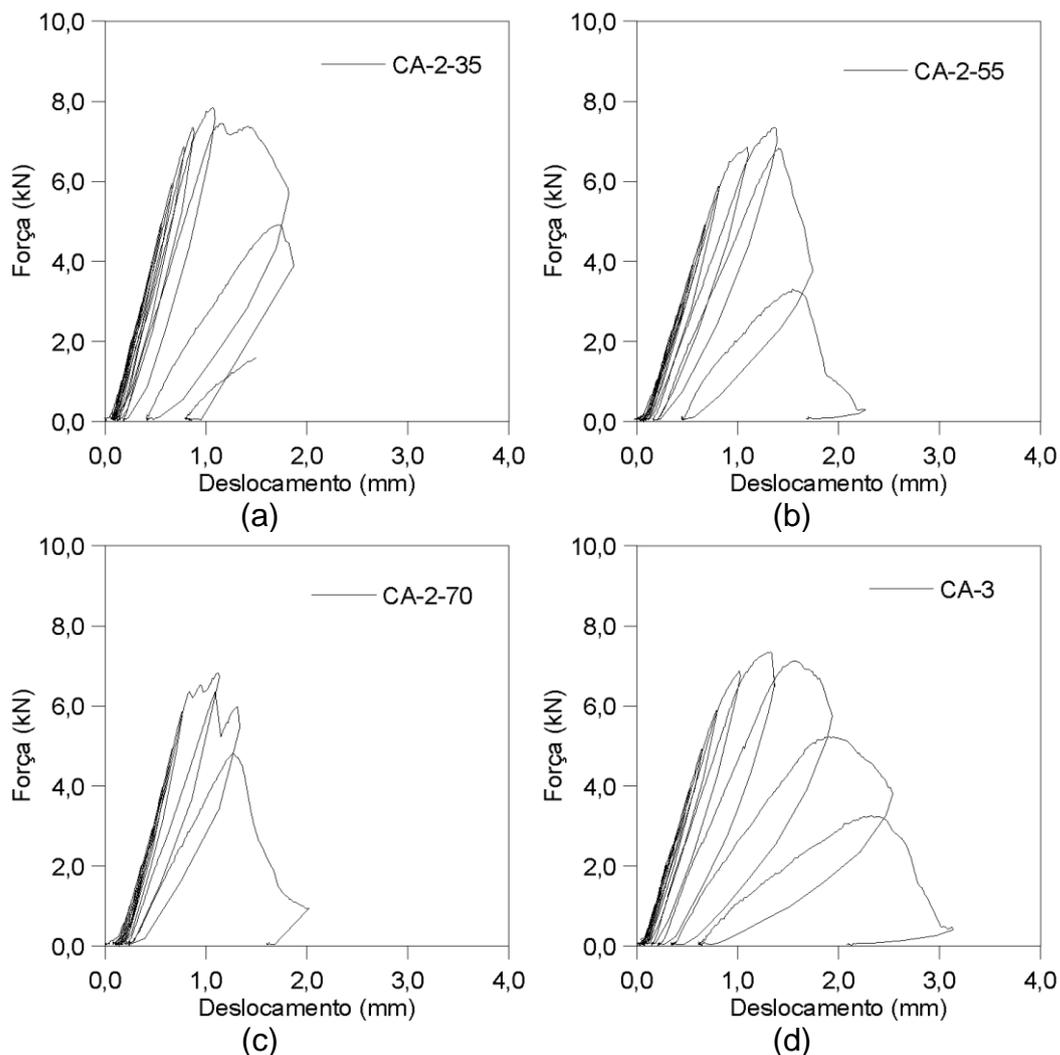


Figura 90. Gráfico força versus deslocamento, das amostras avaliadas nos ensaios de cisalhamento interlaminar, após um ano de condicionamento higrotérmico: (a) CA-2-35; (b) CA-2-55; (c) CA-2-70; (d) CA-3.

APÊNDICE D – RESULTADOS DAS CURVAS DA ENERGIA DISSIPADA PARA DIFERENTES CONDIÇÕES AMBIENTAIS (COMPLEMENTAR)

Nesse Apêndice, são apresentados os resultados obtidos para as curvas de energia dissipada para obtenção da taxa de liberação de energia em modo II (G_{IIc}).

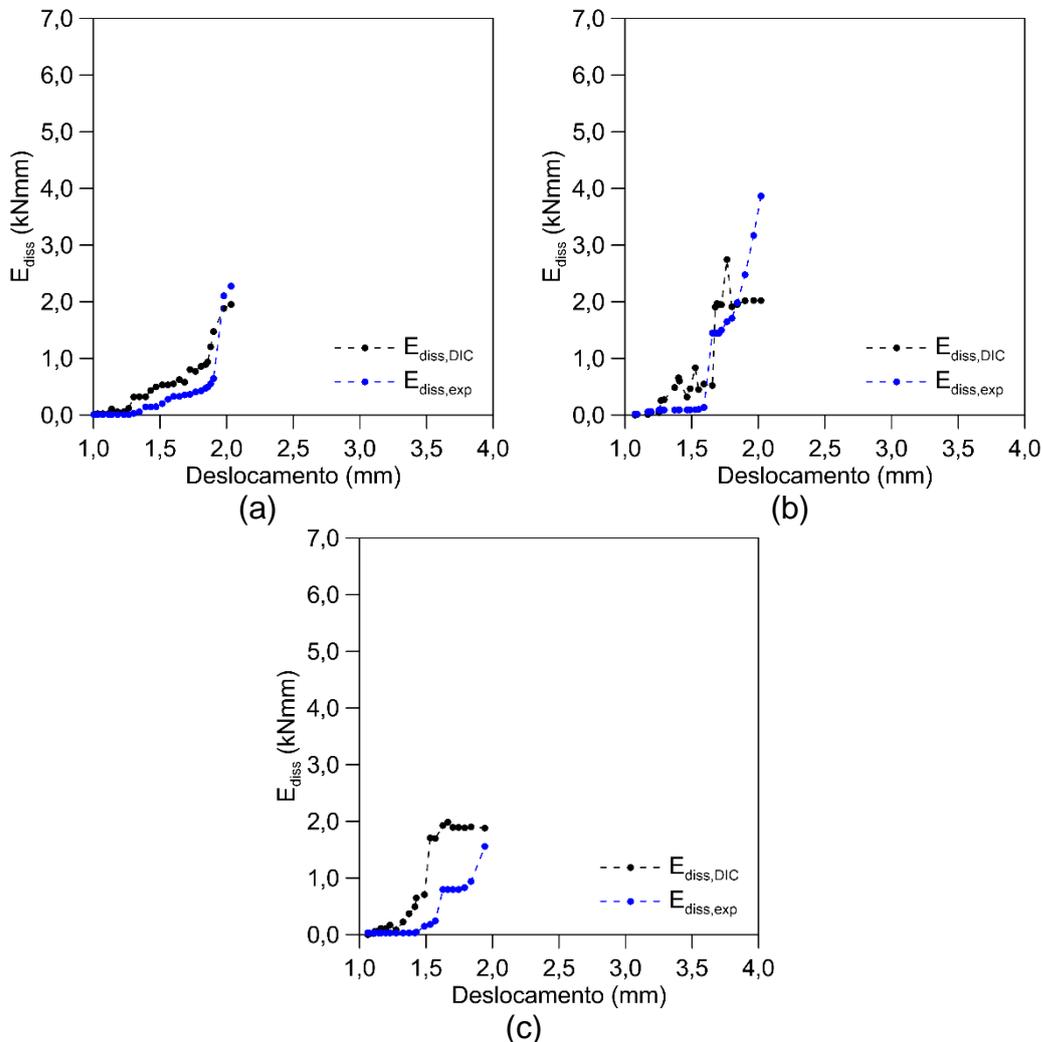
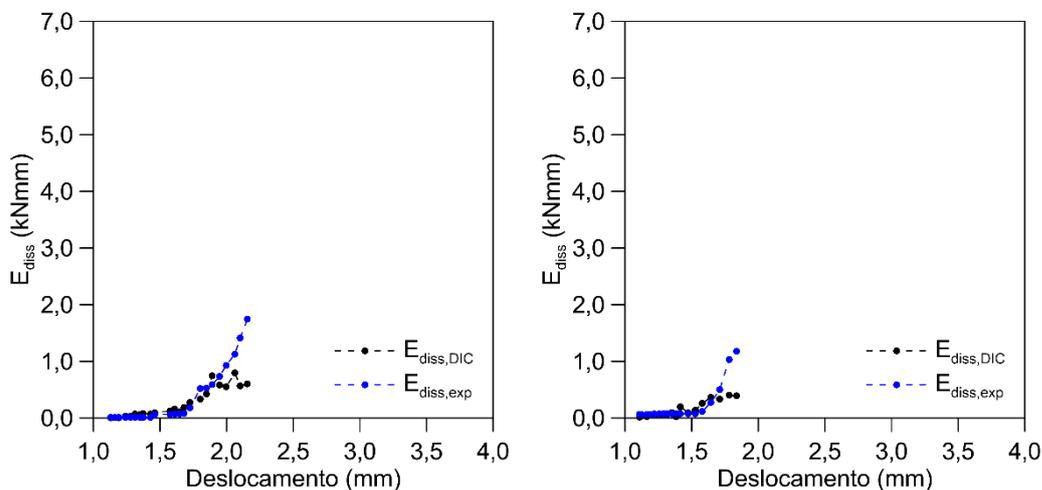
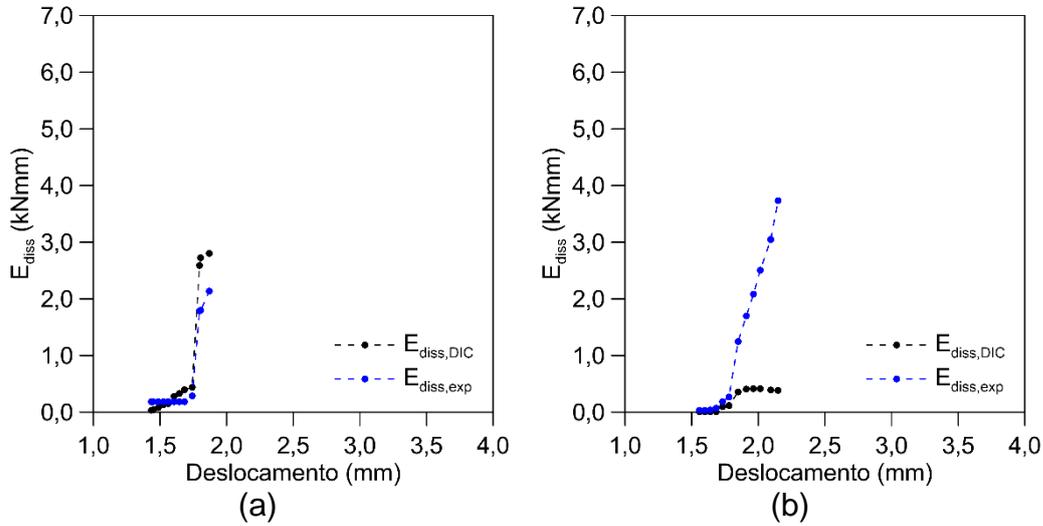


Figura 91. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-1-70: (a) CA-1-70-1; (b) CA-1-70-2; (c) CA-1-70-4.

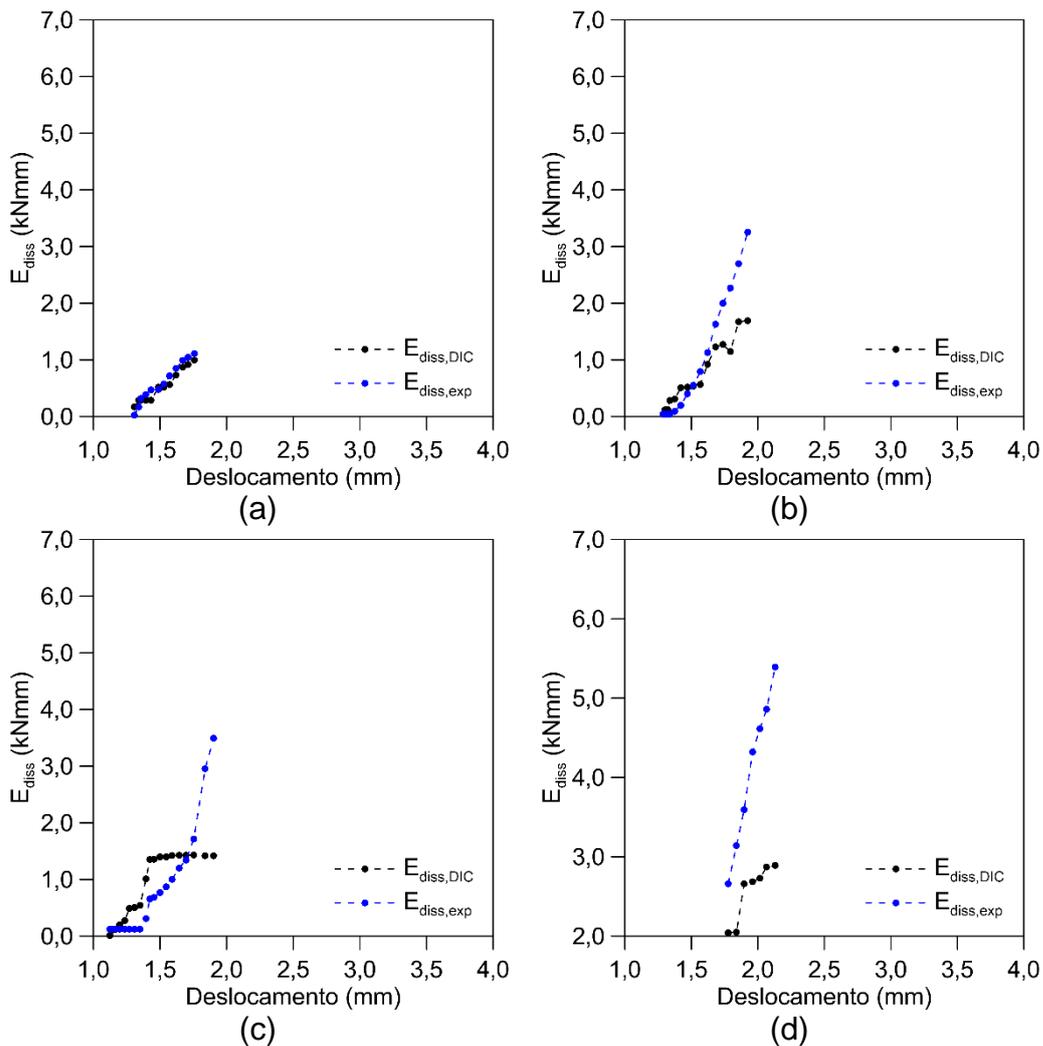


APÊNDICE D – RESULTADOS DAS CURVAS DA ENERGIA DISSIPADA PARA DIFERENTES CONDIÇÕES AMBIENTAIS (COMPLEMENTAR)

(a) (b)
 Figura 92. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-1-90: (a) CA-1-90-4; (b) CA-1-90-5.



(a) (b)
 Figura 93. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-1-150: (a) CA-1-150-2; (b) CA-1-150-3.



APÊNDICE D – RESULTADOS DAS CURVAS DA ENERGIA DISSIPADA PARA DIFERENTES CONDIÇÕES AMBIENTAIS (COMPLEMENTAR)

Figura 94. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-1-210: (a) CA-1-210-1; (b) CA-1-210-2; (c) CA-1-120-3; (d) CA-1-210-5.

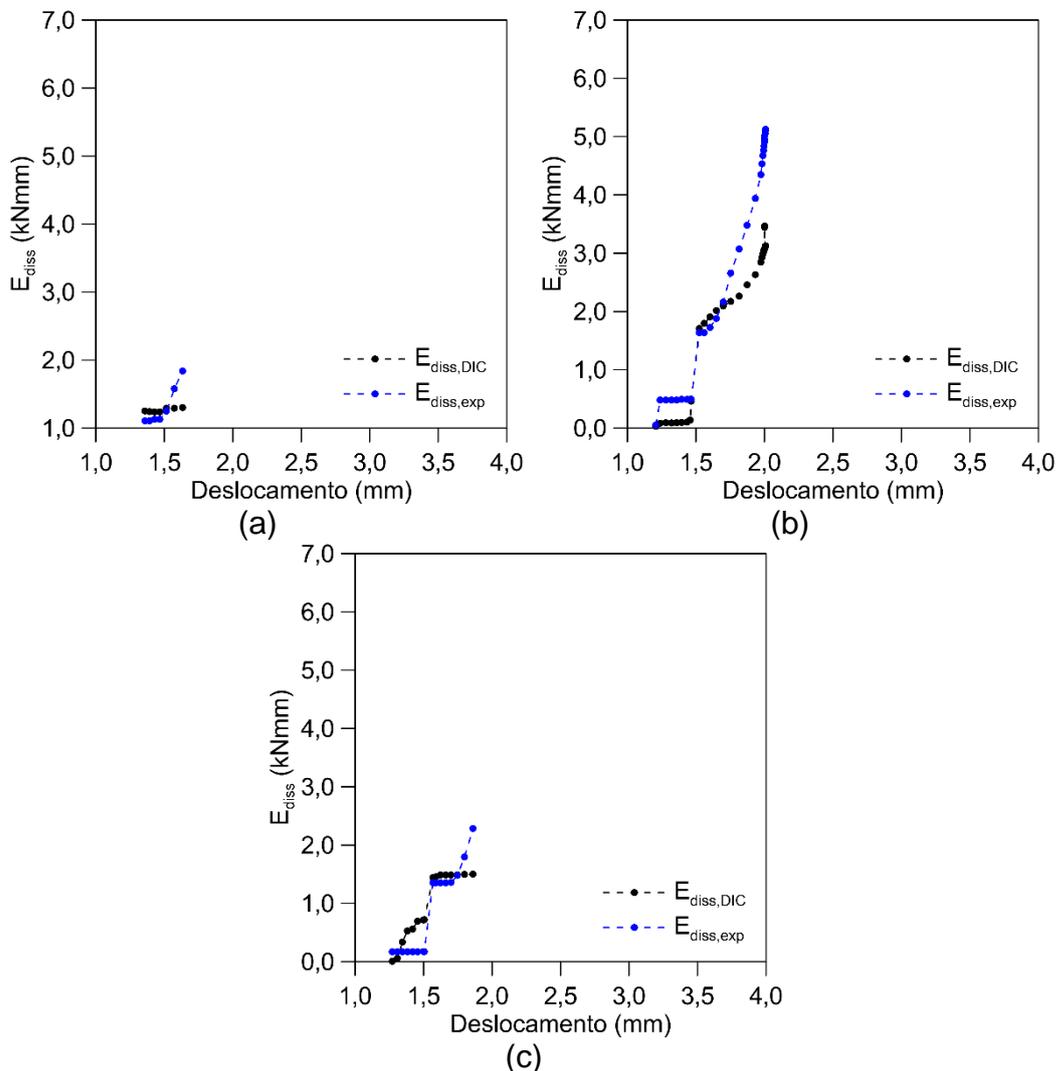
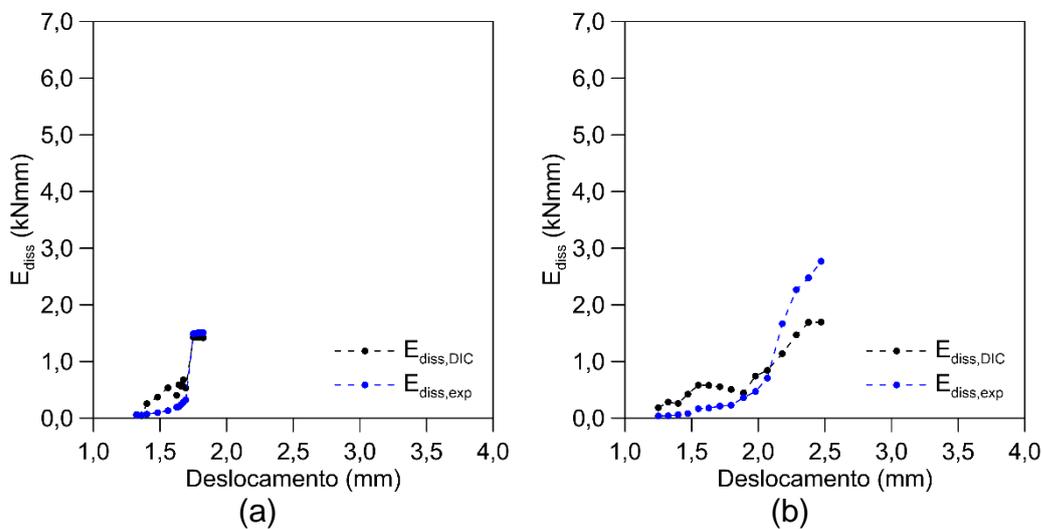


Figura 95. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-1-270: (a) CA-1-270-1; (b) CA-1-270-3; (c) CA-1-270-5.



APÊNDICE D – RESULTADOS DAS CURVAS DA ENERGIA DISSIPADA
PARA DIFERENTES CONDIÇÕES AMBIENTAIS (COMPLEMENTAR)

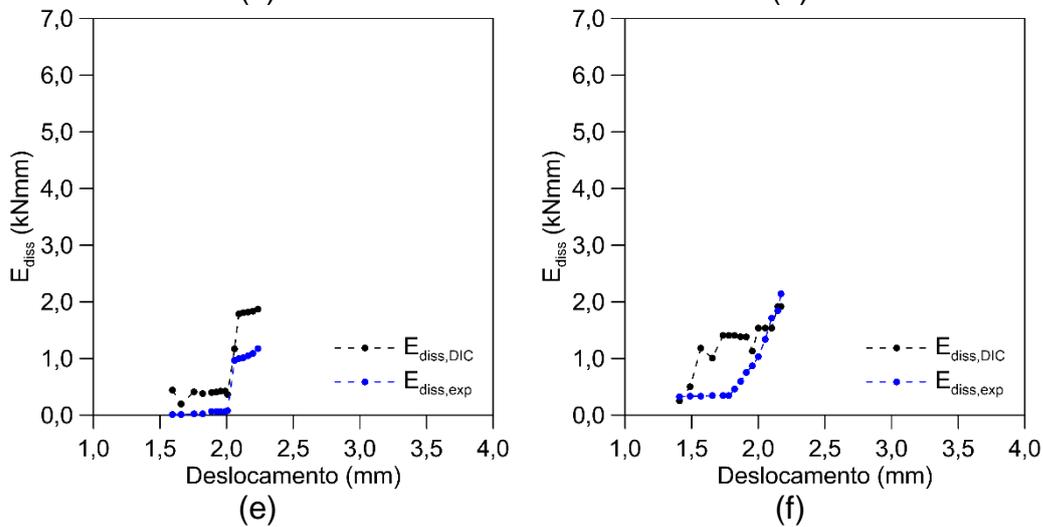
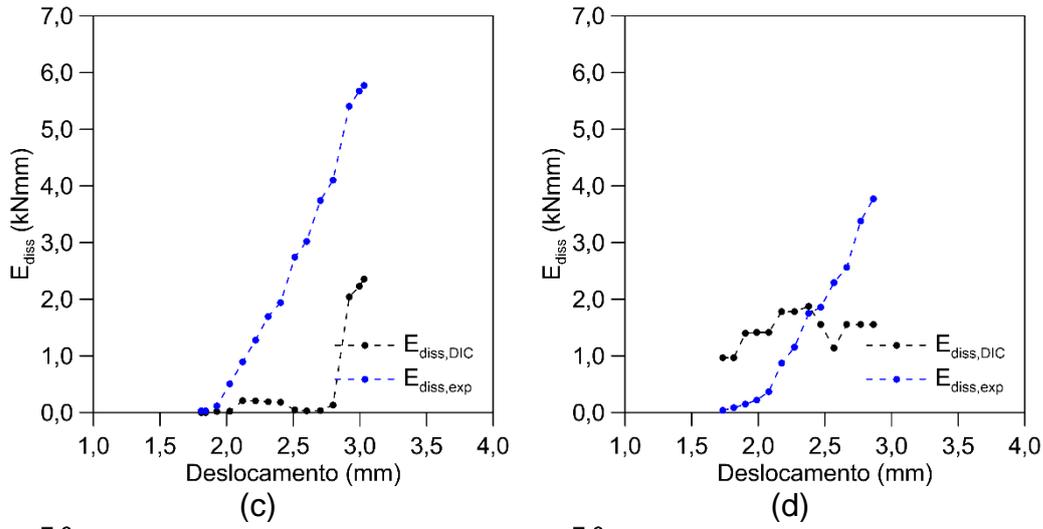
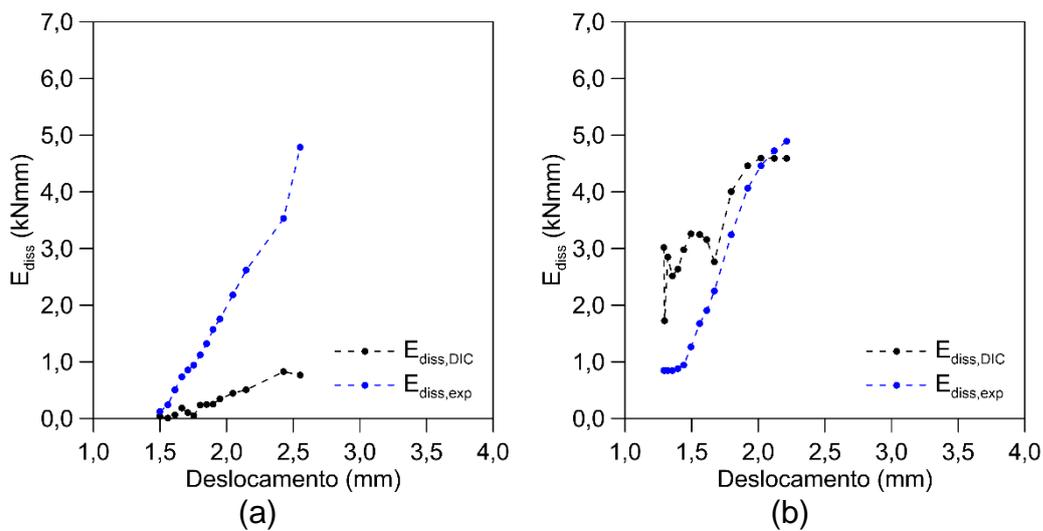


Figura 96. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-2-25: (a) 4, (b) 8, (c) 12, (d) 16, (e) 20 e (f) 24 semanas.



APÊNDICE D – RESULTADOS DAS CURVAS DA ENERGIA DISSIPADA PARA DIFERENTES CONDIÇÕES AMBIENTAIS (COMPLEMENTAR)

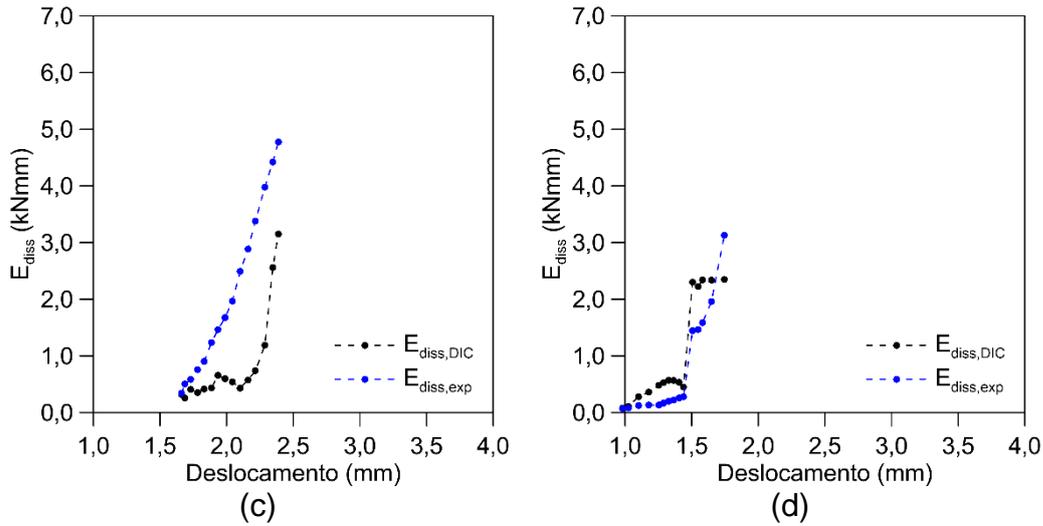
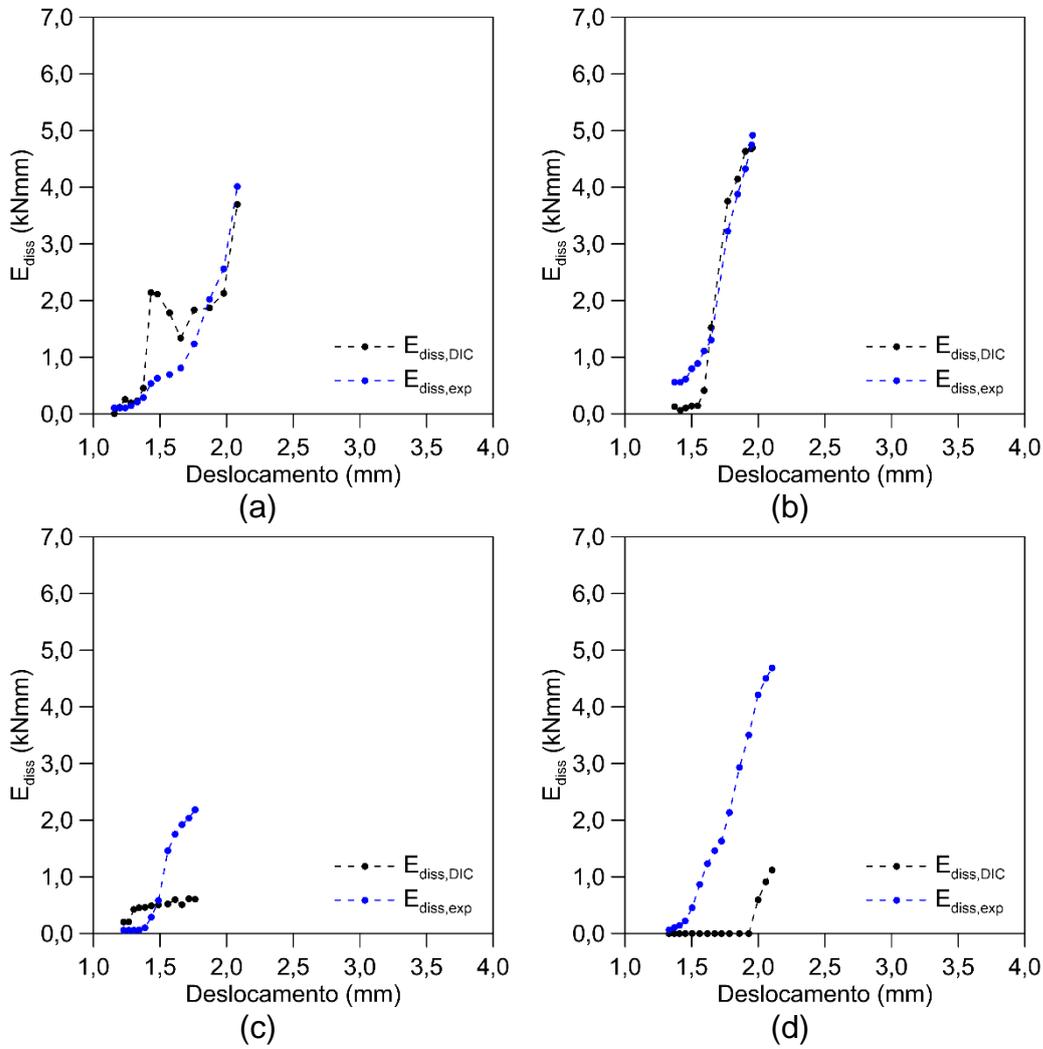


Figura 97. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-2-55: (a) 4, (b) 8, (c) 12 e (d) 24 semanas.



APÊNDICE D – RESULTADOS DAS CURVAS DA ENERGIA DISSIPADA PARA DIFERENTES CONDIÇÕES AMBIENTAIS (COMPLEMENTAR)

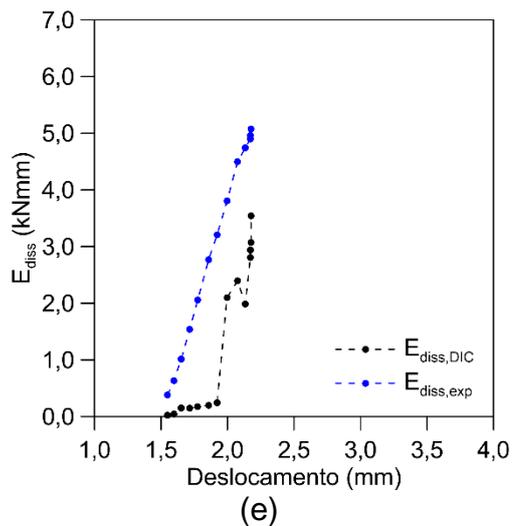
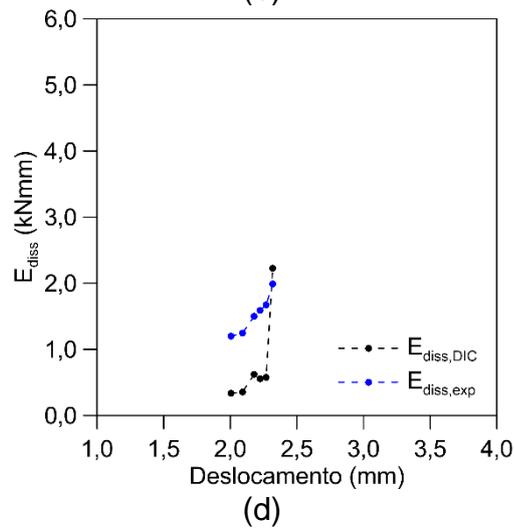
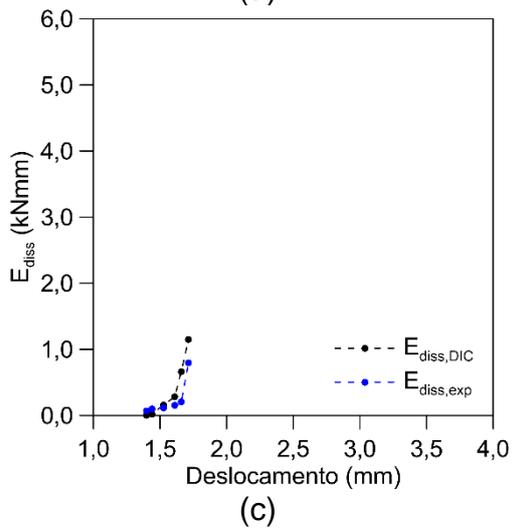
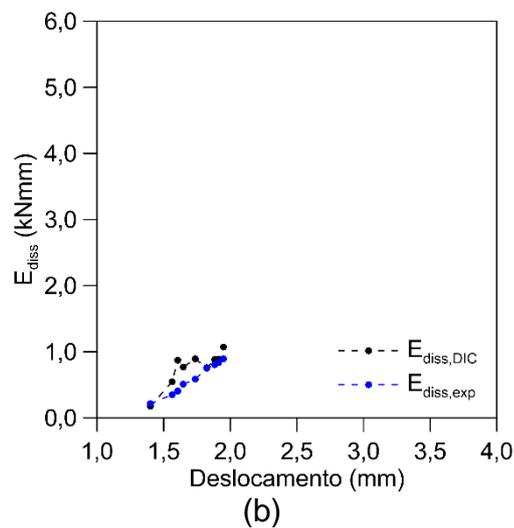
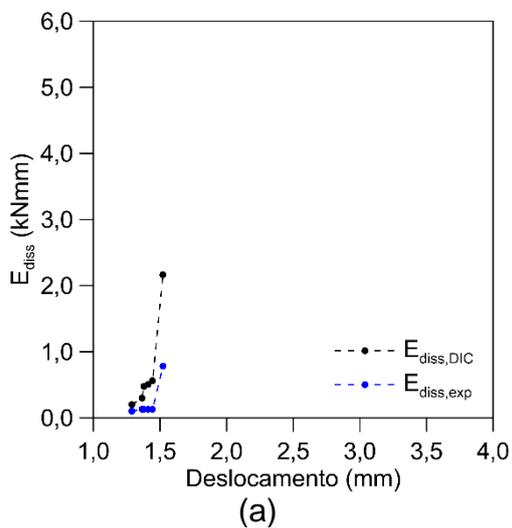


Figura 98. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-2-70: (a) 4, (b) 8, (c) 12, (d) 20 e (e) 24 semanas.



APÊNDICE D – RESULTADOS DAS CURVAS DA ENERGIA DISSIPADA
 PARA DIFERENTES CONDIÇÕES AMBIENTAIS (COMPLEMENTAR)

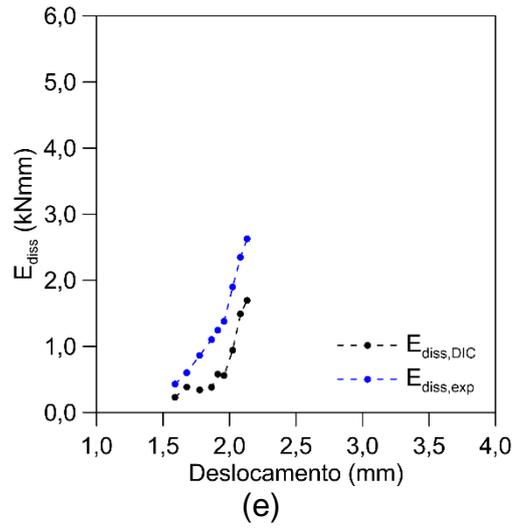
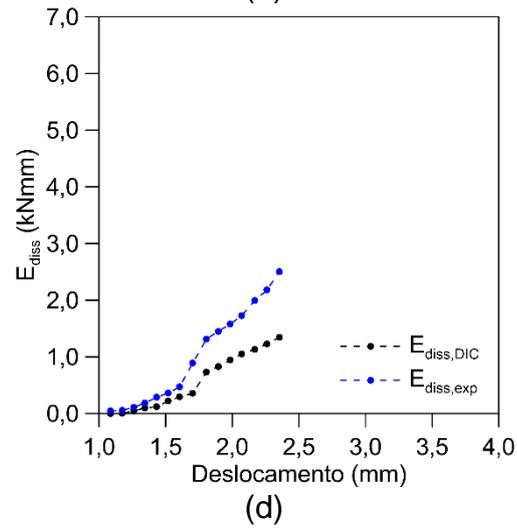
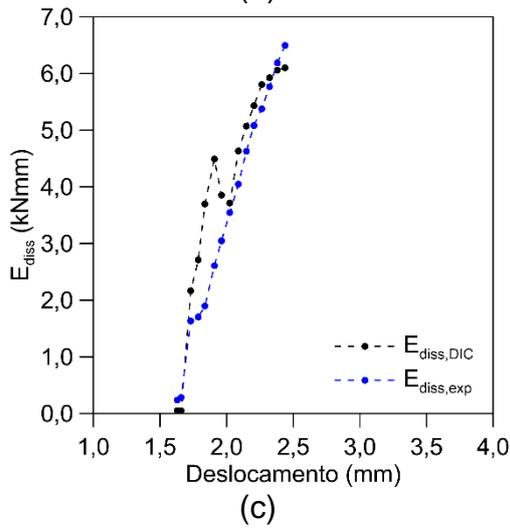
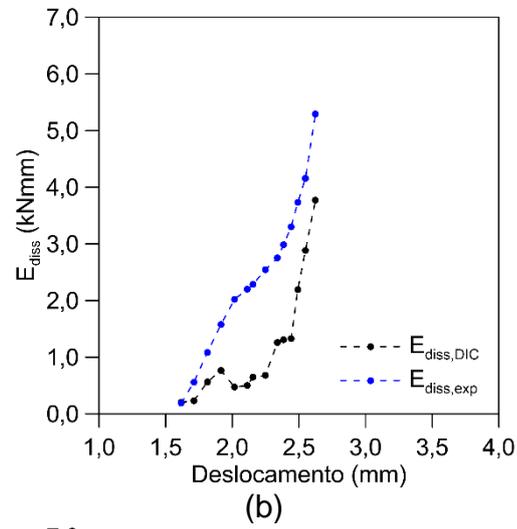
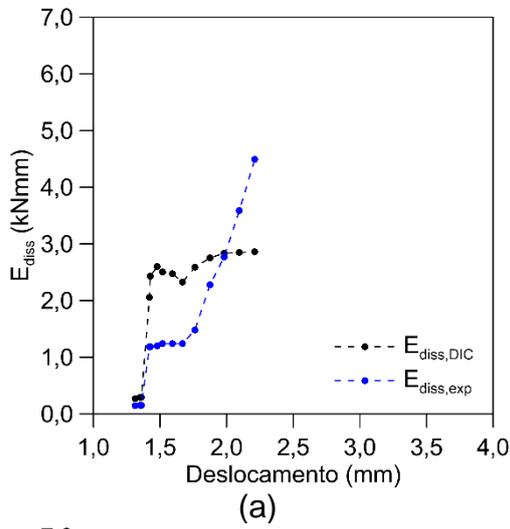


Figura 99. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-2.1-35: (a) 4, (b) 8, (c) 12, (d) 16 e (e) 24 semanas.



APÊNDICE D – RESULTADOS DAS CURVAS DA ENERGIA DISSIPADA PARA DIFERENTES CONDIÇÕES AMBIENTAIS (COMPLEMENTAR)

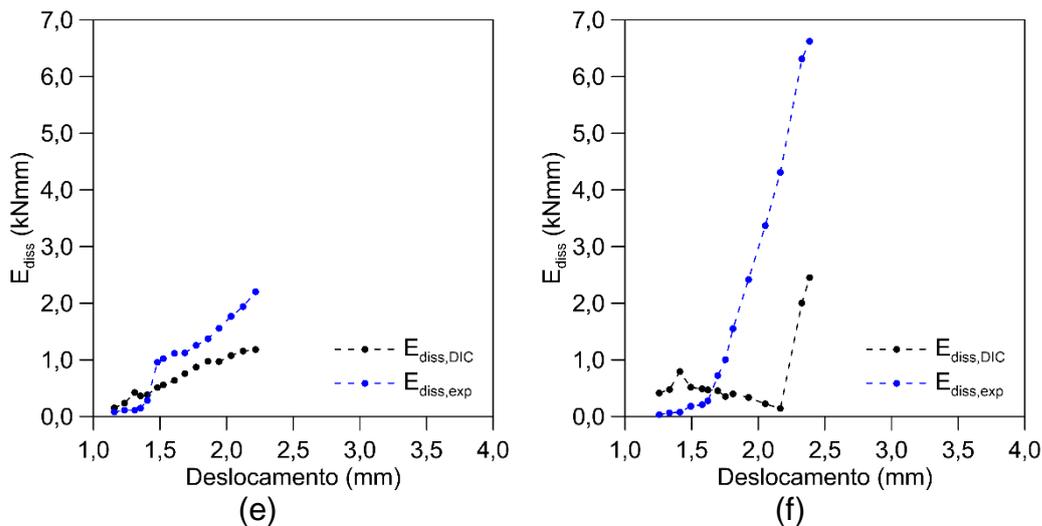
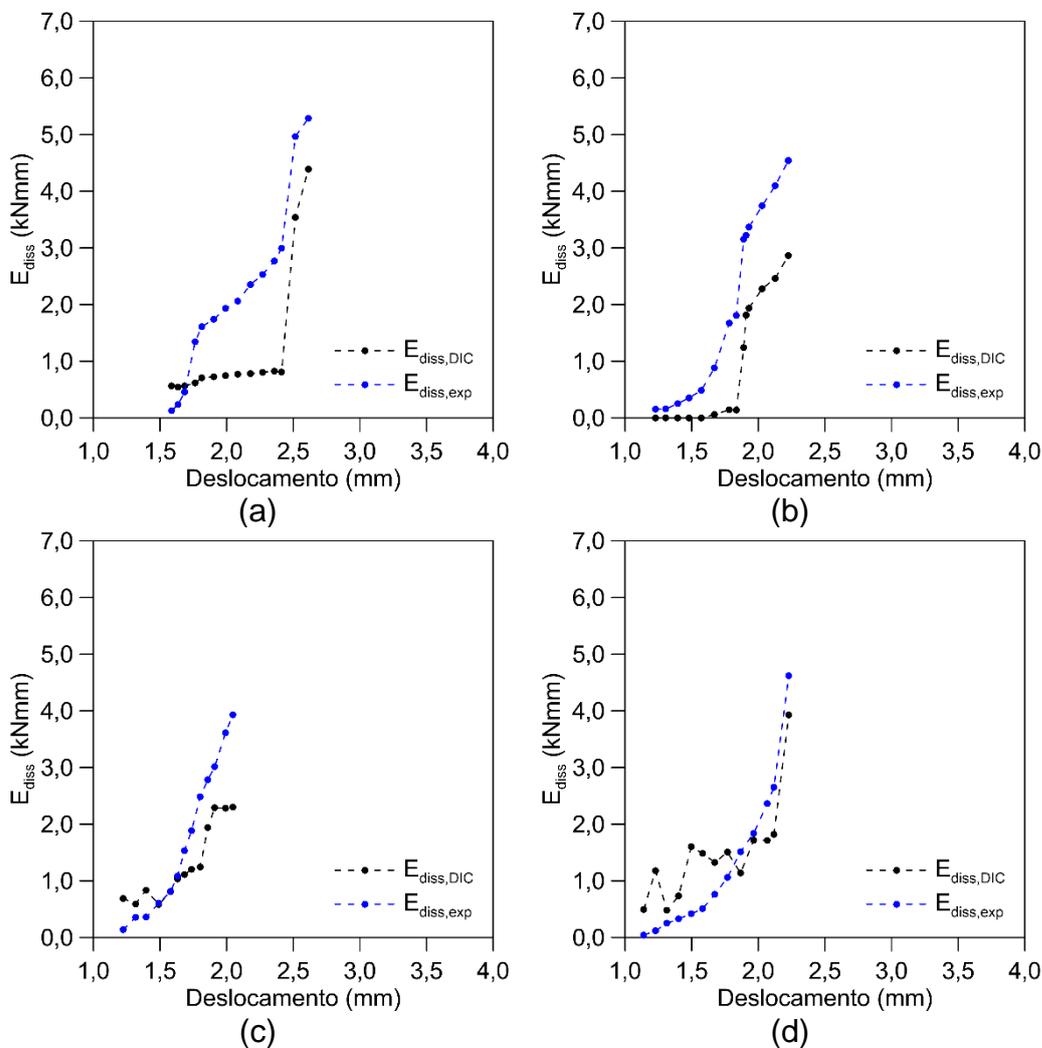


Figura 100. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-2.1-55: (a) 4, (b) 8, (c)12, (d)16, (e) 20 e (f) 24 semanas.



APÊNDICE D – RESULTADOS DAS CURVAS DA ENERGIA DISSIPADA
PARA DIFERENTES CONDIÇÕES AMBIENTAIS (COMPLEMENTAR)

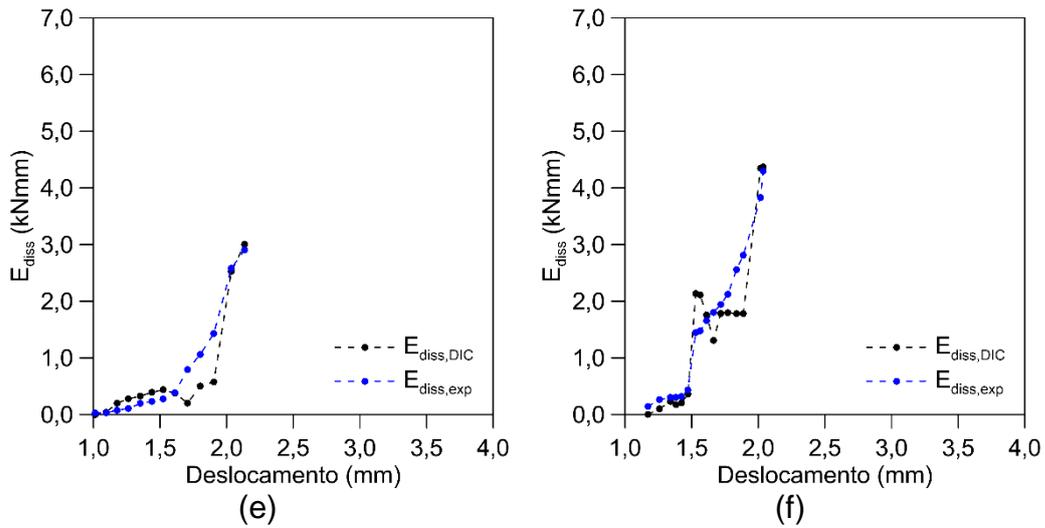


Figura 101. Resultados obtidos para E_{diss} para a condição CA-2.1-70: (a) 4, (b) 8, (c) 12, (d) 16, (e) 20 e (f) 24 semanas.