

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Análise preliminar da aplicação de nanotubos
de carbono para reforço mecânico de
compósitos de fibra de carbono

João Miguel Pinto Ribeiro de Castro Paupério



Dissertação de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica

Orientador na FEUP: Professor Pedro Leal Ribeiro
Orientadora no INEGI: Doutora Marta Martins

julho 2019

Cofinanciado por:



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Europeu
de Desenvolvimento Regional

Análise preliminar da aplicação de nanotubos de carbono para
reforço mecânico de compósitos de fibra de carbono

*“And now, as you graduate to begin anew,
I wish that for you: stay hungry, stay foolish.”*

Steve Jobs

Resumo

Na presente dissertação, foi elaborada uma análise preliminar da utilização de nanotubos de carbono para reforço mecânico de compósitos de fibra de carbono. O trabalho desenvolvido insere-se num projeto FCT a ser realizado no INEGI.

O foco inicial da dissertação passou pelo desenvolvimento do método de dispersão dos nanotubos de carbono de parede única (*Single-Walled*) numa matriz termoendurecível de resina epóxi, a partir de um processo iterativo. Este processo envolveu a utilização de equipamentos como a máquina de três rolos e ultrassons e teve como ferramenta de avaliação principal a microscopia eletrónica por transmissão, TEM.

Após a obtenção de um método de dispersão adequado, procedeu-se à produção de provetes de resina e de compósitos laminados unidireccionais com fibra de carbono a partir de pré-impregnados, com diferentes concentrações de SWCNT – referência e frações mássicas de 0,01% e 0,05% em relação à resina. A produção dos provetes de resina revelou dificuldades como a formação de vazios e outras imperfeições que foram amenizadas com recurso às técnicas de degaseificação e aquecimento. Por outro lado, a tecnologia de pré-impregnação e a cura em autoclave foram elementos chave da produção profícua dos laminados.

Finalmente, os materiais produzidos foram expostos a ensaios mecânicos, nomeadamente ensaios de tração uniaxial e os resultados obtidos foram comparados com os modelos teóricos apresentados. Após uma análise dos resultados, verificou-se que nos provetes de resina, os mesmos se revelaram inconclusivos, fruto da qualidade insuficiente na produção. Não obstante, os laminados produzidos revelaram um futuro promissor na aplicabilidade de SWCNT para reforço mecânico de compósitos, a partir de uma evolução positiva da rigidez do material com o aumento da sua concentração.

Com base nos resultados obtidos, foi também possível elaborar um plano de trabalho a desenvolver nas fases seguintes do projeto FCT, no qual esta dissertação se enquadrou.

Palavras chave: Nanotubos de carbono; SWCNT; Compósitos unidireccionais de fibra de carbono; Dispersão de nanotubos de carbono; Máquina de três rolos; Pré-impregnação; Regra das Misturas; Equações de Halpin-Tsai.

Abstract

In the present dissertation, a preliminary analysis on the usage of carbon nanotubes in order to enhance mechanical properties of carbon fibre reinforced polymers was made. The work developed in this dissertation is part of a FCT project being performed at INEGI.

The first main step of the project involved a correct dispersion of Single-Walled carbon nanotubes in a polymer (resin) matrix. The use of three-roll mill and ultrasounds were the basis of an iterative process to achieve this goal. The analysis, other than the visual aspect, was made using transmission electronic microscopy, TEM.

Afterwards, resin specimens and fibre reinforced polymer composites based on pre-impregnation technology were performed for mechanical tests, with no presence of SWCNT and the presence of SWCNT in two different weight fractions, in relation to resin weight – 0,01% and 0,05%. The presence of voids and other imperfections was noticed while performing resin specimens. Degassing and heating techniques were applied in order to reduce those irregularities. On the other hand, the fibre reinforced polymer composites performed based on pre-impregnation technology and autoclave curing process were successful.

Finally, an analysis on the mechanical properties of the specimens produced was made. Mechanical tests such as uniaxial tensile tests were done in order to provide data about Young's modulus and Poisson's ratio. After an analysis, resin specimens results were inconclusive, due to problems in their production. Contrarily, the fibre reinforced specimens revealed that an application of SWCNT may bring benefits in material's stiffness, suggesting a promising future on its usage in the reinforcement of composite materials.

Supported by the results obtained, it was possible to elaborate a sustainable plan and a workflow to be developed in the next steps of the FCT project, which this dissertation is part of.

Keywords: Carbon nanotubes; SWCNT; Unidirectional carbon fibre reinforced polymer composites; Dispersion of carbon nanotubes; Three-roll mill; Pre-impregnation technology; Rule of Mixtures; Halpin-Tsai equations.

Agradecimentos

Antes de mais, expresso os meus agradecimentos à FEUP e ao INEGI por garantirem todas as condições para a realização deste trabalho. Ao INEGI, por este último ano inovador. À FEUP, acima de tudo, por se ter tornado a minha segunda casa, por vezes primeira, nestes últimos cinco anos de memórias jamais esquecidas.

Agradeço profundamente à minha orientadora, Doutora Marta Martins, por todo o conhecimento transmitido ao longo dos últimos meses, que me permitiu obter todas as ferramentas para a realização da presente dissertação. A experiência e o positivismo demonstrados motivaram-me a querer fazer cada vez mais e melhor, sem nunca esquecer o lado pessoal. Acima de tudo, os momentos passados fizeram-me crescer como profissional e pessoa. Agradeço igualmente ao meu orientador, Professor Pedro Leal Ribeiro, por todo o empenho e pela disponibilidade mostrada ao longo do projeto.

Era impensável não demonstrar um especial carinho pelas minhas colegas e “chefes” Dani, Joana e Mariana. Mais do que todo o apoio técnico fornecido, ajuda e ensinamentos, a boa disposição e a disponibilidade demonstrada facilitaram todo o meu processo de integração na transição da vida estudantil para a vida profissional. Foram incansáveis e tenho uma dívida enorme para com elas. Também à Ana agradeço todo o contributo dado no desenvolvimento desta dissertação.

Os momentos passados nestes cinco tão intensos anos foram vivenciados por quem caminhou junto comigo e que estarão sempre presentes no resto da minha vida. *CND, Tertúlias, Clitos...* Porque no fundo, a melhor parte desta aventura são os amigos aqui criados e é por isso que toda esta jornada valeu tanto a pena. Metaforicamente falando, agradeço do fundo do coração a todos os amigos que fiz na FEUP. Aos amigos de quinta-feira à noite, e principalmente, aos amigos de sexta-feira de manhã.

De seguida, agradeço à Rita por fazer parte desta e outras jornadas da minha vida. Por me acompanhar em tudo, pelo companheirismo, carinho, amizade e por tornar todos os meus dias um pouco melhores.

Aos meus irmãos, que libertam o meu sorriso há 23 anos, e o hão de fazer para sempre.

Aos meus pais, por me deixarem ser feliz. Por tudo.

A todos, o meu maior obrigado.

João Miguel Paupério

Índice de conteúdos

1.Introdução.....	1
1.1. Contextualização.....	1
1.2. Enquadramento do projeto.....	2
1.3. INEGI.....	3
1.4. Objetivos	3
1.5. Metodologia.....	3
1.6. Estrutura da dissertação	4
2.Estado da Arte.....	5
2.1. Materiais Compósitos.....	5
2.2. Classificação de materiais compósitos.....	6
2.2.1. Classificação segundo a matriz.....	6
2.2.1.1. Resina epóxi	8
2.2.2. Classificação segundo o reforço	9
2.3. Materiais compósitos reforçados com fibras – FRP	11
2.3.1. Fibra de carbono.....	12
2.4. Influência da geometria e composição de um FRP	14
2.4.1. Dimensões.....	14
2.4.2. Orientação	16
2.5. Comportamento mecânico de um FRP – estados de isotensão e isodeformação.	17
2.5.1. Estado Tensão-Deformação.....	18
2.5.2. Comportamento de um compósito UD na direção longitudinal	19
2.5.2.1. Módulo de Corte longitudinal	20
2.5.3. Comportamento de um compósito UD na direção transversal.....	21
2.6. Produção de materiais compósitos.....	23
2.6.1. Pré-impregnados	23
2.6.2. Pré-impregnação	24
2.6.3. Laminados	25
2.7. Nanotubos de carbono.....	26
2.7.1. Funcionalização	30
2.7.2. Dispersão	31

2.7.3. Comportamento mecânico de um FRP reforçado com nanotubos de carbono	32
3.Desenvolvimento e produção de compósitos reforçados com nanotubos de carbono ..	35
3.1. Seleção de materiais.....	35
3.1.1. Nanotubos de carbono	35
3.1.2. Sistema de resina	36
3.1.3. Fibra de carbono.....	36
3.2. Máquina de três rolos – ajuste dos parâmetros de dispersão.....	37
3.2.1. Preparação de amostras.....	39
3.2.2. Avaliação dos primeiros resultados	41
3.2.3. Reação exotérmica do material	45
3.2.4. Aplicação de Ultrassons.....	48
3.2.5. Novos resultados.....	51
3.2.6. Dispersão no agente de cura.....	55
3.2.7. Desenvolvimento do método de dispersão - Conclusões.....	57
3.3. Produção de provetes de resina.....	58
3.4. Produção de compósitos laminados	65
3.4.1. Pré-impregnação	65
3.4.2. Corte e Empilhamento.....	68
3.4.3. Cura dos compósitos laminados	68
4.Caraterização mecânica.....	75
4.1. Caraterização mecânica teórica dos materiais produzidos.....	75
4.1.1. Propriedades dos materiais constituintes.....	75
4.1.2. Determinação do Módulo de Young e Coeficiente de Poisson.....	79
4.2. Ensaio de tração uniaxial.....	82
4.2.1. Preparação dos provetes com fibra de carbono.....	82
4.2.2. Ensaio de tração.....	84
4.2.3. Resultados	87
4.3. Análise dos resultados.....	94
4.3.1. Módulo de Young	94
4.3.1.1. Normalização dos resultados	97
4.3.2. Coeficiente de Poisson.....	98
4.3.3. Laminados 3 e 4.....	100
5.Conclusões.....	101

6.Trabalhos Futuros.....	103
Referências.....	105
Anexos.....	113
Anexo A – Ficha técnica dos nanotubos de carbono.....	113
Anexo B – Ficha técnica do sistema de resina	113
Anexo C – Ficha técnica da fibra de carbono	116
Anexo D – Gráficos força-deslocamento e tensão-deformação obtidos a partir dos ensaios de tração	117
Anexo E – Gráficos deformação transversal-deformação longitudinal obtidos a partir dos ensaios de tração.....	145

Lista de símbolos

Abreviaturas/Acrónimos

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CF	<i>Carbon fibre</i>
CFRP	<i>Carbon fibre reinforced polymer</i>
CNT	<i>Carbon nanotubes</i>
CO ₂	Dióxido de carbono
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>
E-glass	<i>Electrical glass fibre</i>
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FRP	<i>Fibre reinforced polymer</i>
HM	<i>High modulus</i>
HS	<i>High strength</i>
I&D	Investigação e Desenvolvimento
IM	<i>Intermediate modulus</i>
INEGI	Instituto de Ciência e Inovação em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
MCNT	Matriz modificada com CNT
MWCNT	<i>Multi-Walled carbon nanotubes</i>
RDP	<i>Resin dip process</i>
RTM	<i>Resin transfer moulding</i>
S-glass	<i>Structural glass fibre</i>
SEM	<i>Scanning electronic microscopy</i>
SM	<i>Standard modulus</i>
SWCNT	<i>Single-Walled carbon nanotubes</i>
TEM	<i>Transmission electronic microscopy</i>
UD	Unidirecional

Nomenclatura

A_i	Área do elemento i	[mm ²]
b_i	Largura do elemento i	[mm]
d_i	Diâmetro do elemento i	[mm]
E	Módulo de Young	[GPa]
F	Força	[N]
G	Módulo de corte	[Pa]
L_c	Comprimento crítico	[mm]
L_i	Comprimento do elemento i	[mm]
t_i	Espessura do elemento i	[mm]
V	Fração volumétrica	[%]
v	Velocidade	[mm/min]
w	Fração mássica	[%]
Δl	Deslocamento	[mm]
ε	Deformação	[%]
ν	Coefficiente de Poisson	[-]
ρ	Massa volúmica	[g/cm ³]
σ	Tensão	[MPa]
σ^*	Resistência à tração	[MPa]
τ	Tensão de corte	[MPa]
Φ	Calor libertado	[J/g]
ω	Velocidade angular	[rpm]

Índice de Figuras

Figura 1 - Evolução temporal da utilização humana dos materiais.....	5
Figura 2 - Fases de um material compósito.....	6
Figura 3 - Classificação de compósitos segundo a matriz.....	7
Figura 4 - Compósitos de matriz polimérica.....	8
Figura 5 - Comparação da resistência à tração e módulo de Young de resinas.....	9
Figura 6 - Classificação de compósitos segundo o reforço.....	10
Figura 7 - Características geométricas e espaciais da fase dispersa nos materiais compósitos.....	11
Figura 8 - Classificação da fibra de carbono segundo as suas propriedades mecânicas.	14
Figura 9 - Esquema de um compósito de fibra contínua (a) e de fibras curtas alinhadas (b) e não orientadas (c).....	15
Figura 10 - Cedência da ligação matriz-fibra, quando sujeita a uma tensão.....	16
Figura 11 - Efeito da orientação da fibra na resistência à tração de um material compósito reforçado com fibras.....	17
Figura 12 - Estados de isotensão (a) e isodeformação (b).....	18
Figura 13 - Representação esquemática de um compósito de matriz dúctil e fibra frágil (a); Sobreposição da curva tensão-deformação de um compósito unidirecional sujeito a um carregamento longitudinal (b).....	19
Figura 14 - Limites do módulo de elasticidade de um compósito.....	22
Figura 15 - Aumento da quantidade de materiais compósitos utilizados na indústria aeronáutica.....	24
Figura 16 - Esquema de pré-impregnação de um material, por RDP.....	25
Figura 17 - Laminados com camadas segundo diferentes orientações.....	25
Figura 18 - Esquemática de nanotubos de carbono.....	27
Figura 19 - Imagens SEM e TEM de nanotubos de carbono.....	27
Figura 20 - Curvas tensão-deformação de nanotubos de carbono obtidas por Yu <i>et al.</i>	28
Figura 21 - Modelo de SWCNT <i>armchair</i> (a), <i>zigzag</i> (b) e <i>quiral</i> (c).....	29
Figura 22 - Ilustração do efeito da diminuição do Vórtice com a forma da asa.....	30
Figura 23 - Esquema hierárquico do modelo multi-escala aplicado na determinação das propriedades mecânicas de um compósito.....	32

Figura 24 - Funcionamento de um equipamento de três rolos	38
Figura 25 - Equipamento de três rolos presente nas instalações do INEGI.....	38
Figura 26 - Balança utilizada na preparação das amostras.....	39
Figura 27 - Agitador mecânico.....	40
Figura 28 - Exemplos de hélices de um agitador mecânico.....	40
Figura 29 - Estufa presente nas instalações do INEGI.....	41
Figura 30 - Fotografia das amostras produzidas, no seu estado final.....	42
Figura 31 - Exemplo da reação exotérmica de uma das amostras.....	43
Figura 32 - Amostras de resina e respetivo agente de cura.....	46
Figura 33 - DSC presente nas instalações do INEGI.	46
Figura 34 - Fluxos de calor obtidos em função da temperatura.....	47
Figura 35 - Fluxos de calor obtidos em função do tempo.	47
Figura 36 - Amostra de resina e endurecedor KTA 315.....	48
Figura 37 - Equipamento de ultrassons por banho (a) e por resina (b)	49
Figura 38 - Esquema ilustrativo da aplicação de ultrassons no processo de dispersão dos SWCNT.....	50
Figura 39 - Máquina de ultrassons presente nas instalações do INEGI.....	51
Figura 40 - Amostras T6.1 (à esquerda), T6.2 (ao centro) e T6.3 (à direita) vistas de cima.....	51
Figura 41 - Comparação das amostras T8 (à esquerda) e T6.2 (à direita).....	53
Figura 42 - Evolução da dispersão dos nanotubos de carbono com o tempo de utilização de ultrassons	54
Figura 43 - Comparação das amostras T6.2 (à esquerda) e T6.4 (à direita).....	55
Figura 44 - Amostra de agente de cura e CNT, antes da dispersão.	56
Figura 45 - Comparação das amostras T6.4H (à esquerda) e T6.4 (à direita).	56
Figura 46 - Variação da viscosidade e condutividade elétrica, em função da fração mássica de nanotubos de carbono numa mistura MWCNT/epóxi	59
Figura 47 - Evolução da cor da mistura de resina e 0,05% de CNT.....	59
Figura 48 - Esquema representativo de um provete dogbone com as dimensões definidas	60
Figura 49 - Primeiros provetes referência inseridos no molde, após a cura em estufa. .	61

Figura 50 - Controlador da máquina de desgaseificação presente nas instalações do INEGI.....	62
Figura 51 - Placa de aquecimento presente nas instalações do INEGI.....	62
Figura 52 - Evolução no processo de desgaseificação de uma mistura de resina e CNT.	63
Figura 53 - Mistura de resina e CNT após desgaseificação.	63
Figura 54 - Provetes <i>dogbone</i> produzidos com três diferentes frações mássicas de SWCNT.....	64
Figura 55 - Imperfeições presentes na área de contacto dos provetes com o molde.....	64
Figura 56 - Pré-impregnação de fibra de carbono.....	66
Figura 57 - Fotografia dos rolos e banho de resina.....	67
Figura 58 - Presença de um gap significativo num prepreg produzido.....	67
Figura 59 - Laminado após o empilhamento das camadas.....	68
Figura 60 - Autoclave presente nas instalações do INEGI.....	69
Figura 61 - Preparação dos laminados para cura em autoclave.....	70
Figura 62 - Laminados 1 e 2 após a cura em autoclave.....	71
Figura 63 - Presença de nanotubos de carbono no excesso de resina.	71
Figura 64 - Máquina de corte presente nas instalações do INEGI.....	72
Figura 65 - Laminados produzidos, após o corte.....	73
Figura 66 - Processo de calcinação na mufla.....	77
Figura 67 - Geometria e eixos dos provetes para ensaios de tração uniaxial.....	82
Figura 68 - " <i>Tabs</i> " utilizados na zona de fixação dos provetes.....	83
Figura 69 - Provetes reforçados com fibra de carbono, após a colagem dos " <i>tabs</i> ".	84
Figura 70 - Máquina utilizada nos ensaios de tração uniaxial.....	85
Figura 71 - Exemplo de um provete com extensómetro, após colagem.	86
Figura 72 - Provetes fixados às amarras, prestes a serem ensaiados.....	87
Figura 73 - Diferenças do módulo de Young entre os valores teóricos e experimentais dos provetes de resina.....	95
Figura 74 - Diferenças do módulo de Young entre os valores teóricos e experimentais dos provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 0°).....	96
Figura 75 - Diferenças do módulo de Young entre os valores teóricos e experimentais dos provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 90°).....	97

Figura 76 - Diferenças de v entre os valores teóricos e experimentais dos provetes de resina.....	99
---	----

Anexos

Figura A.1 - Especificações certificadas dos SWCNT adquiridos.....	113
Figura B.1 - Rácios a serem misturados e respectivos tempos de vida útil dos sistemas de resina.....	114
Figura B.2 - Tempos de cura dos sistemas de resina	114
Figura B.3 - Especificações dos sistemas de resina, nomeadamente a reatividade.....	115
Figura B.4 - Propriedades mecânicas dos sistemas de resina	115
Figura C.1 - Parte da ficha técnica onde se encontram as propriedades da fibra de carbono HTS45 E23 12K 800tex	116
Figura D.1 - Referência, corpo de prova 1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.....	118
Figura D.2 - Referência, corpo de prova 2: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.....	119
Figura D.3 - Referência, corpo de prova 3: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.....	120
Figura D.4 - Referência, corpo de prova 4: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.....	121
Figura D.5 - Referência, corpo de prova 5: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.....	122
Figura D.6 - 0,01CNT, corpo de prova 1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.....	123
Figura D.7 - 0,01CNT, corpo de prova 2: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.....	124
Figura D.8 - 0,01CNT, corpo de prova 3: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.....	125
Figura D.9 - 0,01CNT, corpo de prova 4: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.....	126
Figura D.10 - 0,01CNT, corpo de prova 5: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.....	127
Figura D.11 - 0,05CNT, corpo de prova 1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.....	128

Figura D.12 - 0,05CNT, corpo de prova 2: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.....	129
Figura D.13 - 0,05CNT, corpo de prova 3: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.....	130
Figura D.14 - 0,05CNT, corpo de prova 4: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.....	131
Figura D.15 - CF_Referência_0°, corpo de prova 1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.	132
Figura D.16 - CF_Referência_0°, corpo de prova 2: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.	133
Figura D.17 - CF_0,01CNT_0°, corpo de prova 1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.	134
Figura D.18 - CF_0,01CNT_0°, corpo de prova 2: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.	135
Figura D.19 - CF_0,01CNT_0°, corpo de prova 2.1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.	136
Figura D.20 - CF_0,05CNT_0°, corpo de prova 1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.	137
Figura D.21 - CF_0,05CNT_0°, corpo de prova 2: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.	138
Figura D.22 - CF_Referência_90°, corpo de prova 1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.	139
Figura D.23 - CF_Referência_90°, corpo de prova 2: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.	140
Figura D.24 - CF_0,01CNT_90°, corpo de prova 1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.	141
Figura D.25 - CF_0,01CNT_90°, corpo de prova 2: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.	142
Figura D.26 - CF_0,05CNT_90°, corpo de prova 1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.	143
Figura D.27 - CF_0,05CNT_90°, corpo de prova 2: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.	144
Figura E.1 - Referência, corpo de prova 4: Determinação do coeficiente de Poisson...145	
Figura E.2 - Referência, corpo de prova 3: Determinação do coeficiente de Poisson...145	
Figura E.3 - Referência, corpo de prova 5: Determinação do coeficiente de Poisson...146	
Figura E.4 - 0,01CNT, corpo de prova 3: Determinação do coeficiente de Poisson.....146	

Figura E.5 - 0,01CNT, corpo de prova 5: Determinação do coeficiente de Poisson.....	147
Figura E.6 - 0,01CNT, corpo de prova 4: Determinação do coeficiente de Poisson.....	147
Figura E.7 - CF_Referência_0°, corpo de prova 1: Determinação do coeficiente de Poisson.....	148
Figura E.8 - CF_Referência_0°, corpo de prova 2: Determinação do coeficiente de Poisson.....	148
Figura E.9 - CF_0,01CNT_0°, corpo de prova 1: Determinação do coeficiente de Poisson.....	149
Figura E.10 - CF_Referência_0°, corpo de prova 2: Determinação do coeficiente de Poisson.....	149
Figura E.11- CF_0,05CNT_0°, corpo de prova 1: Determinação do coeficiente de Poisson.....	150
Figura E.12 - CF_0,05CNT_0°, corpo de prova 2: Determinação do coeficiente de Poisson.....	150
Figura E.13 - CF_Referência_90°, corpo de prova 1: Determinação do coeficiente de Poisson.....	151
Figura E.14 - CF_Referência_90°, corpo de prova 2: Determinação do coeficiente de Poisson.....	151
Figura E.15 - CF_0,01CNT_90°, corpo de prova 1: Determinação do coeficiente de Poisson.....	152
Figura E.16 - CF_0,01CNT_90°, corpo de prova 2: Determinação do coeficiente de Poisson.....	152
Figura E.17 - CF_0,05CNT_90°, corpo de prova 1: Determinação do coeficiente de Poisson.....	153
Figura E.18 - CF_0,05CNT_90°, corpo de prova 2: Determinação do coeficiente de Poisson.....	153

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades de polímeros termoendurecíveis presentes no mercado	9
Tabela 2 - Comparação de propriedades de fibras comuns no mercado	12
Tabela 3 - Vantagens e desvantagens da utilização da fibra de carbono.....	13
Tabela 4 - Propriedades da fibra de carbono de acordo com a sua classificação	13
Tabela 5 - Primeiros testes realizados para análise da dispersão, com foco na avaliação do número de passagens do material entre os rolos	41
Tabela 6 - Imagens TEM de algumas amostras produzidas, para avaliação da dispersão	44
Tabela 7 – Novas amostras produzidas, com o objetivo de avaliar a influência da aplicação de ultrassons na dispersão do material.....	50
Tabela 8 - Imagens TEM das novas amostras produzidas	52
Tabela 9 - Imagens TEM da amostra T6.4.....	54
Tabela 10 - Imagens TEM da amostra T6.4H.....	56
Tabela 11 - Dimensões recomendadas para os provetes de resina, segundo a norma ISSO 527-2.....	60
Tabela 12 - Dimensões dos provetes de resina.....	65
Tabela 13 - Dimensões recomendadas dos provetes reforçados com fibra de carbono de acordo com a orientação da fibra, baseadas na norma ASTM D 3039/ D 3039M [98] .	72
Tabela 14 - Propriedades da resina, fibra e nanotubos de carbono utilizados	75
Tabela 15 - Valores obtidos na determinação da fração volumétrica da fibra de carbono	79
Tabela 16 – Valores da fração volumétrica de nanotubos de carbono, densidade e módulo de Young, espectáveis dos provetes de resina.....	80
Tabela 17 - Evolução do módulo de Young dos provetes reforçados com fibra de carbono (orientação 0°) para a mesma fração volumétrica de fibra	80
Tabela 18 - Valores espectáveis do módulo de Young, E_{11} , e coeficiente de Poisson, ν_{12} , tendo em conta a fração volumétrica real dos provetes	80
Tabela 19 - Valores espectáveis do módulo de Young, E_{22} , tendo em conta a fração volumétrica real dos provetes.....	80
Tabela 20 - Módulo de corte da fibra e matriz utilizadas	81
Tabela 21 - Módulos de corte espectáveis de serem obtidos.....	81

Tabela 22 - Dimensões dos provetes CF.....	83
Tabela 23 - Força máxima e respetivo deslocamento atingidos - provetes de resina	88
Tabela 24 - Força máxima e respetivo deslocamento atingido - Provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 0°).....	88
Tabela 25 - Força máxima e respetivo deslocamento atingido – Provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 90°)	89
Tabela 26 - Módulo de Young e respetiva deformação máxima – Provetes de resina...	90
Tabela 27 - Módulo de Young longitudinal e respetiva deformação máxima – Provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 0°).....	90
Tabela 28 - Módulo de Young transversal e respetiva deformação máxima – Provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 90°)	91
Tabela 29 - Coeficiente de Poisson - Provetes de resina	91
Tabela 30 - Coeficiente de Poisson - Provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 0°)	91
Tabela 31 - Coeficiente de Poisson - Provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 90°).....	92
Tabela 32 - Diferença de resultados teóricos e experimentais do módulo de Young dos provetes de resina	94
Tabela 33 - Diferença de resultados teóricos e experimentais do módulo de Young dos provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 0°).....	94
Tabela 34 - Diferença de resultados teóricos e experimentais do módulo de Young dos provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 90°).....	94
Tabela 35 - Evolução do módulo de Young obtido experimentalmente, após normalização dos valores (52% V_f)	97
Tabela 36 - Diferença de resultados teóricos e experimentais de ν dos provetes de resina	98
Tabela 37 - Diferença de resultados teóricos e experimentais de ν_{12} dos provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 0°).....	98
Tabela 38 - Diferença de resultados teóricos e experimentais de ν_{21} dos provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 90°)	98

1.Introdução

1.1. Contextualização

A evolução tecnológica é, desde sempre, impulsionada pela necessidade do desenvolvimento humano e pela procura constante em melhorar a sua qualidade de vida. Esta evolução foi sempre acompanhada pela investigação e desenvolvimento de materiais que visam preencher os requisitos necessários para determinado objetivo. Neste ramo, encontram-se inseridos os materiais compósitos, que têm conquistado particular interesse nas últimas décadas [1].

Os materiais compósitos têm sido utilizados com maior frequência e com sucesso na produção de componentes estruturais de alto desempenho para a indústria aeroespacial, automóvel, biomédica, entre outras. Tal deve-se, resumidamente, à vantagem de reduzir a massa volúmica (e, conseqüentemente, o peso) do produto final, mantendo a capacidade para responder e suportar as exigências solicitadas, o que se traduz numa poupança considerável de consumos energéticos [2], [3].

Na sua definição, um material compósito consiste na combinação de, pelo menos, dois materiais distintos à escala macroscópica, que oferecem um novo material com propriedades díspares e, geralmente, melhoradas em relação às propriedades dos que o constituem, quando atuam de forma independente [2]. Estes materiais são, por norma, constituídos por uma fase de reforço (por exemplo, fibras ou partículas) dispersa numa fase contínua, denominada de matriz. Quando o reforço aplicado é à escala nanométrica, aplica-se o termo nanocompósito ao material [1], [3].

A nanotecnologia é um dos campos da Engenharia com margem de progressão nos dias de hoje. Tem a capacidade de influenciar vários aspetos do quotidiano, desde a área da saúde à construção de novos materiais. Um exemplo específico da nanotecnologia são os nanotubos de carbono (CNT).

Os nanotubos de carbono são materiais que possuem propriedades mecânicas e elétricas únicas. Comparando com outros materiais, nomeadamente os melhores aços, apresentam propriedades mecânicas como um módulo de elasticidade até cinco vezes superior, resistência à tração 100 vezes maior e uma deformação elástica até 50 vezes superior [4], [5]. Outrossim, têm a capacidade de transportar uma corrente elétrica com uma intensidade mil vezes superior ao cobre [6].

Hoje em dia, a utilização de compósitos de fibra de carbono na indústria dos Transportes tem aumentado gradualmente com foco na produção de materiais igualmente funcionais, mas mais leves. Por exemplo, a substituição do alumínio por fibra de carbono na construção de aviões leva a uma redução aproximada de 20% do seu peso estrutural, refletindo-se numa maior eficiência do uso de combustíveis. Esta eficiência tem, por sua vez, um elevado impacto económico e ambiental. Contudo, a necessidade de suportar as

adversidades ambientais e as propriedades mecânicas exigidas surge como um desafio. A nanotecnologia, nomeadamente os CNT, ajudam neste aspeto no reforço dos materiais compósitos, aumentando consideravelmente a rigidez destes materiais [7]. Além do mais, têm um impacto significativo no amortecimento, outra característica apreciada na indústria dos Transportes.

Assim sendo, a utilização destes materiais como reforço de um compósito torna-se numa mais-valia para a indústria, podendo imprimir resultados substancialmente positivos na inovação e no design de novos componentes mais leves, mais estáveis e sujeitos a menores tensões.

1.2. Enquadramento do projeto

A presente dissertação encontra-se inserida num projeto financiado por fundos FEDER através do Programa Operacional Competitividade e Internacionalização – COMPETE 2020 e por Fundos Nacionais (PDDAC) através da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) a ser realizado no INEGI, intitulado “Aperfeiçoamento das características dinâmicas e da resistência a instabilidades aeroelásticas de painéis em materiais compósitos através de nanotubos de carbono e de fibras de carbono curvilíneas” e cujo acrónimo se designa “FlutVibHyb”. O projeto está relacionado com o estudo e desenvolvimento de componentes que possam vir a ser aplicados no setor automóvel e, num prazo mais curto, para as indústrias aeronáutica e aeroespacial. A descoberta de concentrações e distribuições de nanotubos de carbono, assim como de orientações de fibras curvilíneas, que maximizem a rigidez e aumentem o amortecimento será um resultado deste projeto que permitirá desenvolver painéis em materiais compósitos mais leves. O menor peso estrutural levará à redução do consumo de combustível e das emissões de CO₂ no setor dos transportes.

O projeto encontra-se alinhado com o domínio “Materiais e Matérias-primas”, área de atuação “Aplicação de tecnologias avançadas a matérias-primas e materiais”, já que envolve a aplicação de tecnologias avançadas a nanotubos de carbono, fibras de carbono e matrizes poliméricas, com o intuito de desenvolver painéis em materiais híbridos multi-escala. O fabrico de materiais compósitos reforçados com nanotubos de carbono exige que se recorra a processos tecnológicos apropriados para dispersar os nanotubos homogeneamente na matriz, evitando aglomerações. A experiência e os conhecimentos do INEGI nesta área serão desenvolvidos com a execução do projeto. É de assinalar ainda que a aplicação de nanotubos de carbono em conjunto com fibras curvilíneas será considerada neste projeto e que tal aplicação é inédita e dispõe de um grande potencial.

Nesta fase prematura do projeto, esta dissertação focou-se no desenvolvimento e caracterização de compósitos de fibra de carbono com a adição de nanotubos de carbono para reforço de propriedades mecânicas, um dos primeiros passos base fundamentais para o desenvolvimento deste tema na sua globalidade.

A inserção desta dissertação no projeto indicado levou a que alguns dos procedimentos descritos não tenham total exclusividade por parte do autor. Nomeadamente, os subcapítulos 4.2.2 e 4.3.3 foram realizados em conjunto com outra dissertação [8], sendo frisado ao longo do texto.

1.3. INEGI

O INEGI (Instituto de Ciência e Inovação em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial) é um Instituto de novas tecnologias, de interface Universidade-Indústria e tem, como missão principal, contribuir para o desenvolvimento da indústria e da economia em geral, através da inovação de base científica e tecnológica, garantindo ao mesmo tempo o desenvolvimento pessoal e profissional dos colaboradores e o enriquecimento do ensino superior. Baseado nesta premissa e nos valores que defende, o INEGI desenvolve a sua atividade em três pilares de especialização da atividade: Investigação, Inovação e Transferência de Tecnologia e Consultoria e Serviços [9].

O INEGI encontra-se dividido em várias Unidades de trabalho e cooperação. Para a presente dissertação, destacam-se as Unidades principais no qual o projeto se encontra a ser desenvolvido: a UMEC (Unidade de Materiais e Estruturas Compósitas), cuja missão foca-se na constituição de uma base alargada de conhecimento relacionada com o Projeto, Fabrico e Ensaio de Sistemas Compósitos, contribuindo com I&D, Transferência de Tecnologia e Formação avançada para a sua difusão e promoção nas áreas dos Transportes (aeronáutico, rodoviário, ferroviário, marítimo), Aeroespacial, Defesa, Energia, Infraestruturas, entre outras; e o CETRIB, Unidade dedicada a I&D no ramo da Tribologia, Vibrações e Manutenção Industrial.

1.4. Objetivos

Os principais objetivos desta dissertação, sinteticamente, são os seguintes:

- Desenvolvimento do método de dispersão de SWCNT numa matriz termoendurecível de resina epóxi;
- Produção de compósitos de fibra de carbono reforçados com diferentes concentrações de SWCNT;
- Realização de ensaios mecânicos de tração uniaxial aos materiais produzidos, que visam corroborar com os modelos teóricos aplicados para análise da evolução das suas propriedades mecânicas.

1.5. Metodologia

A metodologia adotada para a realização desta dissertação orienta-se pelos pontos apresentados seguidamente:

- Levantamento da informação disponibilizada acerca das propriedades dos nanotubos de carbono, vantagens e problemas na sua utilização para reforço de materiais compósitos e modelos de análise da evolução das propriedades mecânicas dos materiais com a sua aplicação;
- Estudo do mercado e respetiva seleção de matérias primas necessárias à produção de materiais compósitos de fibra de carbono reforçados com nanotubos de carbono, incluindo a matriz (resina, agente de cura e nanotubos de carbono) e a fibra de carbono;
- Desenvolvimento do método de dispersão de SWCNT em resina epóxi a partir de um processo iterativo, com recurso a equipamentos como a máquina de três rolos e a máquina de ultrassons;
- Produção de provetes de resina com diferentes concentrações de SWCNT para ensaios de tração uniaxial; produção de compósitos laminados unidirecionais com diferentes concentrações de SWCNT para testes mecânicos e de modelos de vibração;
- Realização de ensaios mecânicos de tração uniaxial aos provetes produzidos e respetiva análise de resultados.

1.6. Estrutura da dissertação

O trabalho desenvolvido ao longo da dissertação encontra-se dividido em seis capítulos, começando por referir, na introdução, a definição de um material compósito e as propriedades únicas dos nanotubos de carbono. Dedicar-se também um breve capítulo à contextualização do estado da arte, onde foi recolhida informação e apresentados estudos sobre o reforço de compósitos a partir de nanotubos de carbono e a caracterização mecânica dos mesmos. Encontram-se, igualmente, alguns conceitos gerais que visam enriquecer o conteúdo e enquadrar o estado da arte no contexto do tema da dissertação.

O capítulo três inicia-se com o desenvolvimento experimental do método de dispersão dos nanotubos de carbono, expondo os problemas e soluções encontradas ao longo de todo o processo. Seguidamente, ainda dentro do mesmo capítulo, descreve-se a produção de provetes de resina e compósitos laminados com base nos métodos desenvolvidos.

No capítulo quatro encontram-se os ensaios realizados com os materiais produzidos e descritos no capítulo três e respetiva caracterização mecânica. É igualmente realizada uma análise dos resultados obtidos.

Por último, o capítulo cinco dedica-se a um breve sumário das conclusões gerais do trabalho desenvolvido ao longo da dissertação, enquanto o capítulo seis remonta para sugestões e trabalhos futuros propostos que poderão dar continuidade ao projeto num futuro próximo.

2. Estado da Arte

2.1. Materiais Compósitos

Ashby apresentou um diagrama, onde mostra a importância relativa dos materiais num contexto histórico em função do tempo [10], [11]. No século XXI, é de notar um crescimento na importância dos polímeros, compósitos e cerâmicos, que contrasta com um decréscimo na importância dos materiais metálicos, conforme sucedia no passado, com a extração de materiais naturais, antes das Idades do Cobre, do Bronze e do Ferro. Tal deve-se em resposta à procura do Homem em satisfazer a sua exigência de aumentar a diversificação dos materiais, de modo a garantir novas propriedades.

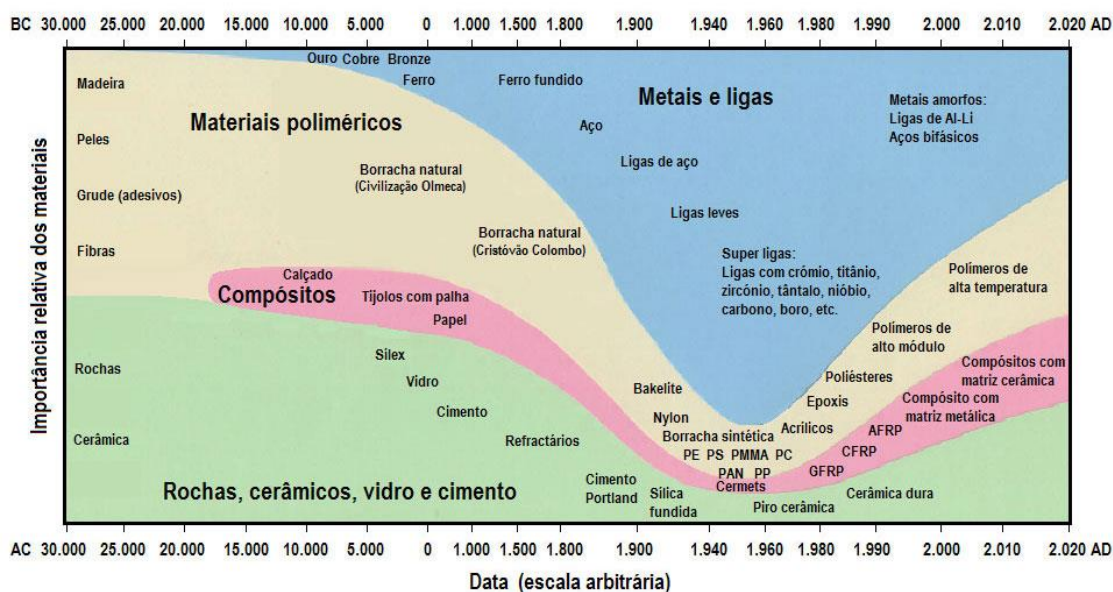


Figura 1 - Evolução temporal da utilização humana dos materiais [12]

Conforme previamente definido, um material compósito corresponde à combinação de, pelo menos, dois materiais distintos à escala macroscópica, que juntos oferecem um novo material com propriedades diferentes dos que o constituem, quando atuam de forma independente. No entanto, Matthews e Rawlings acrescentam novos critérios na definição de um material compósito: ambos os constituintes devem estar presentes em proporções razoáveis, isto é, em pelo menos 5%, e as propriedades do novo material devem ser notavelmente diferentes das propriedades dos seus constituintes [13].

Estruturalmente, um compósito é frequentemente constituído por uma fase de reforço, normalmente fibras ou partículas, dispersa numa fase contínua, denominada de matriz. A ocorrência de interações químicas ou outros efeitos de processamento gera uma terceira fase, chamada de interfase, que se encontra entre a matriz e o reforço, como mostrado na Figura 2 [2].

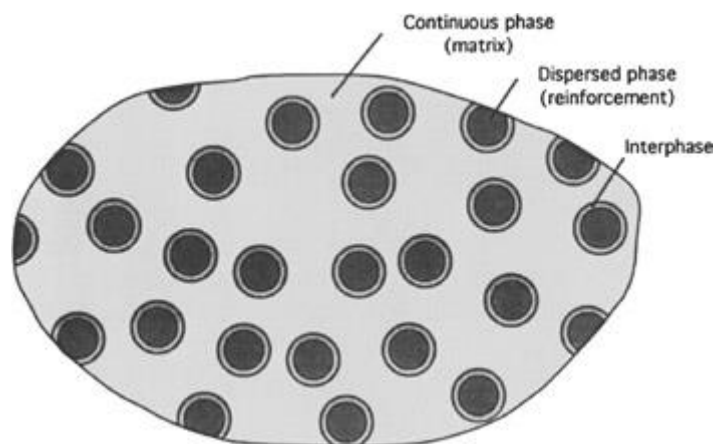


Figura 2 - Fases de um material compósito [2].

As propriedades dos compósitos dependem das propriedades dos constituintes, das quantidades relativa de cada um, da geometria e orientação do reforço, da distribuição das fases e da interligação entre o reforço e a matriz [2], [11]. Este último parâmetro terá bastante influência nos compósitos desenvolvidos neste trabalho.

Relativamente às propriedades mecânicas do material, pode-se afirmar que são fornecidas maioritariamente pela fase de reforço. Esta – a fibra ou as partículas – é, na maioria dos casos, significativamente mais rígida e resistente que a matriz e permite uma elevada capacidade de resistência do material na direção da solicitação [11]. Apesar do papel fundamental para o desempenho dos compósitos, as fibras apresentam uma reduzida secção resistente, e, portanto, não podem ser diretamente utilizadas em aplicações estruturais de engenharia. Cabe então, à matriz, funções como conferir estabilidade ao compósito, assegurar a distribuição eficiente de carga pelas fibras e de proteger física e quimicamente as suas superfícies [14].

2.2. Classificação de materiais compósitos

Os materiais compósitos podem ser classificados seguindo vários critérios, sendo o tipo de matriz e o tipo de reforço dos mais relevantes [14].

2.2.1. Classificação segundo a matriz

Como referido anteriormente, num compósito reforçado por fibras, a matriz é responsável por funções como assegurar a ligação entre as fibras e servir de meio de distribuição da carga aplicada no material para as fibras, pois apenas uma pequena porção é suportada pela própria. Para além disso, assume funções protetoras, tais como proteger

as fibras do ambiente (como reações químicas ou simplesmente humidade) e da degradação. Por último, é a matriz que mantém a estrutura numa determinada forma [15].

Seguindo o critério de classificação de acordo com a matriz, os compósitos podem ser divididos em três diferentes categorias:

- Compósitos de matriz cerâmica;
- Compósitos de matriz metálica;
- Compósitos de matriz polimérica;

Os materiais utilizados como matriz apresentam-se, por norma, numa única fase homogénea e podem consistir em materiais cerâmicos, poliméricos ou metálicos (Figura 3).

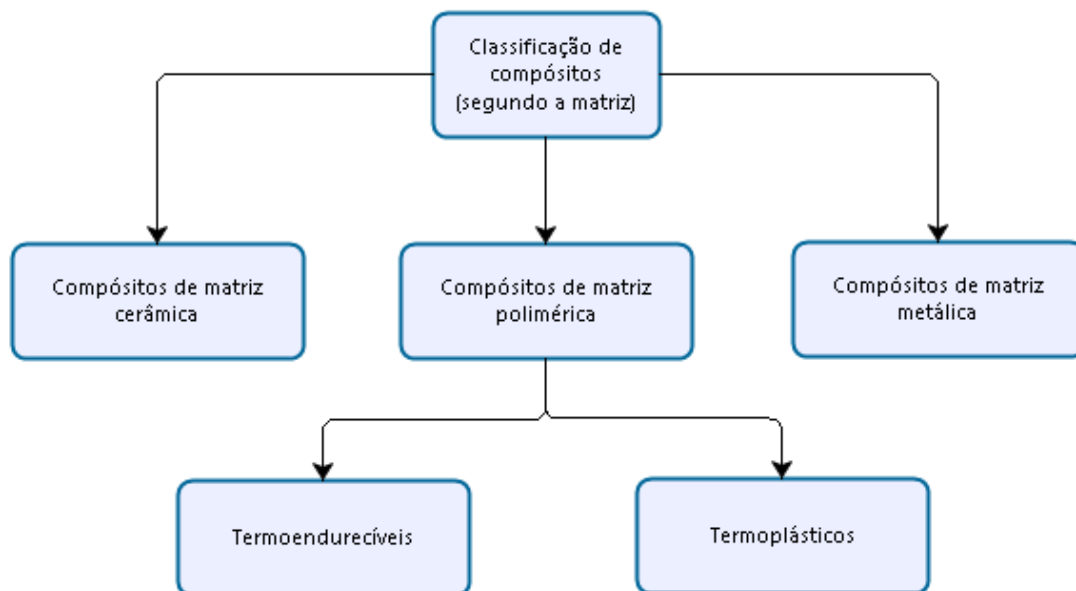


Figura 3 - Classificação de compósitos segundo a matriz.

Das três categorias acima representadas, os compósitos de matriz polimérica revelam-se os mais versáteis e com uma maior gama de materiais. Têm como principal vantagem a baixa massa volúmica e um custo inferior ao das matrizes cerâmicas e metálicas. No entanto, apresentam a menor resistência dos três ao meio ambiente, pelo que a escolha do reforço deve ser feita criteriosamente no processamento do material [11], [16]. Será nesta gama de materiais compósitos que estará inserido o trabalho experimental aqui desenvolvido.

Na Figura 4 encontram-se diversas opções para a matriz e respetivo reforço de compósitos de matriz polimérica. Uma matriz polimérica pode ser tanto do tipo termoplástico como termoendurecível. Por seu lado, os termoplásticos são caracterizados

por se poderem fundir e reprocessar e apresentam, por norma, níveis de viscosidade mais elevados, quando fundidos. Pelo contrário, os termoendurecíveis não fundem e apresentam viscosidades mais baixas antes da cura [17].

Apesar de vasta gama de compósitos de matriz polimérica, nesta dissertação serão focados os compósitos termoendurecíveis de resina epóxi reforçados por fibra de carbono, pelo que os restantes não serão pormenorizados.

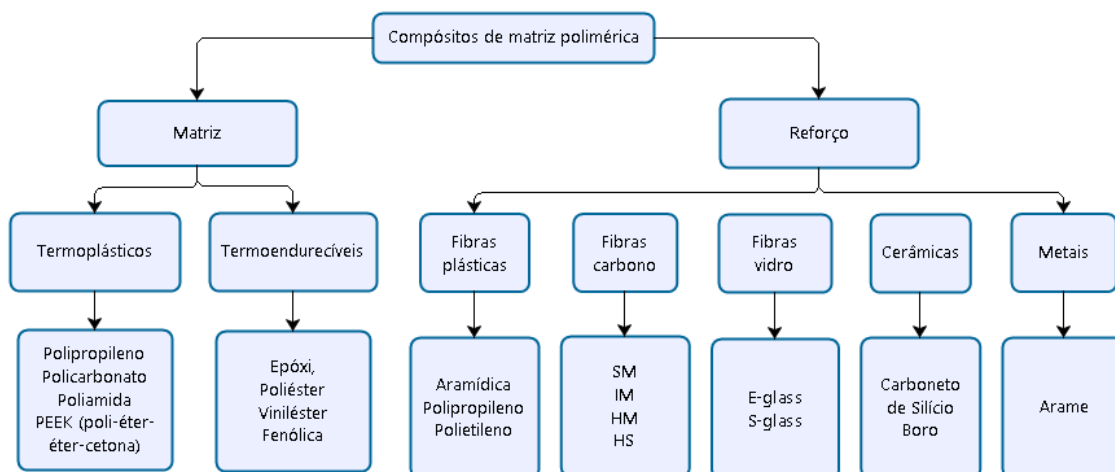


Figura 4 - Compósitos de matriz polimérica.

2.2.1.1. Resina epóxi

As resinas epóxi representam algumas das resinas de alto desempenho existentes no mercado atual. Geralmente, superam a maioria das outras resinas em termos de propriedades mecânicas e resistência à degradação ambiental, levando ao seu uso quase exclusivo na produção de componentes exigentes, como os destinados à indústria aeronáutica e espacial [18].

De entre as propriedades mecânicas, a rigidez e resistência à tração estão entre as mais importantes [18]. Na Figura 5, encontram-se resultados de um estudo realizado pela Gurit, empresa especialista na produção de materiais compósitos, que mostra a clara vantagem da utilização da resina epóxi, nestes parâmetros, quando comparada com resinas poliéster e viniléster. Adicionalmente as informações presentes na Tabela 1 revelam a vantagem das resinas epóxi noutras propriedades mecânicas, em comparação com as resinas poliéster e viniléster.

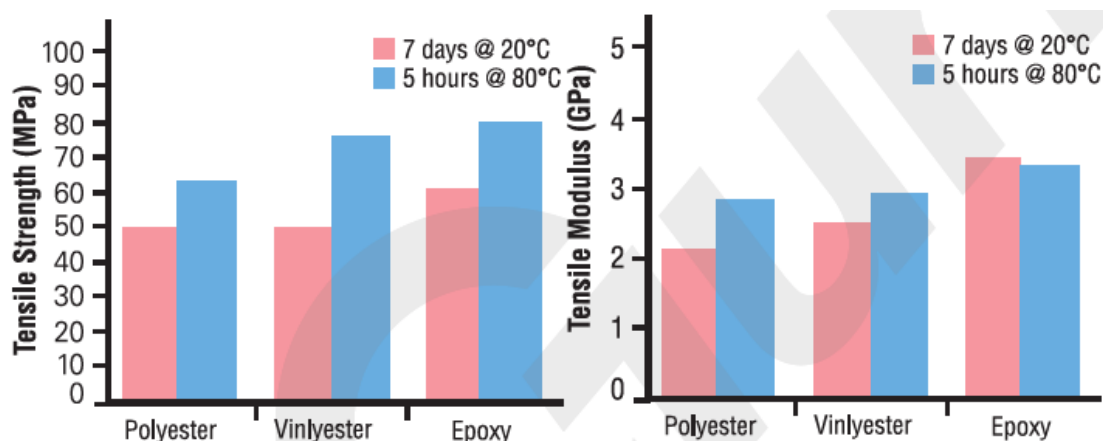


Figura 5 - Comparação da resistência à tração e módulo de Young de resinas [18].

Tabela 1 - Propriedades de polímeros termoendurecíveis presentes no mercado [19]

Propriedade	Polímeros termoendurecíveis		
	Poliéster	Viniléster	Epóxi
Módulo de Young (GPa)	1,1 – 4,5	3 – 4	2 – 6
Coefficiente de Poisson	0,36	-	0,37
Resistência à tração (MPa)	40 – 90	65 – 90	35 – 130
Elongação (%)	2,5	1 – 5	1 – 8,5
Coefficiente de expansão térmica ($10^{-6} / ^\circ C$)	60 - 200	53	45 - 70

Habitualmente, as resinas epóxi são curadas na presença de um agente de cura, também designado endurecedor. Esta cura corresponde ao endurecimento do material a partir do fenómeno de *cross-linking*, em que as cadeias poliméricas do pré-polímero e agente de cura são interligadas por ligações covalentes, obtendo-se então a matriz. O agente de cura, normalmente do grupo químico amina, reage quimicamente com a resina numa proporção constante. Para obter uma reação completa, é essencial que esta proporção, no momento da cura, seja rigorosamente cumprida, de forma a evitar a reação incompleta de resina (no caso de falta de agente de cura) ou um excesso de endurecedor que prejudique o material.

2.2.2. Classificação segundo o reforço

O reforço, tal como indicado anteriormente, é o componente descontínuo do material e apresenta, habitualmente, maior rigidez e resistência mecânica do que a matriz. No caso de o reforço assumir forma fibrosa, estas oferecem ao material elevada capacidade

de resistência, quando orientadas na direção da solicitação aplicada. No entanto, nem sempre o reforço assume essa forma.

A Figura 6 resume a classificação de materiais compósitos, de acordo com a sua composição e estrutura.

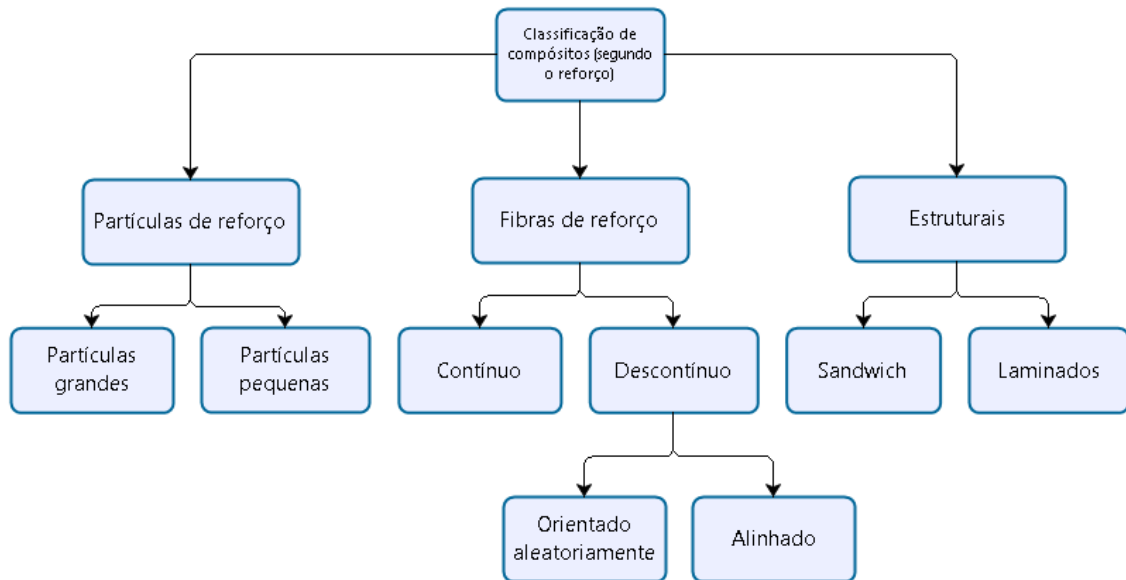


Figura 6 - Classificação de compósitos segundo o reforço.

Além do tipo de reforço, forma e da sua aplicação, o reforço reflete igualmente influência direta nas propriedades dos materiais compósitos através de outros parâmetros, como a sua orientação, distribuição, concentração e tamanho [11]. A Figura 7 esquematiza as variações do reforço.

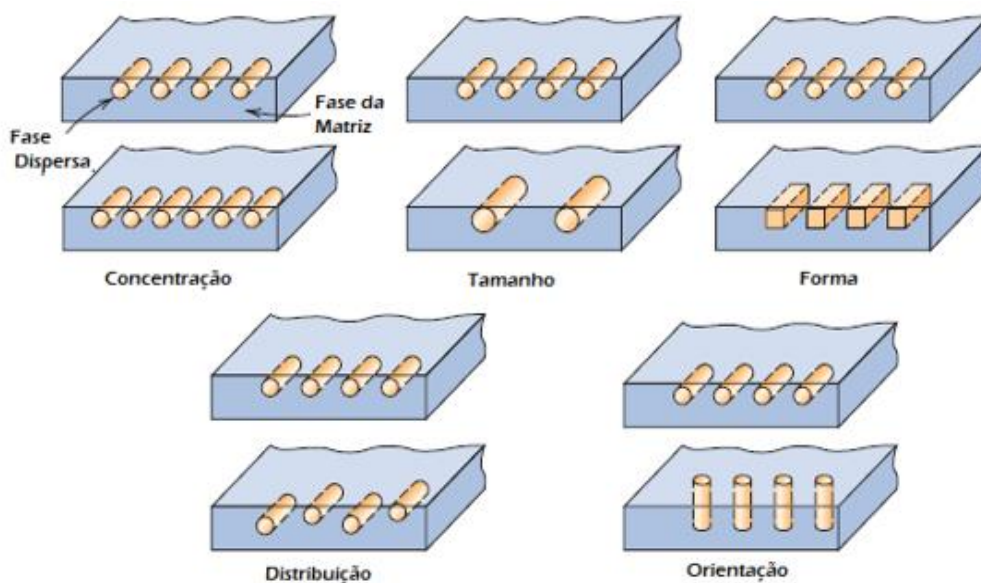


Figura 7 - Características geométricas e espaciais da fase dispersa nos materiais compósitos [adaptado de 19].

2.3. Materiais compósitos reforçados com fibras

– FRP

Materiais compósitos reforçados com fibras, ou FRP – *Fibre Reinforced Polymers* são, de um modo geral, caracterizados por uma elevada resistência e uma rigidez superior à maioria dos materiais, aliado à baixa massa volúmica [20], [21] As principais fibras comercializadas são as de vidro, de carbono e de poliamida aromática (aramida ou Kevlar) [22].

Apesar da utilização comum destas fibras numa vasta gama de aplicações, a fibra de vidro, por ter o custo mais baixo, é usada em processos mais comuns e não tão exigentes quanto a esforços mecânicos. Atualmente, os tipos de fibra de vidro mais usados para reforço são a fibra de vidro do tipo E (*E-glass*) e tipo S (*S-glass*). A fibra de tipo E, que começou a ser utilizada na indústria elétrica e apresenta um custo mais reduzido quando comparada com o tipo S, é atualmente usada no reforço de materiais termoplásticos, na proteção de materiais contra a corrosão e degradação, na indústria alimentar, entre outros. A fibra do tipo S tem melhores propriedades mecânicas e térmicas, mas um custo mais elevado. É usada na produção de componentes para a indústria automóvel e aeronáutica, bem como em equipamento desportivo, como por exemplo, pranchas de surf.

As fibras aramídicas, nomeadamente o Kevlar, são menos utilizadas devido ao seu preço mais elevado. Nestas, existem também diferentes tipos, como a Kevlar 29 e a Kevlar 49, tendo esta última melhores propriedades e como foco de utilização a indústria aeroespacial, marítima e automóvel. Já a Kevlar 29 pode ser usada na produção de equipamento desportivo e de proteção, como coletes à prova de bala e capacetes de

proteção. A maior desvantagem do Kevlar é a sua fraca resistência a esforços à compressão [23].

Por terem sido aplicadas neste estudo, no ponto seguinte, pormenoriza-se a caracterização das fibras de carbono.

A Tabela 2 compara algumas das propriedades das fibras comercializadas e mencionadas anteriormente.

Tabela 2 - Comparação de propriedades de fibras comuns no mercado [24]

Propriedade	Fibra de Vidro (E)	Fibra de Carbono	Aramida (Kevlar 49)
Resistência à tração (MPa)	1720 – 3450	2500 – 7000	2270 – 3800
Módulo de Young (GPa)	69 – 73	205 – 590	117 – 152
Alongamento máximo (%)	2,5 – 3,5	0,7 – 2,1	1,8 – 2,5
Massa volúmica (g/cm ³)	2,50 – 2,55	1,70 – 2,70	1,45 – 1,50

2.3.1. Fibra de carbono

Estima-se que as fibras de carbono tiveram origem por volta dos anos 60 e são obtidas através da oxidação, carbonização e grafitação de precursores orgânicos, seguido de, geralmente, um tratamento superficial [15]. O precursor mais utilizado atualmente é o PAN (poliacrilonitrilo), que alia boas propriedades mecânicas a vantagens económicas, quando comparado com outros precursores [18]. As fibras de carbono são consideradas fibras de alto desempenho por:

- Apresentarem o módulo de elasticidade (módulo de Young) longitudinal mais alto entre os reforços mais comuns;
- Terem igualmente uma resistência à tração mais elevada que os outros reforços comuns. Complementarmente, têm a capacidade de manter esses valores a altas temperaturas;
- Serem as fibras menos afetadas pela humidade ou reagentes químicos (inércia química);

- Apresentarem uma diversidade de propriedades físicas e mecânicas interessantes para a obtenção de materiais compósitos com propriedades específicas [15], [20].

O custo de produção, da fibra de carbono, apesar de ainda elevado, tem vindo progressivamente a diminuir, face ao aumento da oferta e procura por este tipo de fibras no mercado. Na Tabela 3 encontram-se outras principais vantagens e as principais desvantagens da utilização da fibra de carbono como reforço.

Tabela 3 - Vantagens e desvantagens da utilização da fibra de carbono [15]

Vantagens	Desvantagens
- Elevado módulo de Young específico	- Reduzida resistência ao impacto
- Elevada condutividade elétrica	- Fragilidade
- Elevada estabilidade dimensional	- Baixa deformação antes da fratura
- Baixo coeficiente de dilatação térmica	- Baixa resistência à compressão
- Boas características de amortecimento estrutural	- Custo elevado

A fibra de carbono, tal como indicado, apresenta as melhores propriedades mecânicas das três fibras consideradas na Tabela 2, sendo porém, a mais dispendiosa economicamente. A sua capacidade em formar estruturas leves com as propriedades na direção desejada faz dela uma fibra muito utilizada na indústria aeronáutica e aeroespacial. Em função da resistência à tração e do módulo de Young, as fibras de carbono podem ser classificadas como fibras de alto módulo (*high modulus*), módulo intermédio (*intermediate modulus*), e módulo standard (*standard modulus*). Dentro das fibras de módulo intermédio, encontram-se as fibras de alta resistência, *high strength* (Tabela 4).

Tabela 4 - Propriedades da fibra de carbono de acordo com a sua classificação

Propriedade	Classificação da fibra de carbono		
	Fibra de alto módulo (HM)	Fibra de módulo intermédio (IM)	Fibra de módulo standard (SM)
Resistência à tração (MPa)	$2500 < \sigma^* < 4700$	$4500 < \sigma^* < 7000$	$3200 < \sigma^* < 5500$
Módulo de Young (GPa)	$E > 350$	$280 < E < 350$	$E < 280$

A Tabela 4 pode ser esquematizada num gráfico (Figura 8), onde se torna mais perceptível a gama de valores em que é classificada a fibra de carbono. É de salientar que alguns fabricantes de fibras de carbono usem a sua própria classificação e que acrescentem algumas subcategorias. Exemplificando, fibras com um módulo de Young muito elevado são chamadas, por vezes, de *ultra high modulus carbon fibres*. Note-se também que a gama de valores mais elevados de resistência à tração encontra-se nas fibras de módulo intermédio.

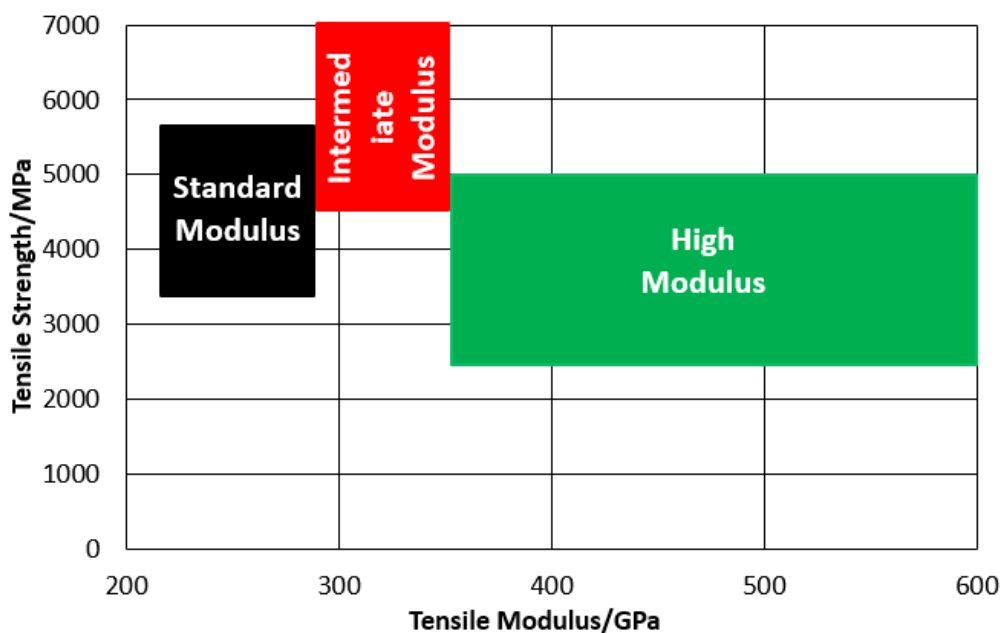


Figura 8 - Classificação da fibra de carbono segundo as suas propriedades mecânicas.

2.4. Influência da geometria e composição de um FRP

As propriedades e o comportamento final de um compósito FRP – *Fibre Reinforced Polymer* – depende de características provenientes da fibra tais como o seu comprimento, orientação e forma. A ligação entre as fibras e a matriz altera-se consideravelmente com a variação dos constituintes e é também um fator de elevado grau de importância [22]. É, por conseguinte, importante que as fibras estejam corretamente separadas umas das outras para impedir a abrasão durante a deformação do compósito [25].

2.4.1. Dimensões

As fibras têm diâmetros bastante reduzidos e variáveis entre elas, inclusivamente dentro da própria fibra. Numa fibra de vidro, o diâmetro pode variar entre 5 e 25 μm ,

enquanto numa fibra de carbono está compreendido, usualmente, entre 5 e 8 μm . Por último, o diâmetro de uma fibra aramídica ronda os 12,5 μm . Estas pequenas dimensões conferem à fibra uma elevada flexibilidade e fácil moldação em várias formas [26].

Os materiais reforçados com fibras contínuas (ou longas) apresentam, naturalmente, anisotropia e uma maior rigidez e resistência na direção da fibra do que nos de fibras descontínuas ou curtas. Por outro lado, materiais reforçados com fibras curtas (até 10 mm) são considerados materiais isotrópicos [26], [27]. A escolha no tipo de fibra deve ser efetuada de acordo com o tipo de aplicação pretendida. No entanto, o custo mais reduzido e facilidade de produção leva a uma maior utilização de fibras curtas na indústria.

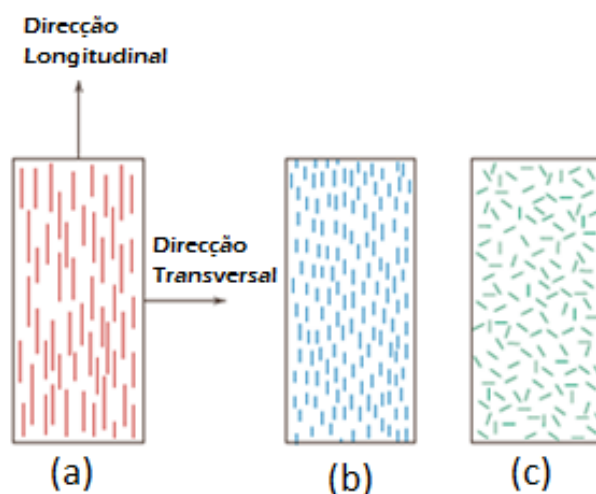


Figura 9 – Esquema de um compósito de fibra contínua (a) e de fibras curtas alinhadas (b) e não orientadas (c) [adaptado de 8].

Quando certo esforço é aplicado no material, a ligação da matriz com as fibras nos extremos pode ceder, deixando de ocorrer transmissão de esforço da matriz para as fibras nesses pontos (Figura 10). Assim, o comprimento da fibra deve ter em conta o comprimento crítico, L_c , comprimento máximo recomendado que assegure a boa ligação entre a matriz e a fibra, de modo a assegurar a resistência e a rigidez pretendidas [20]. Este comprimento depende do diâmetro da fibra, da resistência à tração e das forças de ligação entre a matriz e as fibras e é dado pela seguinte expressão:

$$L_c = \frac{\sigma_f^* d}{2\tau_c} \quad (2.1)$$

Quando o comprimento, L , da fibra é significativamente superior ao comprimento crítico (aproximadamente 15 vezes superior), considera-se então, a fibra, como uma fibra longa.

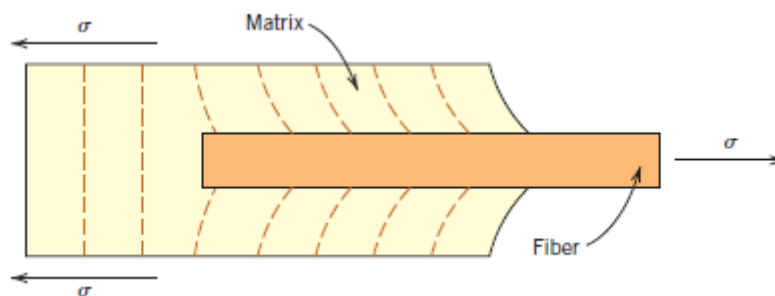


Figura 10 - Cedência da ligação matriz-fibra, quando sujeita a uma tensão [20].

Note-se, a partir da expressão 2.1, que o diâmetro da fibra, d , é diretamente proporcional ao comprimento crítico pelo que, quanto menor for esse diâmetro, melhores serão as propriedades do material compósito [28]. As fraturas nas fibras ocorrem, maioritariamente, devido a imperfeições na sua área superficial. Assim sendo, diminuindo o diâmetro da fibra, diminui por consequência a área de superfície, pelo que a probabilidade de ocorrência de imperfeições é reduzida [28]. É necessário, contudo, que a área superficial seja suficiente para conferir uma boa ligação entre a matriz e a fibra.

2.4.2. Orientação

As propriedades do material não são, muitas das vezes, constantes e independentes da direção considerada. Nos casos em que as propriedades são independentes da direção, denomina-se esse tipo de materiais como isotrópicos. Um material reforçado por fibra pode ser considerado um material isotrópico sobre determinadas condições. Contudo, as propriedades dos compósitos de fibra contínua revelam-se, na maioria dos casos, dependentes da direção, o que os torna materiais anisotrópicos. Considerando que as fibras têm todas a mesma orientação, os materiais podem ser denominados de ortotrópicos. A ortotropia de um material diferencia-se da anisotropia na medida em que, na primeira situação, a variação das propriedades não se verifica em todas as direções, mas sim entre três direções perpendiculares. Existe então uma simetria de propriedades em relação aos três planos perpendiculares aos chamados eixos de ortotropia [29].

Para um material compósito de fibra contínua se poder considerar ortotrópico, a variação da direção entre as fibras deve ser aproximadamente nula, ou seja, 0° , as fibras consideram-se perfeitamente alinhadas. As propriedades, na direção paralela, ou longitudinal, são então consideravelmente melhores que as propriedades na direção perpendicular, ou transversal, à direção da fibra. Os compósitos que apresentem uma fase de reforço com estas características são classificados como unidirecionais (UD) [28].

Na Figura 11 encontra-se representada a curva característica da resistência à tração de um compósito em função do ângulo de orientação entre o esforço aplicado e a direção das fibras. Note-se o decréscimo quase exponencial da resistência à tração (*tensile strength*) do material nos primeiros 30 graus de variação, seguido de uma natural estagnação, onde a diferença nos últimos 30 graus de variação do ângulo é significativamente inferior.

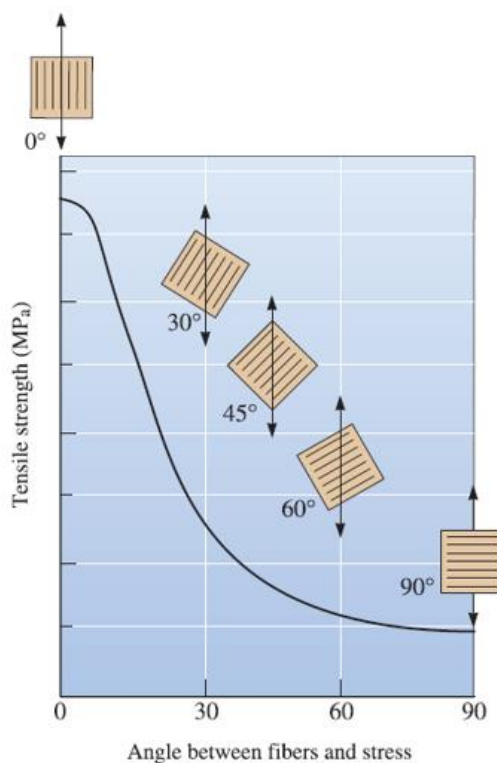


Figura 11 - Efeito da orientação da fibra na resistência à tração de um material compósito reforçado com fibras [28].

É de frisar que, na Indústria, a utilização de materiais com a orientação da fibra nos dois extremos é pouco utilizada. Contudo, a avaliação das propriedades mecânicas nestas situações permite estabelecer o intervalo de valores das propriedades possíveis de obter, pelo que é interessante realizar o seu estudo no ramo da Investigação.

2.5. Comportamento mecânico de um FRP – estados de isotensão e isodeformação

O comportamento mecânico de um compósito depende do comportamento mecânico das partes que o constituem, nomeadamente do comportamento da fibra e matriz correspondente, bem como da fração de cada um e, como indicado anteriormente, da direção da força aplicada [20]. No caso de se tratar de um compósito unidirecional, a sua anisotropia leva a uma distinção entre o seu comportamento na direção longitudinal (direção paralela ao comprimento das fibras) e transversal (direção perpendicular ao

comprimento das fibras). Estes dois casos são chamados de isodeformação e isotensão, respectivamente.

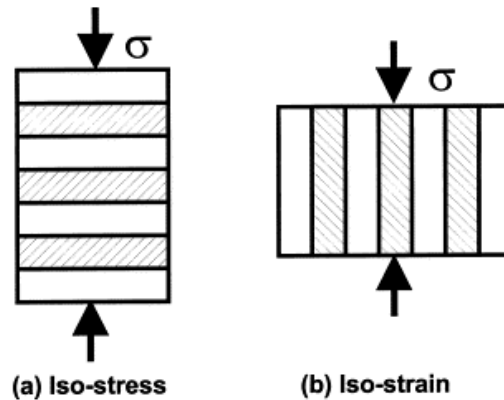


Figura 12 - Estados de isotensão (a) e isodeformação (b) [30].

2.5.1. Estado Tensão-Deformação

Assumindo que o compósito é constituído por uma matriz dúctil e uma fibra verdadeiramente frágil, pode-se representar a curva tensão-deformação de engenharia, como ilustra a Figura 13.

Na Figura 13 (a) encontra-se indicada a resistência à tração da fibra e da matriz, na figura indicadas como σ_f^* e σ_m^* , bem como a respetiva deformação máxima, ϵ_f^* e ϵ_m^* . Inicialmente, indicado no gráfico da direita como *Stage I*, tanto a fibra como a matriz deformam elasticamente, fundamentado pelo comportamento linear do gráfico.

A partir do *Stage II* ocorre cedência da matriz, a uma deformação representada na figura por ϵ_{ym} , e a matriz passa a deformar-se plasticamente, enquanto que as fibras continuam em deformação elástica. Esta mudança resulta numa diminuição do declive, como representado na Figura 13 (b). Nesta fase, as fibras passam a suportar uma maior proporção do carregamento total aplicado [20].

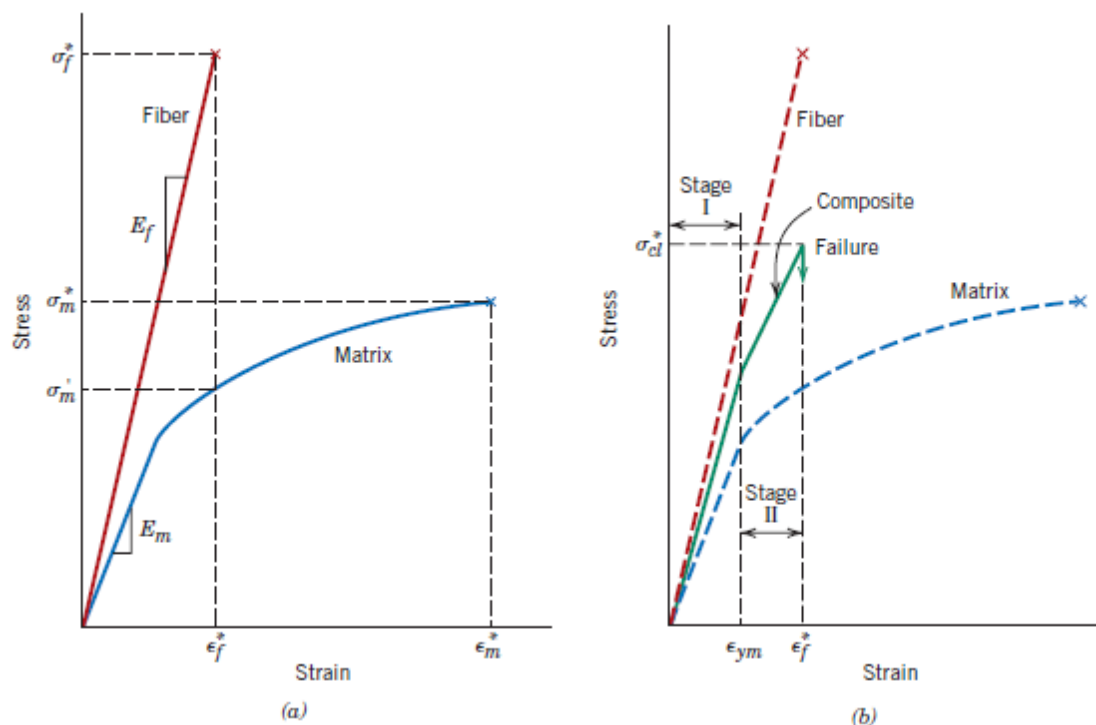


Figura 13 - Representação esquemática de um compósito de matriz dúctil e fibra frágil (a); Sobreposição da curva tensão-deformação de um compósito unidirecional sujeito a um carregamento longitudinal (b) [adaptado de 17].

Note-se que, em ϵ_f^* , o compósito começa a falhar, devido à fratura das fibras. No entanto, o compósito não fratura imediatamente. Primeiro, porque nem todas as fibras fraturam ao mesmo tempo, devido à ocorrência de alguma variação na resistência à tração entre as várias fibras. Segundo, porque as novas fibras, agora mais curtas, continuam impregnadas na matriz, cuja deformação plástica ainda ocorre, sendo capazes de continuar a suportar algum do esforço que se encontra aplicado [20], [28].

Realça-se que, para efeitos de interpretação da figura, a nomenclatura usada nesta secção é ligeiramente diferente da nomenclatura usada ao longo da restante dissertação.

2.5.2. Comportamento de um compósito UD na direção longitudinal

Para um caso de isodeformação (Figura 12 (b)) assume-se, para além de uma deformação igual de todas os constituintes, que as fibras e a matriz têm uma ligação

bastante forte e coeficientes de Poisson, ν_f e ν_m , não muito diferentes [31]. A solicitação imposta no material é, então, igual à soma da solicitação suportada pela matriz e pela fibra. Tem-se, da definição de tensão, que $F = \sigma A$, em que A é a área da secção, pelo que a expressão pode ser representada por

$$\sigma_c A_c = \sigma_m A_m + \sigma_f A_f \quad (2.2)$$

e dividindo as áreas de secção dos constituintes pela área de secção de todo o compósito, A_c , obtém-se

$$\sigma_c = \sigma_m \frac{A_m}{A_c} + \sigma_f \frac{A_f}{A_c} \quad (2.3)$$

em que A_i/A_c corresponde à respetiva fração de área de cada fase. Considerando que os comprimentos do compósito, matriz e fibra são iguais, a fração de área pode ser substituída por fração volumétrica, V_i , ficando então

$$\sigma_c = \sigma_m V_m + \sigma_f V_f \quad (2.4)$$

Assumindo, então, o caso de isodeformação, em que

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m = \varepsilon_f \quad (2.5)$$

a equação 2.4 pode ser, então, escrita da seguinte forma:

$$\frac{\sigma_c}{\varepsilon_c} = V_m \frac{\sigma_m}{\varepsilon_m} + V_f \frac{\sigma_f}{\varepsilon_f} \quad (2.6)$$

Considerando a região elástica do compósito, matriz e fibra, a Lei de *Hooke* afirma que

$$E_i = \frac{\sigma_i}{\varepsilon_i} \quad (2.7)$$

sendo E_i o módulo de Young de um elemento, denominado “i”. Finalmente, o módulo de Young na direção longitudinal de um compósito unidirecional de fibra contínua pode ser calculado a partir de expressão

$$E_c = E_m V_m + E_f V_f \quad (2.8)$$

2.5.2.1. Módulo de Corte longitudinal

Novamente, para um caso de isodeformação, a partir dos módulos de Young da matriz e da fibra e respetivos coeficientes de Poisson, ν_m e ν_f , é possível determinar o módulo de Corte de um material.

O coeficiente de Poisson, ν , é um termo adimensional e mede a deformação transversal em relação à direção longitudinal da solitação aplicada no material. A relação estabelecida é dada pela expressão

$$\nu = -\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_l} \quad (2.9)$$

cujo sinal negativo surge pelo simples facto das deformações terem sinais opostos. Apesar da existência de vários coeficientes de Poisson de acordo com o plano dimensional considerado, considera-se neste trabalho a relação estabelecida entre deformações ortogonais.

O módulo de Corte, G_{12} , no caso de compósitos laminados, avalia a capacidade do material resistir a deformações de corte transversais e no plano de referência, aquando da presença de uma solitação [32], [33]. No caso de materiais ortotrópicos, como é o caso de compósitos UD, G_{12} pode ser definido por

$$G_{12} = \frac{G_f G_m}{G_f V_m + G_m V_f} \quad (2.10)$$

em que G_f e V_f correspondem ao módulo de Corte e fração volumétrica da fibra e G_m e V_m correspondem ao módulo de Corte e fração volumétrica da matriz, respetivamente. G_f e G_m podem ser determinados pelas seguintes expressões

$$G_f = \frac{E_f}{2(1 + \nu_f)} \quad (2.11)$$

$$G_m = \frac{E_m}{2(1 + \nu_m)} \quad (2.12)$$

2.5.3. Comportamento de um compósito UD na direção transversal

Quando uma solitação é aplicada transversalmente no material denomina-se o estado como estado de isotensão, como indicado anteriormente. Pelos mesmos modos que no caso de isodeformação,

$$\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f \quad (2.13)$$

e a deformação do compósito é determinada por

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m V_m + \varepsilon_f V_f \quad (2.14)$$

Recorrendo novamente à Lei de *Hooke*,

$$\frac{\sigma_c}{E_c} = V_m \frac{\sigma_m}{E_m} + V_f \frac{\sigma_f}{E_f} \quad (2.15)$$

Simplificando a equação 2.14, obtém-se então o módulo de Young na direção transversal de um compósito unidirecional de fibra contínua a partir da expressão

$$E_c = \frac{E_m E_f}{V_m E_f + V_f E_m} \quad (2.16)$$

Estes dois modelos para o cálculo do módulo de Young constituem a Regra das Misturas. Esta regra mostra-se unicamente dependente da fração volumétrica dos constituintes (matriz e fibra) e, geralmente, possibilitam apenas estimativas aproximadas dos valores reais [34]. Não tem em conta a presença de vazios, efeitos prejudiciais das interfaces e outras imperfeições que possam interferir no material, assumindo todos estes fatores como desprezáveis. As equações 2.7 e 2.14 representam, então, os limites inferior e superior para os possíveis valores reais do módulo de elasticidade de cada material compósito [34], como esquematizado na Figura 14.

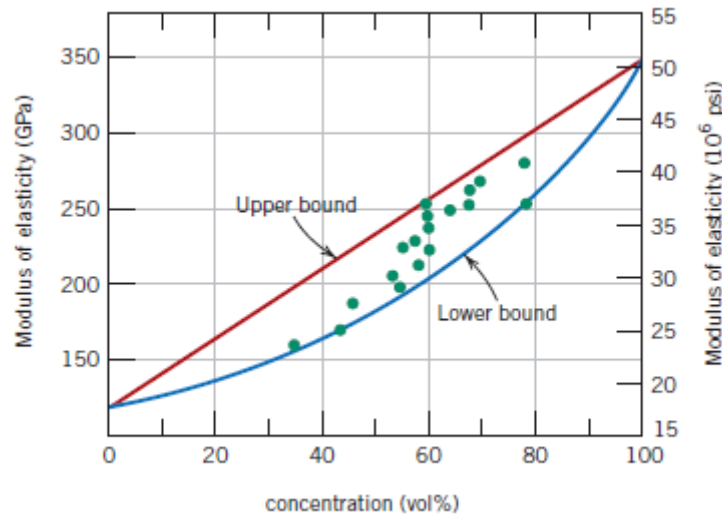


Figura 14 - Limites do módulo de elasticidade de um compósito [20].

2.6. Produção de materiais compósitos

A produção de materiais compósitos é um processo bastante diversificado que deve ser previamente estudado pelos seus fabricantes, dada a inúmera quantidade de métodos e tecnologias diferentes na produção, desenvolvidos ao longo dos anos [27].

Em casos em que o rigor pretendido para o material final não seja muito exigente, métodos simples como a laminação manual ou a vácuo são métodos económicos e relativamente rápidos, que permitem imergir a fibra na resina que é, então, manualmente distribuída ao longo do material. Estes processos dependem muito do operador e podem ter, por vezes, influência negativa na qualidade do produto. Outros métodos mais complexos, como o método RTM (*resin transfer moulding*) e a pultrusão, produzem materiais compósitos com maior rigor e melhores propriedades, devido ao maior controlo na impregnação e da quantidade de resina utilizada. Estes métodos têm, naturalmente, um custo mais elevado [27], [35].

Na produção de polímeros reforçados por fibra de carbono, CFRP, a tecnologia da pré-impregnação é um processo amplamente utilizado em setores de Engenharia mais exigentes, como a indústria aeronáutica e aeroespacial.

2.6.1. Pré-impregnados

Um pré-impregnado, ou *prepreg* (termo industrial), é um termo comumente utilizado quando se pretende referir um semi-produto no qual um reforço, nomeadamente uma fibra ou um tecido, se encontra impregnado numa resina polimérica e num estado parcial de cura, conhecido como *B-stage* [36].

No início dos anos 80, os *prepregs* eram considerados materiais especiais na indústria. Por exemplo, na indústria aeronáutica, contabilizavam apenas 5% das estruturas e eram utilizados em zonas não críticas. Hoje em dia, materiais compósitos produzidos a partir de *prepregs* são a base do design estrutural dos componentes, constituindo uma grande parte dos materiais utilizados na fuselagem de aviões como o Airbus A350 XWB e o Boeing 787 [37]. Este maior interesse e utilização de *prepregs* foi seguido noutras indústrias, como o setor automóvel, energias e equipamento desportivo. O crescimento e aperfeiçoamento das tecnologias de produção de *prepregs* foi conduzido por uma melhor performance dos componentes, nomeadamente no rácio resistência/peso, resistência à fadiga e maior liberdade no design [37], [38]. Note-se na Figura 15, o aumento da fração mássica de materiais compósitos utilizados no desenvolvimento de aviões ao longo dos anos.

Após a produção de um *prepreg*, este pode ser armazenado, quando em condições favoráveis (normalmente -18 °C) durante vários meses sem sofrer deterioração nem perda das propriedades. Este tempo de vida útil é dependente das propriedades do material que o constituem [36], [38].

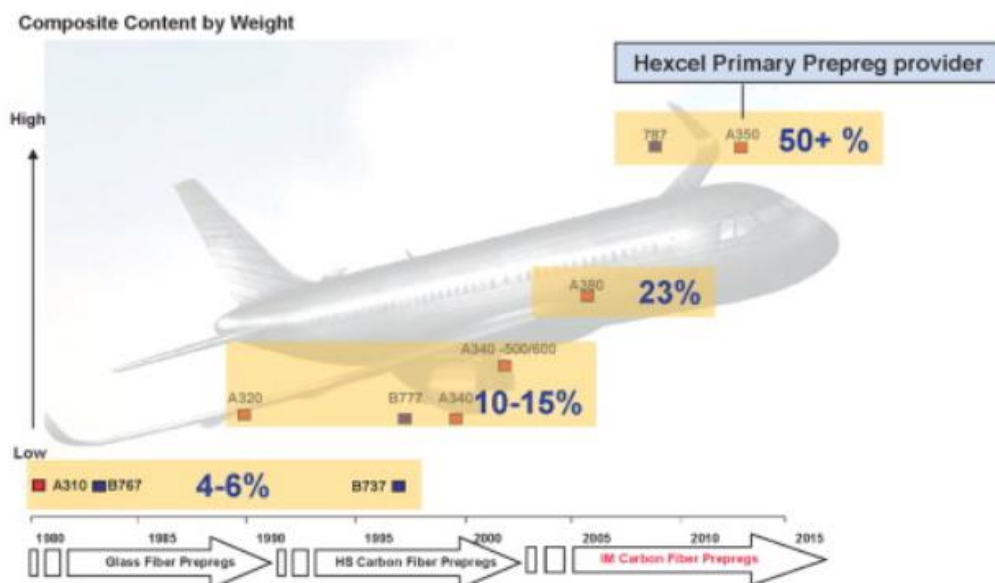


Figura 15 - Aumento da quantidade de materiais compósitos utilizados na indústria aeronáutica [37].

2.6.2. Pré-impregnação

A tecnologia de pré-impregnação, tal como referido anteriormente, é um processo que prima pelo rigor e qualidade dos produtos produzidos, sendo amplamente utilizadas em setores da indústria mais exigentes. Naturalmente, a qualidade implementada por esta tecnologia reflete-se no seu preço relativo mais elevado.

Num *prepreg* termoendurecível, a ligação tridimensional entre as moléculas da matriz (*cross-linking*) já se encontra em desenvolvimento e o material apresenta uma estrutura sólida ou ligeiramente pegajosa. O *cross-linking*, tal como indicado anteriormente, liga as diversas cadeias poliméricas, o que promove a capacidade de resistência a esforços mecânicos, solventes e influências ambientais [27], [36]. Tipicamente, no momento da produção de *prepregs*, a resina contém já o agente de cura previamente misturado. Para atingir o estado final de cura, que corresponde ao endurecimento da resina por reticulação química, é frequentemente necessário aplicar pressão e calor [23]. Para a cura do *prepreg*, a utilização do forno e do autoclave são dois dos métodos mais comuns, sendo este último um método mais rigoroso, que permite um bom controlo da pressão e temperatura durante o processo [38].

Um dos métodos mais simples e usados na produção de *prepregs* chama-se RDP, *resin dip process*. Este método, tal como o nome indica, consiste em mergulhar as fibras num banho de resina mantendo-as sempre num estado de tensão para, seguidamente, enrolar as fibras já imersas em resina num tambor, cuja velocidade angular, ω , foi previamente definida nos parâmetros da máquina.

Outros métodos, como *solvent dip process* ou *hot melt process* são também bastante usados para a produção de *prepregs*. No entanto, para o procedimento experimental deste trabalho, será apenas usado o primeiro método descrito. A Figura 16 esquematiza uma produção de *prepregs*, a partir do processo de banho de resina (RDP). Os rolos inseridos ao longo da máquina permitem manter a fibra em tensão, essencial para que a pré-impregnação seja feita corretamente. Note-se igualmente a presença de duas câmaras. A câmara de aquecimento permite manter a resina a viscosidades superiores, enquanto a câmara de arrefecimento acelera a obtenção do *B-stage*.

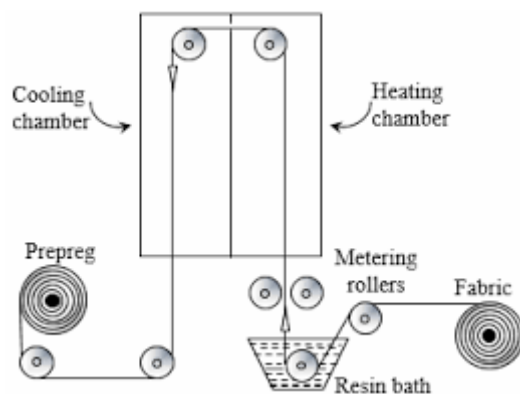


Figura 16 - Esquema de pré-impregnação de um material, por RDP [39].

2.6.3. Laminados

Como foi anteriormente referido, a anisotropia dos compósitos de fibra contínua é dependente do alinhamento entre as diferentes camadas de pré-impregnados. No caso de compósitos unidirecionais, as camadas encontram-se perfeitamente alinhadas entre si, com as fibras paralelas. No entanto, outras formas podem ser utilizadas conforme as propriedades desejadas em cada direção e consoante a aplicação [40]. A Figura 17 esquematiza duas possíveis orientações das camadas, sendo a imagem à esquerda um exemplo de um compósito unidirecional e a imagem à direita um compósito quase isotrópico, devido às diferentes orientações entre as camadas.

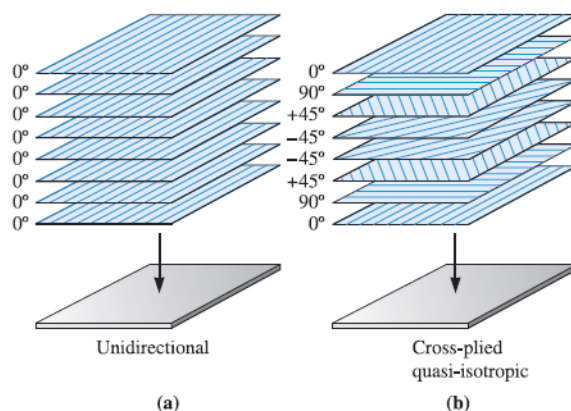


Figura 17 - Laminados com camadas segundo diferentes orientações: (a) unidirecionais; (b) segundo orientações variadas [28].

Embora a regra das misturas seja muito utilizada no cálculo de propriedades de uma camada, um conjunto de laminados precisa de métodos mais complexos para o seu cálculo. Existem diversos modelos de Engenharia em discussão, muitos dos quais têm por base modelos computacionais, para uma melhor aproximação numérica às propriedades reais de um compósito laminado. Em casos mais básicos, cujo número de camadas não é muito extenso, a regra das misturas e variações da mesma podem continuar a ser aplicadas sem que o erro seja demasiado grosseiro [40].

2.7. Nanotubos de carbono

O carbono, um dos elementos mais abundantes no planeta, contém, notavelmente, várias formas alotrópicas. De acordo com as suas ligações químicas, materiais com estruturas e propriedades completamente distintas podem ser gerados, desde a grafite ao diamante [41]. Iijima, em 1991, descobriu uma nova estrutura proveniente do carbono, designada de nanotubos de carbono. Desde então, esta estrutura tem sido alvo de forte investigação, nomeadamente na área dos nanocompósitos, devido às suas propriedades únicas [41]–[43].

Os nanotubos de carbono, de abreviatura CNT (*carbon nanotubes*), são estruturas tubulares, cujo diâmetro apresenta dimensões da ordem de grandeza do nanómetro e comprimento até poucos milímetros [44]. São formados a partir de grafeno, outra forma alotrópica do carbono que, devido à geração de uma força motriz, forma nanoestruturas fechadas, produzindo cilindros perfeitos (Figura 18) [43]. Têm excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas que os tornam atrativos para o desenvolvimento e reforço de materiais de alto desempenho [45]. De todas, provavelmente a área de estudo mais promissora incide no melhoramento das propriedades mecânicas dos plásticos a partir do uso de nanotubos de carbono como reforço [44]. São conhecidos maioritariamente pela sua alta rigidez e baixa massa volúmica, juntamente com uma resistência à tração bastante elevada. A título de exemplo, Yu *et al.* concluíram, num artigo publicado em 2000, que o módulo de Young de um CNT pode, potencialmente, ser até 100 vezes superior ao dos melhores aços [4], [5].

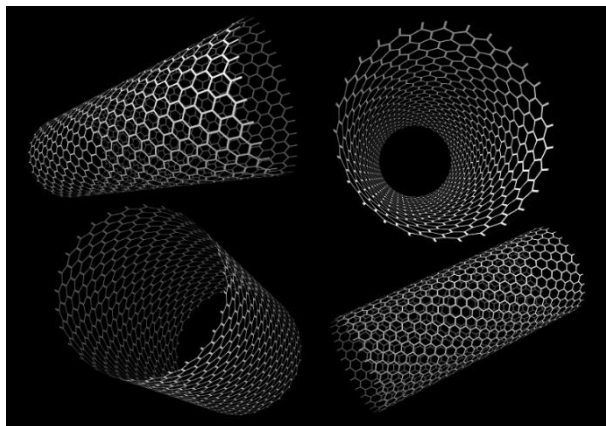


Figura 18 - Esquemática de nanotubos de carbono [46].

Os nanotubos de carbono podem ser divididos em duas categorias, de acordo com a sua morfologia. Nanotubos de parede única são chamados de SWCNT, *Single-Walled carbon nanotubes*. Quando um nanotubo é constituído por mais de que uma parede cilíndrica, chama-se então de MWCNT, *Multi-Walled Carbon Nanotubes* [47]. A Figura 19 mostra a diferença visual entre SWCNT e MWCTN, a partir de microscopia eletrónica.

O diâmetro médio de um SWCNT é da ordem de 1 nm enquanto que, num MWCNT, o diâmetro é naturalmente superior, da ordem dos 10 nm [5].

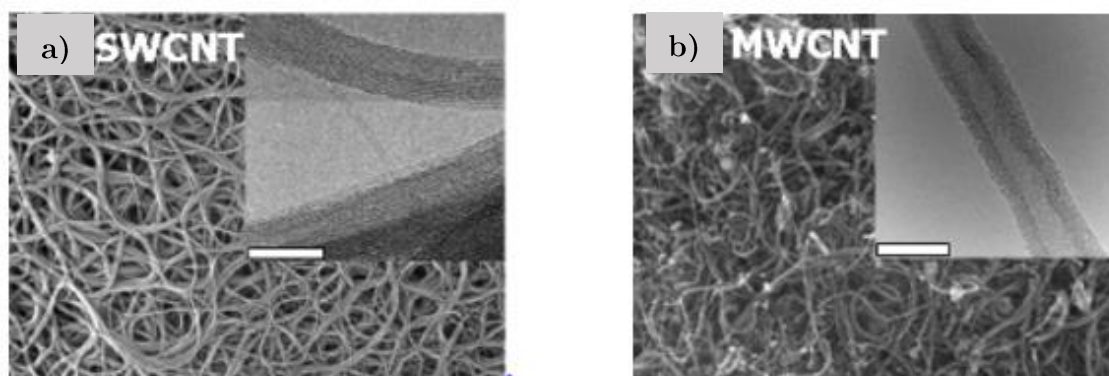
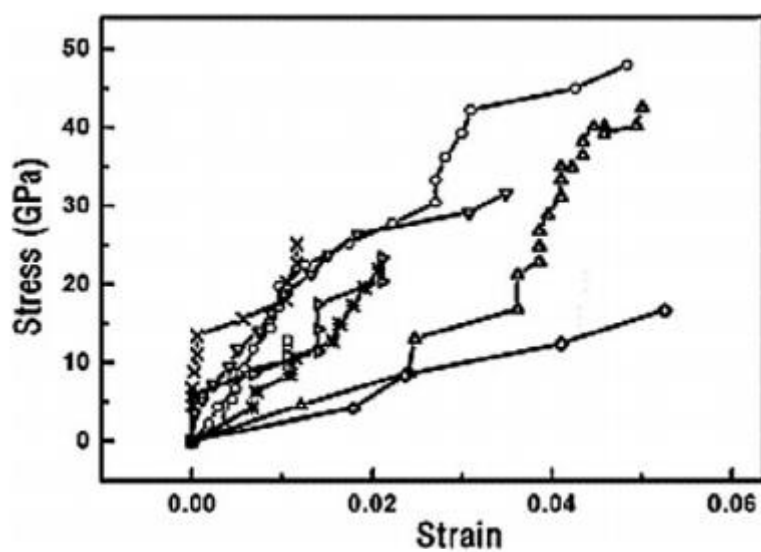


Figura 19 - Imagens SEM e TEM de nanotubos de carbono: (a) SWCNT; (b) MWCNT [adaptado de 47].

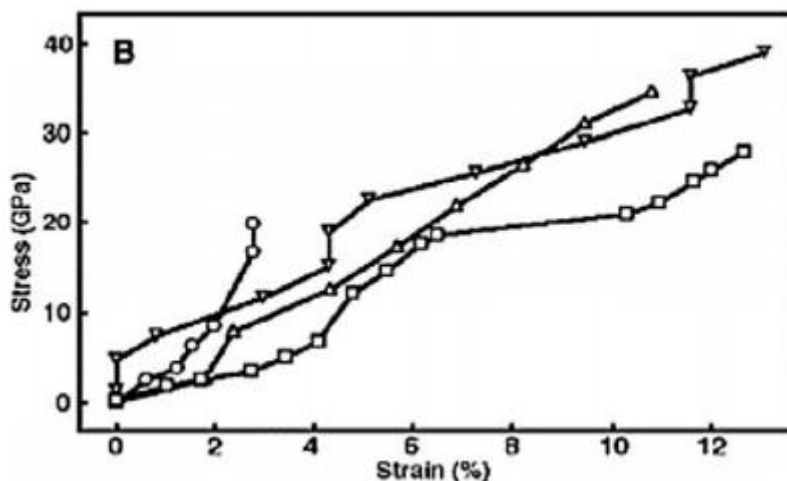
O estudo e comparação das propriedades dos SWCNT e MWCNT e de materiais reforçados pelos mesmos é um tema ainda bastante inconclusivo, dada a complexidade deste tipo de compósito. Problemas como a dispersão, a necessidade de funcionalização e a orientação da estrutura dos nanotubos de carbono, especialmente nos SWCNT, podem afetar as suas propriedades [49].

As propriedades elétricas dos SWCNT revelam-se superiores aos MWCNT, nomeadamente na condutividade elétrica. Quanto às propriedades mecânicas e químicas, embora alguns estudos mostrem vantagem nos MWCNT devido, maioritariamente, ao

maior número de paredes e ao espaço acumulativo entre elas, os SWCNT apresentam na sua individualidade e de um modo geral, propriedades mecânicas superiores, nomeadamente na resistência à tração e módulo de Young. Yu *et al*, em 2000, obtiveram, a partir de métodos experimentais, valores empíricos do módulo de Young dos SWCNT e MWCNT a partir de testes à tração. As curvas tensão-deformação obtidas estão presentes na Figura 20 [4], [50].



a)



b)

Figura 20 – Curvas tensão-deformação de nanotubos de carbono obtidas por Yu *et al.*: (a) SWCNT; (b) MWCNT.

Tipicamente, as propriedades dos CNT incluem um módulo de elasticidade que pode superar 1000 GPa, resistências à tração que podem atingir os 100 GPa e deformações, no ponto de fratura, que podem chegar aos 12%. Quanto à massa volúmica, pode ser tão baixa quanto $1,3 \text{ g/cm}^3$ [44].

Os SWCNT podem ainda ser subclassificados em três tipos, de acordo com a orientação vetorial das suas células: tipo “armchair”, tipo “zigzag” e tipo “chiral” [51].

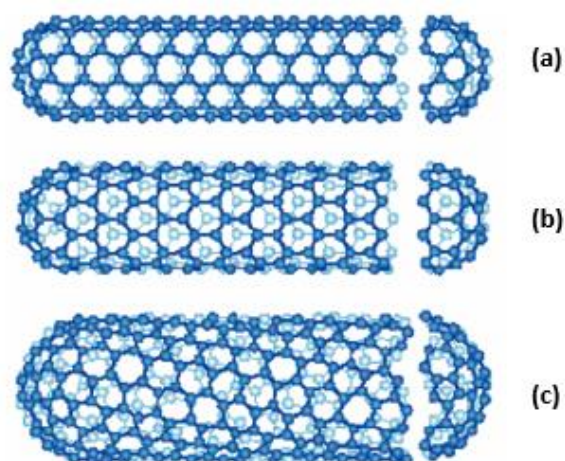


Figura 21 - Modelo de SWCNT armchair (a), zigzag (b) e quiral (c) [41].

Outra propriedade que se revela interessante nos nanotubos de carbono é o valor elevado da razão entre o seu comprimento e o seu diâmetro, que se pode designar por esbelteza ou, pelo termo mais comum em inglês, *aspect ratio*. Investigações demonstram que o aumento do *aspect ratio* nos materiais compósitos permite melhorias nas propriedades mecânicas, elétricas e reológicas [52], [53]. Para além disso, na indústria automóvel e aeroespacial, altos valores do *aspect ratio* a partir da produção de materiais compósitos permitem o design de componentes inovadores. Por exemplo, a produção de asas de avião compridas e com uma área reduzida nas pontas diminui o vórtice formado, um tipo de escoamento produzido pelo movimento entre um sólido e um fluido (Figura 22). Consequentemente, a diminuição do vórtice diminui a força de arrasto, levando a melhorias na eficiência da aeronave – aumento da velocidade e economia de combustível [51], [52], [54], [55].

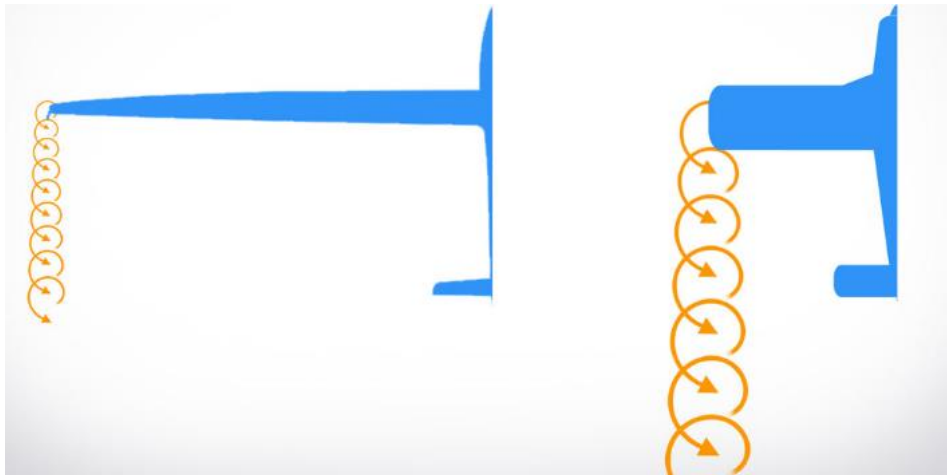


Figura 22 - Ilustração do efeito da diminuição do Vórtice com a forma da asa [54].

Embora as excelentes propriedades dos nanotubos de carbono sejam inegáveis, a otimização da sua utilização para o reforço de materiais encontra-se ainda distante do pretendido. Prova disso, são os recorrentes resultados abaixo dos valores teoricamente calculados nas investigações realizadas nos últimos anos [42]. Um dos maiores desafios da nanotecnologia é conseguir transferir as propriedades dos nanotubos demonstradas à escala nanométrica para uma macroescala [42], [56].

Por outro lado, de modo a obter, com sucesso, as propriedades teoricamente conseguidas pelos nanotubos de carbono, surgem dois principais problemas que têm sido alvo de constante investigação na nanotecnologia – uma boa ligação/adesão dos nanotubos de carbono ao material que o envolve (*cross-linking*) e uma boa dispersão dos mesmos na matriz [5], [42].

2.7.1. Funcionalização

A ausência de alguns átomos na estrutura dos nanotubos de carbono é um fenómeno que ocorre com frequência durante a sua síntese [6]. Adicionalmente, se estes não forem inseridos criteriosamente na matriz a reforçar (por exemplo, resina), podem surgir destabilizações e a adesão revelar-se insuficiente. Por último, a dispersão dos nanotubos, principalmente dos SWCNT, torna-se ainda mais complicada quando não existem outras ligações químicas que facilitem a adesão e a desaglomeração dos nanotubos [6], [57].

A funcionalização de nanotubos de carbono corresponde à complementação da sua estrutura a partir de outras moléculas específicas, de modo a obter uma função química determinada, normalmente de capaz de obter uma melhor afinidade dos CNT à

matriz envolvente e facilitar a sua desaglomeração, para garantir que as suas propriedades são devidamente aproveitadas [6].

Por exemplo, Kim *et al.*, em 2006, investigaram a adição de nanotubos de carbono (MWCNT) funcionalizados e não funcionalizados, concluindo que os nanotubos funcionalizados permitiram uma melhoria de 73% na resistência à tração, em comparação com os 61% de melhoria se utilizados nanotubos não funcionalizados [58], [59]. Tal pode ser explicado pela melhor adesão dos nanotubos ao material, quando na presença de um grupo funcional, devido à ligação química aferida.

As propriedades dos CNT podem ser alteradas com a sua funcionalização, dependendo do grupo funcional utilizado e das condições de funcionalização. Estas condições precisam de ser otimizadas e são alvo de constante investigação, nomeadamente a concentração máxima dos grupos funcionais a utilizar sem causar danos nos nanotubos [60], [61]. São também vários os grupos funcionais que podem ser utilizados para a funcionalização dos nanotubos.

Nesta dissertação, foram adquiridos nanotubos de carbono previamente funcionalizados com amina. Este grupo funcional é regularmente utilizado na funcionalização de nanopartículas e um dos que apresentam melhores resultados na funcionalização de SWCNT. Ansari *et al.*, em 2018, compararam diversos grupos funcionais *ad hoc*, concluindo que o grupo amina apresenta soluções interessantes. Outrossim, a utilização do grupo amina é um grupo bastante utilizado na funcionalização de nanotubos de carbono cujo fim se remete para a investigação no reforço de compósitos de matriz polimérica [62], [63].

2.7.2. Dispersão

Para que um material, nomeadamente um polímero, seja reforçado de forma eficiente, é fundamental que haja uma dispersão uniforme dos nanotubos de carbono ao longo de todo o material. Obter, então, essa dispersão desejada, é um dos maiores problemas na nanotecnologia e é objeto de estudo de longa data [59], [64]–[66].

Existem diversos métodos utilizados para a dispersão de nanotubos de carbono, de modo a homogeneizar o material. Bauhofer e Kovacs, em 2009, reviram aproximadamente 100 artigos que envolveram a dispersão de nanotubos de carbono em compósitos de matriz polimérica com métodos e parâmetros diferentes, com o objetivo de retirar ilações acerca da *percolation threshold*, que neste caso pode ser vista como o valor crítico de quantidade de nanotubos de carbono a partir do qual não ocorrem melhorias significativas nas propriedades dos materiais [67]. A dispersão por agitação mecânica, ultrassons (sonicação) e com auxílio da máquina de três rolos, em inglês, *three-roll mill*, são alguns dos muitos métodos inseridos na revisão feita por Bauhofer e Kovacs e que serão objeto de estudo nesta dissertação.

2.7.3. Comportamento mecânico de um FRP reforçado com nanotubos de carbono

A Regra das Misturas apresenta algumas falhas na caracterização mecânica de compósitos reforçados com fibras e nanopartículas pois não tem em consideração fatores como a eficiência da ligação entre os materiais, o efeito da dispersão das nanopartículas, desalinhamentos da fibra, presença de vazios na matriz, entre outros [68], [69]. Posto isto, foram desenvolvidos ao longo dos anos diversos modelos matemáticos que visam complementar a Regra das Misturas na caracterização mecânica de materiais compósitos, como por exemplo as equações de Halpin-Tsai, o modelo de Voigt-Reuss ou o modelo de Eshelby-Mori-Tanaka [70]. Para o projeto onde se insere esta dissertação, foi decidido, numa primeira fase, a utilização das equações de Halpin-Tsai na previsão do comportamento mecânico de materiais reforçados com nanotubos de carbono, nomeadamente na determinação do Módulo de Young da matriz reforçada com nanotubos de carbono.

Assumindo que os CNT estão uniformemente distribuídos e orientados aleatoriamente, o compósito formado pela matriz e nanotubos pode ser considerado como isotrópico [71], [72]. Assim, as propriedades elásticas do compósito CNT/fibra/matriz são obtidas em função do módulo de elasticidade e frações volumétricas de cada um dos constituintes, segundo um modelo multiescala (Figura 23) [60], [73]. Tal como na Regra das Misturas, assume-se neste modelo que não existem vazios presentes no material e que a ligação das fibras à matriz é perfeita. Para além disso, assume-se que a ligação dos CNT à matriz é também perfeita e que cada um dos CNT dispersos na matriz apresentam propriedades mecânicas idênticas entre eles.

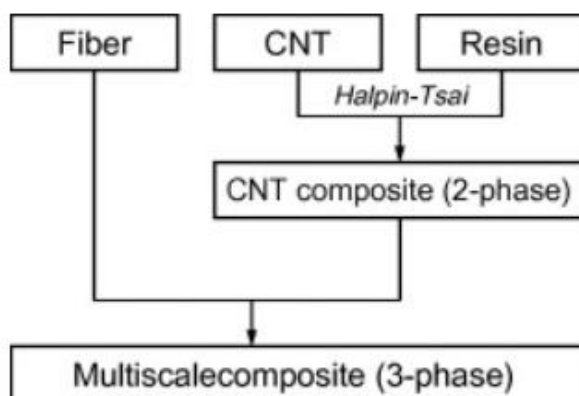


Figura 23 – Esquema hierárquico do modelo multi-escala aplicado na determinação das propriedades mecânicas de um compósito [adaptado de 60].

A partir do desenvolvimento de testes e modelos empíricos (e não só), o modelo de Halpin-Tsai permite prever o módulo de Young dos materiais reforçados com nanotubos de carbono de acordo com a expressão

$$E^{MCNT} = \frac{E^M}{8} \left[5 \left(\frac{1 + 2\beta_{dd}V_{CNT}}{1 - \beta_{dd}V_{CNT}} \right) + 3 \left(\frac{1 + 2(l^{CNT}/d^{CNT})\beta_{dl}V_{CNT}}{1 - \beta_{dl}V_{CNT}} \right) \right] \quad (2.17)$$

onde E^M , l^{CNT} e d^{CNT} são o módulo de Young da matriz de resina, o comprimento dos CNT e o diâmetro dos CNT, respetivamente, e β_{dl} e β_{dd} variáveis de substituição, em que

$$\beta_{dl} = \frac{(E_{11}^{CNT}/E^M) - (d^{CNT}/4t^{CNT})}{(E_{11}^{CNT}/E^M) + (l^{CNT}/2t^{CNT})} \quad (2.18)$$

$$\beta_{dd} = \frac{(E_{11}^{CNT}/E^M) - (d^{CNT}/4t^{CNT})}{(E_{11}^{CNT}/E^M) + (d^{CNT}/2t^{CNT})} \quad (2.19)$$

onde E_{11}^{CNT} e t^{CNT} são o módulo de Young e a espessura dos CNT, respetivamente. V_{CNT} , que corresponde à fração volumétrica de CNT, é calculada a partir da expressão

$$V_{CNT} = \frac{w^{CNT}}{w^{CNT} + \left(\frac{\rho^{CNT}}{\rho^M} \right) - \left(\frac{\rho^{CNT}}{\rho^M} \right) W^{CNT}} \quad (2.20)$$

onde W^{CNT} é a fração mássica de CNT incorporada na matriz, ρ^{CNT} e ρ^M são as respetivas massas volúmicas de CNT e da matriz de resina. Por último, o coeficiente de Poisson, ν^{MCNT} , e a massa volúmica do material, ρ^{MCNT} , são definidos por

$$\nu^{MCNT} = \nu^M \quad (2.21)$$

e

$$\rho^{MCNT} = V_{CNT}\rho^{CNT} + V_M\rho^M \quad (2.22)$$

em que ν^M é o coeficiente de Poisson da matriz de resina. A partir das equações do módulo de Rigidez apresentadas no subcapítulo 2.5, o módulo de Rigidez de uma matriz reforçada com nanotubos de carbono, G^{MCNT} , pode ser expresso por

$$G^{MCNT} = \frac{E^{MCNT}}{2(1 + \nu^{MCNT})} \quad (2.23)$$

3. Desenvolvimento e produção de compósitos reforçados com nanotubos de carbono

Uma vez que o objetivo do projeto em que se insere este trabalho passa pelo estudo de compósitos reforçados com nanotubos de carbono, existiu a necessidade de produzir materiais que visem caracterizar mecanicamente a aplicação dos mesmos. Para isso, foi necessário desenvolver um método de dispersão que assegure homogeneidade da matriz, um dos pontos fulcrais nesta fase inicial do projeto. Seguidamente, procedeu-se à produção de provetes de resina com e sem reforço de nanotubos de carbono e de compósitos reforçados com fibra de carbono, novamente com e sem reforço de nanotubos de carbono.

3.1. Seleção de materiais

3.1.1. Nanotubos de carbono

No projeto onde se encontra inserida esta dissertação, um dos requisitos impostos na escolha dos nanotubos de carbono era que estes fossem de parede única, ou seja, SWCNT. Assim, o primeiro passo na produção dos compósitos passou pelo estudo do mercado das empresas fabricantes de nanotubos de carbono. Foram analisadas várias opções, tendo em conta algumas propriedades, nomeadamente as dimensões (comprimento e diâmetro), nível de pureza do material, percentagem do grupo funcional (no caso de nanotubos funcionalizados) e massa volúmica. Para além disso, foi tido em conta o orçamento disponibilizado por cada empresa e avaliado o compromisso entre o preço e as propriedades dos nanotubos.

A empresa escolhida para a aquisição dos nanotubos de carbono foi a Nanoshel, empresa de nanomateriais sediada no Reino Unido. A ficha técnica dos SWCNT encomendados encontra-se no anexo A. Destaca-se a escolha de nanotubos funcionalizados com o grupo amina que, junto com o grupo carboxílico, é dos grupos mais utilizados na funcionalização de nanotubos de carbono [58], [60], [61]. A escolha de nanotubos de carbono funcionalizados deveu-se, tal como já referido, à elevada dificuldade para os dispersar devidamente, e a funcionalização auxilia este processo [58], [59]. O forte *cross-linking* existente entre os nanotubos funcionalizados com o grupo amina e a matriz de resina epóxi permite propriedades reforçadas dos nanotubos de carbono, quando comparado com nanotubos não funcionalizados. Uma vez mais, a eficiência na ligação dos nanotubos à matriz é fulcral para a transferência de esforços mecânicos da matriz para os mesmos, resultando nas melhorias desejadas nas propriedades mecânicas [74]. O rigor do nível de pureza dos nanotubos era também um

aspecto fulcral, pelo que foi escolhida uma referência cuja pureza estava compreendida entre 90 e 95%.

3.1.2. Sistema de resina

A seleção do sistema de resina a utilizar foi baseada, maioritariamente, nas características de processamento da mesma, tendo em conta o processo de produção dos compósitos selecionado – pré-impregnação, seguida de consolidação por autoclave. O sistema utilizado possui baixa viscosidade à temperatura ambiente, essencial para a correta impregnação das fibras na *drum winder* usada na pré-impregnação. Além do mais, acarreta a característica de *B-stage*, condição essencial para a correta formação, manuseamento e armazenamento de um *prepreg*. Os ciclos de cura curtos e a transição vítrea adequada foram outros parâmetros relevantes na escolha deste sistema.

Trata-se então de um sistema de resina epóxi SiPreg SR 121 da empresa Sicomin, empresa francesa especializada na produção de resinas epóxi para diversas aplicações e respetivo agente de cura KTA31X.

Na seleção do agente de cura, a empresa providencia algumas hipóteses de endurecedores com diferentes características. Dentro das quatro propostas da empresa, optou-se por testar dois endurecedores, o KTA 311 e o KTA 315. Estes diferem na sua reatividade e viscosidade – o KTA 311 tem maior viscosidade, enquanto que o KTA 315 têm uma reatividade mais rápida. Pelas mesmas razões indicadas no grupo funcional escolhido para os nanotubos de carbono, o agente de cura é igualmente do grupo amina. A ficha técnica do sistema de resina encontra-se no anexo B.

3.1.3. Fibra de carbono

No estudo de mercado da fibra de carbono, importou a análise das suas propriedades mecânicas, nomeadamente a rigidez e resistência à tração, bem como o número de filamentos. A experiência adquirida em outros projetos do INEGI com aplicação de fibra de carbono apontou para, numa fase inicial do projeto, a utilização de uma fibra de carbono SM (*standard modulus*). O número de filamentos por *tow* da fibra de carbono a utilizar deveria priorizar uma elevada rigidez e, sobretudo, um fácil manuseamento da mesma, dado que o foco do projeto passa pela introdução dos nanotubos de carbono como variável principal na avaliação das propriedades mecânicas.

Assim sendo, adquiriu-se a fibra de carbono à empresa japonesa Teijin Ltd, fabricante de uma elevada variedade de fibras de carbono, com vários módulos e números de filamentos. Trata-se da fibra de carbono Tenax HTS45 E23 12K 800tex, que apresenta propriedades como uma resistência à tração de 4500 MPa uma massa volúmica de 1,77

g/cm³. O número de 12 000 filamentos (indicativo na denominação como 12K) corresponde ao número de filamentos médio por *tow*. Este número permite que o processo de pré-impregnação seja realizado com sucesso, aliado a baixos custos relativos. Juntamente, é uma fibra com elevada oferta no mercado, que se espera estar disponível durante todo o decorrer do projeto e que amortece tempos de entrega aquando da encomenda [75]. A ficha técnica da fibra de carbono está presente no anexo C.

3.2. Máquina de três rolos – ajuste dos parâmetros de dispersão

A máquina de três rolos, em inglês, *three-roll mill*, é um equipamento que usa forças de corte entre rolos posicionados horizontalmente e alinhados entre eles, para dispersar, misturar, refinar e homogeneizar fluidos com viscosidades superiores a 0,2 Pa.s. [76]. Estes equipamentos são amplamente utilizados para misturar tintas para impressão cosméticos, produtos farmacêuticos, revestimentos, pigmentos e adesivos, entre outros.

Os três rolos inseridos na máquina são a base do mecanismo. O fluido a dispersar é colocado entre o rolo de alimentação, chamado de *feed roll*, e o rolo do meio, *center roll*. O *feed roll* e o rolo da frente, ou *apron roll*, rodam no mesmo sentido, enquanto que o *center roll* roda no sentido contrário, gerando assim forças de corte por onde passa o fluido, que força as moléculas a quebrar as ligações estabelecidas e a desaglomerarem-se. A velocidade é ajustada num painel numa relação 1:3:9 entre o *feed roll*, *center roll* e *apron roll*, respetivamente, podendo a velocidade do *apron roll* alcançar algumas centenas de rotações por minuto. Junto ao *apron roll*, existe uma lâmina onde recai o material após a passagem nos rolos e pode ser recolhido. O funcionamento da máquina de três rolos é esquematizado na Figura 24.

O espaçamento entre os rolos, da ordem de grandeza dos micrómetros, pode também ser ajustado e, tal como a velocidade, tem influência nas forças de corte geradas. Estes dois parâmetros são fundamentais para o estudo da dispersão e tem sido um desafio constante a otimização dos mesmos, que depende do material em questão.

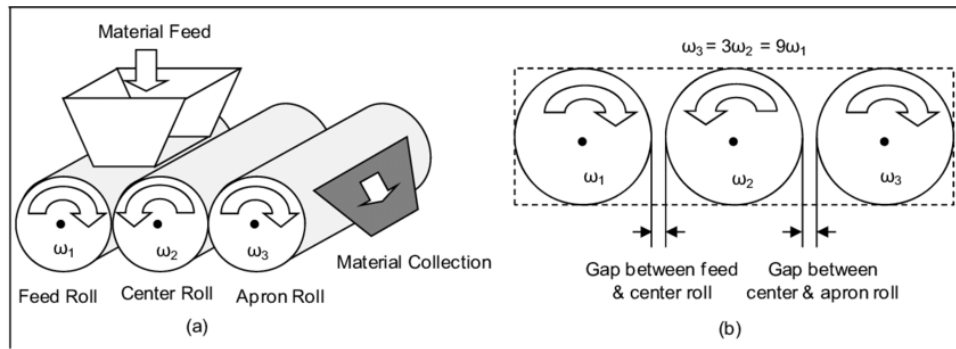


Figura 24 - Funcionamento de um equipamento de três rolos [77].



Figura 25 - Equipamento de três rolos presente nas instalações do INEGI.

No processo de dispersão utilizado na presente dissertação, a máquina de três rolos e os parâmetros envolvidos na sua utilização são os que mais influenciam o resultado final.

São vários os parâmetros que descrevem a máquina de três rolos na sua totalidade. No entanto, os dois com influência direta na dispersão dos nanotubos de carbono são a intensidade de corte (derivada da combinação do espaçamento entre os rolos e da velocidade) e o número de passagens do material nos rolos [78]. Desta forma, foram estes os parâmetros estudados no decorrer desta dissertação.

3.2.1. Preparação de amostras

Para o estudo dos parâmetros de dispersão, optou-se por considerar sempre a quantidade de nanotubos de carbono mais baixa a ser usada experimentalmente, isto é, uma fração mássica de 0,01% em relação à resina. Note-se que este desenvolvimento dos parâmetros teve como fundamento um processo iterativo, onde foram apresentados e analisados vários resultados, sempre com vista a atingir um estado de dispersão dos SWCNT adequado.

Numa primeira fase, o foco desta otimização passou por testar a influência do número de passagens do material nos rolos. As preparações das amostras foram, inicialmente, realizadas todas seguindo o mesmo método. Primeiramente, foi pesada uma quantidade aproximada de 30 gramas de resina epóxi, onde foi, de seguida, adicionada a quantidade correspondente de SWCNT – 0,0030 gramas. A necessidade de extrema precisão na quantidade de nanotubos a utilizar tornou imperativo a utilização de uma balança analítica de quatro casas decimais, com precisão de 0,0001 gramas.



Figura 26 – Balança utilizada na preparação das amostras.

Seguidamente, as amostras foram levadas ao agitador mecânico, a uma velocidade de 1000 rpm durante 5 minutos, de modo a facilitar a dispersão dos nanotubos numa primeira fase.

O agitador mecânico é um método de dispersão simples, comumente utilizado para misturar e homogeneizar um material que apresente determinado grau de viscosidade. O motor incorporado no equipamento transmite um binário necessário à hélice para atingir uma velocidade pretendida que, neste tipo de equipamento, pode chegar até aos poucos milhares de rotações por minuto. A hélice pode ter várias formas, que visam ajustar-se à compatibilidade química e à viscosidade do produto [79]. As Figuras 27 e 28 mostram, respetivamente, um agitador mecânico e os tipos de hélice mais comuns. Trata-se de um método económico e prático, pois apenas precisa de uma limpeza

da hélice após a utilização. A hélice utilizada designa-se na Figura 28 como “*radial flow stirrer*”.



Figura 27 – Agitador mecânico [80].



Figura 28 - Exemplos de hélices de um agitador mecânico [81].

Os SWCNT eram, assim, envolvidos na resina e o processo de dispersão era iniciado. Após o agitador mecânico, procedeu-se então à utilização da máquina de três rolos onde, finalmente, foi testada a influência do número de passagens do material nos rolos.

Nestes primeiros testes utilizou-se, como agente de cura, o endurecedor KTA 311. A utilização deste endurecedor implica que o material, primeiramente, atinja um estado parcial de cura (*B-stage*) antes de se aplicar pressão e calor, e proceder à cura completa do material. O *B-stage* é atingido em 48 horas à temperatura ambiente e a cura completa pode ser realizada de três formas: 5 horas a 100 °C, 2 horas a 120 °C ou 1 hora a 130 °C, como descrito no anexo B. Optou-se por aplicar 2 horas a 120 °C, recorrendo a uma

estufa (Figura 29). A mistura do agente de cura no material foi realizada, uma vez mais, com recurso ao agitador mecânico, a uma velocidade de 850 rpm durante 5 minutos. Como indicado, novamente, no anexo B, a quantidade de agente de cura a ser adicionada corresponde a uma relação de 21 gramas por cada 100 gramas de resina.



Figura 29 - Estufa presente nas instalações do INEGI.

3.2.2. Avaliação dos primeiros resultados

Na Tabela 5 encontram-se sintetizados os primeiros testes realizados na otimização da dispersão. Decidiu-se denominar os testes realizados por 0,01CNT, indicativo da quantidade relativa, em percentagem mássica, de SWCNT usados, seguido da ordem do teste (por exemplo, T1 correspondente ao Teste 1). Encontra-se, igualmente, uma pequena descrição do objetivo pretendido com a produção da amostra, de forma a começar a aferir a influência dos parâmetros.

Tabela 5 - Primeiros testes realizados para análise da dispersão, com foco na avaliação do número de passagens do material entre os rolos

Amostra	Número de passagens	Distância entre rolos (μm) (1 ^o e 2 ^o rolo/2 ^o e 3 ^o rolo)	Velocidade (rpm)	Breve descrição do objetivo
0,01CNT_T1	5	30/10	250	Programa inicialmente usado
	5	15/5		
0,01CNT_T2	2	30/10	250	Aumentar n ^o passagens com maior intensidade de corte
	8	15/5		
0,01CNT_T3	2	90/30	250	Aumentar n ^o de ciclos com distâncias entre rolos diferentes
	2	30/10		
	6	15/5		

0,01CNT_T4	2	60/20	250	Aumentar nº de ciclos com distâncias entre rolos diferentes
	2	30/10		
	6	15/5		
0,01CNT_T5	2	120/40	250	Aumentar nº de ciclos com distâncias entre rolos diferentes
	2	60/20		
	2	30/10		
	4	15/5		
0,01CNT_T6	16	15/5	250	Verificar a significância de variação de distâncias entre rolos
0,01CNT_T7	8	30/10	250	Comparar o aumento do número de passagens em relação a T1
	8	15/5		

Por vezes, foi possível retirar ilações preliminares sobre o método de dispersão a partir do aspeto visual da amostra, quando as diferenças entre amostras são significativas. Quando a heterogeneidade da amostra é visível a olho nu, revela que a qualidade da dispersão é, à partida, insuficiente.

As imagens obtidas aos vários testes realizados encontram-se apresentadas de seguida, na Figura 30.



Figura 30 - Fotografia das amostras produzidas, no seu estado final. A denominação da amostra encontra-se escrita no saco de isolamento correspondente.

A partir das Figuras 30 e 31, é perceptível a reação exotérmica intensa que ocorreu durante o processo de cura. Esta reação foi resultado do aumento da temperatura da mistura com a libertação energética dos grupos epóxi durante a reação de polimerização, em que as moléculas volatilizaram rapidamente e foram expelidas da amostra de forma descontrolada. É observável, então, a danificação das amostras [82].

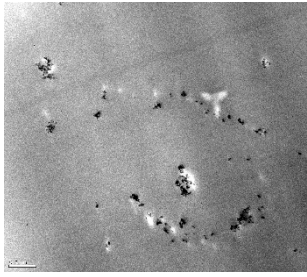
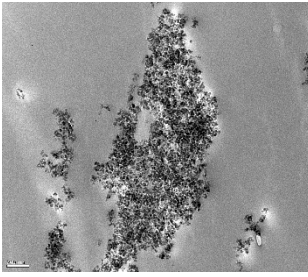
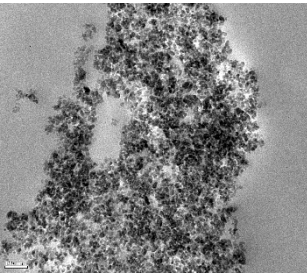
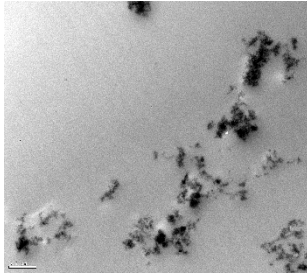
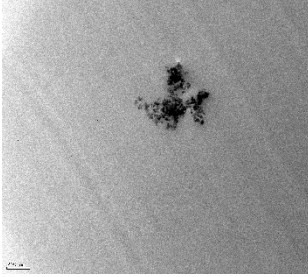
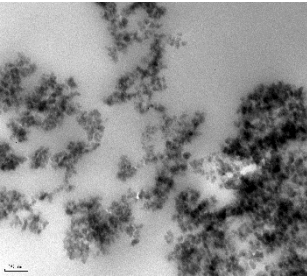
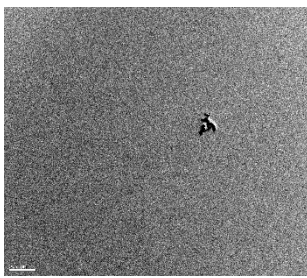

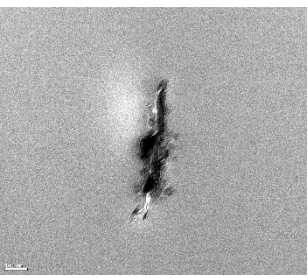
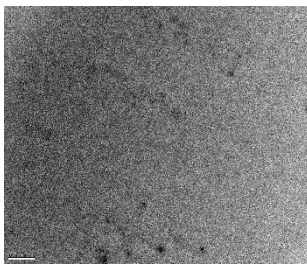
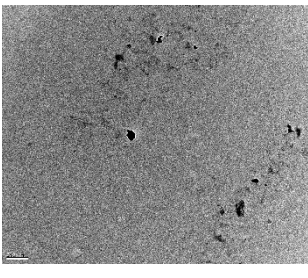
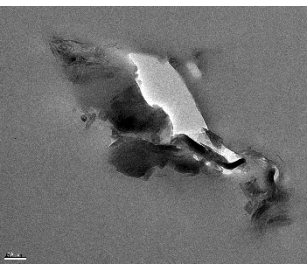


Figura 31 - Exemplo da reação exotérmica de uma das amostras.

Apesar do aspeto visual das amostras, na sua globalidade, ter sido indesejado, recorreu-se a observações TEM – *Transmission Electronic Microscopy* (microscopia eletrónica de transmissão), para avaliação de alguns dos resultados obtidos e poder aferir qual o melhor método de dispersão. Para este efeito, e dada a limitação de amostras a levar a microscopia eletrónica, optou-se por visualizar as primeiras duas, T1 e T2 e as últimas duas, T6 e T7 que, a olho nu, aparentavam uma maior homogeneização. Esta seleção, também permitiria avaliar se houve uma evolução com o aumento do número de passagens ou com a variação do espaçamento entre rolos. As observações por TEM foram realizadas nas instalações do i3S – Instituto de Investigação e Inovação em Saúde da Universidade do Porto. Algumas das imagens obtidas, com diferentes ampliações, encontram-se na Tabela 6.

As imagens obtidas a partir de TEM derivam da passagem de um feixe de eletrões numa amostra fina o suficiente para permitir a passagem completa do feixe. Da interação entre os eletrões e os átomos da amostra são geradas imagens que permitem avaliar a composição estrutural do material, assim como defeitos, limites de grão, entre outros [83]. Difere de SEM – *Scanning Electronic Microscopy* (microscopia eletrónica de varrimento), precisamente por garantir imagens com a composição interior do material, enquanto SEM permite exclusivamente avaliar a estrutura à superfície [84].

Tabela 6 - Imagens TEM de algumas amostras produzidas, para avaliação da dispersão

Amostra	Ampliação (em relação ao tamanho real da amostra)		
	25 000 ×	50 000 ×	100 000 ×
0,01CNT_ T1			
0,01CNT_ T2			
0,01CNT_ T6			
0,01CNT_ T7			

A partir dos resultados demonstrados, foi possível perceber quais as amostras que apresentavam uma dispersão mais uniforme. A uma ampliação de 25 000 nota-se, em T1 e T2, grandes aglomerados de nanotubos de carbono, indicativos de uma má dispersão. As ampliações de 50 000 e 100 000 comprovam esta suposição. No entanto, T2 apresenta nanotubos ligeiramente mais dispersos, o que aparenta que um maior número de passagens entre os rolos a um espaçamento 15/5 (μm) entre eles melhora a dispersão.

Em T6 e T7, a visualização de nanotubos de carbono revelou-se mais difícil, principalmente em T6. Com isso, pode-se concluir que a falta de aglomerados pode ser indicativa de uma melhor dispersão dos nanotubos ao longo da amostra. No entanto, não

descartando o problema da reação exotérmica, e dado que as amostras a visualizar em TEM não são mais do que uma finíssima camada de material, a falta de aglomerados de nanotubos de carbono pode-se dever ao corte da amostra ter sido realizado numa zona de elevada reação e que esta se tenha sobreposto e impedido uma correta visualização. De qualquer forma, dentro das amostras indicadas, T6 revelou-se a amostra com a melhor dispersão. Salienta-se que o teste 6, T6, foi realizado recorrendo a um maior número de passagens do fluido nos rolos (16), com a menor distância entre rolos permitida pelo equipamento (15/5 μm).

3.2.3. Reação exotérmica do material

Antes de prosseguir com o processo iterativo da otimização da dispersão, foi necessário estudar o fenómeno recorrente da reação exotérmica excessiva. Para contrariar este problema, foram colocadas três hipóteses – a utilização de um novo agente de cura, de reatividade mais baixa e com um tempo de cura reduzido; a adição de mais carga, que suportaria alguma da energia libertada e suavizaria a reação; e uma amostra de massa mais reduzida que, naturalmente, diminuiria a quantidade de material em reação e consequentemente, o calor libertado pela mistura. Para além disso, pensou-se na hipótese de adaptar as condições recomendadas pela ficha técnica do sistema de resina para a cura do material. Não obstante, esta última hipótese foi descartada como última opção, em caso de insucesso das indicadas anteriormente.

Decidiu-se avaliar a utilização um novo agente de cura, do mesmo fornecedor, mas com reatividade mais rápida e com um ciclo de cura mais curto e a temperatura inferior – o endurecedor KTA 315 – de modo a verificar se o menor tempo de cura e as mais baixas temperaturas aliviarão a reação então ocorrida. O *B-stage* deste agente de cura é atingido em 24 horas à temperatura ambiente, e a cura completa pode igualmente ser realizada de três formas: 2 horas a 100 °C, 1 hora a 120 °C ou 30 minutos a 130 °C. A relação mássica entre o agente de cura e a resina é também de 21 gramas de endurecedor por cada 100 gramas de resina (anexo B).

Procedeu-se, então, à preparação de duas amostras unicamente de resina, cada uma com um dos agentes de cura em estudo. O resultado visual encontra-se na Figura 32.



Figura 32 - Amostras de resina e respetivo agente de cura - à esquerda, KTA 311 e, à direita, KTA 315.

Visivelmente, nota-se uma reação mais agressiva com endurecedor KTA 311, o que revela que uma mudança de agente de cura poderia ser positiva.

De forma a verificar a reduzida reação exotérmica com o endurecedor KTA 315, recorreu-se a ensaios DSC (*differential scanning calorimetry*). DSC consiste numa técnica termoanalítica onde é analisado o fluxo de calor, em W/g, em função do tempo ou temperatura da amostra, enquanto a temperatura da amostra é imposta e controlada pelo utilizador [85]. Na prática, são expostos a ensaios dois cadinhos do mesmo material, um contendo a amostra e outro vazio, e o fluxo de calor entre os dois é comparado.

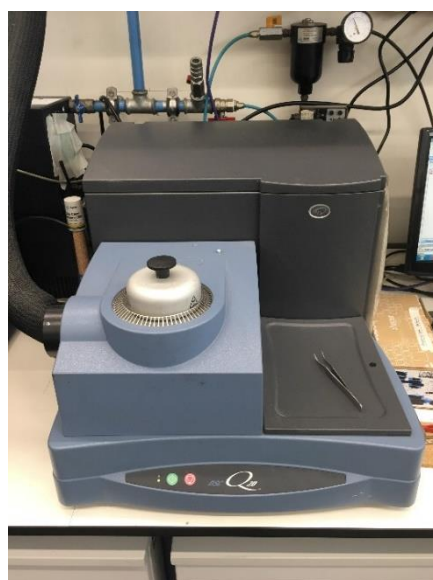


Figura 33 - DSC presente nas instalações do INEGI.

Foram então realizados ensaios DSC para avaliar o fluxo de calor em função da temperatura e do tempo em amostra de resina com os dois endurecedores em questão, nas frações mássicas correspondentes. Foram colocadas amostras com aproximadamente 10 miligramas. Os gráficos obtidos representam-se de seguida na Figura 34 e Figura 35.

Primeiramente, realça-se a presença de dois picos de fluxo de calor em cada um dos endurecedores. O primeiro pico, mais suave, indica o processo de cura parcial das amostras anteriormente falado, o *B-stage*. Seguidamente os picos superiores de cada uma das amostras representam a cura completa do material. Visualmente, confirma-se ademais o processo de cura mais rápido e a temperaturas mais baixas do endurecedor KTA 315 em relação a KTA 311.

O calor libertado, Φ , por massa de amostra, é determinado por integração, a partir da área de cada um dos gráficos. Os valores determinados foram os seguintes:

$$\text{- SR121 + KTA311} = 459,2 \text{ J/g}$$

$$\text{- SR121 + KTA315} = 429,1 \text{ J/g}$$

Confirma-se então, pelos valores apresentado, a suposição de que a mudança do agente de cura para o endurecer KTA 315 seria, a priori, positiva e cuja reação exotérmica iria diminuir substancialmente.

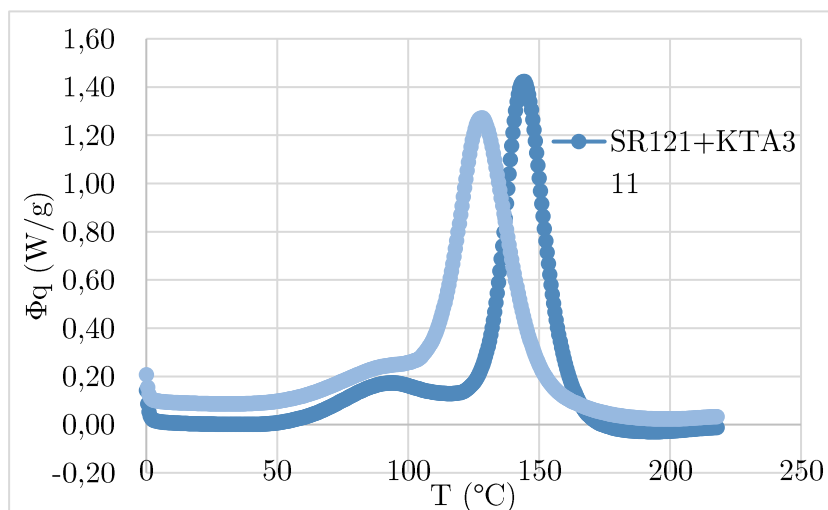


Figura 34 – Fluxos de calor obtidos em função da temperatura.

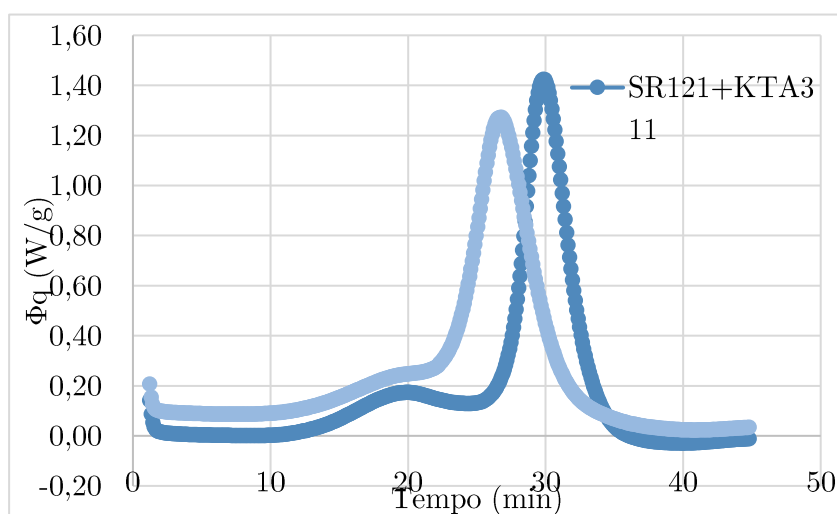


Figura 35 – Fluxos de calor obtidos em função do tempo.

No entanto, embora menos violenta, ocorreu também uma reação prejudicial com o endurecedor KTA 315, pelo que se decidiu não só alterar o agente de cura como, nas amostras seguintes, colocar em processo de cura uma amostra (resina + agente de cura) de massa reduzida (aproximadamente 10 gramas por amostra).



Figura 36 - Amostra de resina e endurecedor KTA 315. É visível, apesar de reduzida, a ocorrência de uma reação exotérmica prejudicial no material.

3.2.4. Aplicação de Ultrassons

Considerou-se a utilização de ultrassons como uma possibilidade para melhorar a dispersão do material. As ondas sonoras geradas permitem a desaglomeração dos nanotubos de carbono e facilitam a dispersão, assim como impedem a ocorrência de deposição dos nanotubos. Deste modo, estudou-se a influência da utilização deste equipamento, a partir dos parâmetros utilizados para a amostra T6. No mesmo padrão que as amostras anteriores, às variações da amostra T6, decidiu-se denominar de T6.1, T6.2 e assim sucessivamente, onde o tempo e *timing* da utilização de ultrassons são os dois parâmetros testados nesta fase.

A máquina de ultrassons é um equipamento que agita as partículas de uma solução a partir de ondas sonoras com uma frequência acima dos 20 000 Hz. Converte sinais elétricos em vibrações, a partir de um transdutor, que quebram ligações entre as partículas e as separam [86], [87]. As ondas sonoras propagam-se no material em ciclos alternados de alta e baixa pressão. Quando em baixa pressão, ocorre a formação de bolhas de vácuo que absorvem a energia até determinado limite, onde colapsam durante um ciclo de alta pressão. Resulta então no fenómeno de cavitação ultrassónica, que supera as forças de ligação entre os nanotubos e os desaglomera. Estas ondas sonoras podem ser geradas a partir de uma sonda ou de um banho líquido, normalmente água (Figura 37) [88], [89].

Este método é, muitas vezes, um método complementar que ajuda na desaglomeração de nanotubos de carbono previamente dispersados ou que serão melhor dispersados numa fase posterior [88].



Figura 37 - Equipamento de ultrassons por banho (a) e por resina (b) [90], [91].

Na Tabela 7 encontram-se sintetizadas as amostras adicionalmente produzidas. A aplicação de ultrassons foi utilizada e avaliada em duas fases diferentes – imediatamente após a pesagem dos nanotubos, isto é, antes da amostra ser levada ao agitador mecânico, e após a dispersão do material na máquina de três rolos. Considerando a dispersão mecânica do material como ponto de referência, o exemplo “60 minutos antes” corresponde à utilização da máquina de ultrassons antes da dispersão do material durante 60 minutos. Naturalmente, “60 minutos depois” corresponde à utilização da máquina após a passagem do material na máquina de três rolos, durante 60 minutos.

Para confirmar se a variação de ciclos na máquina de três rolos pode realmente ser desprezada ou se é uma mais-valia, produziu-se uma nova amostra, T8, onde foram realizados 5 ciclos com taxas de corte diferentes, derivadas da variação da distância entre rolos. Esta hipótese surgiu do sucesso já reportado anteriormente destes parâmetros na dispersão de MWCNT com o uso de copolímeros em bloco [92].

Seguidamente, é ilustrado um esquema representativo do procedimento utilizado com a máquina de ultrassons para os diferentes testes.

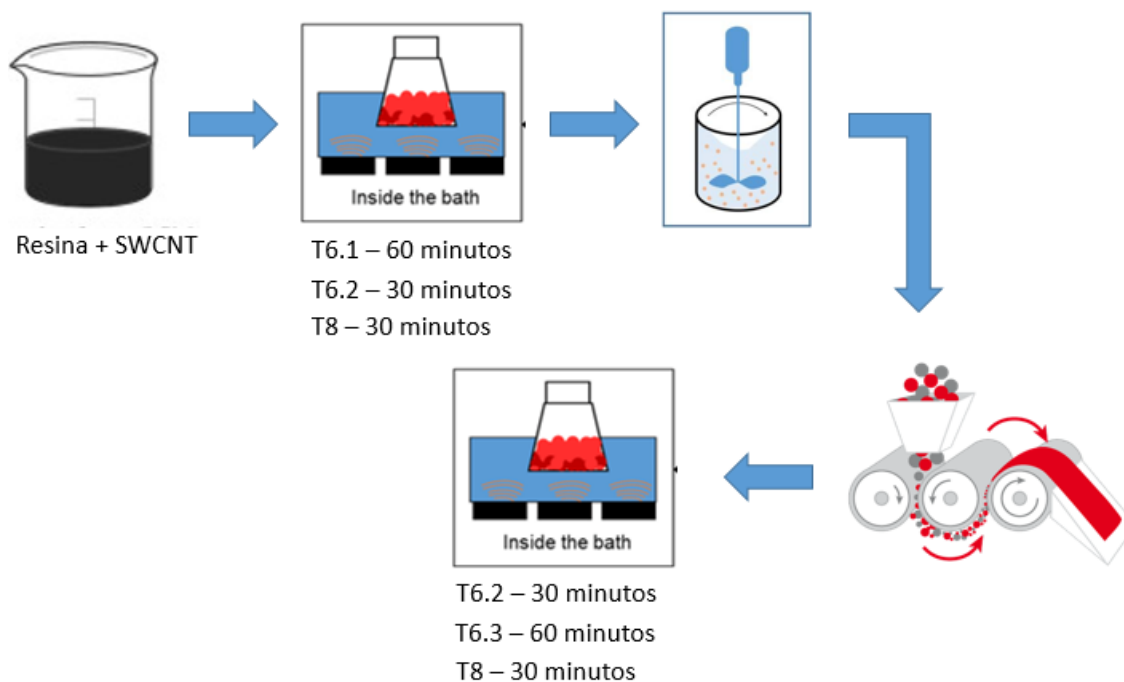


Figura 38 – Esquema ilustrativo da aplicação de ultrassons no processo de dispersão dos SWCNT.

Tabela 7 – Novas amostras produzidas, com o objetivo de avaliar a influência da aplicação de ultrassons na dispersão do material

Amostra	Número de passagens	Distância entre rolos (μm) (1º e 2º rolo/2º e 3º rolo)	Velocidade (rpm)	Aplicação de ultrassons
0,01CNT_T6.1	16	15/5	250	60 minutos antes
0,01CNT_T6.2	16	15/5	250	30 minutos antes + 30 minutos depois
0,01CNT_T6.3	16	15/5	250	60 minutos depois
0,01CNT_T8	5	120/40	250	30 minutos antes + 30 minutos depois
	5	90/30		
	5	60/20		
	5	30/10		
	5	15/5		

Na Figura 39 encontra-se a máquina de ultrassons por banho presente no INEGI e utilizada no processo. A máquina permite ciclos de 30 minutos e a opção de aquecimento

do fluido utilizado, neste caso água. Na produção das amostras era pretendido que a temperatura do banho se mantivesse constante, pelo que a água era constantemente renovada a cada 10 minutos, aproximadamente, de forma a evitar que ocorresse reação e degradação da resina.



Figura 39 - Máquina de ultrassons presente nas instalações do INEGI.

3.2.5. Novos resultados

Os novos resultados foram, de igual forma, avaliados a partir de TEM (Tabela 8), juntamente com uma avaliação a olho nu do aspeto visual das amostras.

A partir da Figura 40, suspeitou-se que a aplicação de ultrassons seria vantajosa para a dispersão dos nanotubos de carbono. Comparando visualmente as amostras T6.1, T6.2 e T6.3, percebe-se que ocorreu uma deposição maior do material em T6.1 e T6.3, enquanto que T6.2 revelou uma dispersão mais uniforme.

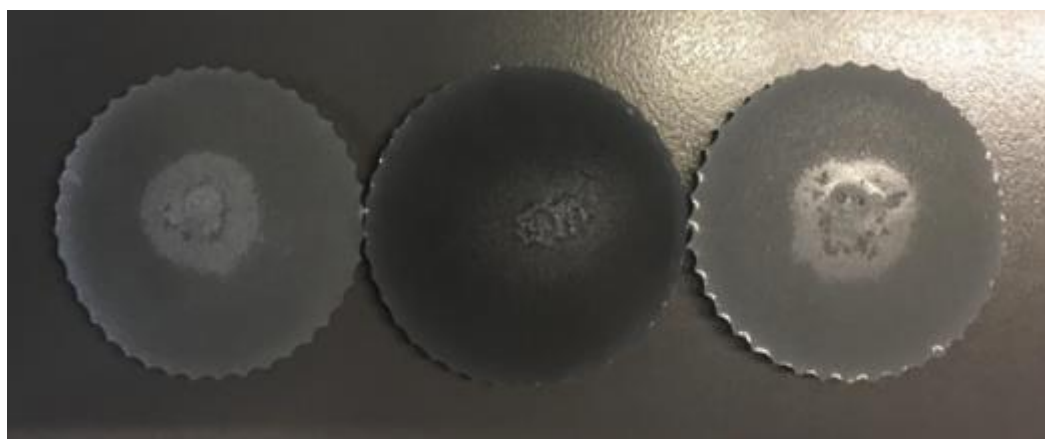
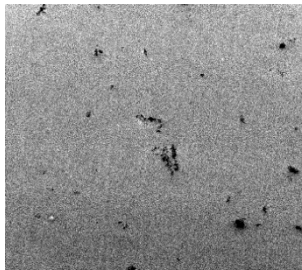
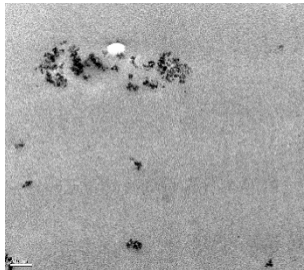
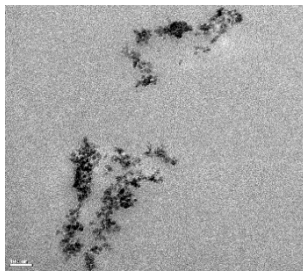
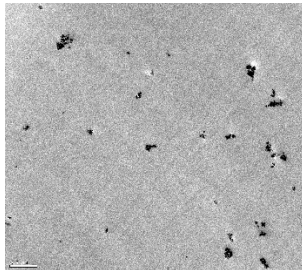
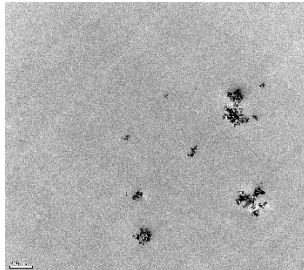
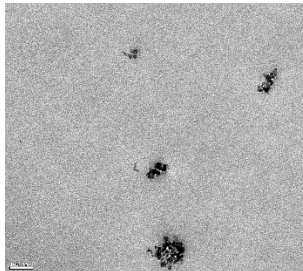
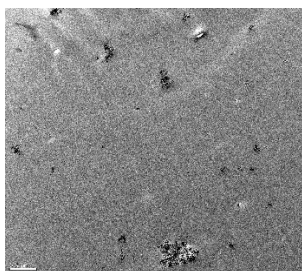
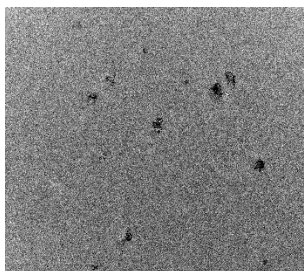
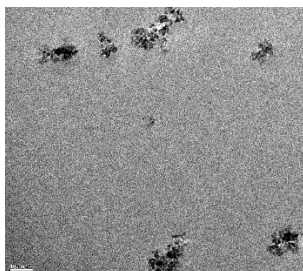
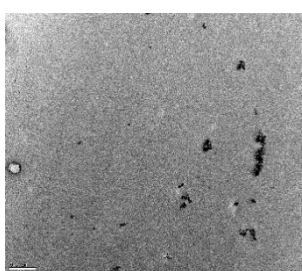
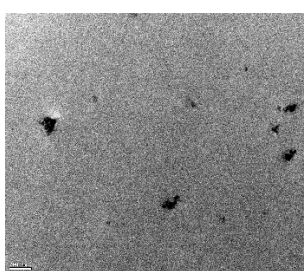
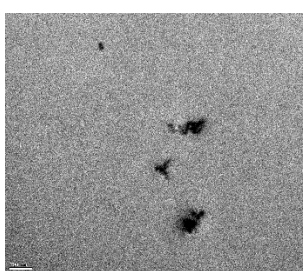


Figura 40 - Amostras T6.1 (à esquerda), T6.2 (ao centro) e T6.3 (à direita) vistas de cima.

Tabela 8 - Imagens TEM das novas amostras produzidas

Amostra	Ampliação (em relação ao tamanho real da amostra)		
	25 000 ×	50 000 ×	100 000 ×
0,01CNT_T 6.1			
0,01CNT_T 6.2			
0,01CNT_T 6.3			
0,01CNT_T 8			

Os resultados apresentados das imagens TEM sustentaram a ideia de que a amostra T6.2 apresentava uma dispersão mais uniforme, comparativamente à T6.1 e à T6.3. A uma ampliação de 25 000, a diferença da dispersão entre amostras é difícil de reconhecer. Contudo, essas diferenças começam a ser evidenciadas com o aumento da ampliação, onde surgem aglomerados e mais concentrados, principalmente em T6.1. Isto revelou também que a utilização de ultrassons poderia ter mais vantagem após a dispersão do material na máquina de três rolos. No entanto, as melhorias apresentadas na visualização da amostra T6.1 em relação a T6 (Tabela 6) e da amostra T6.2 em relação

a T6.3 foram indicativas de que a aplicação de ultrassons em ambas as fases do processo é uma mais-valia na dispersão de nanotubos de carbono.

A amostra T8 também se revelou interessante no ponto de vista da dispersão dos nanotubos. Comparando as imagens TEM das amostras T6.2 e T8, estas não apresentam diferenças notáveis. Contudo, ficou perceptível em T8 uma maior heterogeneidade ao longo da espessura da amostra, expressiva de alguma deposição dos nanotubos de carbono, como mostra a Figura 41. Deste modo, decidiu-se explorar a amostra T6.2.



Figura 41 - Comparação das amostras T8 (à esquerda) e T6.2 (à direita).

Havendo ainda margem de progresso no método de dispersão do material, explorou-se novamente a utilização da máquina de ultrassons, aumentando, desta vez, o tempo de utilização. Optou-se por produzir uma nova amostra, denominada de T6.4, aumentando agora o tempo de ultrassons para 60 minutos após a pesagem dos nanotubos e 60 minutos após a utilização da máquina de três rolos. Resumidamente, a amostra T6.4 seguiu os mesmos passos da amostra T6.2, mudando apenas o tempo de utilização da máquina de ultrassons para o dobro.

As imagens da Figura 42 mostram a evolução da desaglomeração dos nanotubos de carbono na resina com a aplicação de ultrassons por banho, antes da utilização de qualquer outro equipamento. É perceptível o envolvimento dos nanotubos já na segunda imagem, após 30 minutos de ultrassons. No entanto, é notável a evolução significativa da sua desaglomeração durante os 30 minutos de banho de ultrassons seguintes.



Figura 42 - Evolução da dispersão dos nanotubos de carbono com o tempo de utilização de ultrassons. À esquerda, sem qualquer tempo de utilização, ao centro após uma utilização de 30 minutos e, à direita, após uma utilização de 60 minutos.

As imagens TEM desta amostra (T6.4) encontram-se de seguida, na Tabela 9, juntamente com as imagens da amostra 6.2 que, apesar de representadas anteriormente na Tabela 8, apresentam-se novamente para efeitos de comparação.

Tabela 9 - Imagens TEM da amostra T6.4

Amostra	Ampliação (em relação ao tamanho real da amostra)		
	25 000 ×	50 000 ×	100 000 ×
0,01CNT_T 6.2			
0,01CNT_T 6.4			

Apesar de, nas ampliações a 25 000 e 50 000, não serem perceptíveis grandes diferenças, relativamente à amostra T6.2, é visível a presença de aglomerados significativamente mais pequenos a uma ampliação de 100 000. Esta desaglomeração demonstra uma melhoria da dispersão e é sustentada pelo aspeto visual da amostra quando comparada, uma vez mais, com a T6.2 (Figura 43).



Figura 43 - Comparação das amostras T6.2 (à esquerda) e T6.4 (à direita).

Desta forma, concluiu-se que este método de dispersão seria adequado para a produção de materiais compósitos de fibra de carbono com a adição de nanotubos de carbono.

3.2.6. Dispersão no agente de cura

Embora o método de dispersão desenvolvido anteriormente tenha sido considerado adequado para as fases seguintes do projeto, estudou-se ainda a hipótese de a dispersão dos nanotubos de carbono ser feita no agente de cura, ao invés da resina.

Este método implicou reverter a ordem do método anterior, no sentido em que, desta vez, a resina é adicionada à mistura na fração mássica correspondente após a dispersão do material. Por esta lógica, como os nanotubos de carbono foram até então, adicionados numa fração de 0,01% em relação à massa da resina, era também necessário estimar, primeiramente, a quantidade de nanotubos a adicionar, correspondente à resina teoricamente necessária a misturar no endurecedor KTA 315. Esta quantidade estava, de igual forma, comprometida numa relação 100:21.

Sendo impossível quantificar as perdas de material ao longo do processo até à adição da resina, este método poderia tornar-se falacioso, no sentido em que a fração de nanotubos de carbono poderia não corresponder exatamente a 0,01% de massa da resina. Não obstante, avançou-se com a produção da amostra seguido os mesmos passos de T6.4 e diferenciando então no material onde os nanotubos foram dispersados. A Figura 44 mostra uma amostra do agente de cura com nanotubos de carbono, antes do método de dispersão. Denominou-se esta amostra de T6.4H (letra H representativa de *hardener*).



Figura 44 - Amostra de agente de cura e CNT, antes da dispersão.

De forma a comparar com a amostra T6.4, uma fotografia da amostra e imagens TEM da mesma encontram-se representadas na Figura 45 e Tabela 10, respetivamente. Nestas imagens TEM foram usadas ampliações de 12 000 e 25 000.

Tabela 10 - Imagens TEM da amostra T6.4H

Amostra	Ampliação (em relação ao tamanho real da amostra)	
	12 000 ×	25 000 ×
0,01CNT_T6.4H		

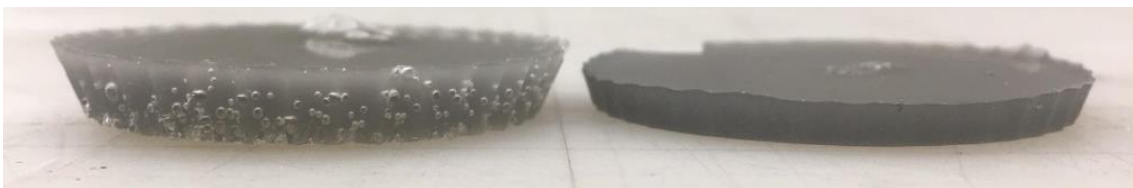


Figura 45 - Comparação das amostras T6.4H (à esquerda) e T6.4 (à direita).

Apesar de apenas se poder comparar, de forma correta, amostras com a mesma ampliação (neste caso, a uma ampliação de 25000) nota-se, indubitavelmente, aglomerados significativamente maiores e mais concentrados nesta amostra do que em T6.4. De igual modo, o aspeto visual da amostra revelou-se pouco apelativo, sendo perceptível alguma heterogeneidade e formação de bolhas de ar ao longo da amostra, assim como uma cor bastante mais clara, indicativa de uma supremacia do agente de cura ou de uma perda de nanotubos de carbono durante o processo de dispersão.

Assim sendo, descartou-se a possibilidade de dispersar o material no agente de cura, dado os resultados negativos comparativamente a procedimentos experimentais testados anteriormente

3.2.7. Desenvolvimento do método de dispersão - Conclusões

Após as várias análises descritas nos subcapítulos anteriores e pelas razões explicadas ao longo do processo iterativo, concluiu-se que o método de dispersão utilizado para produzir a amostra T6.4 seria o mais adequado para as fases seguintes do projeto.

Em suma, o método de dispersão dos nanotubos de carbono encontra-se sintetizado de seguida, por ordem de equipamento utilizado e, juntamente, uma breve descrição do processo e parâmetros escolhidos.

Procedimento utilizado na dispersão de nanotubos de carbono:

1 - Balança analítica

- Pesagem da resina e nanotubos de carbono na fração mássica correspondente;

2 - Máquina de ultrassons

- Aplicação de ultrassons por banho;

60 minutos

3 - Agitador mecânico

- Mistura do material por agitação mecânica;

5 minutos a 1000 rpm

4 - Máquina de três rolos

- Dispersão do material na máquina de três rolos;

16 passagens a 250 rpm; Distância entre o primeiro e segundo rolo de 15 μm e distância entre o segundo e terceiro rolo de 5 μm

5 - Máquina de ultrassons

- Aplicação de ultrassons por banho;

60 minutos

6 - Balança analítica

- Pesagem da fração mássica de agente de cura correspondente

7 - Agitador mecânico

- Nova mistura do material por agitação mecânica;

5 minutos a 850 rpm

3.3. Produção de provetes de resina

A fase seguinte do projeto passou pela produção de provetes *dogbone* de resina, para realização de ensaios mecânicos. Produziram-se três grupos, um apenas com o sistema de resina, para referência, e dois grupos com a adição de SWCNT. De modo a avaliar a influência da quantidade de nanotubos adicionada no material, foram produzidos dois grupos de provetes com cargas diferentes, um com uma fração mássica de 0,01% de nanotubos de carbono em relação à resina e, identicamente, com uma fração mássica de 0,05%. Kovacs *et al.* desenvolveram artigos nos anos 2000 onde foi estudada intensivamente a *percolation threshold* dos nanotubos de carbono a nível elétrico e reológico [67], [93] (Figura 46). Embora a *percolation threshold* seja ainda um tema inconclusivo e que depende de mais fatores para além da quantidade de nanotubos de carbono utilizada, esta variável é indubitavelmente uma das que tem maior peso. Por exemplo, Du *et al.* em 2004 chegaram a valores para a *percolation threshold* inferiores a uma fração mássica de 0,1% de MWCNT e, a nível reológico, da ordem dos 0,12% para SWCNT [94]. As baixas concentrações de SWCNT na produção de provetes deve-se então à dificuldade da dispersão deste material aliada à *percolation threshold* atingida a baixas concentrações. Assim, as duas concentrações estabelecidas permitem, *a priori*, uma análise fidedigna da evolução do comportamento mecânico dos materiais produzidos.

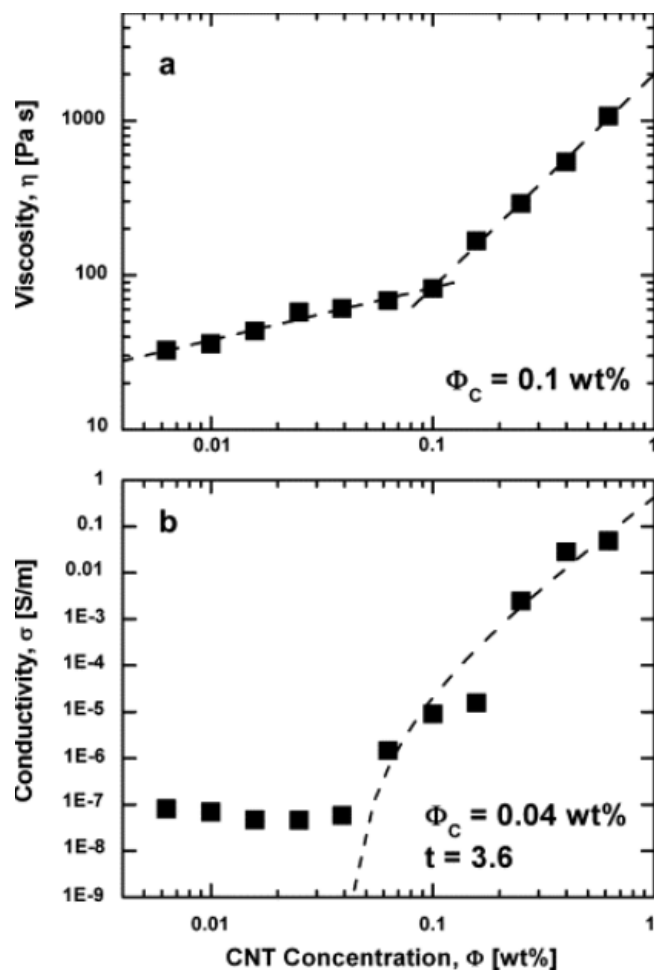


Figura 46 - Variação da viscosidade e condutividade elétrica, em função da fração mássica de nanotubos de carbono numa mistura MWCNT/epóxi [67].

Note-se, na Figura 47, a evolução na cor do material (resina com uma fração mássica de 0,05% de SWCNT) após a passagem do mesmo na máquina de três rolos. De novo, frisa-se a importância deste passo no processo da dispersão, onde os nanotubos são vigorosamente desaglomerados e misturados na resina.



Figura 47 - Evolução da cor da mistura de resina e 0,05% de CNT. À esquerda, a mistura antes da passagem na máquina de três rolos e, à direita, após a passagem.

A produção dos provetes com nanotubos de carbono foi feita com base no método de dispersão e cura desenvolvido ao longo do capítulo **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** e seguindo a norma ISO527-2: *Plastics – Determination of tensile properties – Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics* [95]. Na Figura 48 encontra-se um esquema representativo de um provete, com as respetivas dimensões principais na Tabela 11, assumidas na produção. Os moldes utilizados seguiam as dimensões do tipo de espécie 1A da norma ISO527-2.

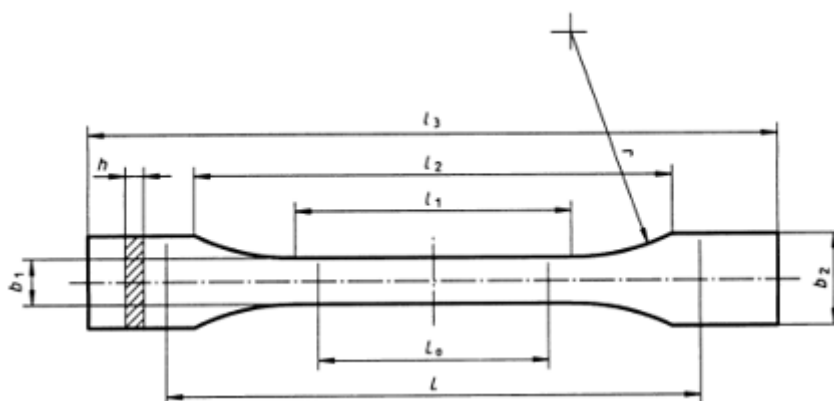


Figura 48 - Esquema representativo de um provete dogbone com as dimensões definidas [95].

Tabela 11 - Dimensões recomendadas para os provetes de resina, segundo a norma ISO 527-2 [95]

Dimensões recomendadas - norma ISO527-2 (mm)						
L_0	L_1	L_2	L_3	b_1	b_2	h
$50,0 \pm 0,5$	80 ± 2	104 - 113	≥ 150	$10,0 \pm 0,2$	$20,0 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$

Na produção de provetes unicamente de resina e agente de cura, apesar da não necessidade de dispersar material, optou-se por aplicar ultrassons na resina durante 60 minutos para impedir a formação de bolhas prejudiciais à análise das propriedades mecânicas. Sendo a resina utilizada uma resina própria para pré-impregnação, é natural que, na sua utilização para outros processos como este, ocorra formação de bolhas no material.

A Figura 49 ilustra uma primeira tentativa de produção de provetes referência, isto é, constituídos apenas pela resina e agente de cura utilizados no projeto. É facilmente perceptível a não uniformidade transparecida, inclusive a presença de vazios em determinadas zonas do molde, pelo que este método de produção foi considerado como inadequado.



Figura 49 – Primeiros provetes referência inseridos no molde, após a cura em estufa.

Pensou-se que o problema pudesse estar relacionado com o aumento significativo da viscosidade do material após a adição do endurecedor. Aquando da utilização da máquina de ultrassons, ocorre um ligeiro aquecimento do material e, por consequência, uma diminuição da viscosidade. Na adição do agente de cura, este entra instantaneamente em contacto com calor e, por consequência do aquecimento, ocorre uma aceleração na sua reação com a resina e inicia o processo de cura de uma forma mais rápida do que o suposto, levando a um aumento abrupto da viscosidade num curto espaço de tempo. O material, num estado altamente viscoso, torna-se difícil de manusear e expandir ao longo do molde.

Outra questão surgida da análise destes provetes passou pela formação de bolhas de ar, apesar da utilização de ultrassons. Pensou-se em aplicar pressão durante o processo de cura em estufa. Contudo, a estufa presente nas instalações do INEGI não permite manipulação da pressão interior, pelo que esta solução foi descartada.

Para tentar reduzir o máximo de bolhas possível antes da cura em estufa, optou-se por recorrer a um processo de degaseificação, presente na Figura 50. Este equipamento, com o auxílio de uma bomba de vácuo, reduz o ar presente dentro da amostra e previne a formação de bolhas. É capaz de atingir um vácuo final de 0,02 mbar.



Figura 50 - Controlador da máquina de desgaseificação presente nas instalações do INEGI. No canto superior direito é visível o indicador de vácuo.

A Figura 52 mostra o processo de desgaseificação realizado numa mistura de resina e 0,01%, em massa, de SWCNT, utilizada posteriormente na produção de provetes. É notória a evolução do processo onde, numa primeira fase, as bolhas de ar começam a surgir e a aumentar de tamanho e, posteriormente, a amostra é compactada por ação do vácuo. Na Figura 53 encontra-se a mesma mistura, após desgaseificação e visivelmente com melhor aspeto. Este processo de desgaseificação foi realizado antes da adição do agente de cura.

Por outro lado, de forma a impedir o rápido aumento da viscosidade do material no momento do arrefecimento, colocou-se a mistura sobre uma placa de aquecimento a 40 °C. Neste sentido, o material era mantido quente até ser inserido no molde, o que atrasava o processo de rápida solidificação e facilitava o seu manuseamento. A Figura 51 evidencia a placa de aquecimento utilizada no processo.



Figura 51 - Placa de aquecimento presente nas instalações do INEGI.

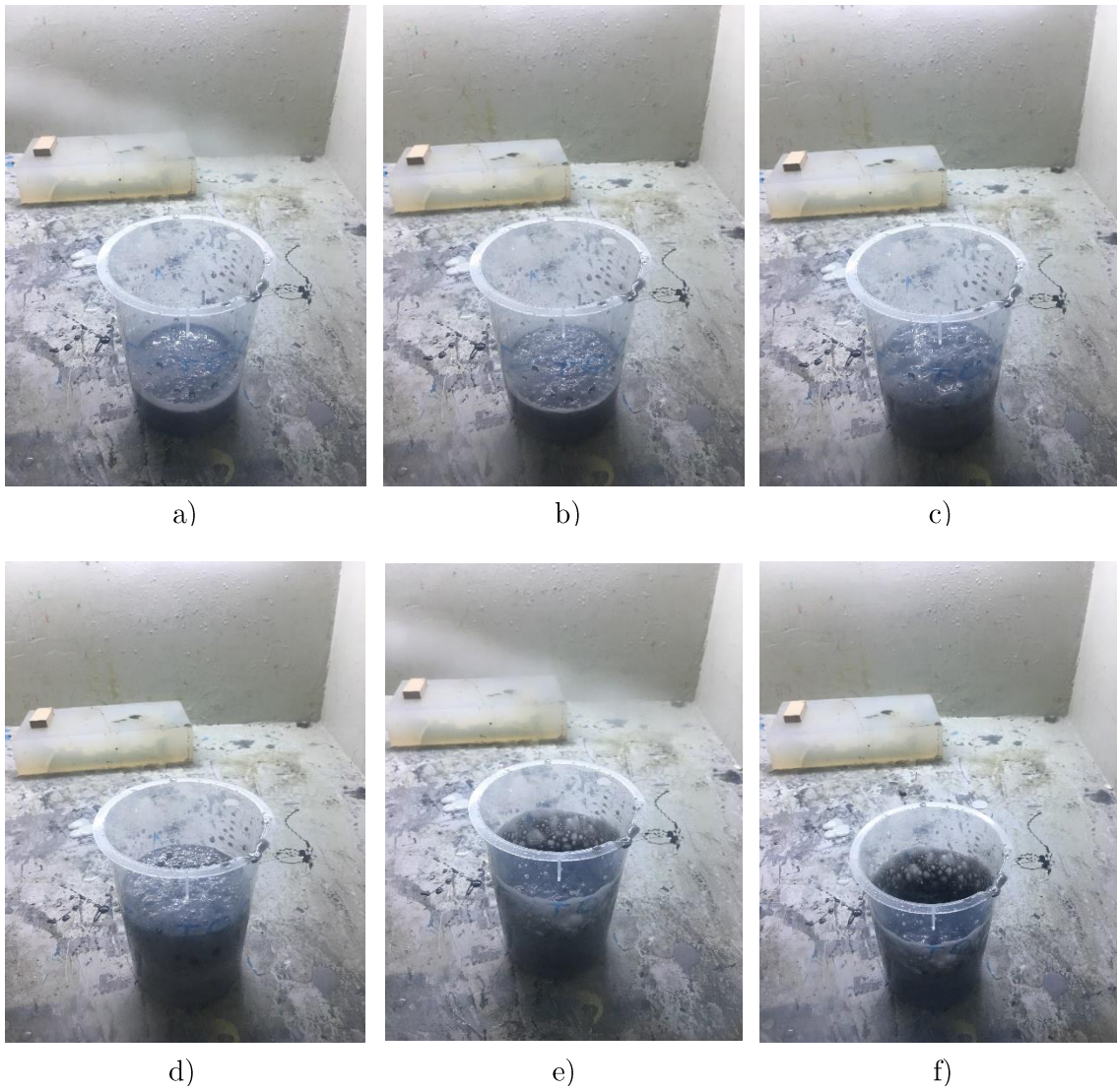


Figura 52 – Evolução no processo de degaseificação de uma mistura de resina e CNT.



Figura 53 - Mistura de resina e CNT após degaseificação.

Embora este processo não tenha sido 100% solucionável, pois ocorreram reações entre o material e o molde (e mesmo entre o próprio material devido ao calor e reações exotérmicas), que leva à presença de algumas imperfeições, as melhorias foram significativas. Os provetes produzidos (5 provetes de cada quantidade de nanotubos de carbono) encontram-se na Figura 54. Nota-se a presença ainda de algumas lacunas, nomeadamente nos provetes com 0,05% de SWCNT, em massa, onde a cor mais escura as evidencia.



Figura 54 - Provetes dogbone produzidos com três diferentes frações mássicas de SWCNT. À esquerda, provetes referência, ao centro, provetes com 0,01% e, à direita, provetes com 0,05%.



Figura 55 - Imperfeições presentes na área de contacto dos provetes com o molde. Nota-se um agravamento das mesmas nos provetes de 0,05% de fração mássica de SWCNT.

De acordo com as dimensões representadas no na Figura 48 e na Tabela 11, apresentam-se de seguida, na Tabela 12, as dimensões médias obtidas dos provetes. Não houve variações nas medidas acima dos 2%, o que mostra a eficiência e rigor do molde utilizado na preparação dos provetes. Assim sendo, considerou-se uma dimensão média entre os 3 grupos.

Tabela 12 - Dimensões dos provetes de resina

Denominação	Dimensões médias dos provetes (mm)					
	L_1	L_2	L_3	b_1	b_2	h
Referência	71,03	119,90	185,02	10,00	20,10	4,20
0,01CNT	71,02	119,89	185,02	10,01	20,05	4,21
0,05CNT	71,08	119,90	185,04	10,01	20,03	4,19

3.4. Produção de compósitos laminados

O desenvolvimento de materiais compósitos de fibra de carbono é um dos *bullet points* do projeto em que se encontra inserida esta dissertação. A sua produção envolveu a pré-impregnação dos materiais, corte e empilhamento dos *prepregs*, o processo de cura e o corte dos laminados nas dimensões pretendidas.

A inclusão da presente dissertação num projeto FCT em colaboração com o INEGI leva à sua correlação com outras dissertações e relatórios ocorridos em simultâneo. Numa outra dissertação, cujo foco passou pela análise da evolução dos modos de vibração de placas compósitas, foram realizadas análises à variação das frequências naturais, amortecimento, entre outras propriedades, dos materiais produzidos [8]. Para isso, foram produzidos quatro tipos de laminados, novamente com as três diferentes concentrações de nanotubos de carbono aqui utilizadas, cujo objetivo encontra-se descrito de seguida.

Laminado 1 – Provetes com a fibra na direção longitudinal: *tensile 0°*;

Laminado 2 – Provetes com a fibra na direção transversal: *tensile 90°*;

Laminado 3 – Placas compósitas;

Laminado 4 – Vigas compósitas.

3.4.1. Pré-impregnação

Recorreu-se à tecnologia de pré-impregnação para a obtenção de semi-produtos, posteriormente consolidados com recurso a pressão e temperatura, em autoclave. A pré-impregnação da fibra de carbono foi realizada com resina modificada com diferentes quantidades de nanotubos de carbono de modo a, posteriormente, se proceder à caracterização mecânica dos laminados obtidos após consolidação destes *prepregs*. A pré-impregnadora utilizada, de nome técnico inglês *Drum-Winder*, foi adquirida à empresa Century Design Inc., empresa sediada nos Estados Unidos da América e especialista no fabrico de equipamento destinado à pré-impregnação de materiais compósitos (Figura 56).

Foram estudados e testados experimentalmente os parâmetros que melhor se ajustavam à fibra de carbono utilizada neste projeto, nomeadamente a velocidade e passo

do tambor onde a fibra é enrolada e a força aplicada pelo tensionador na fibra. Embora o passo do tambor seja um parâmetro que necessite uma atualização constante, pois depende do comportamento da fibra na saída da bobina, chegou-se a um intervalo de valores onde se encontra compreendido e, inclusivamente, um valor médio. A velocidade do tambor e a tensão aplicada permaneceram constantes ao longo de toda a produção. Os valores obtidos para os diferentes parâmetros encontram-se de seguida.

- Velocidade do tambor: 2 rpm;
- Passo: Intervalo de valores: [7,8 ; 9,7] (mm); valor médio: 8,66 mm;
- Força aplicada à fibra: 18 N;

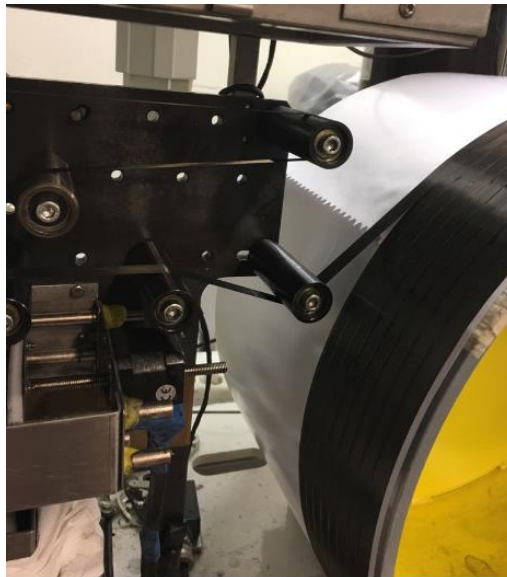


Figura 56 - Pré-impregnação de fibra de carbono.

O método de pré-impregnação da máquina corresponde ao método RDP – *resin dip process*. Uma vez mais, na produção de *prepregs* com a adição de nanotubos de carbono, foi utilizado o método de dispersão de SWCNT desenvolvido em 3.2. De modo a manter o material com uma viscosidade reduzida, aplicou-se calor ao banho de resina, que permitiu manter a resina a uma temperatura de 35 °C, e também aos rolos uma temperatura de 20 °C. A Figura 57 mostra o posicionamento da fibra em relação aos rolos da pré-impregnadora e banho de resina, com respetiva legenda.

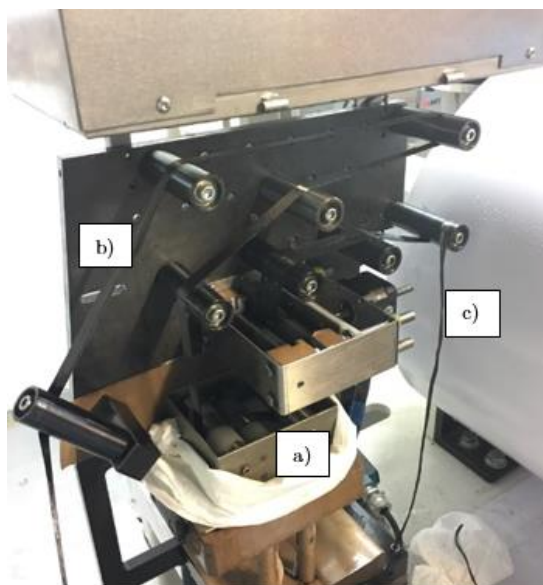


Figura 57 - Fotografia dos rolos e banho de resina: a) banho de resina; b) fibra em tensão; c) fibra que vai ser envolvida no tambor, após passagem no banho.

Foram produzidos 25 *prepregs* de referência (resina), 26 *prepregs* modificados com 0,01% de nanotubos de carbono e 28 *prepregs* modificados com 0,05% de nanotubos de carbono. Embora se tenha estimado uma quantidade mais baixa de *prepregs* necessários para a produção dos laminados desejados ocorriam, por vezes, falhas entre os *towpreg* da fibra, o que tornava parte da área inutilizável, pelo que se produziu alguns *prepregs* complementares, por segurança. As falhas surgidas, chamadas de *gaps*, ocorrem naturalmente por incerteza e oscilação do passo ao longo da produção (Figura 58). O tambor da máquina permitia a produção de *prepregs* com dimensões aproximadas de 1500 mm de comprimento e 300 mm de largura. A espessura obtida tinha um valor médio de 0,08 mm.



Figura 58 – Presença de um gap significativo num prepreg produzido (a rejeitar).

3.4.2. Corte e Empilhamento

Como referido em 2.6.3, o empilhamento das diferentes camadas tem influência direta na caracterização mecânica do material nas diferentes direções. Numa primeira fase do projeto, onde se encontra inserida a presente dissertação, foi analisado o comportamento mecânico de compósitos de fibra de carbono unidirecionais. Assim sendo, todos os laminados foram produzidos a partir de um empilhamento das camadas de modo unidirecional.

Os *prepregs* foram cortados de acordo com a área útil necessária para o empilhamento dos quatro compósitos laminados. Para além disso, foi necessário ter em conta outros aspetos como as dimensões referidas anteriormente e as chapas a serem colocadas sobre o *prepreg*. A análise das dimensões dos pré-impregnados produzidos foi importante para o aproveitamento criterioso dos mesmos ao máximo, reduzindo assim o desperdício.

A Figura 59 ilustra um dos laminados após o empilhamento.



Figura 59 - Laminado após o empilhamento das camadas.

3.4.3. Cura dos compósitos laminados

A cura dos compósitos laminados foi feita com recurso ao autoclave. Neste processo, após o empilhamento do material, este é inserido num molde ou, na ausência ou não necessidade de molde, é colocada uma chapa por cima do material, para garantir a uniformidade da espessura. Seguidamente, o conjunto é inserido num saco de vácuo, onde é submetido igualmente a um ciclo de pressão e temperatura. Este processo permite a produção de laminados de elevada *performance*. O vácuo retira os vazios existentes entre as camadas e mesmo dentro da fibra e, junto com a pressão e temperatura aplicada produzem compósitos com um elevado teor de fibra de carbono e espessuras uniformes [96]. Por norma, é utilizado papel absorvente e papel Teflon, para auxiliar o escoamento

de excesso de resina que possa existir no laminado e para um bom acabamento superficial. É um processo caro, derivado do elevado consumo de energia por parte da máquina, e a produção de peças em série está limitada ao espaço útil dentro do autoclave, pelo que existe uma tendência futura para substituir esta tecnologia. Contudo, na atualidade, é um dos processos mais utilizados quando a qualidade exigida na obtenção das peças é rigorosa. Tipicamente, materiais compósitos cuja cura foi feita em autoclave apresentam valores abaixo de 1% de vazios [97]. A Figura 60 mostra o autoclave utilizado para a produção dos laminados em questão.



Figura 60 - Autoclave presente nas instalações do INEGI.

O autoclave utilizado tem como características específicas uma pressão máxima de 16 bar, temperatura máxima de 300 °C e dimensões úteis de 1500 mm de comprimento por 750 mm de largura. O ciclo aplicado na produção dos laminados prendia-se com o ciclo de cura da resina e agente de cura anteriormente indicado, isto é, uma temperatura de 100 °C durante 120 minutos. A pressão aplicada foi de 5 bar, pressão máxima permitida pela rede pneumática do INEGI. Algumas fotografias da preparação dos laminados para a cura em autoclave estão presentes na Figura 61.

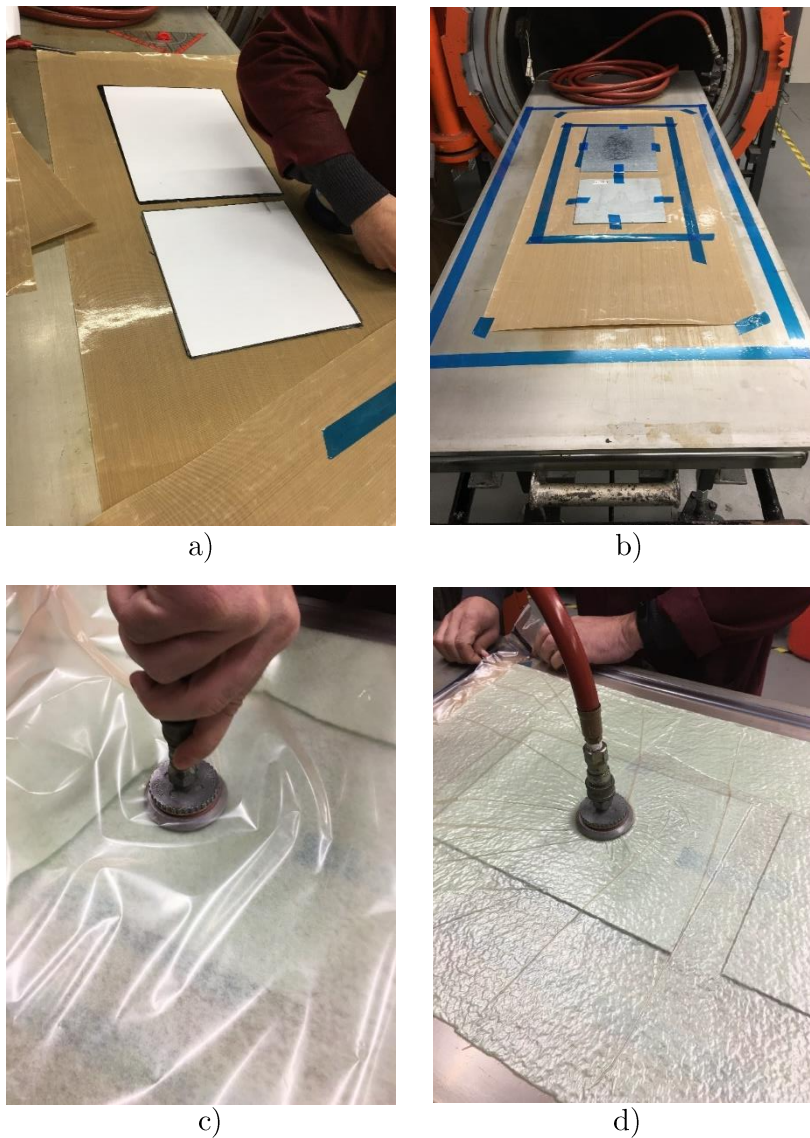


Figura 61 - Preparação dos laminados para cura em autoclave: a) laminados após empilhamento; b) colocação do papel Teflon e chapas; c) ligação da válvula de vácuo; d) efeito do vácuo aplicado.

Após finalizada a cura, o autoclave permite um arrefecimento controlado. No entanto, por precaução, os laminados eram deixados dentro do autoclave em arrefecimento durante pelo menos 12 horas. O aspeto usual dos laminados produzidos, após a cura, é demonstrado na Figura 62. É notória a aplicação da chapa pela sua forma deixada no material, que revela a importância desta ter o mínimo de imperfeições possível. Nota-se de igual forma, na Figura 63, o excesso de resina expelido pela aplicação de vácuo e pressão. É visível a presença de nanotubos de carbono envolvidos na resina.

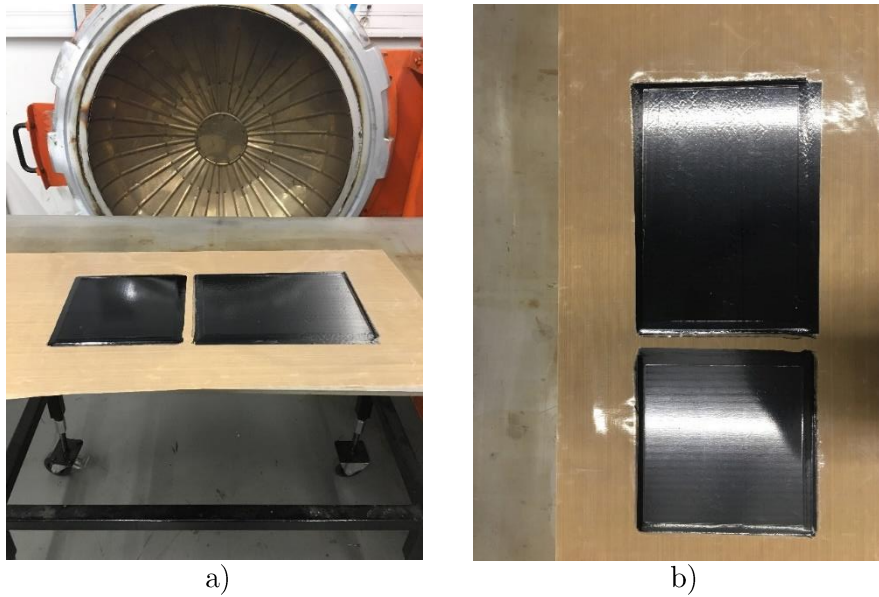


Figura 62 - Laminados 1 e 2 após a cura em autoclave.



Figura 63 - Presença de nanotubos de carbono no excesso de resina.

O corte dos laminados foi realizado a partir de uma máquina de corte por disco (Figura 64). As características da máquina utilizadas permitem uma velocidade máxima de 2900 rpm e um caudal de arrefecimento, em litros por hora, de 600 L/h. O caudal de arrefecimento, neste caso água, é importante para lubrificar e impedir o sobreaquecimento do disco de corte. É de notar, igualmente, que não ocorreram delaminações durante o corte.



Figura 64 - Máquina de corte presente nas instalações do INEGI.

Após o corte dos laminados, estes eram colocados em estufa a 40 °C, durante 60 minutos, apenas para retirar a água acumulada durante o processo, como ilustrado na Figura 65 (b).

Os laminados 1 e 2, destinados ao fabrico de provetes para ensaios de tração, foram produzidos com base na norma ASTM D 3039/D 3039M: *Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials* [98]. Encontram-se na Tabela 13 as dimensões sugeridas e aqui adotadas no fabrico dos provetes. Realça-se as diferentes dimensões dos provetes de acordo com a orientação da fibra.

Tabela 13 - Dimensões recomendadas dos provetes reforçados com fibra de carbono de acordo com a orientação da fibra, baseadas na norma ASTM D 3039/ D 3039M [98]

Denominação	Dimensões recomendadas – norma ASTM D 3039/D 3039M (mm)		
	L	b	t
Laminado 1	250,0	15,0	1,0
Laminado 2	175,0	25,0	2,0

Os laminados 3 e 4, correspondentes às placas e vigas compósitas, foram produzidos com dimensões pretendidas por outros colaboradores do projeto para análise dos modos de vibração. As placas compósitas foram produzidas com dimensões geométricas (comprimento, largura e espessura) de 350 mm, 250 mm e 2 mm, respetivamente. Já as vigas compósitas foram fabricadas com comprimento, largura e espessura de 370 mm, 20 mm e 2 mm, respetivamente. Na Figura 65 encontram-se alguns dos laminados produzidos.

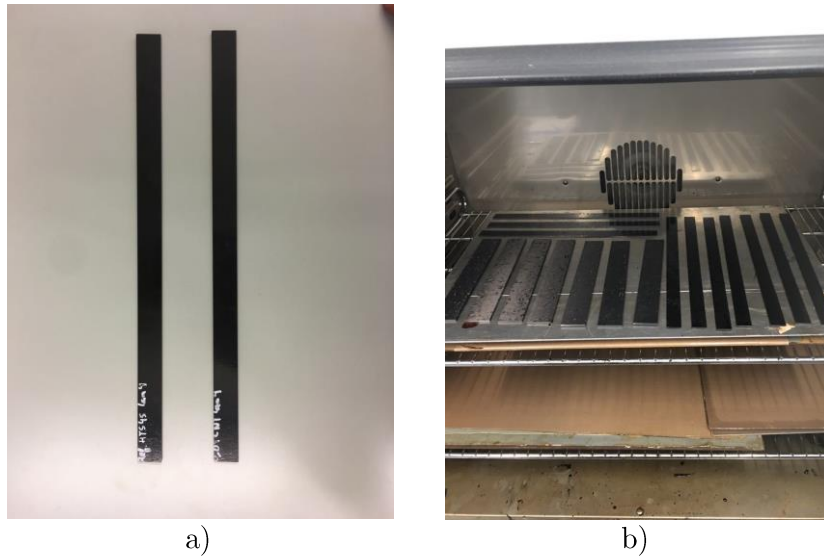


Figura 65 - Laminados produzidos, após o corte: (a) Vigas compósitas com SWCNT; (b) Estufa e provetes com diferentes orientações da fibra.

4. Caraterização mecânica

A produção dos laminados 1 e 2, tal como indicado, teve como objetivo a caraterização mecânica dos compósitos produzidos, assim como a influência da aplicação de nanotubos de carbono na rigidez e deformação dos materiais. Os laminados 3 e 4 destinaram-se à análise de modelos de vibração por outros colaboradores dentro do mesmo projeto. Deste modo, alguns dos resultados obtidos a partir dos laminados 3 e 4 são aqui expostos, com o consentimento dos autores, para comparação e verificação de correlação com as propriedades mecânicas analisadas [8].

Para a caraterização mecânica dos materiais produzidos, foram analisados fundamentalmente o módulo de Young, E , e o coeficiente de Poisson, ν . No entanto, outras propriedades como a resistência à tração, σ , ou a deformação máxima, ε , do material foram determinados.

4.1. Caraterização mecânica teórica dos materiais produzidos

Antes de se proceder aos ensaios de tração, foram determinados os valores do módulo de Young, E , espectáveis dos materiais em questão. Para o caso, foi aplicada a Regra das Misturas e o modelo de Halpin-Tsai, dois métodos recorrentes na previsão das propriedades mecânicas de materiais reforçados por fibras e nanopartículas e cujas expressões foram apresentadas previamente nos subcapítulos 2.5 e 2.7.3.

4.1.1. Propriedades dos materiais constituintes

Antes de se proceder à determinação dos valores espectáveis do módulo de Young dos materiais produzidos, foram verificadas juntos dos fornecedores e das fichas técnicas em questão, as propriedades mecânicas da resina, fibra de carbono e dos nanotubos de carbono utilizados (Tabela 14). Por ausência de algumas informações, certos valores de propriedades foram obtidos a partir da pesquisa dos seus valores apresentados em artigos e outras publicações.

Tabela 14 - Propriedades da resina, fibra e nanotubos de carbono utilizados

Propriedade	Resina Epóxi	Fibra de Carbono	Nanotubos de carbono
ρ (kg/m^3)	1166	1770	2500
E (GPa)	3,30	240	968*
ν_{12}	0,33*	0,20*	-

Os valores do coeficiente de Poisson apresentados acima para a resina e fibra de carbono são valores que não constam nas suas fichas técnicas respectivas, pelo que se assumiu os valores médios conhecidos. Já para o valor do módulo de Young dos SWCNT, assumiu-se a média dos valores calculados do modelo empírico usado por Lu, em 1997. [99]. Tais valores encontram-se marcados na Tabela 14 com “*”.

Para além disso, assumiu-se para os SWCNT as seguintes propriedades, fundamentais para a determinação das propriedades dos compósitos:

- Comprimento (l) = $11,5 \times 10^{-3}$ mm
- Diâmetro (d) = $1,5 \times 10^{-9}$ mm
- Espessura (t) = $335,4 \times 10^{-7}$ mm

O comprimento e o diâmetro assumidos equivalem à média do intervalo de valores fornecido pelos fabricantes. Já a espessura, foi tido em conta o valor médio apresentado por Lu (1997) e Reddy (2011) e representa o valor médio da espessura de uma folha de grafeno [99], [100].

Para os provetes reforçados com fibra de carbono, foi necessário calcular a fração volumétrica de fibra de carbono de cada laminado que originou os provetes. Esta fração volumétrica, V_f , foi determinada segundo a norma ASTM D 3171-15: *Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials* [101]. O procedimento G, que corresponde à utilização de uma mufla para calcinação da resina, foi o método seguido para a determinação da fração volumétrica de fibra de carbono nos laminados. Embora existam outros procedimentos possíveis dentro da mesma norma, teoricamente mais exatos, estes exigem a utilização de químicos que, para além do maior perigo iminente na sua utilização, são métodos consideravelmente mais demorados. Sendo o tempo um fator limitante, e aliando à experiência anterior dos colaboradores do INEGI cuja variação entre os procedimentos não excede, na maioria dos casos, 1%, optou-se então por este procedimento.



Figura 66 - Processo de calcinação na mufla: (a) Cadinhos com fibra de carbono após a calcinação da resina; (b) Mufla presente nas instalações do INEGI.

Foi determinada a fração mássica de resina e, conseqüentemente, de fibra de carbono, a partir da reação química de decomposição térmica da resina a uma temperatura de 450 °C.

Seguidamente, determinou-se a fração volumétrica dos laminados a partir das expressões desenvolvidas que relacionam a fração volumétrica com a fração mássica e massa volúmica dos componentes [102],

$$w^f = m^f / m^c \quad (4.1)$$

$$\rho^c = \frac{1}{\frac{w^f}{\rho^f} + \frac{w^M}{\rho^M}} \quad (4.2)$$

$$V_f = w^f \times \frac{\rho^c}{\rho^f} \quad (4.3)$$

em que w^f , V_f , m^f e ρ^f correspondem, respetivamente, à fração mássica, fração volumétrica, massa e densidade da fibra, w^M e ρ^M a fração mássica e densidade da matriz e ρ^c a densidade do compósito.

Para cada um dos laminados, o ensaio foi realizado duas vezes. Os resultados encontram-se na Tabela 15. Para a presente dissertação, importam os valores de V_f dos laminados 1 e 2 de cada tipo de material, laminados que originaram os provetes para ensaios de tração. No entanto, optou-se por colocar todos os laminados para análise

da variação da fração volumétrica de fibra durante o processo de pré-impregnação. Curiosamente, nota-se uma ligeira superioridade de V_f nos laminados sem a presença de nanotubos de carbono. Isto pode ser justificado pelo facto de a resina não modificada possuir viscosidade inferior, sendo o processo de remoção de excesso de resina com os rolos durante o processo de pré-impregnação facilitado, levando à obtenção de materiais com maior teor de fibra de carbono. De qualquer das formas, as frações volumétricas de fibra situam-se entre os 50 e os 60%, valores dentro do esperado para estes materiais.

Tabela 15 - Valores obtidos na determinação da fração volumétrica da fibra de carbono

Material	Corpo de prova	w^f (%)	ρ^c (g/cm ³)	V_f (%)	\bar{V}_f (%)	D. Padrão
Referência –	1	61	1,481	51		
Laminado 1	2	61	1,477	51	51	0,003
Referência –	1	66	1,509	56		
Laminado 2	2	67	1,518	57	57	0,007
Referência –	1	64	1,495	54		
Laminado 3	2	66	1,508	56	55	0,011
Referência –	1	71	1,543	62		
Laminado 4	2	71	1,543	62	62	0
0,01CNT –	1	61	1,479	51		
Laminado 1	2	62	1,488	53	52	0,008
0,01CNT –	1	57	1,452	46		
Laminado 2	2	60	1,470	50	48	0,016
0,01CNT –	1	64	1,499	54		
Laminado 3	2	65	1,502	55	55	0,002
0,01CNT –	1	62	1,483	52		
Laminado 4	2	60	1,476	50	51	0,006
0,05CNT –	1	63	1,489	53		
Laminado 1	2	61	1,481	51	52	0,007
0,05CNT –	1	62	1,483	52		
Laminado 2	2	62	1,487	52	52	0,003
0,05CNT –	1	62	1,484	52		
Laminado 3	2	62	1,543	52	52	0
0,05CNT –	1	63	1,494	54		
Laminado 4	2	64	1,495	54	54	0,001

4.1.2. Determinação do Módulo de Young e Coeficiente de Poisson

A partir das propriedades dos materiais apresentadas atrás, procedeu-se ao cálculo teórico do módulo de Young e coeficiente de Poisson espectáveis de se obter nos ensaios de tração. A análise de resultados foi preparada a partir de duas heurísticas diferentes. Por um lado, analisaram-se os valores teóricos de E e ν_{12} a partir das propriedades definidas anteriormente. Outrossim, decidiu-se verificar a evolução das propriedades com o aumento da fração mássica de nanotubos, mantendo então a mesma fração volumétrica de fibra de carbono. Para o segundo caso, optou-se por utilizar uma fração volumétrica de 0,52 ($V_f=0,52$) por ser a moda aproximada das frações volumétricas de fibra de carbono de todos os laminados produzidos.

Os valores determinados a partir dos modelos apresentados no capítulo 2 e seguindo as duas heurísticas encontram-se de seguida. Note-se que E_{11} corresponde ao módulo de Young aquando a fibra se encontra na longitudinal, enquanto E_{22} corresponde ao módulo de Young com a fibra alinhada transversalmente.

Tabela 16 – Valores da fração volumétrica de nanotubos de carbono, densidade e módulo de Young, espectáveis dos provetes de resina

Material	$V_{CNT}(m^3)$	$\rho(kg/m^3)$	$E(GPa)$	Evolução $E(GPa)$
Referência	-	1165,914	3,300	-
0,01CNT	$4,66 \times 10^{-5}$	1165,976	3,315	0,015
0,05CNT	$2,33 \times 10^{-4}$	1166,225	3,376	0,076

Tabela 17 - Evolução do módulo de Young dos provetes reforçados com fibra de carbono (orientação 0°) para a mesma fração volumétrica de fibra

Material	$E_{11}(GPa)$	$E_{22}(GPa)$	Evolução $E_{11}(GPa)$	Evolução $E_{22}(GPa)$	ν_{12}
CF_Referência	126,384	6,774	-	-	0,262
CF_0,01CNT	126,391	6,805	+0,007	+0,031	0,262
CF_0,05CNT	126,420	6,926	+0,036	+0,152	0,262

Tabela 18 - Valores espectáveis do módulo de Young, E_{11} , e coeficiente de Poisson, ν_{12} , tendo em conta a fração volumétrica real dos provetes

Material	$V_f(\%)$	$E_{11}(GPa)$	ν_{12}
CF_Referência_0°	51	123,934	0,264
CF_0,01CNT_0°	52	125,807	0,263
CF_0,05CNT_0°	52	126,438	0,262

Tabela 19 - Valores espectáveis do módulo de Young, E_{22} , tendo em conta a fração volumétrica real dos provetes

Material	$V_f(\%)$	$E_{22}(GPa)$
CF_Referência_90°	57	7,502
CF_0,01CNT_90°	48	6,295
CF_0,05CNT_90°	52	6,928

Note-se, na Tabela 17, que o coeficiente de Poisson se mantém constante com diferentes concentrações de SWCNT. Estes valores são sustentados pela equação 2.21,

onde é assumido que os nanotubos de carbono são desprezáveis na determinação do coeficiente de Poisson, quando utilizados em frações mássicas reduzidas [72].

Como espectável, E_{11} é mais dependente das fibras de carbono, no sentido em que a direção longitudinal das mesmas em relação à solicitação aplicada permite uma resistência à tração das mesmas significativamente mais elevada do que numa direção transversal. Para este segundo caso, a matriz torna-se mais influente na avaliação da rigidez do material. Tal pode ser confirmado por um incremento superior em E_{22} com o aumento da fração mássica de SWCNT, em relação a E_{11} .

A pequena evolução no Módulo de Young com as quantidades de SWCNT utilizadas prevê uma dificuldade acrescida na avaliação experimental dos ensaios, em que fatores externos provocam um erro nos resultados finais. Por exemplo, o módulo de Young longitudinal apresenta um aumento de apenas 0,007 GPa com a adição de SWCNT numa fração mássica de 0,01%, valor quase residual e que facilmente é desvanecido em erros de leitura associados a incertezas do tipo A (erros aleatórios) e tipo B (erros sistemáticos).

Por último, é interessante, avaliar também a evolução do módulo de Corte dos materiais, G_{12} , em função do módulo de Young e coeficiente de Poisson dos provetes de resina e reforçados com fibra de carbono com uma orientação a 0° . A partir das expressões 2.12, 2.11 e 2.23, obtém-se G^M , G^f e G^{MCNT} , respetivamente, apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Módulo de corte da fibra e matriz utilizadas

G^M (Pa)	G^f (Pa)	G^{MCNT} (Pa) 0,01CNT	G^{MCNT} (Pa) 0,05CNT
$1,24 \times 10^9$	$1,00 \times 10^{11}$	$1,25 \times 10^9$	$1,27 \times 10^9$

Aplicando novamente as duas heurísticas usadas na avaliação do módulo de Young, obtém-se, para a mesma fração volumétrica de fibra de carbono e para a fração real dos materiais produzidos,

Tabela 21 - Módulos de corte espectáveis de serem obtidos

Material	G_{12} Teórico (Pa)	
	$V_f = 0,52$	V_f real
CF_Referência	$2,55 \times 10^9$	$2,50 \times 10^9$
CF_0,01CNT	$2,56 \times 10^9$	$2,56 \times 10^9$
CF_0,05CNT	$2,61 \times 10^9$	$2,61 \times 10^9$

4.2. Ensaios de tração uniaxial

Os ensaios de tração uniaxial foram definidos de modo a conseguir-se caracterizar satisfatoriamente o comportamento dos provetes de resina e de resina com nanotubos de carbono, bem como dos compósitos produzidos, quando sujeitos a uma solicitação à tração.

4.2.1. Preparação dos provetes com fibra de carbono

De forma a minimizar a concentração de tensões e impedir um esmagamento prejudicial do material nas amarras da máquina de tração, materializou-se a zona de fixação dos provetes a partir de “*tabs*”. Os “*tabs*” foram cortados numa guilhotina com uma espessura de 1,5 mm, comprimento $L_T = 70$ mm ou $L_T = 40$ mm, de acordo com as dimensões do provete (70 mm nos provetes com a fibra de carbono orientada na direção longitudinal e 40 mm nos provetes com a fibra orientada na direção transversal) e largura b_T igual à do provete em questão, ou seja, $b_T = 15$ mm ou $b_T = 25$ mm. A Figura 67 esquematiza a geometria e eixos dos provetes e a Figura 68 mostra os dois tipos de “*tabs*” fabricados, em alumínio. Salienta-se que o material dos “*tabs*” produzidos necessitam de ter propriedades que justifiquem a sua utilização, nomeadamente uma resistência relativamente elevada e alguma rugosidade que permita uma boa fixação sem escorregamento. Para este efeito, o material usado foi alumínio.

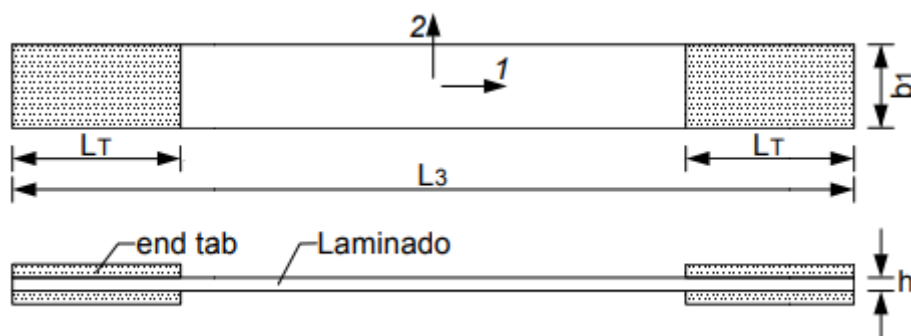


Figura 67 - Geometria e eixos dos provetes para ensaios de tração uniaxial [103]



Figura 68 - "Tabs" utilizados na zona de fixação dos provetes.

As medições efetuadas aos provetes foram realizadas individualmente com recurso a um paquímetro digital, de modo a verificar a igualdade de dimensões entre os provetes. Foi notável a eficiência do método de corte adotado, não havendo variações acima dos 1,5%. Dado esta variação desprezável entre provetes do mesmo tipo, considerou-se as dimensões médias entre eles, indicadas na Tabela 22.

Tabela 22 - Dimensões dos provetes CF

Denominação	Dimensões médias dos provetes (mm)		
	Comprimento (L_3)	Largura (b_1)	Espessura (b)
CF_Ref_0°	250,00	14,82	1,18
CF_Ref_90°	175,11	24,99	2,30
CF_0,01CNT_0°	249,97	14,39	1,31
CF_0,01CNT_90°	175,02	24,94	2,56
CF_0,05CNT_0°	250,05	17,70	1,22
CF_0,05CNT_90°	249,97	24,71	2,49

Os "tabs" foram colados ao provete com recurso a um adesivo, Araldite 420. Após a colagem, os provetes foram deixados a curar durante pelo menos 72 horas, de forma a assegurar uma boa ligação entre os "tabs" e os provetes, fundamental para a leitura correta dos ensaios (Figura 69).



Figura 69 - Provete reforçados com fibra de carbono, após a colagem dos "tabs".

4.2.2. Ensaios de tração

Os ensaios de tração realizados permitiram obter as curvas de engenharia Tensão-Deformação, e em alguns casos a deformação longitudinal e transversal de cada provete. Para além disso, parâmetros como a força máxima e resistência à tração foram obtidos, de forma a caracterizar-se mecanicamente os materiais produzidos.

Os 9 diferentes tipos de provete produzidos para ensaios resumem-se de seguida, com respetiva denominação e descrição, para uma mais fácil identificação na leitura daqui para a frente.

Referência – Provete referência, unicamente de resina e agente de cura (secção 3.3);

0,01CNT – Provete de resina e fração mássica de 0,01% de nanotubos de carbono (secção 3.3)

0,05CNT – Provete de resina e fração mássica de 0,05% de nanotubos de carbono (secção 3.3);

CF_Ref_0° – Provete compósito de fibra de carbono e resina. Orientação da fibra de carbono a 0° (secção 3.4);

CF_Ref_90° – Provete compósito de fibra de carbono e resina. Orientação da fibra de carbono a 90° (secção 3.4);

CF_0,01CNT_0° – Provete compósito de fibra de carbono e resina com adição de nanotubos de carbono numa fração mássica de 0,01%. Orientação da fibra de carbono a 0° (secção 3.4);

CF_0,01CNT_90° – Provetes compósitos de fibra de carbono e resina com adição de nanotubos de carbono numa fração mássica de 0,01%. Orientação da fibra de carbono a 90° (secção 3.4);

CF_0,05CNT_0° – Provetes compósitos de fibra de carbono e resina com adição de nanotubos de carbono numa fração mássica de 0,01%. Orientação da fibra de carbono a 0° (secção 3.4);

CF_0,05CNT_90° – Provetes compósitos de fibra de carbono e resina com adição de nanotubos de carbono numa fração mássica de 0,01%. Orientação da fibra de carbono a 90° (secção 3.4).

Os ensaios procederam com recurso à máquina universal para ensaios MTS 810 (*Material Test System*) presente nas instalações da FEUP. Devido ao nível expectável de força máxima dos diferentes grupos, foram utilizadas duas células de carga diferentes. Para os três primeiros casos, em que os provetes não contêm fibra de carbono, utilizou-se uma célula de carga de 10 kN, enquanto nos outros casos a célula de carga teve naturalmente de ser superior, utilizando-se 100 kN. Ambas as células de carga apontavam para uma precisão de 0,5%. A velocidade, v , admitida para os ensaios foi de 1 mm/min, controlada pelo transdutor interno da máquina.

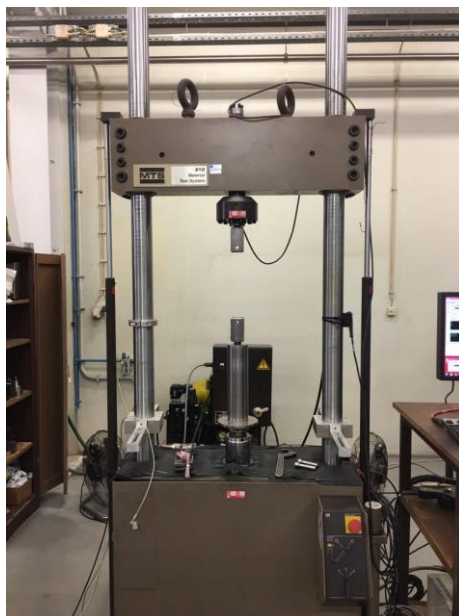


Figura 70 – Máquina utilizada nos ensaios de tração uniaxial.

A fragilidade dos grupos de provetes com fibra de carbono tornava arriscada a utilização do *clip gauge* do equipamento para medições da deformação dos provetes, havendo risco de dano. Assim, adquiriu-se extensómetros externamente e colou-se aos provetes a ensaiar, com recurso a material próprio (Figura 71). Dado o limite do número de extensómetros adquiridos, foi possível apenas a utilização de 2 extensómetros por

grupo, enquanto os restantes provetes foram ensaiados sem possibilidade de retirar dados sobre as suas deformações transversais e longitudinais. Quanto aos provetes de resina, alguns foram ensaiados com a aquisição do *clip gauge*, dado o risco menor, e outros novamente utilizando-se extensómetros.



Figura 71 - Exemplo de um provete com extensómetro, após colagem.

Na colagem dos extensómetros, houve especial cuidado em garantir um alinhamento perfeito e uma fixação segura do extensómetro no provete, uma vez que qualquer imperfeição é suscetível ao aparecimento de erros de leitura dos dados. Foi tido igualmente em conta, na colocação dos provetes na máquina, que o eixo dos provetes estivesse de acordo com o eixo da máquina. De acordo com o grupo a ensaiar, diferentes amarras capazes de suportar diferentes cargas foram utilizadas tendo em conta a força máxima espectável de ser atingida e a fixação dos provetes às amarras foi feita a partir de uma chave dinamométrica, cujo binário de aperto variou conforme a necessidade de impedir o escorregamento do provete. Uma vez mais, a presença de “*tabs*” foi essencial para preservar a qualidade dos provetes na zona de fixação.

Por último, a aquisição de dados foi efetuada com uma frequência de 10 Hz e o ensaio procedeu-se até à rotura total do provete.

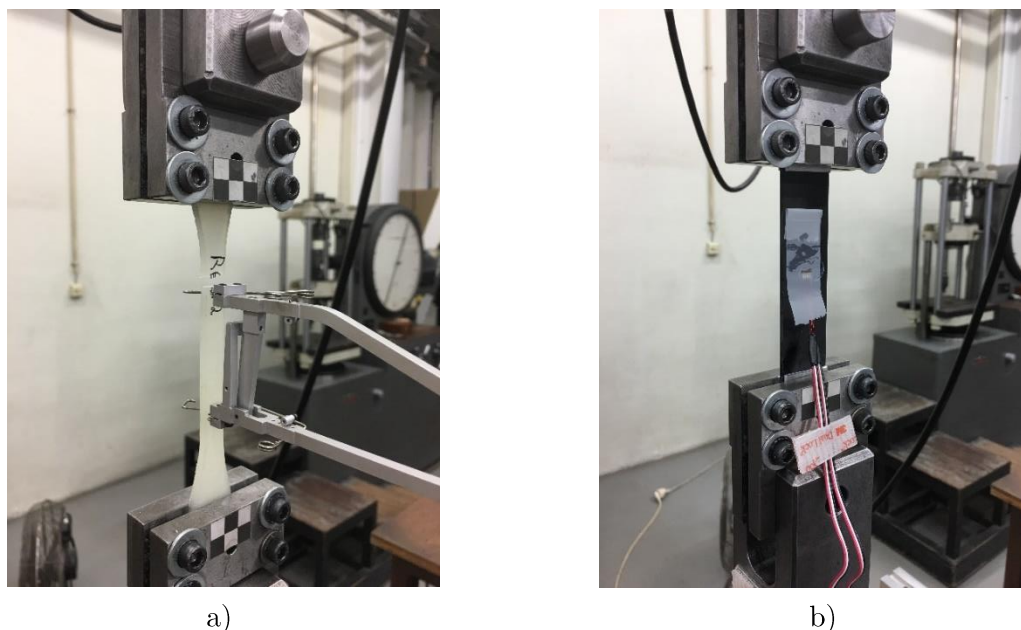


Figura 72 - Provetes fixados às amarras, prestes a serem ensaiados: (a) Provede de resina com aquisição do clip gauge; (b) provete com fibra de carbono, com colagem de um extensómetro.

4.2.3. Resultados

A partir dos resultados dos ensaios de tração uniaxial, foi possível calcular algumas propriedades mecânicas, relevantes para a caracterização do material. São apresentados os resultados obtidos, valores médios dos parâmetros calculados e respetiva curva força, F , em função do deslocamento, Δl , e a curva tensão-deformação. Nas tabelas seguintes encontram-se os valores registados da Força máxima atingida por cada corpo de prova e pelo deslocamento máximo nesse ponto. Optou-se, daqui para a frente, por separar os grupos em 3 categorias: Provetes de resina, com a fibra de carbono longitudinal e com a fibra de carbono na transversal, de forma a instruir uma interpretação dos resultados mais lógica. No anexo D apresentam-se os gráficos obtidos para cada corpo de prova.

Tabela 23 - Força máxima e respectivo deslocamento atingidos - provetes de resina

Material	Corpo de prova	F_{max} (N)	Δl_{max} (mm)	σ^* (MPa)
Referência	1	3493,34	3,81	83,18
	2	3306,16	4,41	78,71
	3	2977,09	2,12	70,88
	4	1912,24	1,75	45,53
	5	1702,21	1,54	40,53
0,01CNT	1	3765,14	3,81	89,65
	2	3896,82	4,41	92,78
	3	2508,14	2,12	59,72
	4	2232,17	1,75	53,15
	5	1886,17	1,54	44,91
0,05CNT	1	2655,53	2,61	63,23
	2	2831,02	2,75	67,41
	3	2638,94	2,29	62,83
	4	3250,01	3,05	77,38

Tabela 24 - Força máxima e respectivo deslocamento atingido - Provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 0°)

Material	Corpo de prova	F_{max} (N)	Δl_{max} (mm)	σ^* (MPa)
CF_Ref_0°	1	31731,95	3,19	755,52
	2	31847,69	3,26	758,28
CF_0,01CNT_0°	1	37418,23	3,29	890,91
	2	34391,36	3,25	818,84
	2.1	23914,29	1,96	569,39
CF_0,05CNT_0°	1	31970,77	2,56	761,21
	2	34507,50	2,85	821,61

Tabela 25 - Força máxima e respetivo deslocamento atingido – Provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 90°)

Material	Corpo de prova	F_{max} (N)	Δl_{max} (mm)	σ^* (MPa)
CF_Ref_90°	1	4786,02	1,20	113,95
	2	5055,89	1,25	120,38
CF_0,01CNT_90°	1	3916,57	1,08	93,25
	2	3967,21	1,20	94,46
CF_0,05CNT_90°	1	4820,23	1,26	114,77
	2	4718,74	1,08	112,35

O valor da força máxima, F_{max} , indicado foi retirado por leitura direta dos dados e corresponde ao valor máximo registado pela célula de carga do respetivo ensaio. A resistência à tração, σ^* , foi calculada a partir da razão entre a força máxima e a área de secção do provete correspondente (Tabela 12 e Tabela 22), isto é,

$$\sigma^* = F_{max}/A \quad (4.4)$$

A deformação, ε , pode ser calculada baseada nos deslocamentos medidos pelo *clip gauge*, quando utilizado, ou por leitura direta dos extensómetros. A partir do *software Matlab*, foi utilizado um programa para o cálculo do módulo de Young, E , de cada corpo de amostra, pelo que o cálculo deste parâmetro se tornou dispensável.

De acordo com as normas utilizadas, o cálculo do módulo de Young, E , foi realizado, em conformidade com os provetes produzidos, da seguinte forma:

Provetes de resina – A partir do gráfico tensão-deformação obtido, foi feita uma regressão linear com os pontos correspondentes a $\varepsilon_1 = 0,0005$ e $\varepsilon_2 = 0,0025$. O módulo de Young, E , corresponde ao declive da reta obtida entre esses dois pontos (secções 4.6 e 10.3 da Norma ISO 527-1 [104]).

Provetes reforçados com fibra de carbono – A partir do gráfico tensão-deformação obtido, foi feita uma regressão linear. Neste caso, os pontos escolhidos variaram com a deformação máxima do corpo de prova. Nos casos em que a deformação máxima obtida superou 0,006 ($\varepsilon_{max} = 0,006$), a regressão linear foi feita utilizando os pontos correspondentes a $\varepsilon = 0,001$ e $\varepsilon = 0,003$. Em contrapartida, nos corpos de prova cuja deformação máxima não atingiu 0,006, os pontos utilizados corresponderam a 25% a 50% da deformação máxima, isto é, $\varepsilon_1 = 0,25 \times \varepsilon_{max}$ e $\varepsilon_2 = 0,50 \times \varepsilon_{max}$. De novo, o módulo de Young, E , é representado pelo declive da reta obtida entre esses dois pontos (secção 11.6.1 da Norma ASTM D 3039/D 3039M).

Nas tabelas seguintes estão os valores determinados para o módulo de Young e respectiva deformação máxima, em percentagem, calculada a partir da Lei de Hooke, apresentada anteriormente na equação 2.7,

$$\varepsilon^* = \sigma_{max}/E \quad (2.6)$$

Os gráficos com os valores experimentais e respectiva regressão linear constam, de novo, no anexo D.

Tabela 26 – Módulo de Young e respectiva deformação máxima – Provetes de resina

Material	Corpo de prova	ε^* (%)	E (GPa)	\bar{E} (GPa)	D. Padrão
Referência	1	2,36	3,534	3,992	0,389
	2	2,16	3,637		
	3	1,54	4,598		
	4	1,15	3,968		
	5	0,96	4,221		
0,01CNT	1	2,34	3,825	4,037	0,303
	2	2,59	3,577		
	3	1,45	4,130		
	4	1,19	4,447		
	5	1,07	4,205		
0,05CNT	1	1,98	3,190	3,401	0,125
	2	1,93	3,491		
	3	1,82	3,460		
	4	2,22	3,481		

Tabela 27 - Módulo de Young longitudinal e respectiva deformação máxima – Provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 0°)

Material	Corpo de prova	ε^* (%)	E (GPa)	\bar{E} (GPa)	D. Padrão
CF_Ref_0°	1	0,57	131,721	132,062	0,341
	2	0,57	132,403		
CF_0,01CNT_0°	1	0,65	136,161	125,503	7,661
	2	0,67	121,861		
	2.1	0,48	118,487		
CF_0,05CNT_0°	1	0,55	138,521	136,832	1,690
	2	0,61	135,142		

Tabela 28 - Módulo de Young transversal e respetiva deformação máxima – Provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 90°)

Material	Corpo de prova	ϵ^* (%)	E (GPa)	\bar{E} (GPa)	D. Padrão
CF_Ref_90°	1	1,21	9,430	9,447	0,017
	2	1,27	9,464		
CF_0,01CNT_90°	1	1,28	7,275	8,027	0,752
	2	1,08	8,778		
CF_0,05CNT_90°	1	1,29	8,875	8,940	0,065
	2	1,25	9,004		

Nos corpos de prova onde foram colados extensómetros, foi possível obter o coeficiente de Poisson, ν , a partir das deformações longitudinal e transversal retiradas diretamente dos dados. De modo análogo à determinação do módulo de Young, recorreu-se ao *software* Excel para um programa de cálculo, a partir das regressões lineares formadas pelos devidos pontos, conforme a norma utilizada. Os valores obtidos encontram-se de seguida. Realça-se que o coeficiente de Poisson corresponde ao valor absoluto do declive obtido nas respetivas regressões lineares. Os gráficos estão presentes no anexo E.

Tabela 29 - Coeficiente de Poisson - Provetes de resina

Material	Corpo de prova	ν	$\bar{\nu}$	D. Padrão
Referência	3	0,380	0,365	0,014
	4	0,347		
	5	0,367		
0,01CNT	3	0,351	0,350	0,002
	4	0,348		
	5	0,352		

Tabela 30 - Coeficiente de Poisson - Provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 0°)

Material	Corpo de prova	ν_{12}	$\bar{\nu}_{12}$	D. Padrão
CF_Ref_0°	1	0,296	0,318	0,022
	2	0,340		
CF_0,01CNT_0°	1	0,225	0,276	0,036
	2	0,301		
	2.1	0,302		
CF_0,05CNT_0°	1	0,292	0,278	0,014
	2	0,264		

Tabela 31 - Coeficiente de Poisson - Provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 90°)

Material	Corpo de prova	ν_{21}	$\bar{\nu}_{21}$	D. Padrão
CF_Ref_90°	1	0,003	0,006	0,003
	2	0,009		
CF_0,01CNT_90°	1	0,004	0,004	0
	2	-		
CF_0,05CNT_90°	1	0,005	0,005	0
	2	0,005		

Antes de se proceder a uma análise dos resultados obtidos, apresentam-se algumas notas importantes para interpretação dos mesmos:

- A limitação de recursos, nomeadamente a quantidade de extensómetros disponíveis e o curto tempo disponível da máquina de tração uniaxial, não permitiu aumentar o número de corpos de prova a ensaiar, pelo que o número de ensaios por cada grupo foi menor que o recomendado;

- O corpo de prova 2.1 das Tabela 24, 27 e 30 é relativo a uma repetição do ensaio do corpo de prova 2, devido à ocorrência de escorregamento do provete por falta de aperto às amarras, parando-se então o ensaio antes da fratura. É visível este escorregamento a partir do seu gráfico Força-Deslocamento, presente em anexo (Figura D.18);

- O coeficiente de Poisson, ν_{21} , do corpo de prova 2 do grupo CF_0,01CNT_90° não apresenta um resultado uma vez que a leitura de dados por parte do extensómetro foi inconclusiva, derivado de possíveis fatores como mau contacto ou uma má colagem do extensómetro;

- A ausência de resultados relativos ao coeficiente de Poisson, quer ν_{12} , quer ν_{21} , do grupo 0,05CNT prende-se com a limitação da quantidade de extensómetros disponíveis. Uma vez que os ensaios foram realizados em duas datas diferentes e foi feita uma análise intercalar dos resultados, optou-se pelo aproveitamento dos extensómetros noutros corpos de prova, como será justificado mais à frente.

O comportamento dos provetes produzidos na rotura foi diferente entre os diferentes grupos. As Figuras 73 e 74 apresentam os três diferentes modos de rotura ocorridos ao longo dos ensaios. O modo de rotura I (Figura) é alusivo aos provetes de resina e é idêntico ao modo de rotura II (Figura 73 (a) e (b)), correspondente ao aos provetes reforçados com fibra de carbono na transversal. O modo de rotura III (Figura 74 (a) e (c)) revelou uma rotura mais violenta e ocorreu nos provetes reforçados com fibra de carbono na longitudinal.

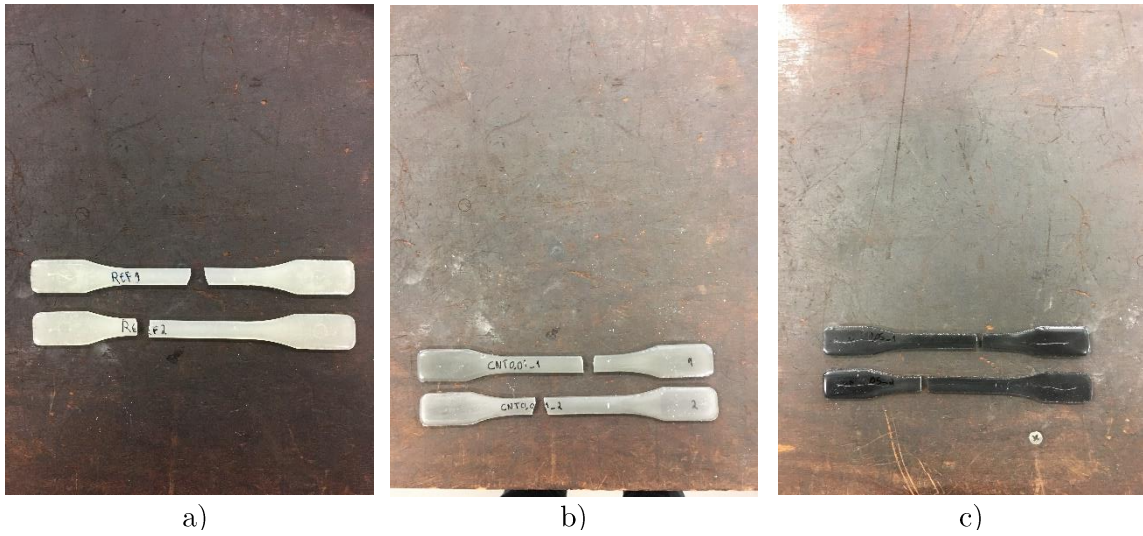


Figura 73 – Modo de rotura I - provetes de resina: (a) Referência; (b) 0,01CNT; (c) 0,05CNT

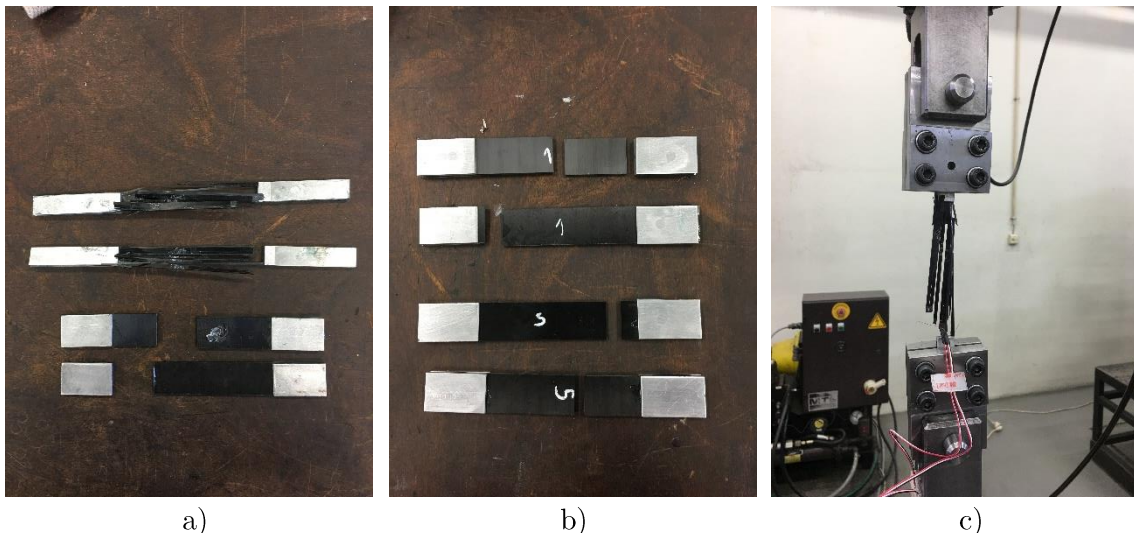


Figura 74 - Modos de rotura II e III - provetes reforçados com fibra de carbono: (a) CF_0,01CNT_0° e CF_0,01CNT_90°; (b) CF_0,05CNT_90°; (c) Provete com a fibra orientada a 0°, após rotura.

4.3. Análise dos resultados

Após o tratamento dos resultados obtidos pelos ensaios de tração uniaxial e a sua exposição no subcapítulo anterior, procedeu-se a uma análise detalhada dos mesmos, onde foram comparados os resultados experimentais com os resultados teoricamente previstos. Juntamente, são aqui referidas algumas ilações relativas aos laminados 3 e 4 produzidos no âmbito do projeto e desta dissertação que, embora a análise dos modelos de vibração tenha sido exclusivamente desenvolvida por outros colaboradores do projeto, torna-se interessante verificar se os materiais corresponderam às expectativas suscitadas pelos modelos numéricos teóricos.

4.3.1. Módulo de Young

Nas Tabelas 33 e 34 apresentam-se os resultados espectáveis e os obtidos nos ensaios para os módulos de Young, E_{11} e E_{22} dos provetes reforçados com fibra de carbono. De igual modo, apresentam-se os resultados para os provetes de resina na Tabela 32. A diferença relativa apresentada nas tabelas expõe os valores reais obtidos em relação aos valores teóricos determinados.

Tabela 32 – Diferença de resultados teóricos e experimentais do módulo de Young dos provetes de resina

Material	E (GPa)		Diferença relativa (%)
	Teórico	Experimental	
Referência	3,300	3,992	20,97
0,01CNT	3,315	4,037	21,78
0,05CNT	3,376	3,401	0,74

Tabela 33 - Diferença de resultados teóricos e experimentais do módulo de Young dos provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 0°)

Material	E_{11} (GPa)		Diferença relativa (%)
	Teórico	Experimental	
CF_Referência	123,934	132,062	6,56
CF_0,01CNT	125,807	125,503	-0,24
CF_0,05CNT	126,438	136,832	8,22

Tabela 34 - Diferença de resultados teóricos e experimentais do módulo de Young dos provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 90°)

Material	E_{22} (GPa)		Diferença relativa (%)
	Teórico	Experimental	
CF_Referência	7,502	9,447	25,93
CF_0,01CNT	6,295	8,027	27,52
CF_0,05CNT	6,928	8,940	29,04

Numa primeira análise preliminar, nota-se uma discrepância elevada entre os valores teóricos e os reais. Nomeadamente nos provetes referência de resina, onde não existem nanotubos de carbono a influenciar as propriedades, ocorreu uma das maiores diferenças entre os valores, de quase 21%. Esta diferença pode ser o motivo de, em quase todos os ensaios, os valores reais serem superiores ao suposto.

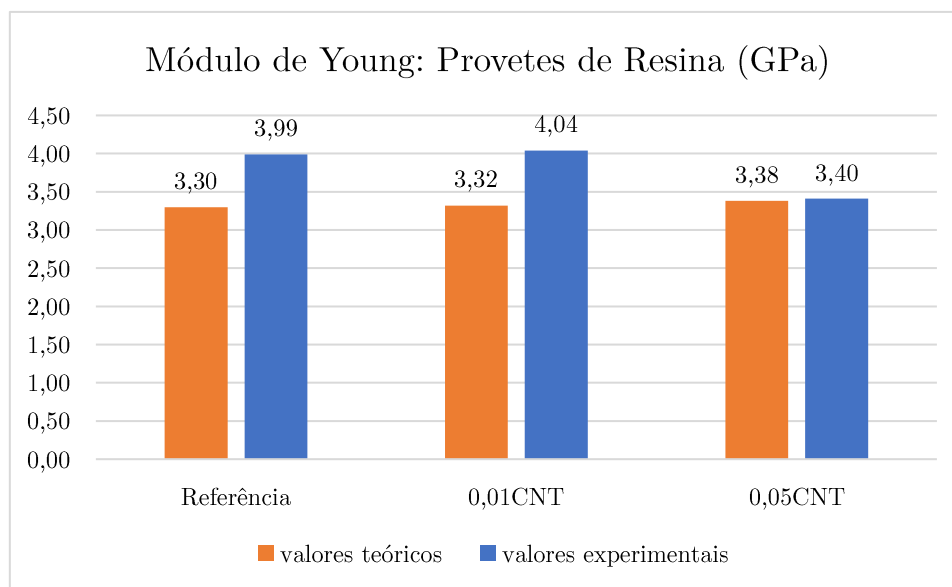


Figura 73 - Diferenças do módulo de Young entre os valores teóricos e experimentais dos provetes de resina.

Focando nos resultados experimentais dos provetes de resina, o módulo de Young aumenta com o incremento de uma fração mássica de nanotubos de carbono semelhante ao espectável. Quanto aos provetes com uma fração mássica de 0,05%, o módulo de Young diminui consideravelmente. Numa análise de primeira instância, reprova-se veemente estes resultados. Contudo, as imperfeições notadas no subcapítulo 3.3 corroboram esta diminuição do valor de E , em que a existência de vazios afeta a análise das propriedades mecânicas na medida em que, durante o ensaio, o provete irá naturalmente fraturar numa zona de concentração dos mesmos. Face a este problema, decidiu-se proceder aos restantes ensaios desprezando a discrepância notória.

Analogamente, os resultados obtidos nos grupos de provetes reforçados com fibra de carbono numa orientação a 0° revelaram-se, de um modo geral, inconclusivos. Após os resultados apresentados pelos provetes de resina, esperava-se um aumento natural do módulo de Young com a adição de uma fração mássica de 0,01% de SWCNT. Tal não se verificou no grupo CF_0,01CNT. Por outro lado, verificou-se uma subida aquando de uma adição de 0,05% de SWCNT. As diferenças relativas semelhantes entre CF_Referência e CF_0,05CNT, visualizadas na Figura 74, remontam para um benefício da utilização de nanotubos. No entanto, o facto de o número de corpos de prova ensaiados ter sido apenas 2 encurta as certezas desta ilação.

O valor elevado do desvio padrão de CF_0,01CNT deve-se ao escorregamento sucedido no segundo ensaio, tendo sido interrompido e realizado de novo. Tanto no ensaio

2, como em 2.1, a rigidez do material não se aproximou à obtida no ensaio 1, que apresentou um valor mais interessante e concordante com os restantes grupos.

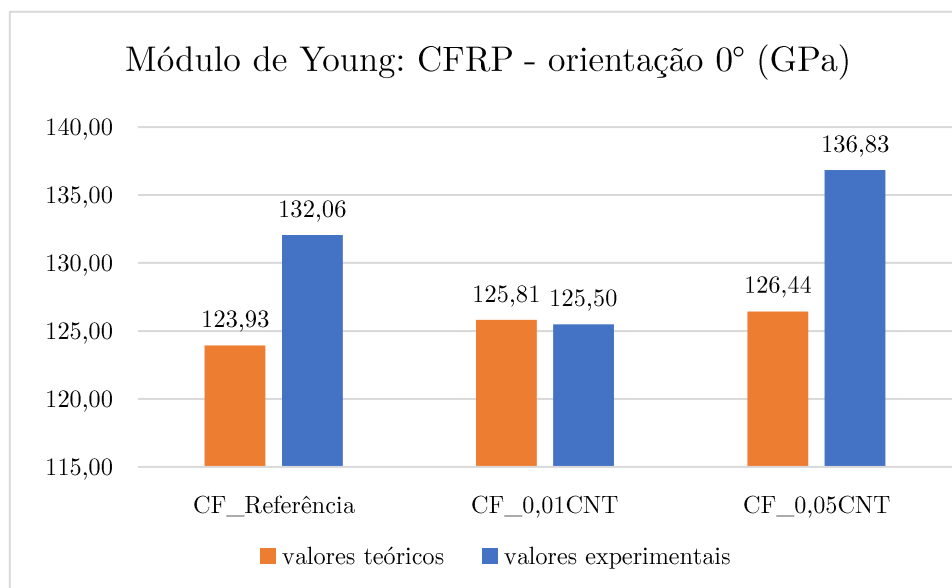


Figura 74 - Diferenças do módulo de Young entre os valores teóricos e experimentais dos provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 0°).

Finalmente, nos provetes reforçados com fibra de carbono numa orientação a 90°, os resultados mostraram-se mais interessantes. Apesar do valor do módulo de Young ser superior nos provetes sem a presença de SWCNT, a variação da fração volúmica de fibra de carbono torna os resultados coerentes, na medida em que as diferenças relativas são bastante semelhantes (Figura 75). Os valores experimentais superiores devem-se, uma vez mais, à superioridade do módulo de Young da resina em relação aos valores fornecidos pela ficha técnica. Desta forma, os resultados experimentais sustentam os valores teóricos determinados nesta dissertação. Por outro lado, esta diferença no teor de fibra dificulta a meta principal desta fase inicial do projeto, onde se pretende avaliar exclusivamente a influência dos nanotubos de carbono.

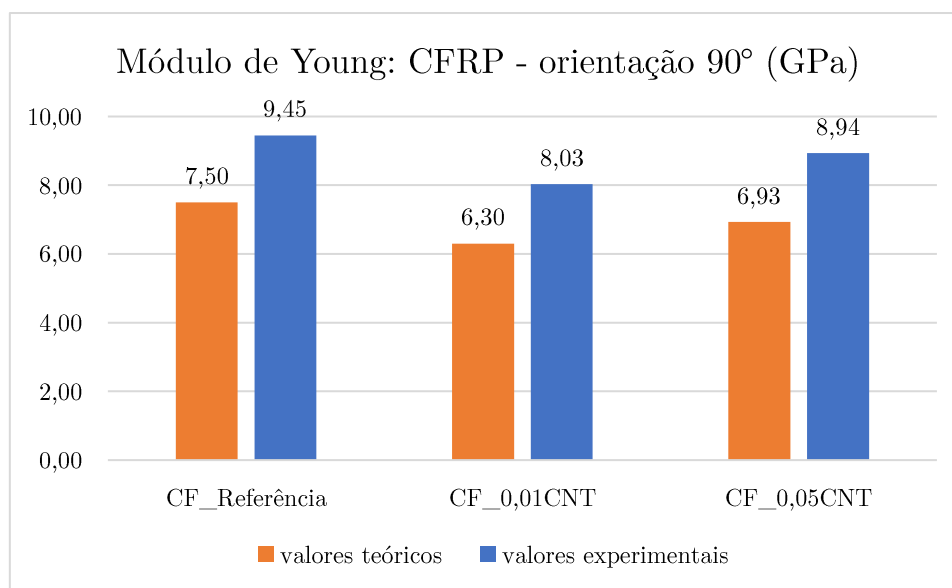


Figura 75 - Diferenças do módulo de Young entre os valores teóricos e experimentais dos provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 90°).

Importa referir as diferenças bastante residuais previstas no módulo de Young dos materiais com a aplicação de SWCNT na matriz. As poucas quantidades utilizadas dificultam a avaliação experimental das mesmas, em que fatores externos na sua produção podem influenciar igualmente os parâmetros analisados. Por exemplo, erros associados a incertezas de leitura da balança digital aquando da pesagem do material ou do paquímetro digital na medição das dimensões dos provetes podem fazer oscilar valores que, em diferenças pouco significativas como estas podem induzir em erro.

4.3.1.1. Normalização dos resultados

De modo a facilitar a análise dos resultados, foi realizada uma normalização dos dados obtidos. Assumindo que os vazios existentes nos laminados são desprezáveis, pode-se afirmar que os valores de E variam linearmente com a fração volúmica de fibra de carbono [105]. Assim sendo, obtém-se na Tabela 35 os valores experimentais normalizados para o mesmo teor de fibra, novamente 0,52.

Tabela 35 - Evolução do módulo de Young obtido experimentalmente, após normalização dos valores (52% V_f)

Material	E_{11} (GPa)	E_{22} (GPa)	Evolução E_{11} (GPa)	Evolução E_{22} (GPa)
CF_Referência	134,651	8,618	-	-
CF_0,01CNT	125,503	8,669	-9,148	+0,051
CF_0,05CNT	136,832	8,940	+2,181	+0,322

Novamente, percebe-se os resultados anormais obtidos no grupo CF_0,01CNT, aquando uma orientação longitudinal das fibras, em que ocorre uma regressão do valor do módulo de Young, em comparação com o grupo CF_Referência. Todavia, e conforme

indicado anteriormente, o escorregamento dos provetes ocorrido durante o ensaio 2 pode estar correlacionado com esta anomalia. Se os valores de E da Tabela 27 obtidos pelos ensaios 2 e 2.1 forem desprezados, o módulo de Young de 136,161 GPa alcançado no ensaio 1 é um valor mais idóneo e um indicador da vantagem da aplicação de SWCNT neste tipo de reforços. Os outros valores, apesar de mais elevados, sugerem igualmente uma aplicabilidade positiva dos nanotubos de carbono.

4.3.2. Coeficiente de Poisson

Passando à análise dos coeficientes de Poisson obtidos, apresentam-se analogamente, nas seguintes tabelas, os resultados dos ensaios em comparação com os valores espectáveis.

Tabela 36 - Diferença de resultados teóricos e experimentais de ν dos provetes de resina

Material	ν		Diferença relativa (%)
	Teórico	Experimental	
Referência	0,330	0,365	10,606
0,01CNT	0,330	0,350	6,061
0,05CNT	0,330	-	-

Tabela 37 - Diferença de resultados teóricos e experimentais de ν_{12} dos provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 0°)

Material	ν_{12}		Diferença relativa (%)
	Teórico	Experimental	
CF_Referência	0,264	0,318	20,455
CF_0,01CNT	0,263	0,276	4,943
CF_0,05CNT	0,262	0,278	6,107

Tabela 38 - Diferença de resultados teóricos e experimentais de ν_{21} dos provetes reforçados com fibra de carbono (orientação a 90°)

Material	ν_{21}		Diferença relativa (%)
	Teórico	Experimental	
CF_Referência	-	0,006	-
CF_0,01CNT	-	0,004	-
CF_0,05CNT	-	0,005	-

Pela simplificação das equações de Halpin-Tsai, esperava-se a apresentação de valores mais ou menos constantes do coeficiente de Poisson, ν_{12} , (equação 2.19), principalmente nos provetes de resina. Neste grupo, olhando para os provetes referência, repara-se uma superioridade dos resultados obtidos em relação ao valor habitualmente assumido nas resinas epóxi. Nos provetes com uma fração mássica de 0,01% de SWCNT, foi registado um valor do coeficiente de Poisson ligeiramente inferior, mas uma vez mais, superior ao esperado, como demonstra o gráfico da Figura 76. Com a limitação do número de extensómetros disponíveis, aliada aos resultados insatisfatórios exibidos pelos provetes 0,05CNT do módulo de Young, decidiu-se não avaliar o coeficiente de Poisson dos mesmos, alegando o desperdício praticamente certo que iria acontecer com o uso de extensómetros para obtenção de resultados seguramente inconclusivos.

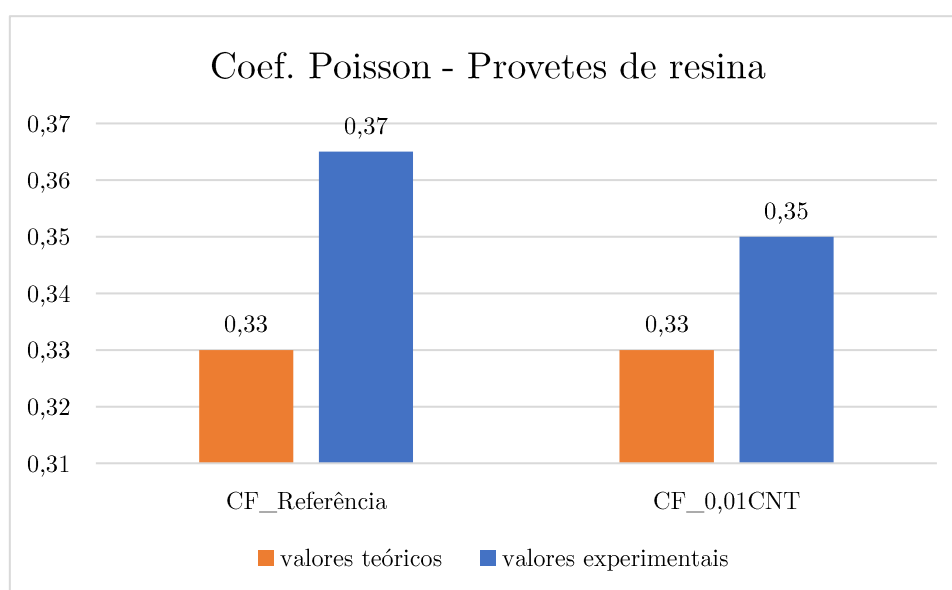


Figura 76 – Diferenças de ν entre os valores teóricos e experimentais dos provetes de resina.

Quanto ao coeficiente de Poisson, ν_{12} , os resultados obtidos foram mais concordantes com a previsão determinada. Não obstante, a diferença apresentada entre os provetes sem SWCNT, em relação aos restantes, revelou-se preocupante. Novamente, os poucos ensaios realizados entre cada grupo pode ter originado esta discrepância de valores. Uma vez que a extensometria é uma técnica que exige uma precisão sublime, desde a colagem à ligação dos extensómetros ao transdutor, e sendo os extensómetros um material onde facilmente ocorrem danos e estragos, estes fatores podem ser causas da diferença de valores obtida. Para além disso, apesar da diferença relativa obtida nos provetes CF_Referência_0° ter sido aproximadamente 20%, quando se passa para uma escala absoluta repara-se que as diferenças nestes provetes rondam os 0,5 mm/mm.

Por último, não foi realizada uma previsão da evolução do coeficiente de Poisson, ν_{21} . No entanto, realça-se os valores obtidos experimentalmente nos grupos de provetes reforçados com fibra de carbono numa orientação a 90°, que demonstram uma deformação transversal imensamente inferior à deformação longitudinal.

4.3.3. Laminados 3 e 4

Na análise dos modelos de vibração dos laminados 3 e 4 de referência [8], fração mássica de SWCNT 0,01% e fração mássica de SWCNT e 0,05%, foi verificado que as diferentes quantidades de nanotubos utilizadas não causaram um impacto significativo na variação das frequências naturais das placas, o que se poderá dever a uma deficiente adesão entre os SWCNT e a matriz, provocado pelo fenómeno de deslizamento de interfaces, em inglês, *interfacial slippage* [106]. Por outro lado, os valores do amortecimento revelaram-se mais interessantes, na medida em que o amortecimento aumentou com a percentagem de SWCNT. Os resultados das vigas produzidas foram igualmente determinados. Contudo, os modelos numéricos das mesmas ainda não foram desenvolvidos para comparação dos mesmos, pelo que a análise das mesmas será feita numa fase posterior do projeto.

Identicamente aos ensaios mecânicos de tração uniaxial explorados nesta dissertação, as baixas quantidades de SWCNT dificultaram a análise aos modelos de vibração, pelo que foi sugerido um aumento da concentração dos mesmos futuramente.

5. Conclusões

Ao longo da presente dissertação, foi realizado um estudo intensivo da aplicação de nanotubos de carbono para reforço mecânico de materiais compósitos, nomeadamente compósitos de fibra de carbono.

A barreira metafórica existente na translação das propriedades extraordinárias deste material para uma macroescala surgiu como o maior desafio nesta fase inicial do projeto, em que uma boa dispersão dos SWCNT mostrou-se fundamental no desenvolvimento dos materiais compósitos. O recurso a microscopia eletrónica permitiu aferir que, nas quantidades baixas utilizadas, o procedimento desenvolvido a partir de métodos iterativos e tendo como equipamento base a máquina de três rolos logra um efeito categórico na dispersão dos SWCNT.

A produção de provetes de resina para ensaios de tração mostrou-se, de um modo geral, insuficiente. Os materiais e equipamento utilizados não imprimiram qualidade no produto, uma vez que a formação de bolhas e vazios foi notória, particularmente nos provetes com uma fração mássica de SWCNT de 0,05%. A utilização da máquina de desgaseificação numa tentativa de eliminar estas imperfeições, condição *sine qua non* para a aquisição de resultados viáveis, revelou-se útil. No entanto, reações exotérmicas do material manifestadas e a falta de outras condições impostas, como pressão e vácuo, levou à impossibilidade de eliminação total destas mesmas imperfeições e os resultados experimentais oscilaram em demasia para, em quantidades tão reduzidas de SWCNT, serem retiradas ilações preponderantes.

Nos provetes reforçados com fibra de carbono, o procedimento utilizado revelou uma qualidade dos laminados significativamente superior aos provetes de resina. O facto de a resina adquirida para este projeto ser mais apropriada para a pré-impregnação de materiais compósitos, aliado ao uso de equipamento mais sofisticado, como o autoclave, promoveu melhorias significativas. Contudo, a limitação de recursos impediu um número mais vasto de ensaios mecânicos, e analisando igualmente a previsão de resultados, a evolução residual do módulo de Young tornou difícil o acompanhamento experimental. Não obstante, uma boa quota parte dos ensaios, nomeadamente os grupos com um reforço de fibra de carbono numa orientação transversal, revelou coerência com os resultados obtidos teoricamente a partir da Regra das Misturas e das equações de Halpin-Tsai, demonstrando uma mais-valia na aplicação de SWCNT para reforço mecânico de materiais compósitos.

Independentemente dos resultados obtidos experimentalmente, o trabalho realizado sugere um futuro promissor da utilização de SWCNT no reforço mecânico de materiais compósitos de fibra de carbono. Encontram-se criadas as condições para desenvolvimentos positivos das fases seguintes do projeto, a partir do trabalho aqui descrito e das sugestões indicadas no capítulo 6.

6. Trabalhos Futuros

No âmbito desta dissertação, os trabalhos futuros aqui sugeridos regem-se por várias etapas, a saber:

Inicialmente, é prioritário o aproveitamento dos provetes já produzidos para completar os ensaios de tração uniaxial, em que a limitação de recursos não permitiu aumentar os grupos amostrais ensaiados para a obtenção do módulo de Young e coeficiente de Poisson. Este aumento irá permitir uma melhor aferição da evolução das propriedades mecânicas com a aplicação de nanotubos de carbono nos materiais produzidos.

Considera-se que a introdução de novas frações mássicas de SWCNT, em quantidades superiores, apresentará novos indicadores na avaliação do método de dispersão desenvolvido na presente dissertação. A homogeneização dos compósitos com o aumento da concentração de nanotubos de carbono tornar-se-á desafiante, pelo que um aumento gradual destas concentrações trará resultados mais controlados. O estudo reológico da *percolation threshold* deverá ser feito, de modo a auferir uma sensibilidade na quantidade máxima de SWCNT que poderá ser usada sem que ocorra influência negativa ou insignificante nos materiais.

Ainda na ótica da dispersão dos SWCNT em maiores quantidades, a adição de copolímeros de bloco sugere possíveis melhorias, uma vez que a presença de monómeros de diferentes grupos químicos poderá facilitar a desaglomeração dos nanotubos e provocar maior afinidade entre os nanotubos e a matriz.

Por último, as equações de Halpin-Tsai apresentadas e aplicadas na previsão do comportamento mecânico dos laminados foram desenvolvidas assumindo condições estruturais que, usualmente, não são verificadas experimentalmente. Os resultados então determinados poderão ser corroborados através da comparação deste modelo com outros modelos mais complexos desenvolvidos *ad hoc*, nomeadamente o modelo Eshelby-Mori-Tanaka.

Referências

- [1] A. H. Cardon and G. Verchery, *Mechanical Characterization of Load Bearing Fibre Composite Laminates*. Springer Netherlands, 1985.
- [2] I. M. Daniel and O. Ishai, *Engineering Mechanics of Composite Materials*. OUP USA, 2005.
- [3] Í. S. M. Carneiro, “Produção e caracterização de compósitos de matriz de níquel reforçados com nanotubos de carbono,” FEUP, 2017.
- [4] M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff, “Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load,” *Science (80-.)*, vol. 287, pp. 637–640, 2000.
- [5] R. K. Abu Al-Rub, A. I. Ashour, and B. M. Tyson, “On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 35, pp. 647–655, Oct. 2012.
- [6] J. F. e Trindade, “Nanotubos de carbono: Propriedades e Funcionalização,” *Egitania Sci.*, 2011.
- [7] R. Gordish and M. Pisone, “The application of carbon nanotubes in aircraft construction,” 2018.
- [8] A. M. Antunes, “Modes of vibration of hybrid variable stiffness composite laminated plates: modelling, experimental verification and analysis,” 2019.
- [9] INEGI, “Relatório de Atividades e Contas 2018,” Porto, 2018.
- [10] M. F. Ashby, *Materials Selecton in Mechanical Design*. Butterworth-Heinemann, 1992.
- [11] T. E. L. Branquinho, “Processamento e Caracterização de Compósitos com Fillers de Argila Expandida,” IPL, 2017.
- [12] M. Caetano, “Importância Relativa dos Materiais,” 2010. [Online]. Disponível em: <https://www.ctborracha.com/materiais-de-engenharia/importancia-relativa-dos-materiais/>. [Data de acesso: 01-Mar-2019].
- [13] F. L. Matthews and R. D. Rawlings, “Composite Materials: Engineering and Science,” *Woodhead Publishing Limited*, 1999. .
- [14] M. F. de S. F. Moura, A. M. B. de. Morais, and A. G. de. Magalhaes, *Materiais compósitos: materiais, fabrico e comportamento mecânico*. Publindústria, 2005.
- [15] A. Moreira, “Materiais de Construção I,” 2008.
- [16] P. V Vasconcelos, F. J. Lino, A. Magalhães, and R. J. L. Neto, “Impact fracture study of epoxy-based composites with aluminium particles and milled fibres,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 170, pp. 277–283, 2005.

- [17] A. Cervenka, “Advantages and Disadvantages of Thermoset and Thermoplastic Matrices for Continuous Fibre Composites,” in *Mechanics of Composite Materials and Structures*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1999, pp. 289–298.
- [18] Gurit Holding AG, “Guide to Composites,” *Guide To Composites*, p. 74, 2000.
- [19] M. Mukhopadhyay, *Mechanics of composite materials and structures*. Universities Press, 2004.
- [20] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*. 2010.
- [21] A. Madeo, “Fibrous Composite Reinforcements,” *Gen. Contin. Mech. Eng. Appl.*, pp. 19–47, Jan. 2015.
- [22] L. Juvandes, “MATERIAIS COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS, FRP,” 2002.
- [23] Fibre Glast, “Carbon Fiber, Fiberglass, and Kevlar: Making the Right Choice,” 2019. [Online]. Disponível em: https://www.fibreglast.com/product/about-reinforcements/Learning_Center. [Data de acesso: 28-May-2019].
- [24] W. F. Smith, *Princípios de ciência e engenharia de materiais*. McGraw-Hill, 1998.
- [25] Smithers Rapra, “Thermoset Composites,” 2009.
- [26] D. J. G. Pinheiro, “Análise Estática e Dinâmica de Painéis Corrugados Construídos em Materiais Compósitos,” ISEL, 2010.
- [27] S. K. Mazumdar, *Composites manufacturing: materials, product, and process engineering*. CRC Press, 2002.
- [28] D. R. Askeland, F. Haddleton, P. Green, and R. H., *The Science and Engineering of Materials*. Boston, MA: Springer US, 1996.
- [29] S. K. Lai and L. H. Zhang, “Thermal effect on vibration and buckling analysis of thin isotropic/orthotropic rectangular plates with crack defects,” *Eng. Struct.*, vol. 177, pp. 444–458, Dec. 2018.
- [30] Francescalong, “Isostress and isostrain conditions for composite materials.” [Online]. Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Isostress_and_isostrain_conditions_for_composite_materials.gif. [Data de acesso: 27-Feb-2019].
- [31] D. Shi, *Functional thin films and functional materials: new concepts and technologies*. Springer, 2003.
- [32] M. Shaat and A. R. El Dhaba, “On the equivalent shear modulus of composite metamaterials,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 172, pp. 506–515, Sep. 2019.
- [33] H.-S. Shen, “A comparison of buckling and postbuckling behavior of FGM plates with piezoelectric fiber reinforced composite actuators,” *Compos. Struct.*, vol. 91, no. 3, pp. 375–384, Dec. 2009.

- [34] L. Cupertino, “Modelagem do Módulo de Young em nanocompósitos através de inteligência computacional,” Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2010.
- [35] G. Rodrigues, “Processos de obtenção compósitos,” 2009. [Online]. Disponível em: <https://www.passeidireto.com/arquivo/44750309/processos-de-obtencao-compositos>. [Data de acesso: 15-Mar-2019].
- [36] K. Drechsler *et al.*, “Carbon Fiber Reinforced Composites,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [37] Hexcel, “Hexcel ready to fly on the A350 XWB,” *Reinf. Plast.*, vol. 57, no. 3, pp. 25–26, May 2013.
- [38] Hexcel, “HexPly® Prepreg Technology,” 2018.
- [39] D. Dimeski and V. Srebrenkoska, “ADVANCED PREPREG BALLISTIC COMPOSITES FOR MILITARY HELMETS,” 2014.
- [40] R. Khandan, S. Noroozi, P. Sewell, and J. Vinney, “The development of laminated composite plate theories: a review,” *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 16, pp. 5901–5910, Aug. 2012.
- [41] O. P. Ferreira, “Nanotubos de carbono: Preparação e Caracterização,” 2003. [Online]. Disponível em: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_monografias_odair_nanotubos_carbono.pdf.
- [42] R. Andrews and M. C. Weisenberger, “Carbon nanotube polymer composites,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 31–37, 2004.
- [43] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, Nov. 1991.
- [44] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, and Y. K. Gun’ko, “Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 9, pp. 1624–1652, Aug. 2006.
- [45] V. Popov, “Carbon nanotubes: properties and application,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 43, no. 3, pp. 61–102, 2004.
- [46] B. Cuffari, “Careful Manipulation of Carbon Nanotubes,” 2017. [Online]. Disponível em: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4596>. [Data de acesso: 31-Mar-2019].
- [47] A. P. Gupta *et al.*, “Direct Synthesis of Carbon Nanotube Field Emitters on Metal Substrate for Open-Type X-ray Source in Medical Imaging,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 8, p. 878, Jul. 2017.
- [48] H.-Z. Geng, D. S. Lee, K. K. Kim, S. J. Kim, J. J. Bae, and Y. H. Lee, “Effect of Carbon Nanotube Types in Fabricating Flexible Transparent Conducting Films,”

- J. Korean Phys. Soc.*, vol. 53, no. 9(2), pp. 979–985, Aug. 2008.
- [49] T. I. T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, and N. M. D. Brown, “High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs,” *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 1, pp. 153–161, Jan. 2005.
- [50] M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, and R. S. Ruoff, “Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, 2000.
- [51] E. N. Ganesh, “Single Walled and Multi Walled Carbon Nanotube Structure, Synthesis and Applications,” 2013.
- [52] M. R. Ayatollahi, S. Shadlou, M. M. Shokrieh, and M. Chitsazzadeh, “Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites,” *Polym. Test.*, vol. 30, no. 5, pp. 548–556, Aug. 2011.
- [53] D. Wu, L. Wu, W. Zhou, Y. Sun, and M. Zhang, “Relations Between the Aspect Ratio of Carbon Nanotubes and the Formation of Percolation Networks in Biodegradable Polylactide/Carbon Nanotube Composites,” *J Polym Sci Part B Polym Phys*, vol. 48, pp. 479–489, 2010.
- [54] C. Cutler, “How Does Aspect Ratio Affect Your Wing? | Boldmethod,” *Boldmethod*, 2015. [Online]. Disponível em: <https://www.boldmethod.com/learn-to-fly/aircraft-systems/how-does-aspect-ratio-affect-a-wing/>. [Data de acesso: 05-Apr-2019].
- [55] SKYbrary, “Wake Vortex Turbulence,” 2018. [Online]. Disponível em: https://www.skybrary.aero/index.php/Wake_Vortex_Turbulence. [Data de acesso: 05-Apr-2019].
- [56] G. M. Odegard, T. S. Gates, K. E. Wise, C. Park, and E. J. Siochi, “Constitutive modeling of nanotube-reinforced polymer composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 11, pp. 1671–1687, Aug. 2003.
- [57] J. Sloan, “The key to CNTs: Functionalization,” 2009. [Online]. Disponível em: <https://www.compositesworld.com/articles/the-key-to-cnts-functionalization>. [Data de acesso: 15-Apr-2019].
- [58] J. A. Kim, D. G. Seong, T. J. Kang, and J. R. Youn, “Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 10, pp. 1898–1905, Aug. 2006.
- [59] A. T. Seyhan, M. Tanoğlu, and K. Schulte, “Tensile mechanical behavior and fracture toughness of MWCNT and DWCNT modified vinyl-ester/polyester hybrid nanocomposites produced by 3-roll milling,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 523, no. 1–2, pp. 85–92, Oct. 2009.
- [60] R. Elizabeth Roy, B. Soundiraraju, D. Thomas, N. Balachandran, C. Ambika, and R. S. Rajeev, “New insights into the spectral, thermal and morphological analysis

- of time dependent structural changes during open end functionalization of single walled carbon nanotubes,” *New J. Chem.*, vol. 41, no. 20, pp. 12159–12171, Oct. 2017.
- [61] R. E. Roy, K. P. Vijayalakshmi, and R. S. Rajeev, “Importance of optimization of functionalization of single walled carbon nanotube with special reference to mechanical, viscoelastic and adhesive characteristics of vinyl terminated polydimethyl siloxane,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 160, pp. 181–195, Jan. 2019.
- [62] S. Ajori, R. Ansari, and M. Darvizeh, “Vibration characteristics of single- and double-walled carbon nanotubes functionalized with amide and amine groups,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 462, pp. 8–14, Apr. 2015.
- [63] R. Ansari, S. Rouhi, and S. Ajori, “Molecular dynamics simulations of the polymer/amine functionalized single-walled carbon nanotubes interactions,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 455, pp. 171–180, Oct. 2018.
- [64] P.-C. Ma, S.-Y. Mo, B.-Z. Tang, and J.-K. Kim, “Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 6, pp. 1824–1834, May 2010.
- [65] G. Olowjoba *et al.*, “Influence of process parameters on the morphology, rheological and dielectric properties of three-roll-milled multiwalled carbon nanotube/epoxy suspensions,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 54, no. 1, pp. 188–198, Jan. 2013.
- [66] E. T. Thostenson and T.-W. Chou, “Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 14, pp. 3022–3029, Nov. 2006.
- [67] W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, “A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 10, pp. 1486–1498, Aug. 2009.
- [68] E. T. Thostenson and T.-W. Chou, “On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modelling and characterization,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 5, pp. 573–582, Mar. 2003.
- [69] Z. Luo, X. Li, J. Shang, H. Zhu, and D. Fang, “Modified rule of mixtures and Halpin–Tsai model for prediction of tensile strength of micron-sized reinforced composites and Young’s modulus of multiscale reinforced composites for direct extrusion fabrication,” *Adv. Mech. Eng.*, vol. 10, no. 7, p. 168781401878528, Jul. 2018.
- [70] S. I. Kundalwal, “Review on Modeling of Mechanical and Thermal Properties of Nano-and Micro-Composites.”
- [71] E. T. Thostenson, W. Z. Li, D. Z. Wang, Z. F. Ren, and T. W. Chou, “Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 9, pp. 6034–6037, May 2002.

- [72] M. Rafiee, X. F. Liu, X. Q. He, and S. Kitipornchai, “Geometrically nonlinear free vibration of shear deformable piezoelectric carbon nanotube/fiber/polymer multiscale laminated composite plates,” *J. Sound Vib.*, vol. 333, no. 14, pp. 3236–3251, Jul. 2014.
- [73] M. Kim, Y.-B. Park, O. I. Okoli, and C. Zhang, “Processing, characterization, and modeling of carbon nanotube-reinforced multiscale composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 3–4, pp. 335–342, Mar. 2009.
- [74] M. Garg, S. Sharma, and R. Mehta, “Pristine and amino functionalized carbon nanotubes reinforced glass fiber epoxy composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 76, pp. 92–101, Sep. 2015.
- [75] “TEIJIN | Products & Services,” 2019. [Online]. Disponível em: <https://www.teijin.com/products/>. [Data de acesso: 26-Feb-2019].
- [76] Torrey Hills Technologies, “Three Roll Mill 101 - An introduction to a high shear blending and dispersion tool.” [Online]. Disponível em: <https://www.threerollmill.com/trm101.html>. [Data de acesso: 31-Mar-2019].
- [77] K. Imran and K. N. Shivakumar, “Enhancement of Electrical Conductivity and Assessment of Thermal and Mechanical Properties of Graphene/Epoxy Nanocomposites,” Michigan, 2015.
- [78] I. D. Rosca and S. V. Hoa, “Highly conductive multiwall carbon nanotube and epoxy composites produced by three-roll milling,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 8, pp. 1958–1968, Jul. 2009.
- [79] SPLABOR, “Agitador Mecânico para Laboratório saiba em que processos é utilizado,” 2017. [Online]. Disponível em: <http://www.splabor.com.br/blog/agitador-mecanico/agitador-mecanico-ika-modelos-rw-16-e-rw-20/>. [Data de acesso: 20-Apr-2019].
- [80] Rose Scientific, “Overhead Stirrers, Mechanically Controlled RW 47 D Digital Heavy Duty.” [Online]. Disponível em: [http://www.rosesci.com/Products/products.php?title=Overhead Stirrers, Mechanically Controlled RW 47 D Digital Heavy Duty](http://www.rosesci.com/Products/products.php?title=Overhead%20Stirrers,%20Mechanically%20Controlled%20RW%2047%20D%20Digital%20Heavy%20Duty). [Data de acesso: 20-Apr-2019].
- [81] Radleys, “Overhead Stirrer Accessories,” 2018. [Online]. Disponível em: <https://www.radleys.com/products/our-products/benchttop-and-hotplate-tools/hei-torque-overhead-stirrers/overhead-stirrer-accessories>. [Data de acesso: 20-Apr-2019].
- [82] M. L. Costa, M. C. Rezende, and L. C. Pardini, “Métodos de Estudo da Cinética de Cura de Resinas Epóxi,” 1999.
- [83] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*. Boston, MA: Springer US, 2009.
- [84] A. Nanahoudis, “SEM and TEM: what’s the difference?,” *ThermoFisher Scientific*,

2018. [Online]. Disponível em: <https://blog.phenom-world.com/sem-tem-difference>. [Data de acesso: 01-Jun-2019].
- [85] W. M. GROENEWOUD and W. M. GROENEWOUD, “DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY,” *Characterisation Polym. by Therm. Anal.*, pp. 10–60, Jan. 2001.
- [86] C. Gillespie, “How Does Sonication Work?,” 2018. [Online]. Disponível em: <https://sciencing.com/sonication-work-5171302.html>. [Data de acesso: 20-Apr-2019].
- [87] N. E. Kallmyer, T. Huynh, J. C. Graves, J. Musielewicz, D. Tamiev, and N. F. Reuel, “Influence of sonication conditions and wrapping type on yield and fluorescent quality of noncovalently functionalized single-walled carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 139, pp. 609–613, Nov. 2018.
- [88] A. Koshio, M. Yudasaka, M. Zhang, and S. Iijima, “A Simple Way to Chemically React Single-Wall Carbon Nanotubes with Organic Materials Using Ultrasonication,” 2001.
- [89] K. S. Suslick, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed. New York, 1998.
- [90] “Ultrasonicator,” 2019. [Online]. Disponível em: <http://www.holyscientific.in/ultrasonicator-5196349.html>. [Data de acesso: 22-Apr-2019].
- [91] “Ultrasonic Homogenizer Sonicator Processor Ultrasonicator Cell Disruptor Mixer CE ISO 1200 W,” 2019. [Online]. Disponível em: <https://www.aliexpress.com/item/Ultrasonic-Homogenizer-Sonicator-Processor-Ultrasonicator-Cell-Disruptor-Mixer-CE-ISO-1200-W/32848870359.html>. [Data de acesso: 22-Apr-2019].
- [92] J. F. Guedes, M. Martins, and N. Rocha, “Enhanced carbon nanotubes dispersion in epoxy matrices using a CNT tailored block copolymer,” *Sci. Technol. Mater.*, vol. 30, pp. 87–92, Dec. 2018.
- [93] J. Z. Kovacs, B. S. Velagala, and W. Bauhofer, “Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 5, pp. 922–928, Apr. 2007.
- [94] F. Du, R. C. Scogna, Wei Zhou, S. Brand, A. John E. Fischer, and K. I. Winey, “Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity,” 2004.
- [95] International Organization for Standardization, “ISO 527-2: Plastics -- Determination of tensile properties -- Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics,” *Brussels*, 1996. .
- [96] F. G. Ferreira, “Estudo da Delaminação em Compósitos de Epóxido Reforçado com Borracha e Fibras Naturais,” 2015.

- [97] W. Laurent and R. Akkerman, “Micromechanics,” 2009.
- [98] ASTM-American Society for Testing and Materials, “ASTM D3039/D3039M: Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials,” *Annu. B. ASTM Stand.*, 2014.
- [99] J. P. Lu, “Elastic properties of single and multilayered nanotubes,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 58, no. 11, pp. 1649–1652, Nov. 1997.
- [100] E. El Khoury, T. Messenger, P. Cartraud, and T. Guy Messenger, “Derivation of the Young’s and shear moduli of single-walled carbon nanotubes through a computational homogenization approach,” *Int. J. Multiscale Comput. Eng.*, vol. 9, no. 1, pp. 97–118, 2011.
- [101] ASTM D3171-15, “ASTM D 3171- 15. Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials,” *ASTM Int.*, 2015.
- [102] M. J. PARKER, “Test Methods for Physical Properties,” *Compr. Compos. Mater.*, pp. 183–226, Jan. 2000.
- [103] J. S. Cruz, J. Barros, J. Carvalho, and M. Coelho, “Caracterização geométrica e mecânica de laminados multi-direcionais produzidos pelo INEGI,” 2009.
- [104] International Organization for Standardization, “ISO 527-1:Plastics -- Determination of tensile properties -- Part 1: General principles for the determination of tensile properties,” *Brussels*, 1996. .
- [105] *Polymer Matrix Composites: Guidelines for Characterization of Structural Materials*. Kansas: Wichita State University, 2007.
- [106] J. Suhr and N. A. Koratkar, “Energy dissipation in carbon nanotube composites: a review,” *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 13, pp. 4370–4382, Jul. 2008.

Anexos

Anexo A – Ficha técnica dos nanotubos de carbono

Na figura A.1, encontra-se informação complementar à descrita ao longo da dissertação, relativa aos nanotubos de carbono *Single-Walled* adquiridos para a produção dos compósitos de fibra de carbono reforçados.

Intelligent Materials Pvt. Ltd.
Village: Sundran, Teh: Dera Bassi, Punjab (India)
Tel: +91 9779880077, 9779550077, 9779238252
Fax: +91 22 66459880



SPECIFICATION CERTIFICATE

Product: Single Walled Nano Tubes Amine (NH₂) Surface modified

Description: Sample purity of NANOSHEL SWCNT is 80-98 Vol%, as determined by Raman Spectrophotometer and SEM Analysis. Nanoshel Nano material contains no residual catalyst impurities. Tubes occur in bundles of length ~1 - 10µm. (±1.5µm) Individual tube length has not been determined.

Quality Control: Each lot of NANOSHEL SWCNT's was tested successfully.

Materials	Single walled Carbon Nanotubes
Stock No.	NS6130-06-632
Category	SA-ML-2
Avg. Diameter	1-2nm
Length	8-15µm
Purity	90-95% (SWNT)
Amorphous carbon	<5%
Residue (calcination in air)	<5%
Amine (NH ₂) Surface Modified	2-3wt%
Special surface area	350-450* m ² /g
Bulk density	0.05-0.17 g/cm ³
Real density	2-3 g/cm ³
Charging *	2180 (Capacity: mA h/g)
Discharging*	534 (Capacity: mA h/g)
Volume Resistivity	0.1-0.15 ohm.cm (measured at pressure in powder)

This material ships as dry granules or powder. Each grade contains particles with an average thickness and surface area. All dimensions represent median sizes and there is a distribution around the mean.

Figura A.1 - Especificações certificadas dos SWCNT adquiridos.

Anexo B – Ficha técnica do sistema de resina

Parte da ficha técnica dos sistemas de resina (resina e agente de cura) utilizados encontram-se de seguida, onde pode ser encontrada informação detalhada sobre os mesmos. Presenteia-se, de igual forma, informações sobre os outros agente de cura possíveis a adquirir neste sistema.

		SR 121 KTA 31x Page 2 / 6 Version 24/01/2014			
		SR 121 / KTA 317	SR 121 / KTA 315	SR 121 / KTA 313	SR 121 / KTA 311
Mix SR 121 / KTA 31x					
Mixing ratio by weight		100 / 21			
Mixing ratio by volume		100 / 23	100 / 22	100 / 22	100 / 22
Initial Viscosity (mPa.s)					
Rheometer @ 20 °C		5 600	6 600	7 000	5 700
PP 50 mm @ 30 °C		1 800	2 200	2 300	3 400
Shear gradient @ 40 °C 10 s ⁻¹		780	1 000	1 000	1 000
Minimum ageing required before process		24 hrs @ 23 °C	24 hrs @ 23 °C	24 hrs @ 23 °C	48 hrs @ 23 °C or 16 hrs 40 °C
Storage stability of the prepregged fabrics					
@ -18 °C		6 months	6 months	1 year	1 year
@ 20°C		7	15	60 days	> 60 days
@ 40 °C		2	5	10 days	> 20 days
Flow		None	None	Yes	Important

Figura B.1 - Rácios a serem misturados e respetivos tempos de vida útil dos sistemas de resina.

Curing time

	SR 121 / KTA 311	SR 121 / KTA 313	SR 121 / KTA 315
@ 100 °C	5 h	3 h 30 min	2 h
@ 120 °C	2 h	1 h 30 min	1 h
@ 130 °C	1 h	40 min	30 min

Figura B.2 - Tempos de cura dos sistemas de resina.

Hardeners KTA 31x

		KTA 317	KTA 315	KTA 313	KTA 311
Aspect / color:		Viscous liquid	Viscous liquid	Viscous liquid	Viscous liquid
Color		White	White	White	White
Reactivity		Very fast	Fast	Slow	Very slow
Dry extract		100 %			
Storage stability		Decants, thus mix before use Do not leave exposed to air, close container after use			
Viscosity (mPa.s)					
Rheomèter	@ 15 °C	16 000 ± 3 000	10 000 ± 2 000	11 000 ± 2 000	14 000 ± 3 000
CP 50 mm	@ 20 °C	12 000 ± 2 000	6 500 ± 1 000	7 700 ± 1 500	9 000 ± 2 000
Shear gradient 10 s ⁻¹	@ 25 °C	9 000 ± 1 500	4 800 ± 1 000	5 700 ± 1 000	6 800 ± 1 500
	@ 30 °C	7 500 ± 1 500	3 800 ± 800	4 500 ± 800	6 100 ± 1 000
	@ 40 °C	5 500 ± 1 000	2 800 ± 600	3 100 ± 600	5 500 ± 1 000
Density	@ 20 °C	1.07	1.13	1.13	1.13
Picnometer					
NF EN ISO 2811-1					

Figura B.3 - Especificações dos sistemas de resina, nomeadamente a reatividade.



SR 121 KTA 31x
Page 6 / 6
Version 24/01/2014

Mechanical properties of pure epoxy (non reinforced):

		SR 121 / KTA 315	SR 121 / KTA 313	SR 121 / KTA 311
Curing cycle		12h à 30°C + 4h à 60°C + 2h à 120°C	12h à 30°C + 4h à 60°C + 2h à 120°C	12h à 30°C + 4h à 60°C + 2h à 120°C
Traction				
Modulus	N/mm ²	3300	3700	3600
Maximum Resistance	N/mm ²	75	65	80
Breaking Strength	N/mm ²	72	65	80
Elongation at maximum load	%	3,5	2	2,8
Elongation at break	%	3,5	2	2,8
Flexion				
Modulus	N/mm ²	3300	3700	3500
Maximum Resistance	N/mm ²	129	152	153
Elongation at maximum load	%	5	5,8	5,9
Elongation at break	%	5,2	6,5	7,1
Choc Charpy				
Résilience	kJ/m ²	14	14	17
Transition vitreuse				
Tg1 / onset	°C	116	104	107
Tg1 max	°C	116	112	113

Essais réalisés sur des éprouvettes de résine pure coulée, sans dégazage préalable, entre des plaques en acier.

Mesures effectuées suivant les normes :

Traction : NF T51-034

Flexion : NF T51-001

Compression : NF T 51-101

Choc Charpy : NF T51-501

Transition vitreuse : ISO 11357-2 : 1999 -5°C/180°C sous azote


Tg1 ou Onset : 1^{er} point à 20 °C/mn

Tg1 maximum ou Onset : deuxième passage

Figura B.4 - Propriedades mecânicas dos sistemas de resina.

Anexo C – Ficha técnica da fibra de carbono

Na Figura C.1 encontra-se parte ficha técnica da Teijin, onde se inserem algumas das propriedades mecânicas da fibra de carbono adquirida para o projeto, complementares às informações indicadas ao longo da dissertação.



Tenax® filament yarn
Product Data Sheet (EU)

Brand name	Production site	Fiber family & tensile properties	Sizing properties	Number of filaments	Nominal linear density (without sizing)	Additional information	Tensile Strength [MPa]	Tensile modulus [GPa]	Elongation at break [%]	Filament diameter [μm]	Density [g/cm ³]	Sizing	Size level [%]
Tenax®-J	HTA40	E15	1K	67tex	15S		4100	240	1,7	7,0	1,77	EP	2,5
Tenax®-E	HTA40	E13	3K	200tex			4100	240	1,7	7,0	1,77	EP	1,3
Tenax®-E	HTA40	E13	3K	200tex	15Z		4100	240	1,7	7,0	1,77	EP	1,3
Tenax®-J/E	HTA40	E13	6K	400tex			4100	240	1,7	7,0	1,77	EP	1,3
Tenax®-E	HTA40	E13	6K	400tex	10Z		4100	240	1,7	7,0	1,77	EP	1,3
Tenax®-J	HTS40	E13	3K	200tex			4400	240	1,8	7,0	1,77	EP	1,3
Tenax®-J	HTS40	E13	6K	400tex			4400	240	1,8	7,0	1,77	EP	1,3
Tenax®-E	HTS40	F13	12K	800tex			4400	240	1,8	7,0	1,77	PU	1,0
Tenax®-E	HTS40	F13	12K	800tex	10Z		4400	240	1,8	7,0	1,77	PU	1,0
Tenax®-E	HTS40	F13	24K	1600tex			4400	240	1,8	7,0	1,77	PU	1,0
Tenax®-E	HTS40	F13	24K	1600tex	5Z		4400	240	1,8	7,0	1,77	PU	1,0
Tenax®-E	HTS45	E23	3K	200tex			4500	235	1,9	7,0	1,77	EP	1,3
Tenax®-E	HTS45	E23	3K	200tex	15Z		4500	235	1,9	7,0	1,77	EP	1,3
Tenax®-E	HTS45	E23	12K	800tex			4500	240	1,9	7,0	1,77	EP	1,3
Tenax®-E	HTS45	E23	12K	800tex	10Z		4500	240	1,9	7,0	1,77	EP	1,3
Tenax®-E	HTS45	P12	12K	800tex			4500	240	1,9	7,0	1,77	TP	0,5

Figura C.1 - Parte da ficha técnica onde se encontram as propriedades da fibra de carbono HTS45 E23 12K 800tex.

Anexo D – Gráficos força-deslocamento e tensão-deformação obtidos a partir dos ensaios de tração

No presente anexo, encontram-se os gráficos força-deslocamento e tensão-deformação, obtidos a partir dos dados retirados dos ensaios de tração, para os corpos de prova respectivos.

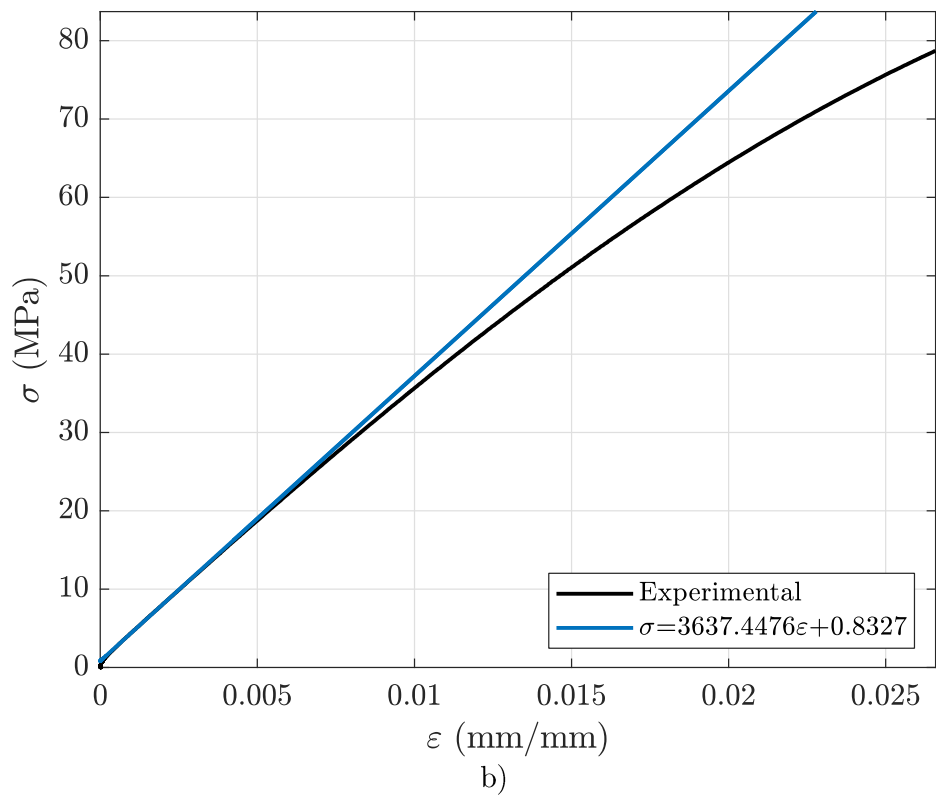
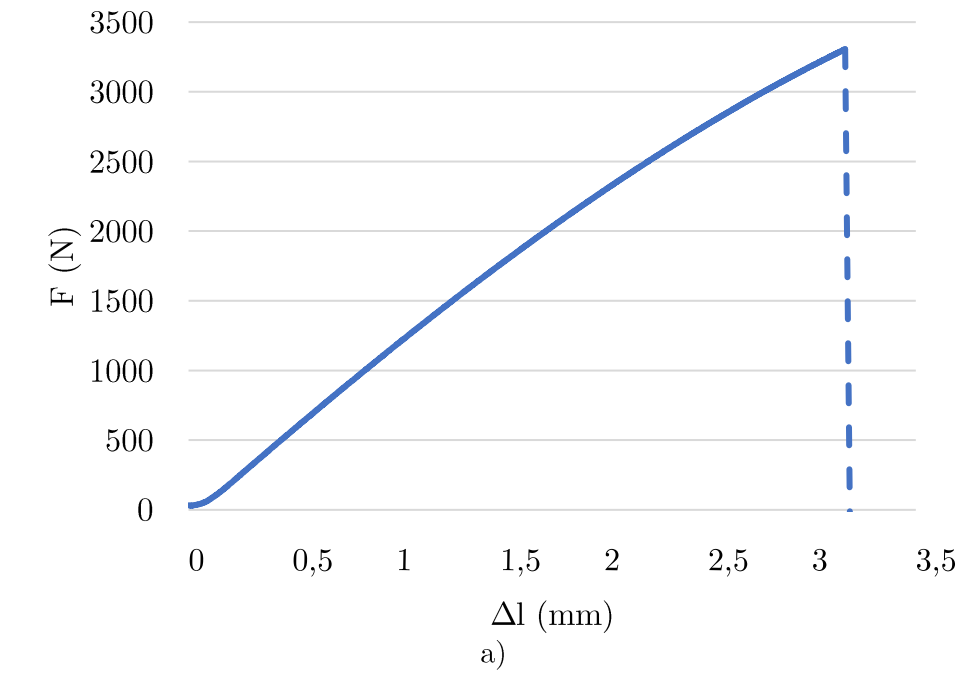


Figura D.1 - Referência, corpo de prova 1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

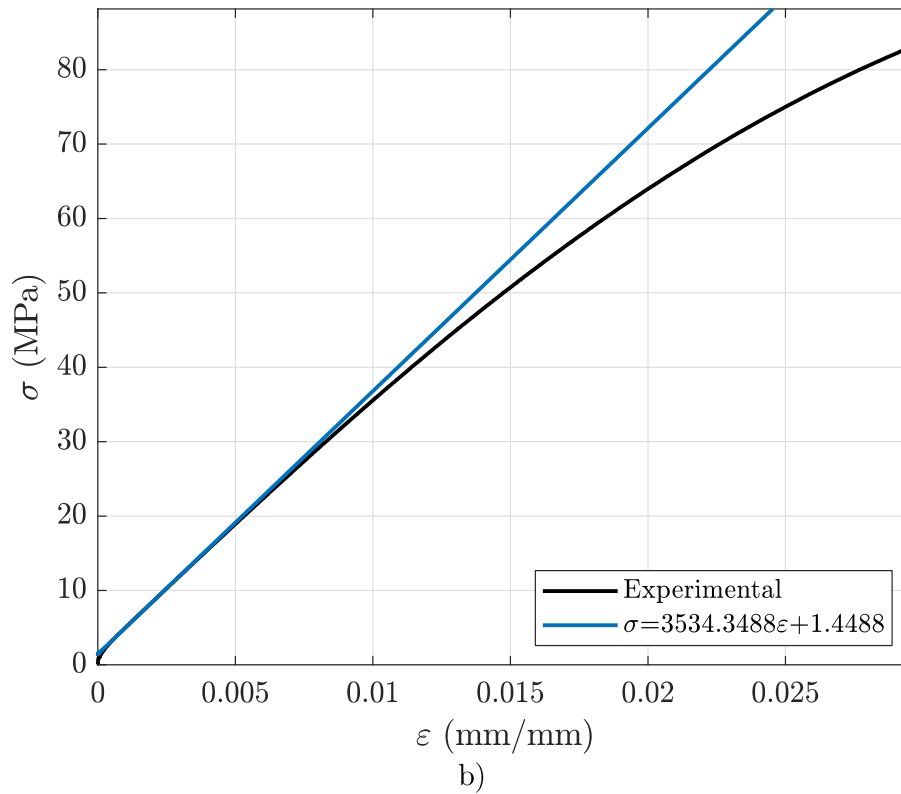
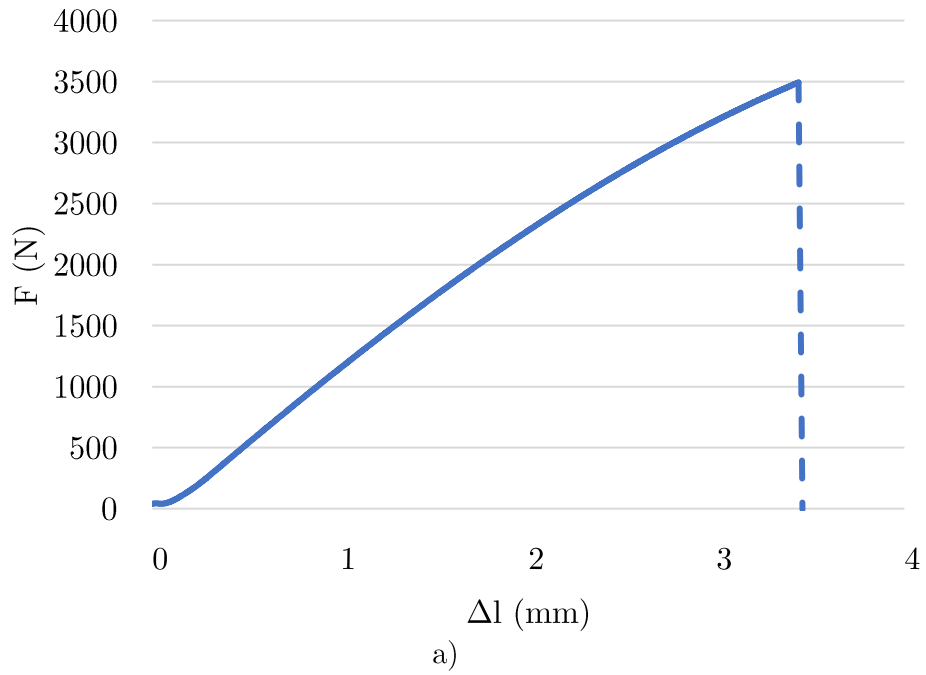


Figura D.2 - Referência, corpo de prova 2: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

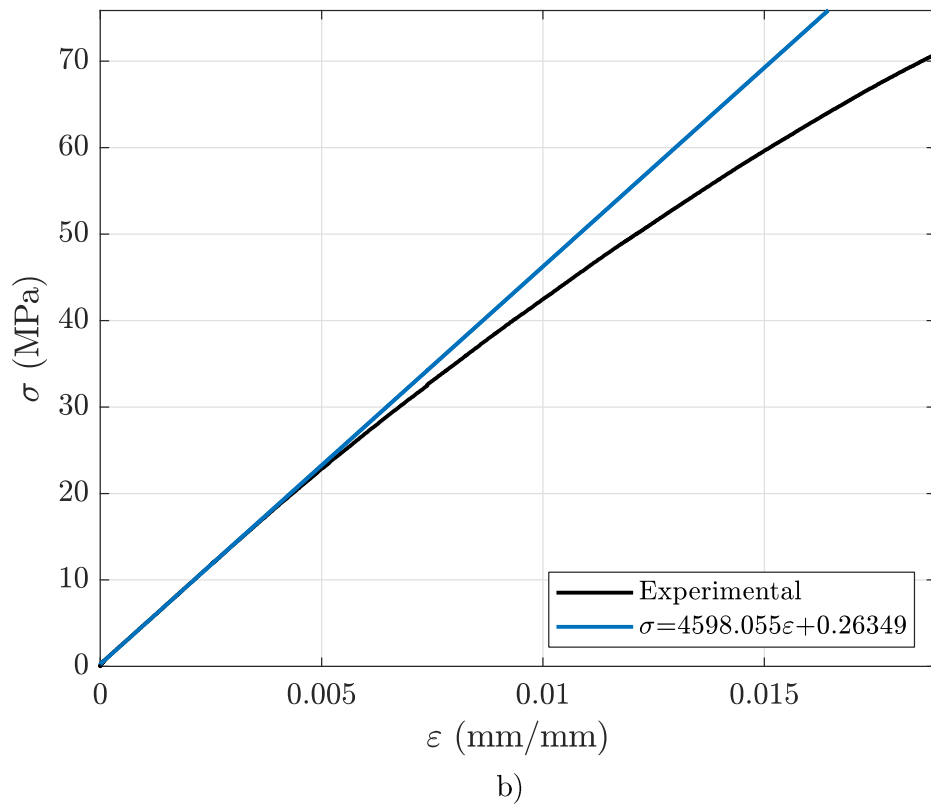
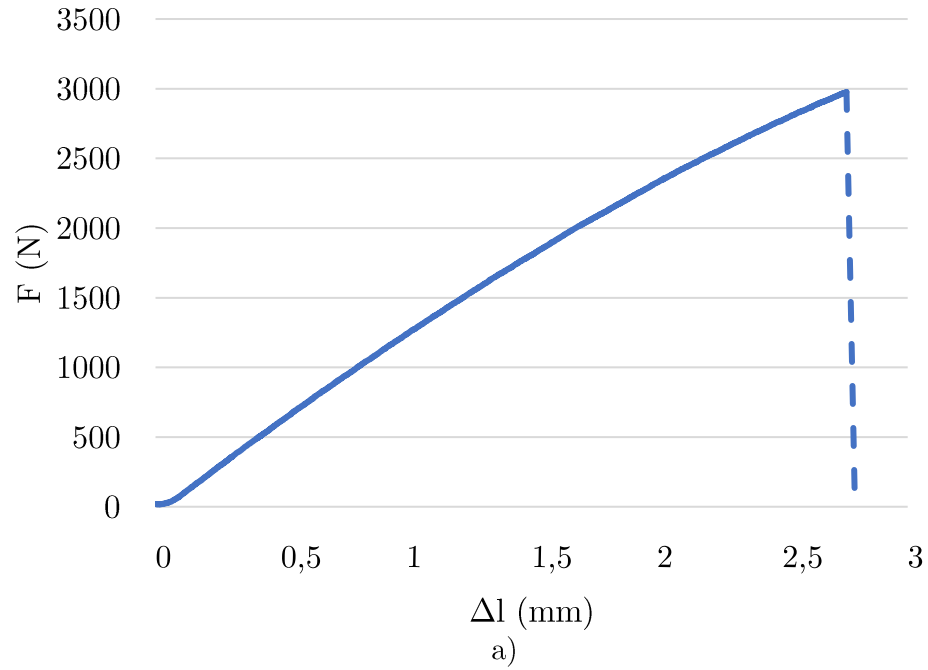
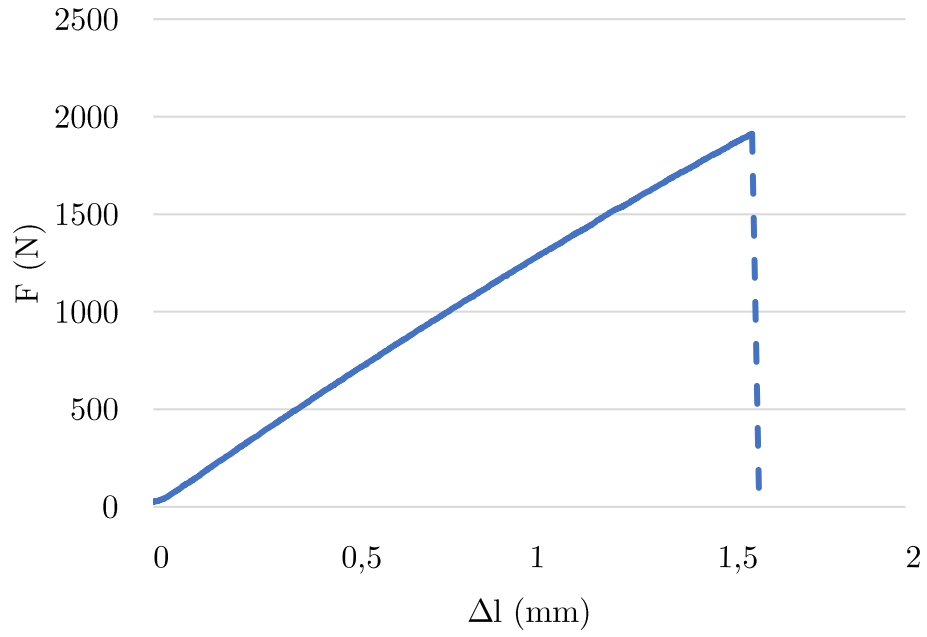
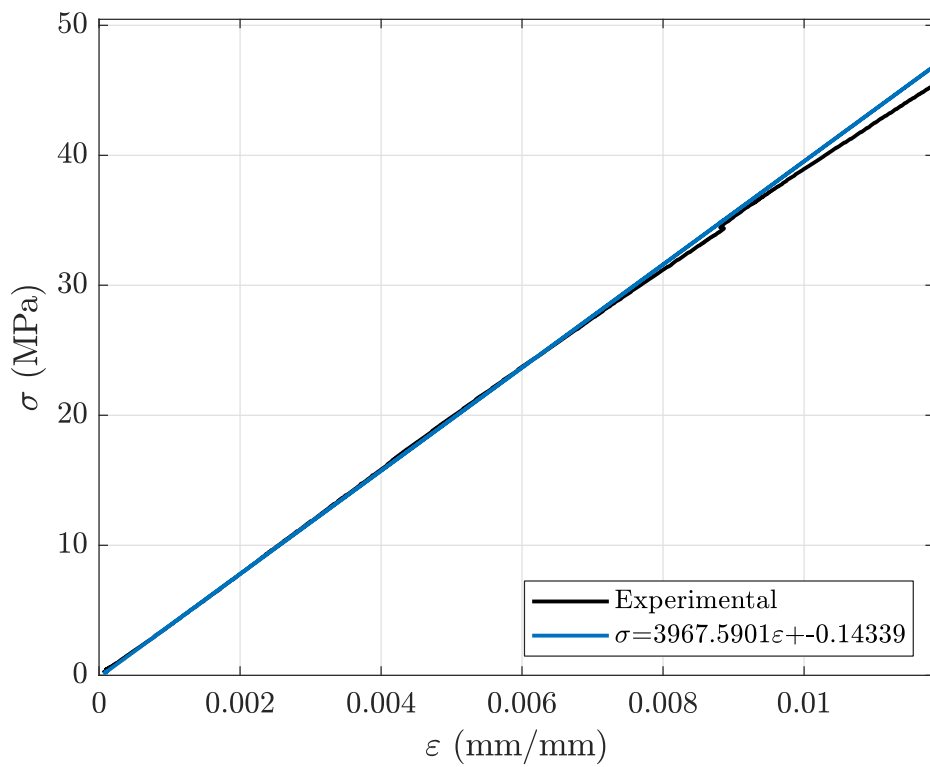


Figura D.3 - Referência, corpo de prova 3: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.



a)



b)

Figura D.4 - Referência, corpo de prova 4: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

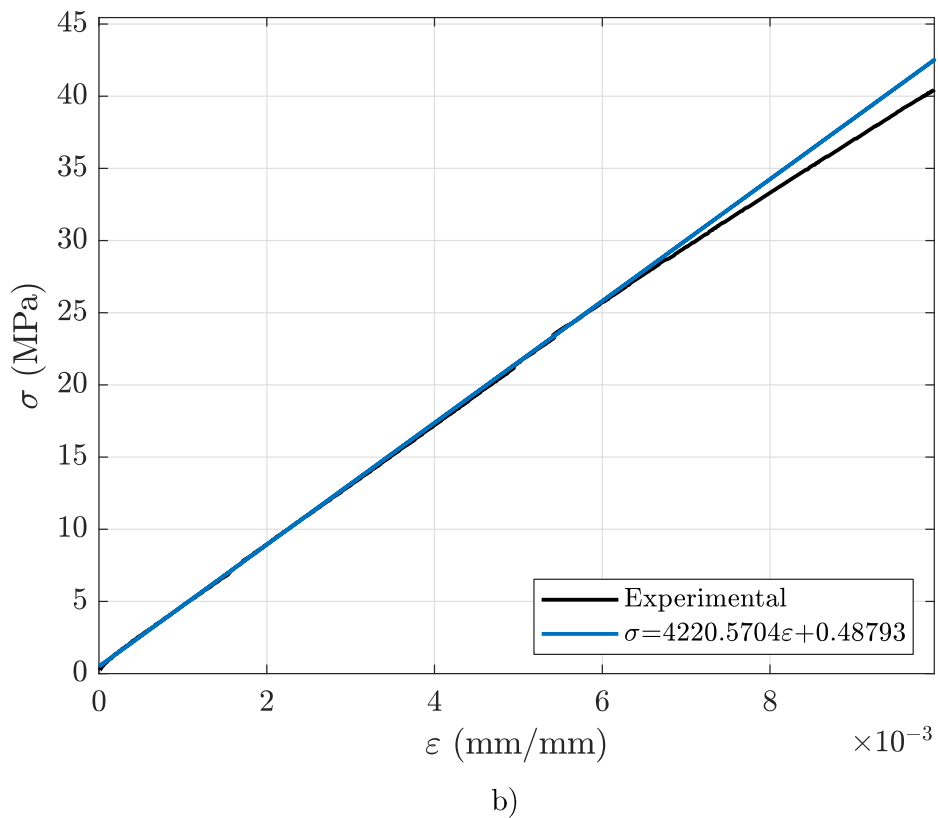
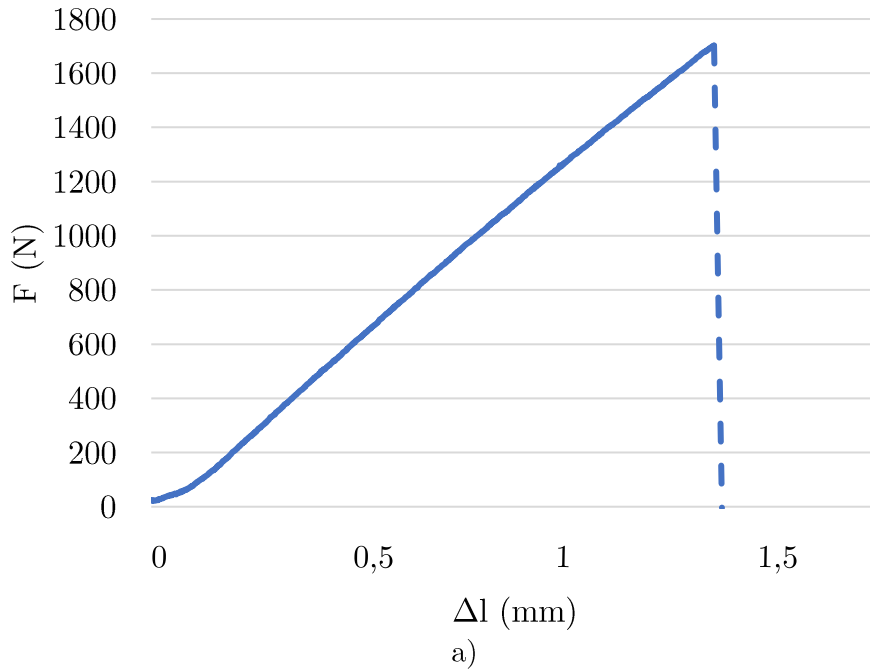


Figura D.5 - Referência, corpo de prova 5: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

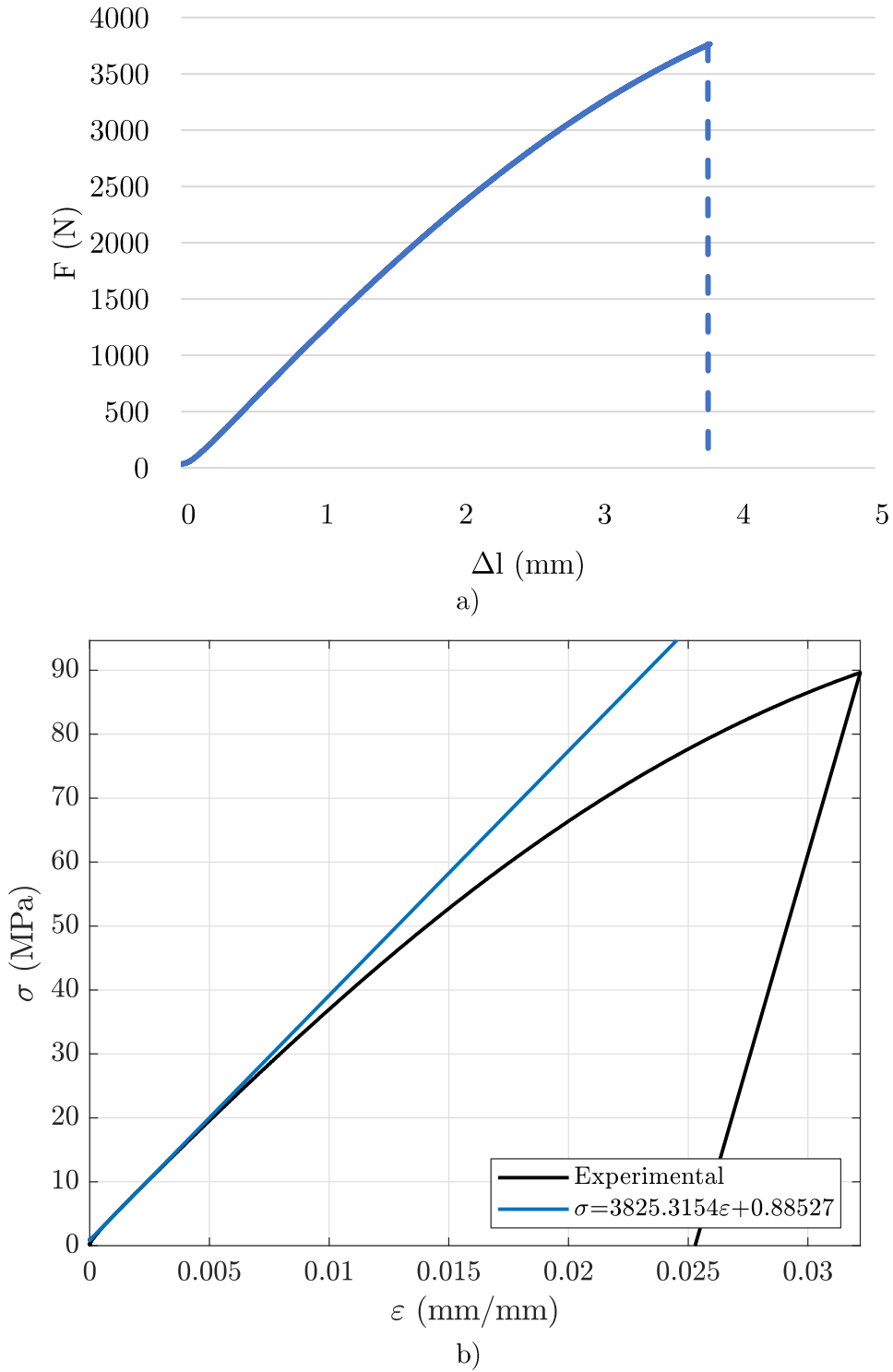


Figura D.6 – 0,01CNT, corpo de prova 1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

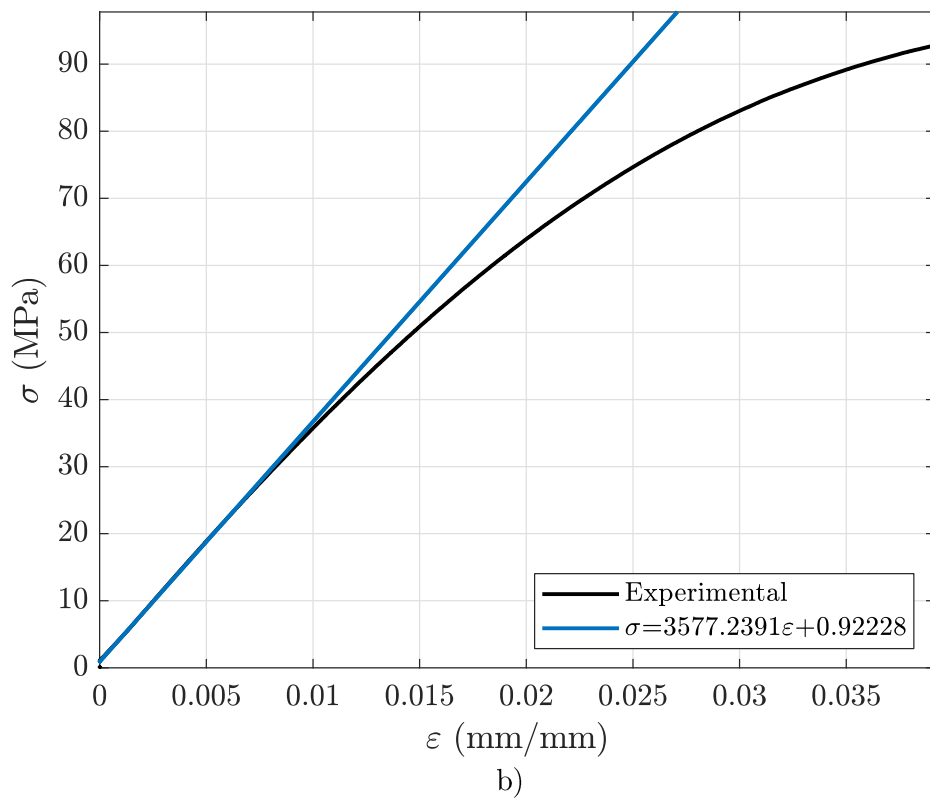
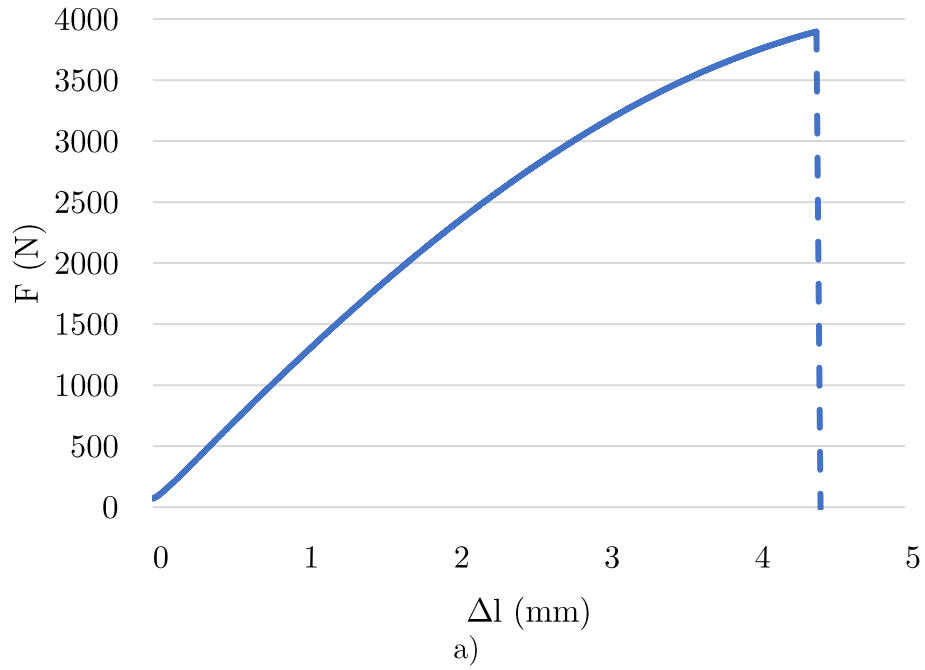
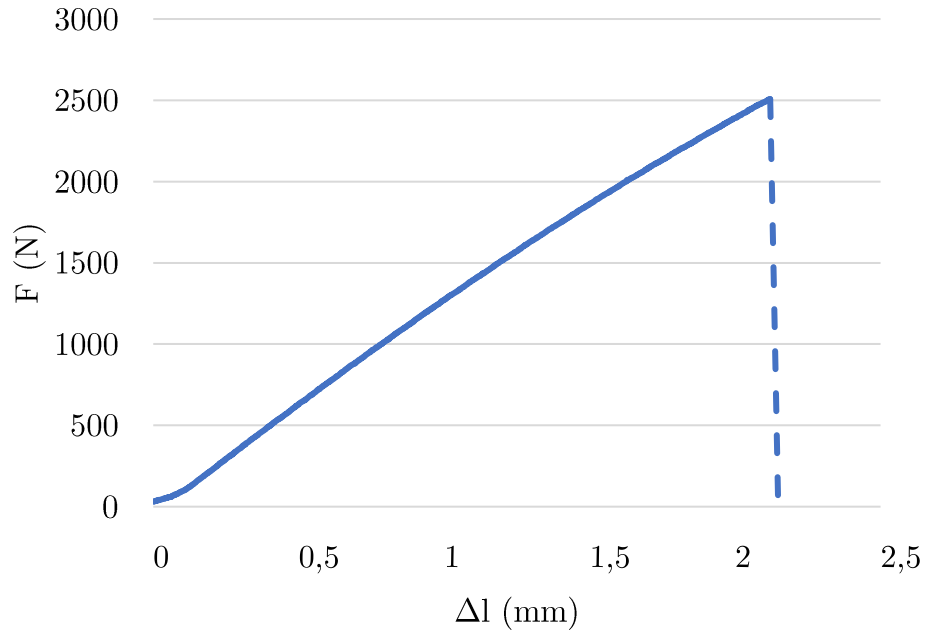
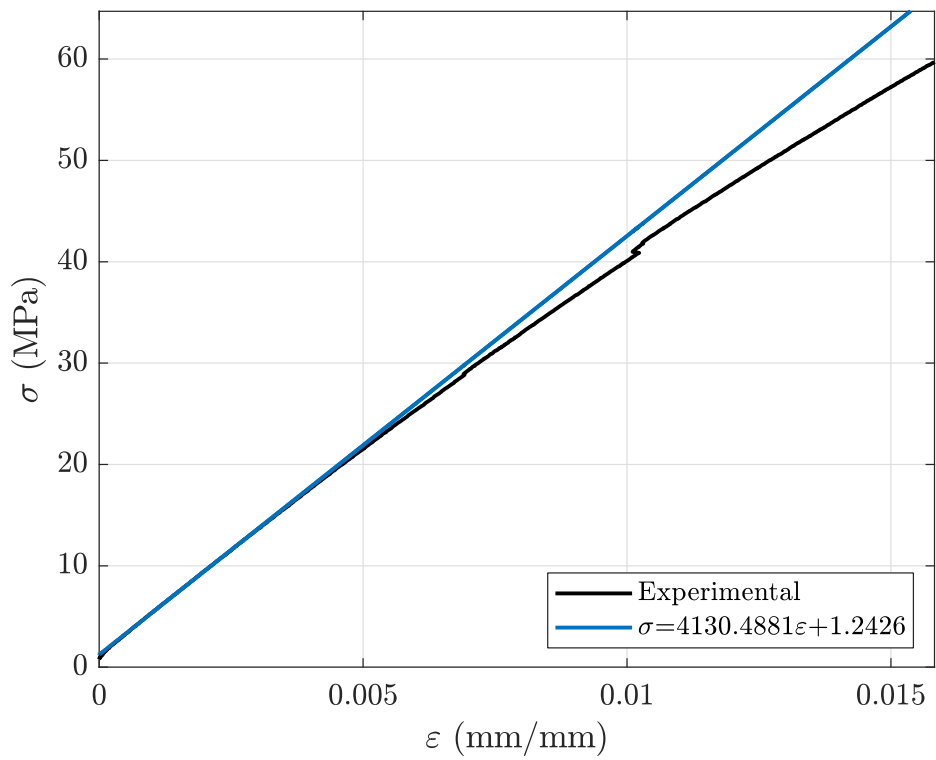


Figura D.7 - 0,01CNT, corpo de prova 2: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

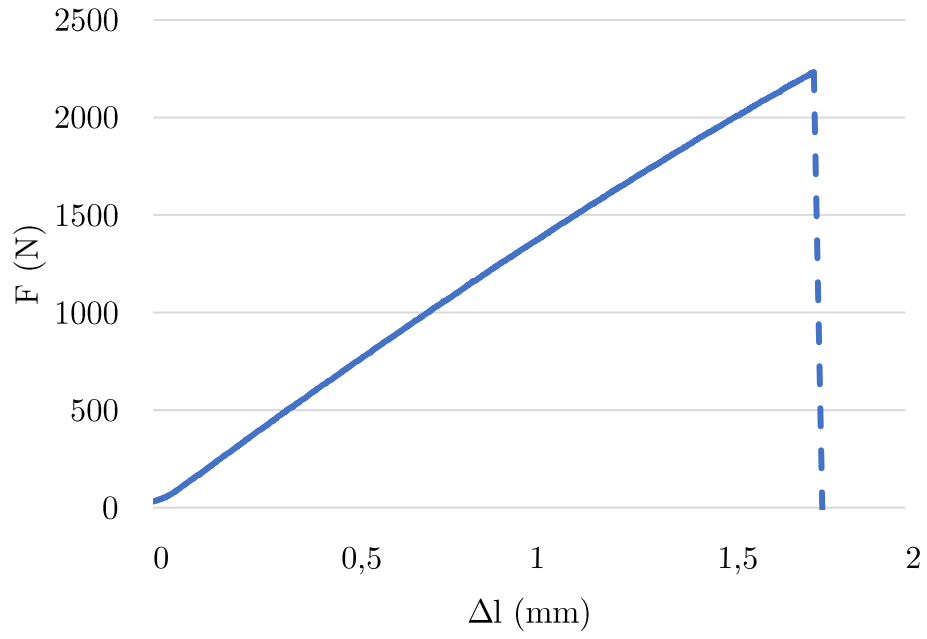


a)

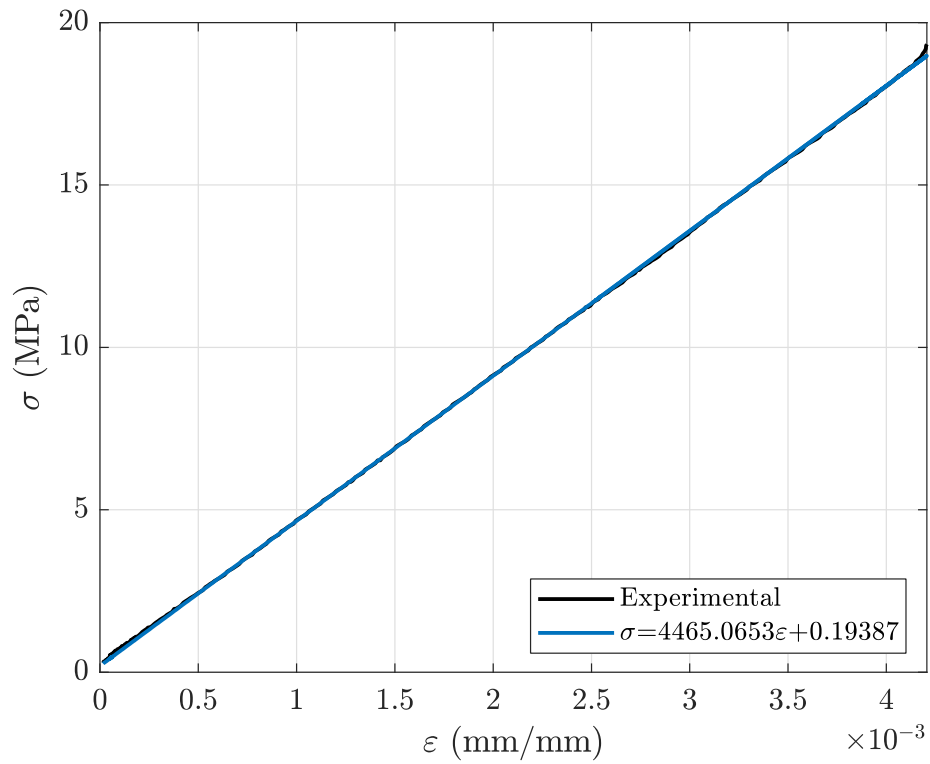


b)

Figura D.8 - 0,01CNT, corpo de prova 3: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

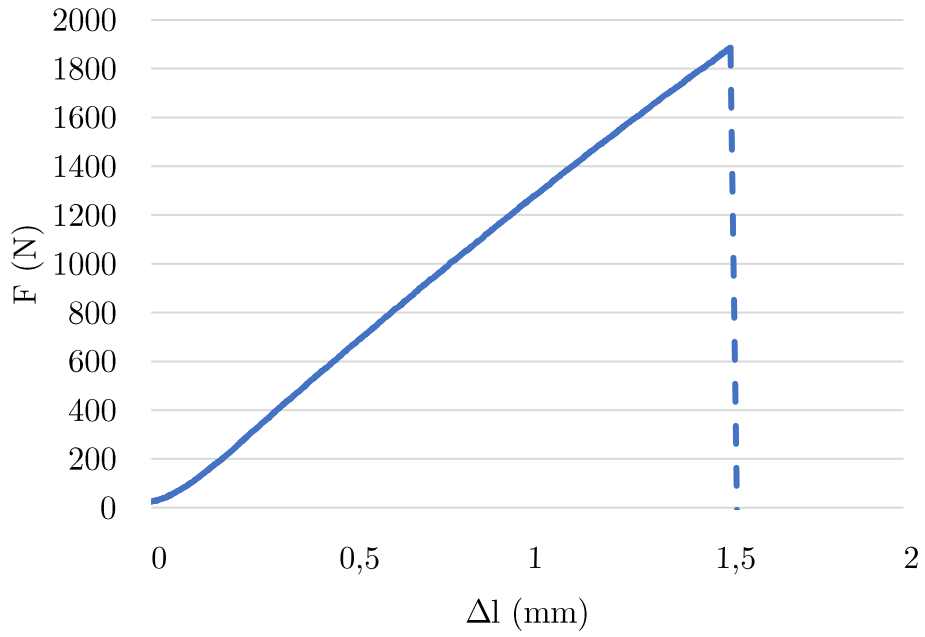


a)

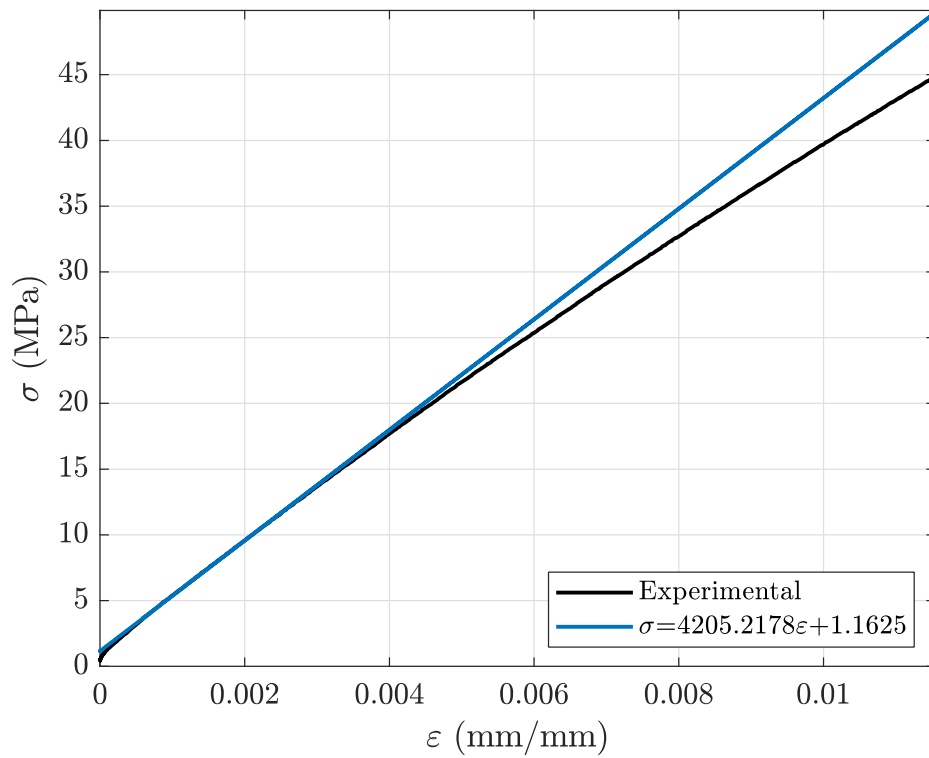


b)

Figura D.9 - 0,01CNT, corpo de prova 4: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

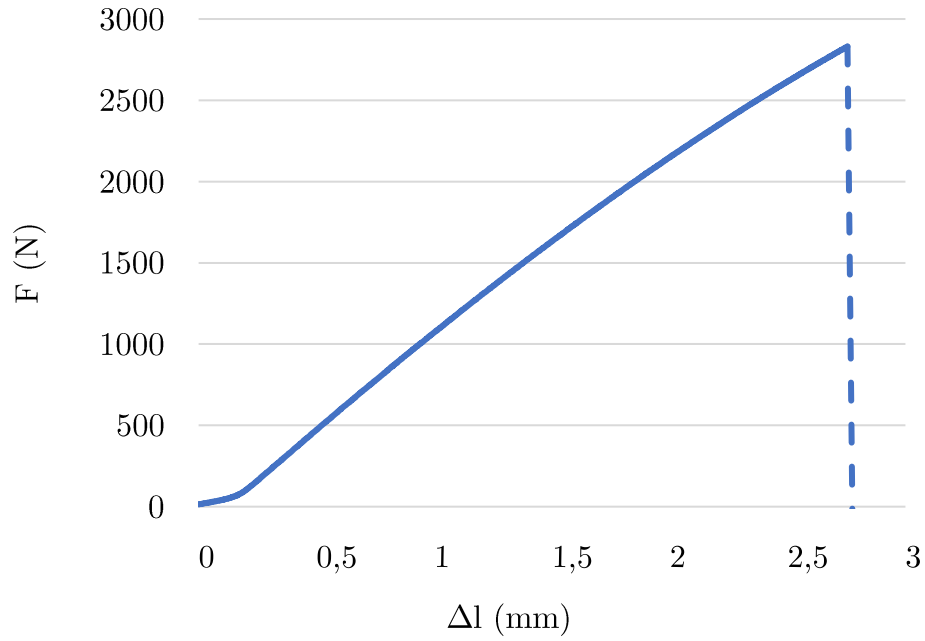


a)

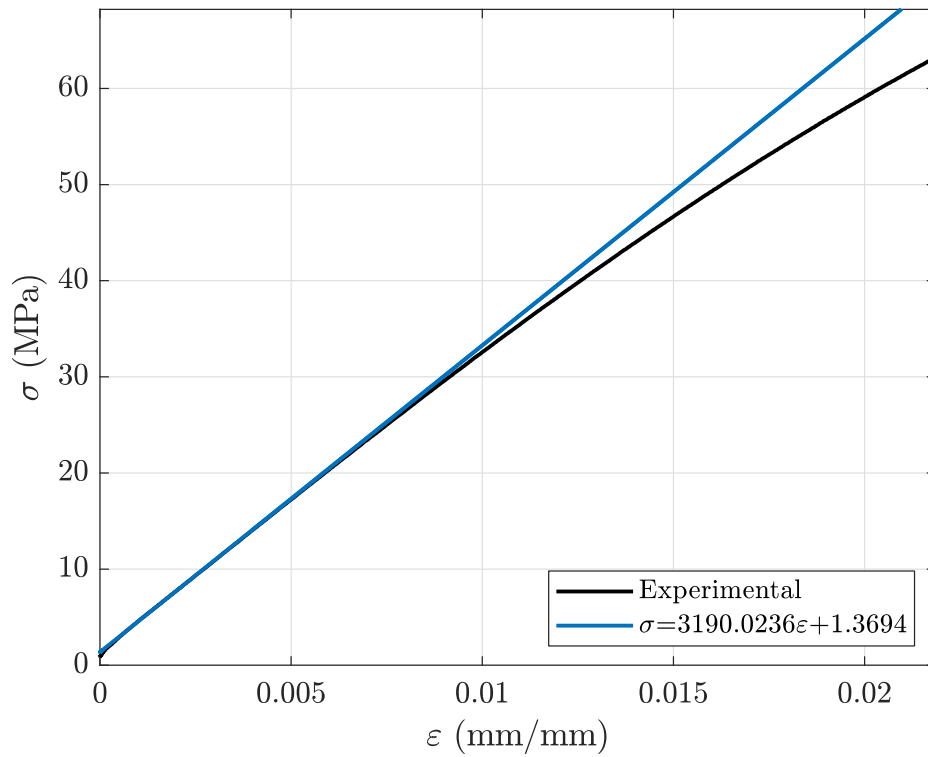


b)

Figura D.10 - 0,01CNT, corpo de prova 5: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

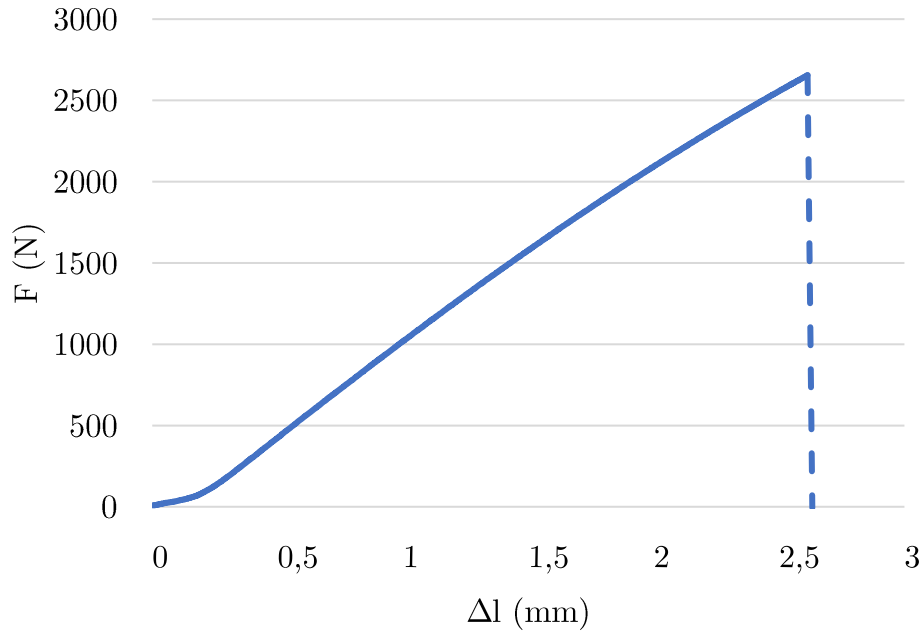


a)

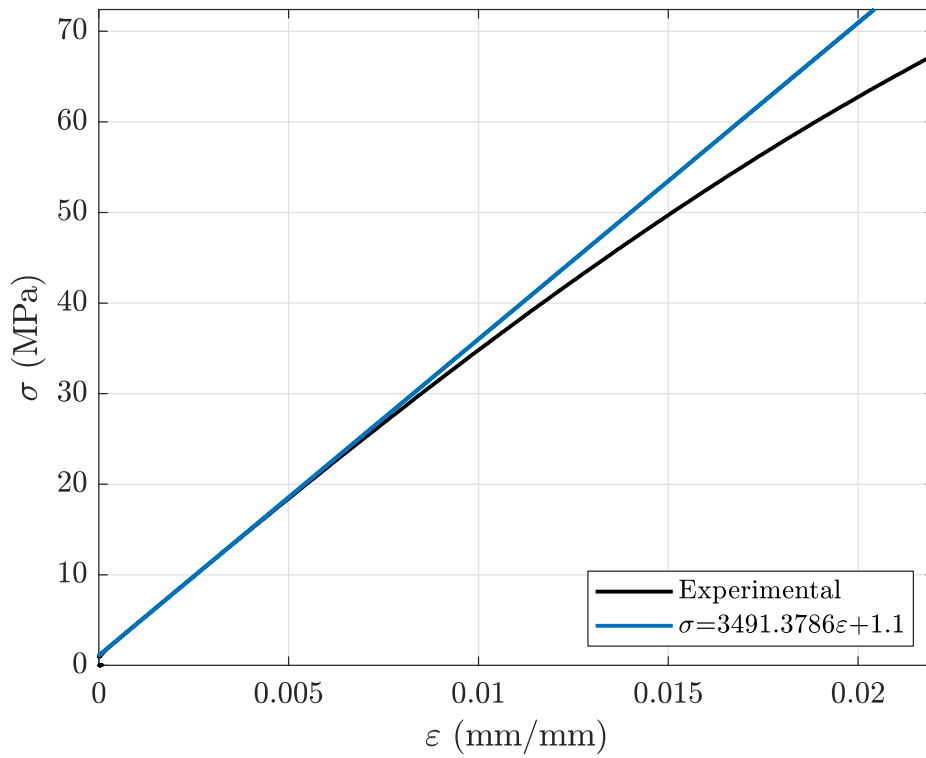


b)

Figura D.11 – 0,05CNT, corpo de prova 1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

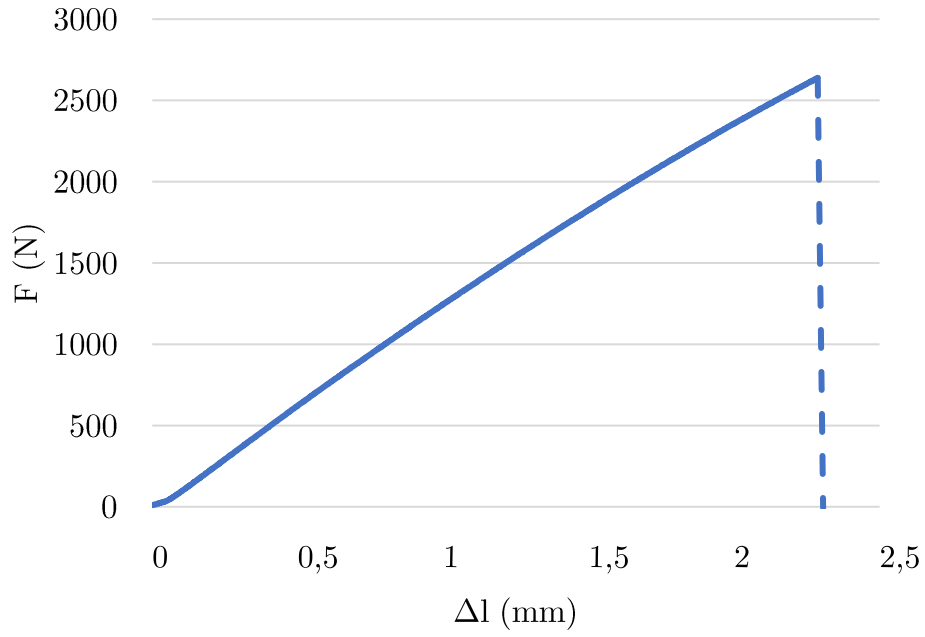


a)

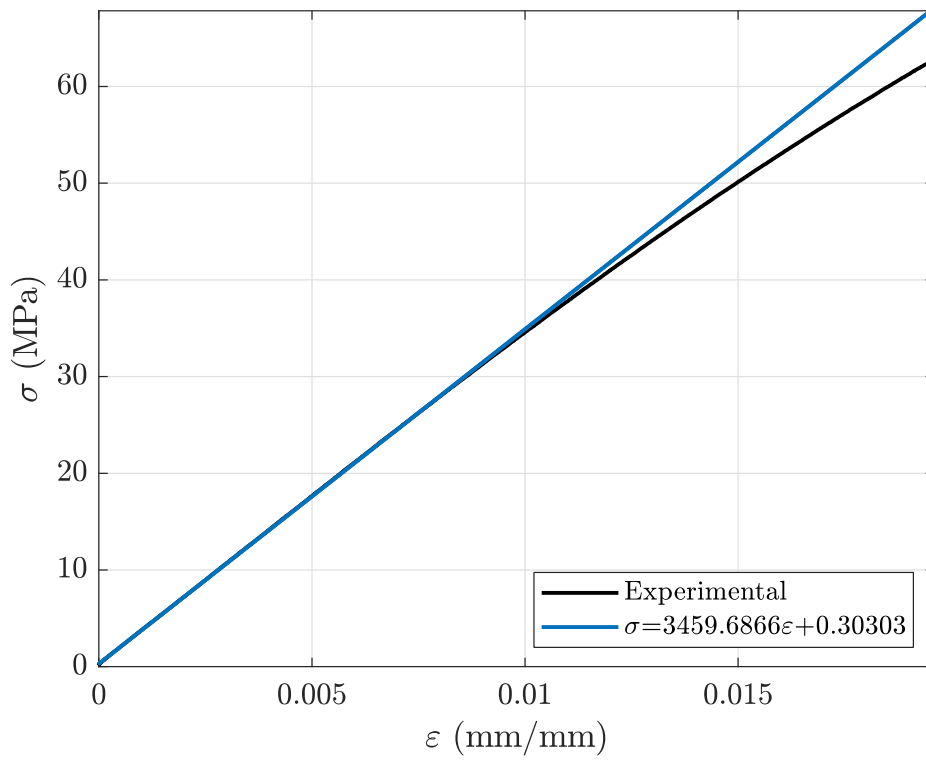


b)

Figura D.12 - 0,05CNT, corpo de prova 2: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

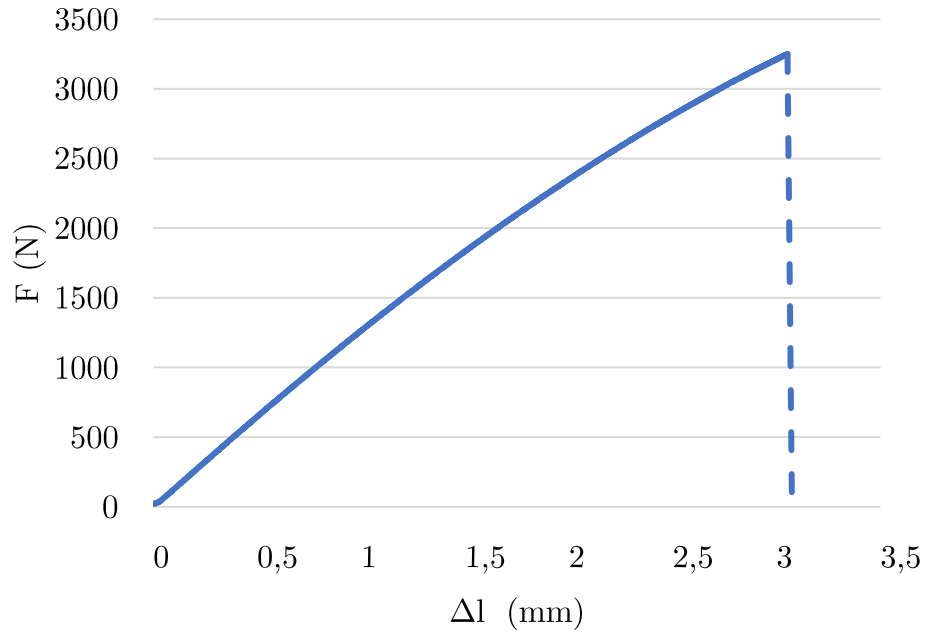


a)

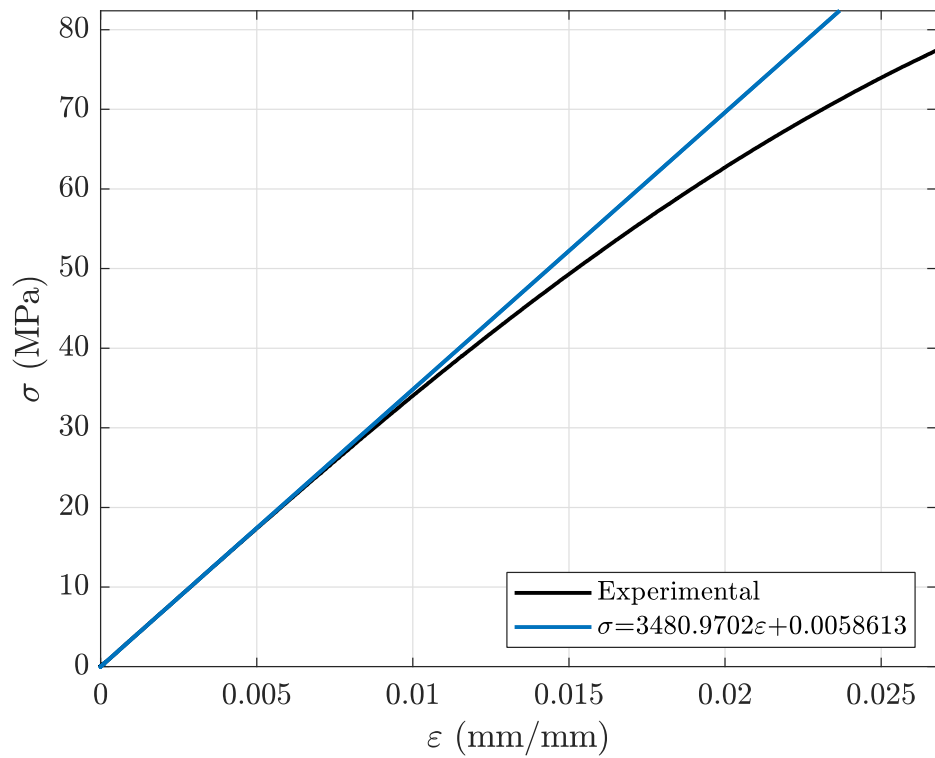


b)

Figura D.13 - 0,05CNT, corpo de prova 3: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

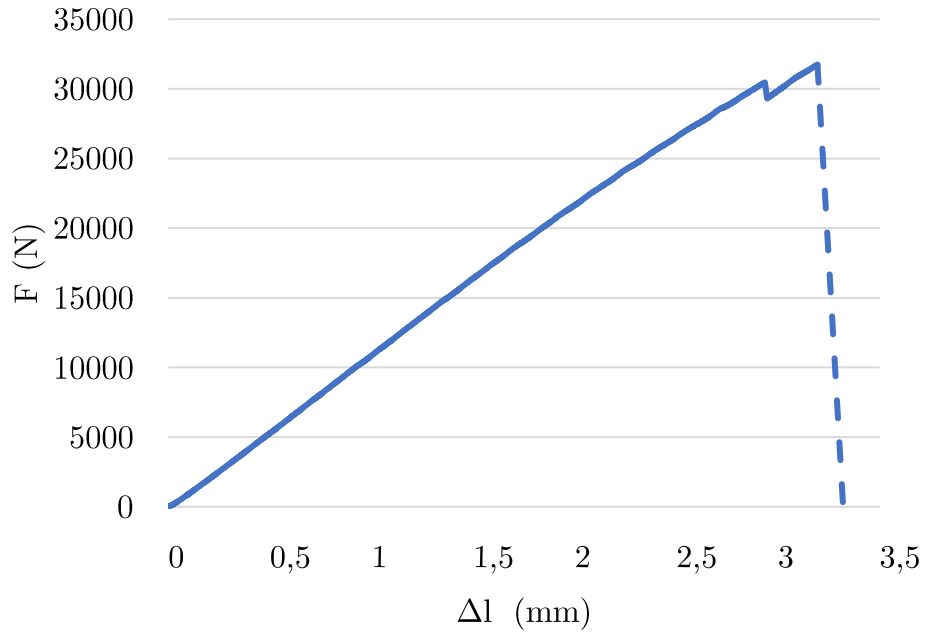


a)

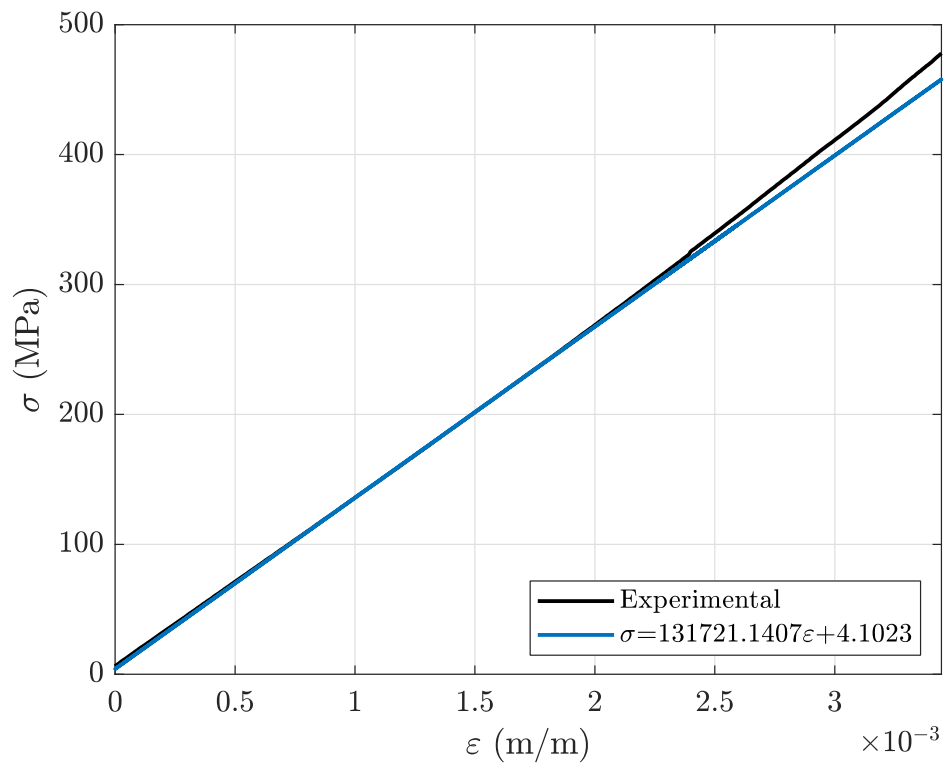


b)

Figura D.14 - 0,05CNT, corpo de prova 4: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

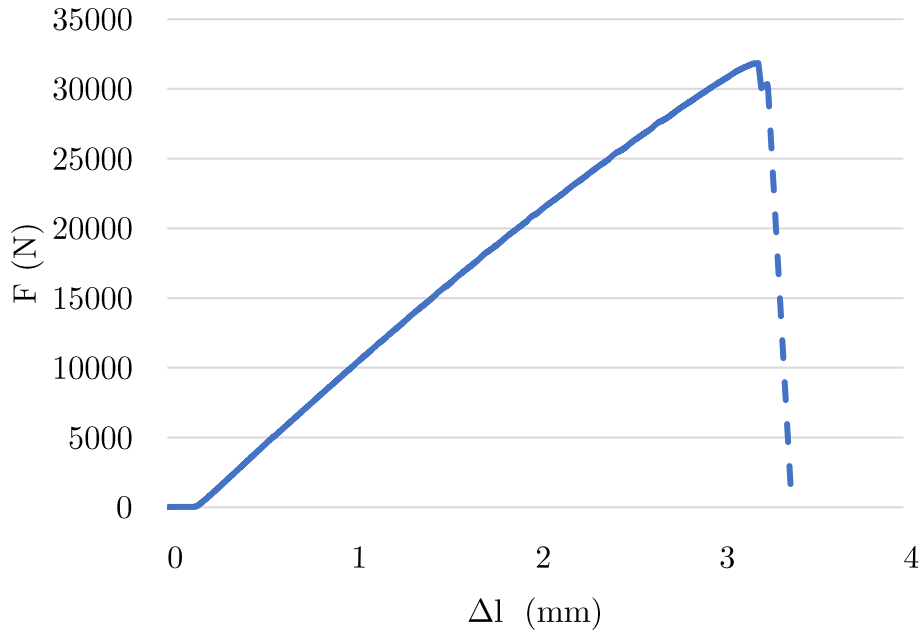


a)

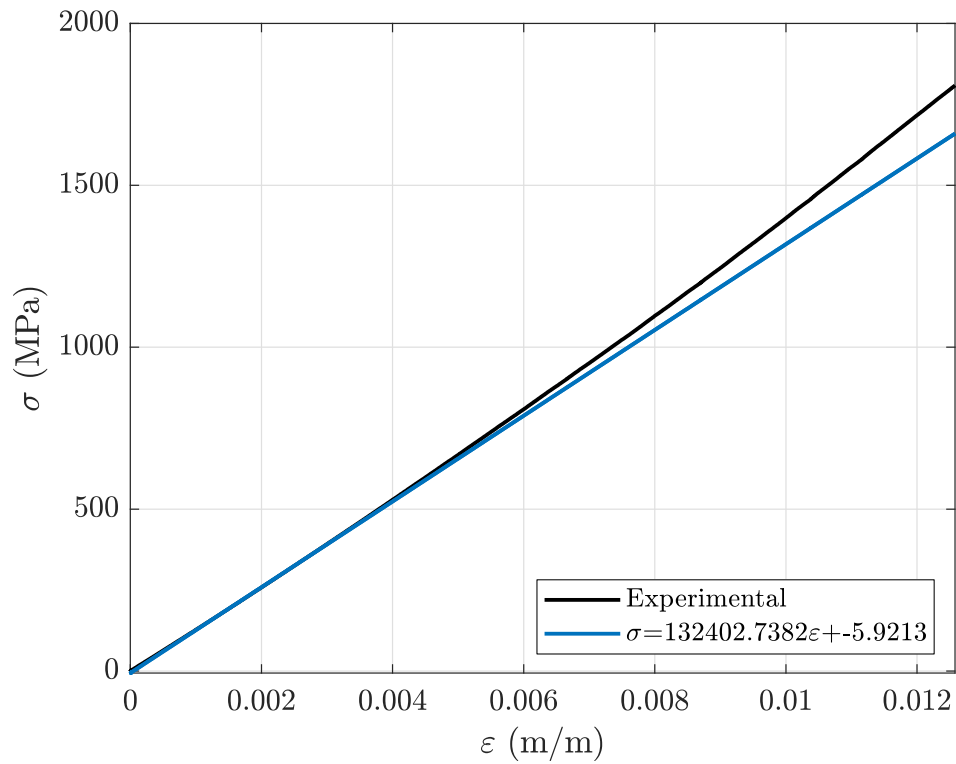


b)

Figura D.15 – CF_Referência-0°, corpo de prova 1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

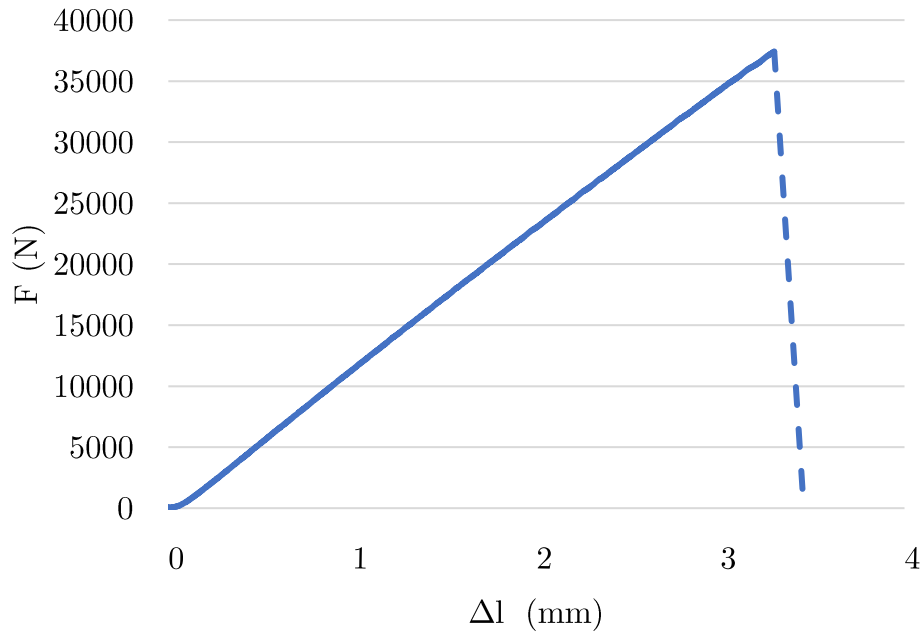


a)

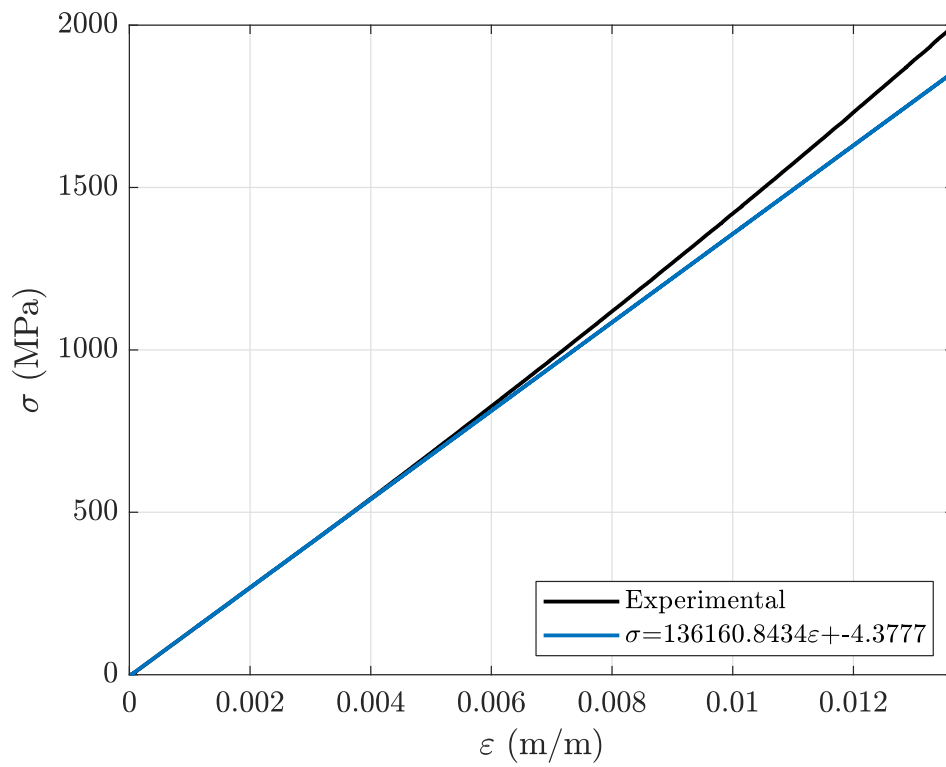


b)

Figura D.16 - CF_Referência-0°, corpo de prova 2: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

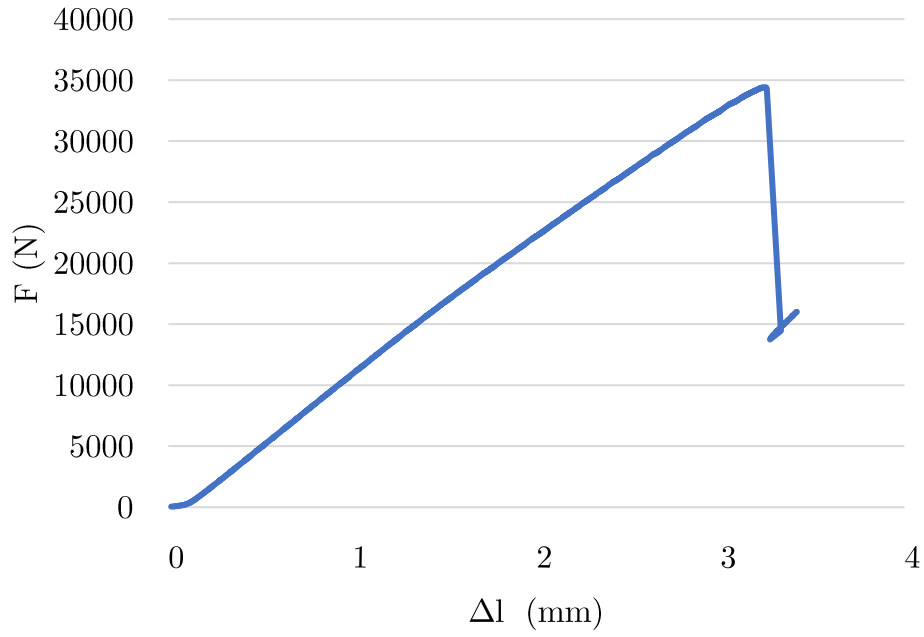


a)

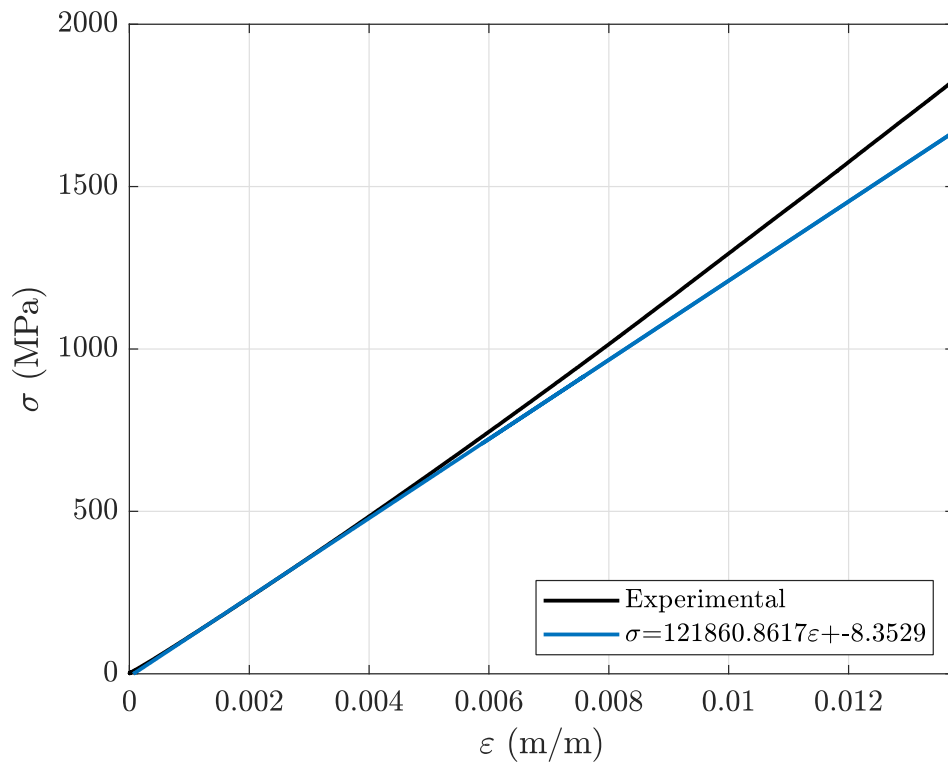


b)

Figura D.17 - CF_0,01CNT-0°, corpo de prova 1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

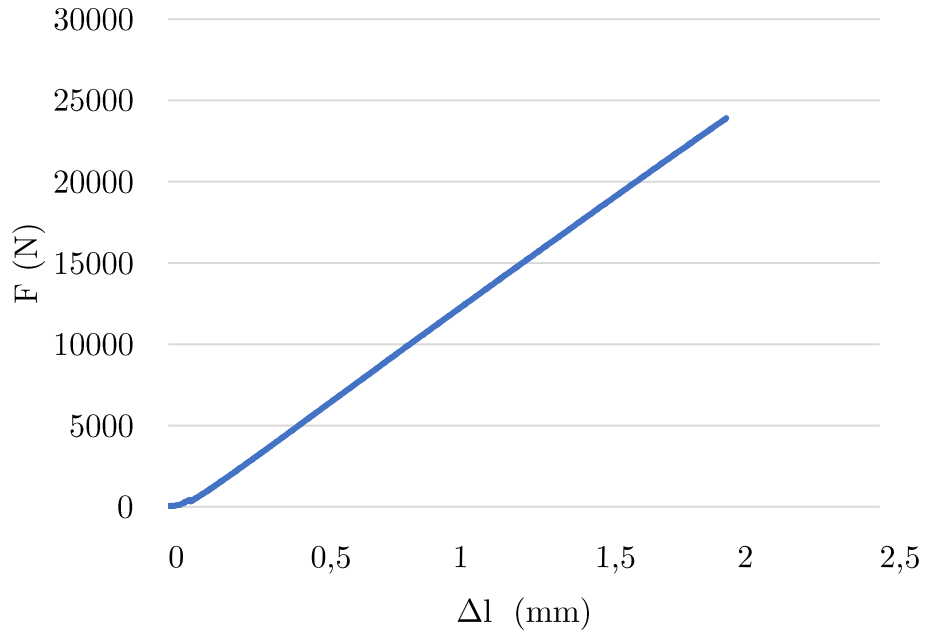


a)

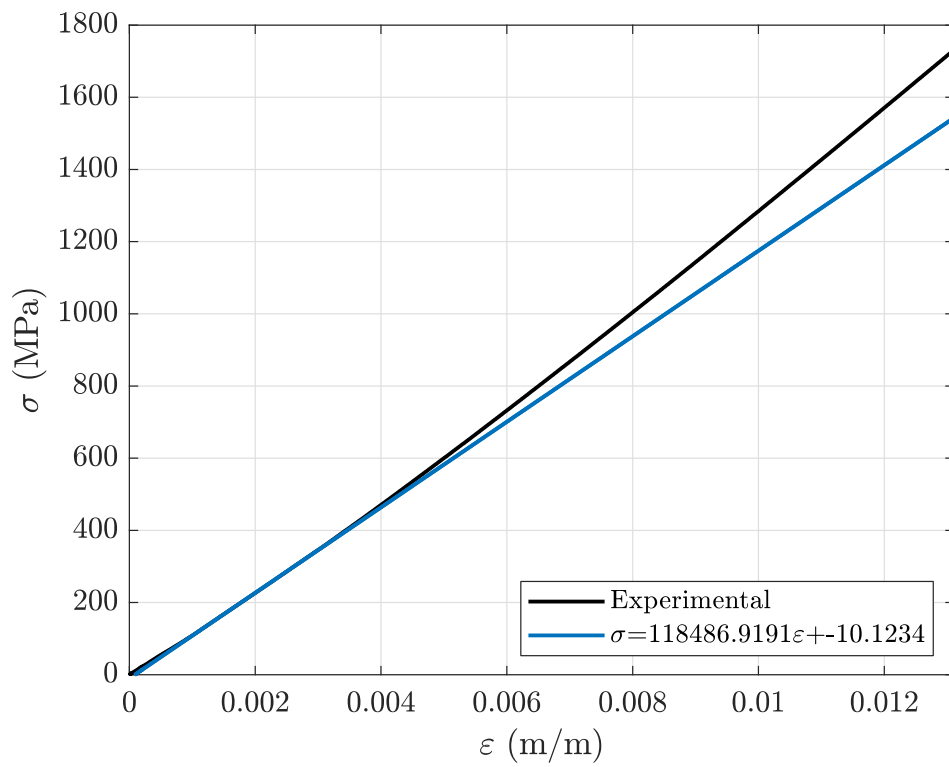


b)

Figura D.18 - CF_0,01CNT-0°, corpo de prova 2: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

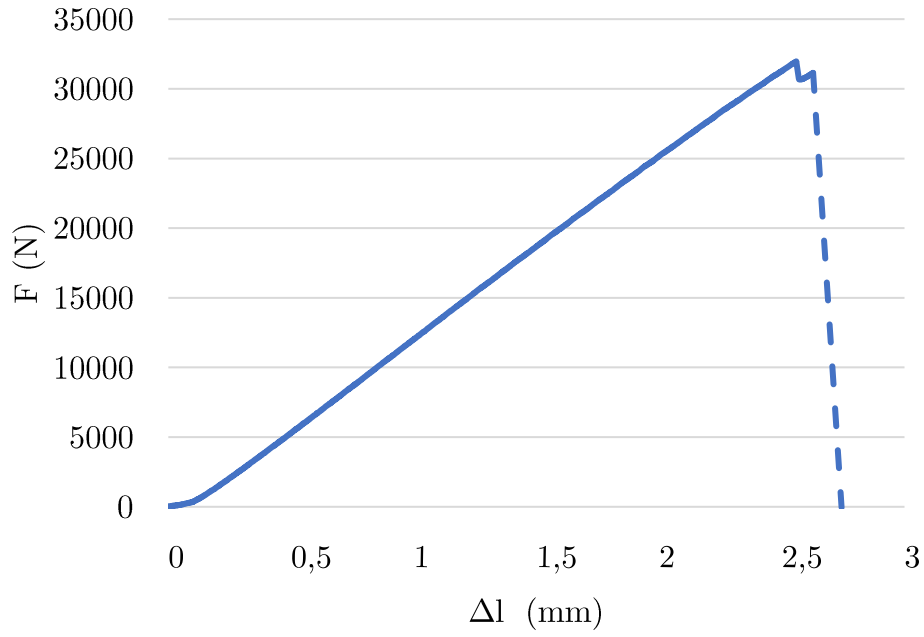


a)

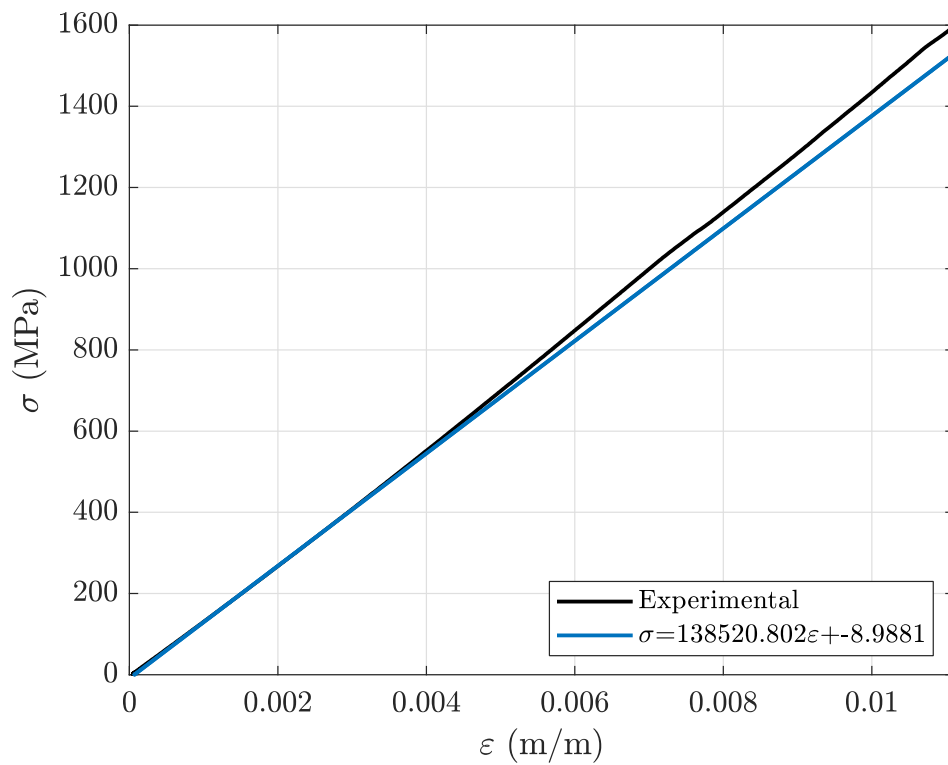


b)

Figura D.19 - CF_0,01CNT-0°, corpo de prova 2.1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

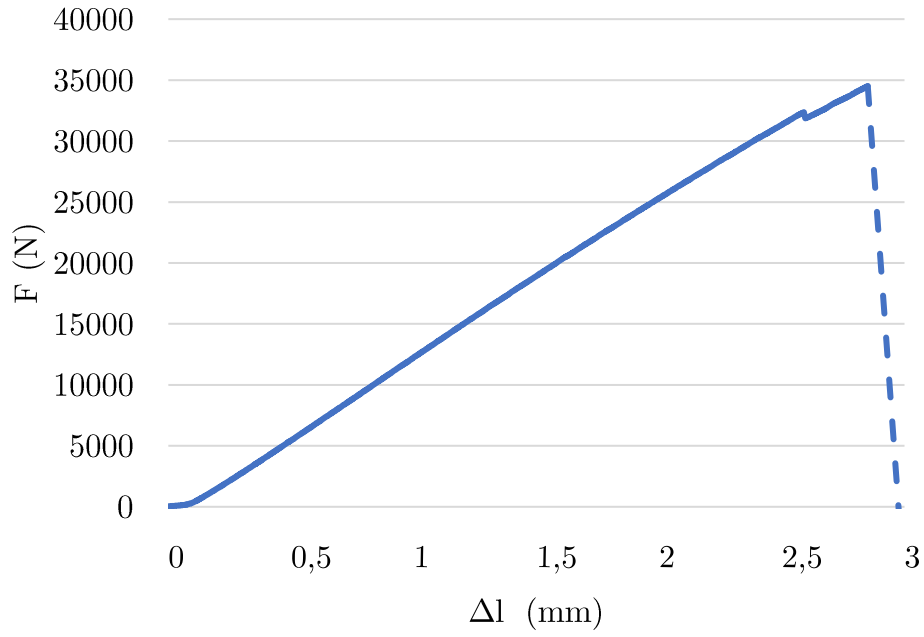


a)

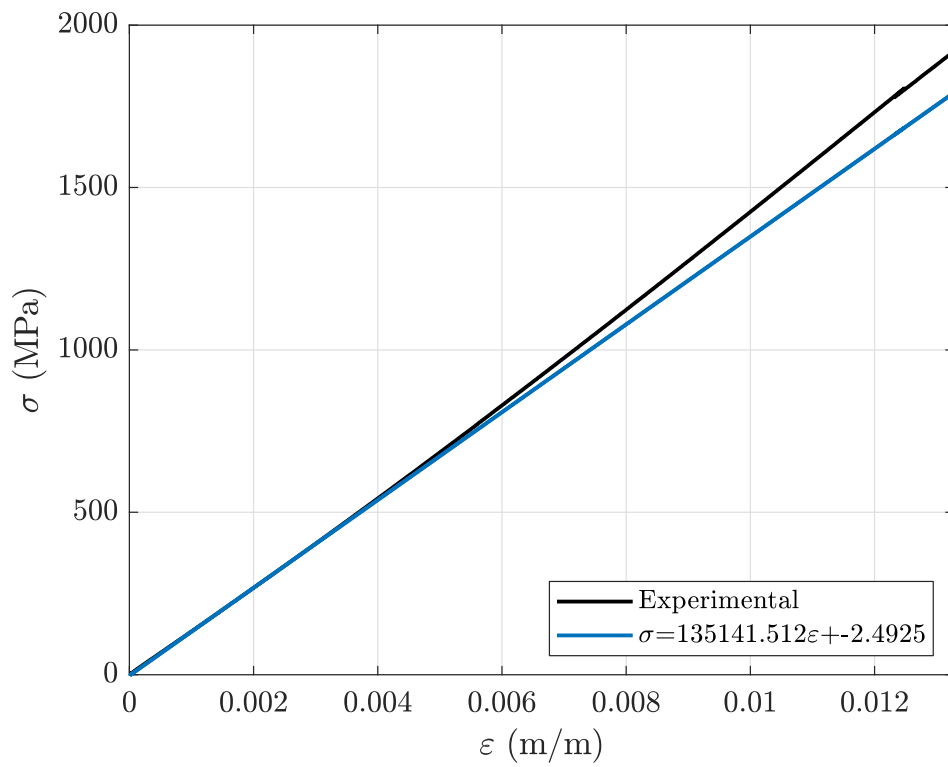


b)

Figura D.20 - CF_0,05CNT-0°, corpo de prova 1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

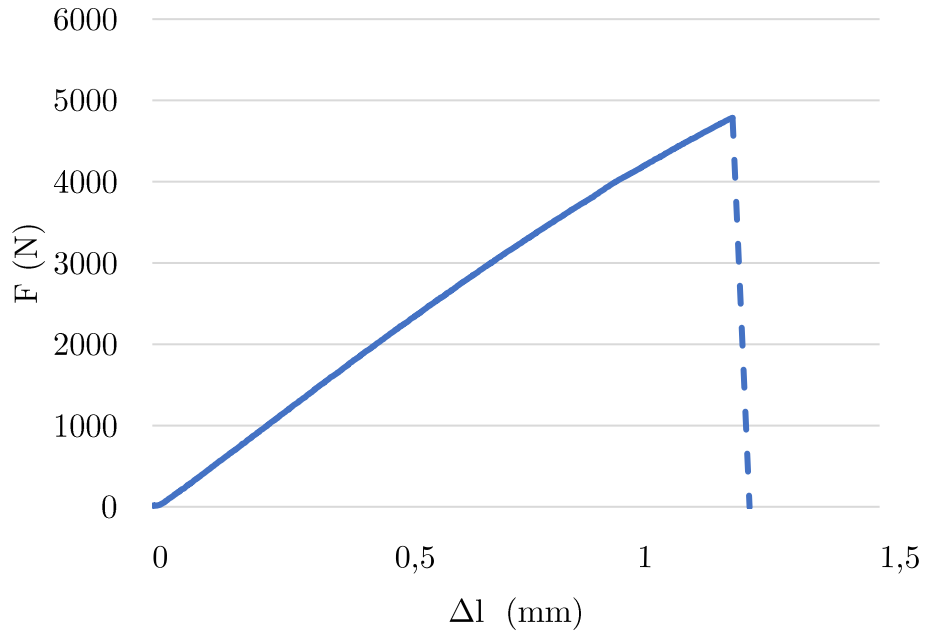


a)

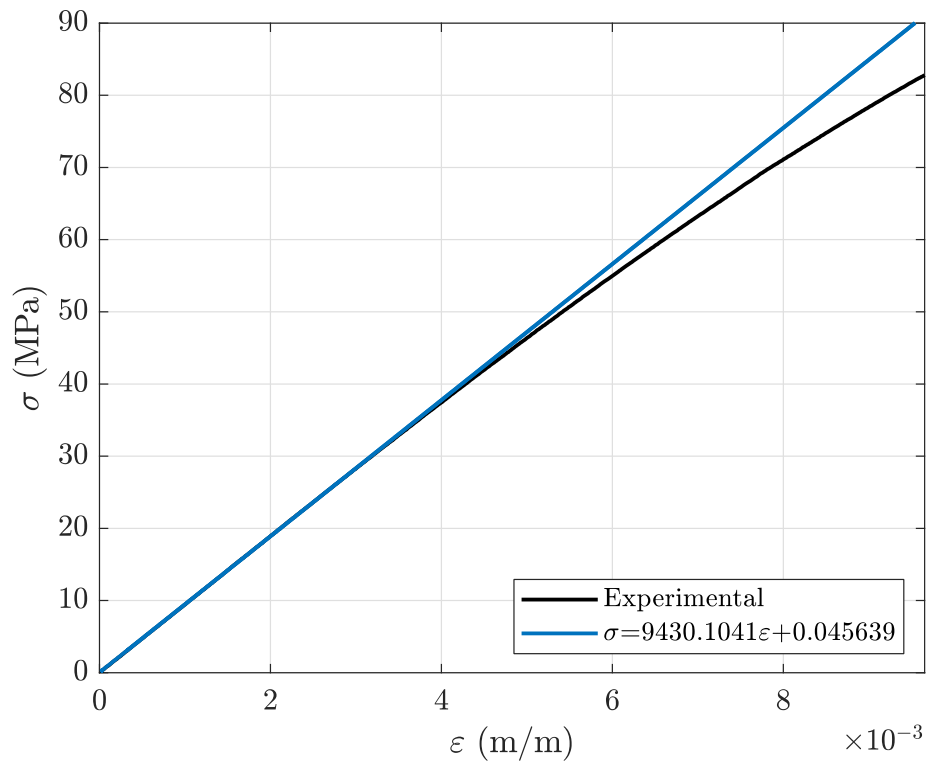


b)

Figura D.21 - CF_0,05CNT-0°, corpo de prova 2: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

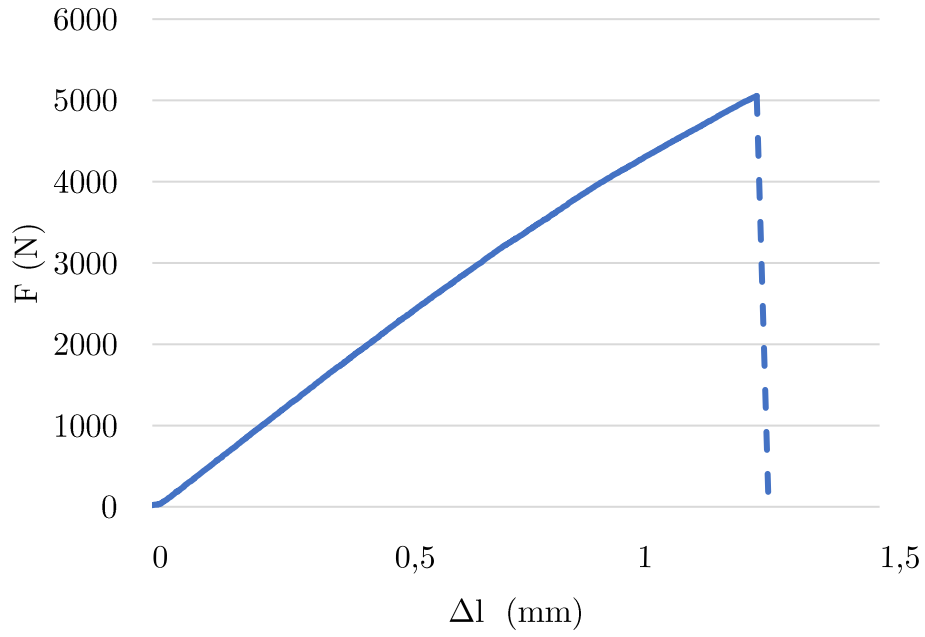


a)

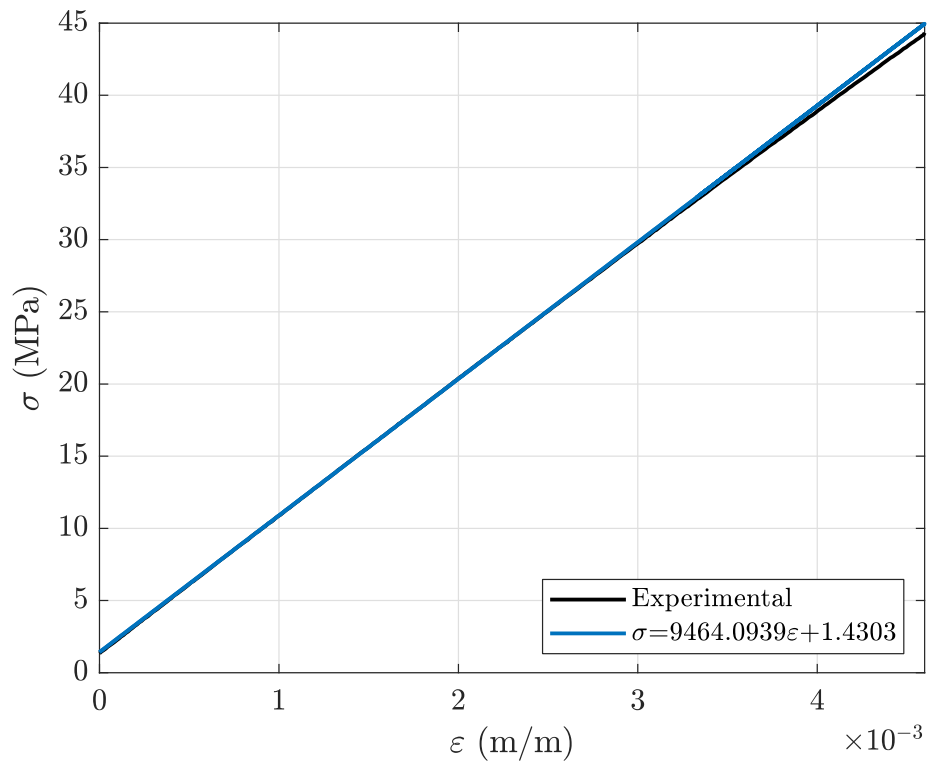


b)

Figura D.22 - CF_Referência_90°, corpo de prova 1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

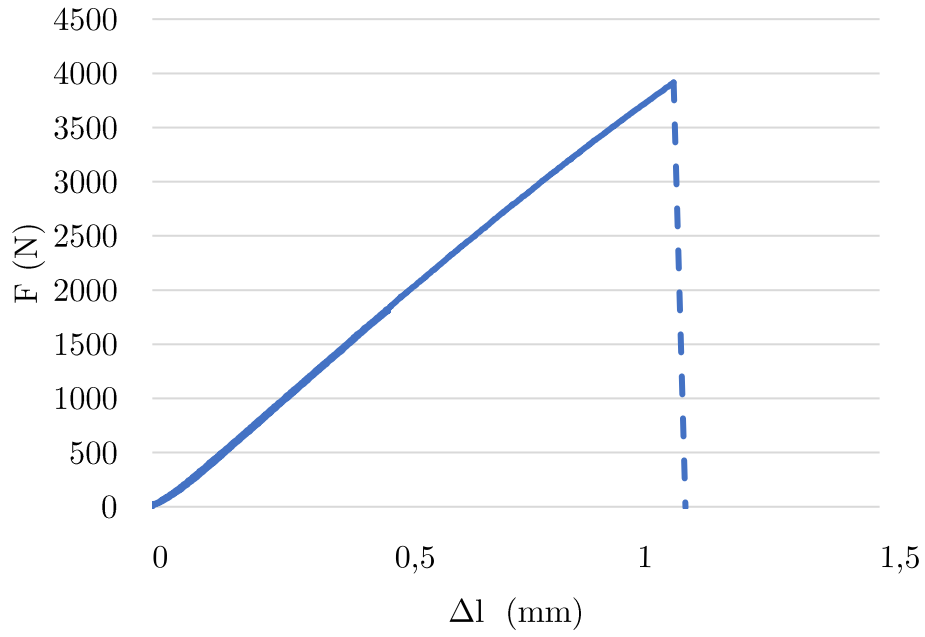


a)

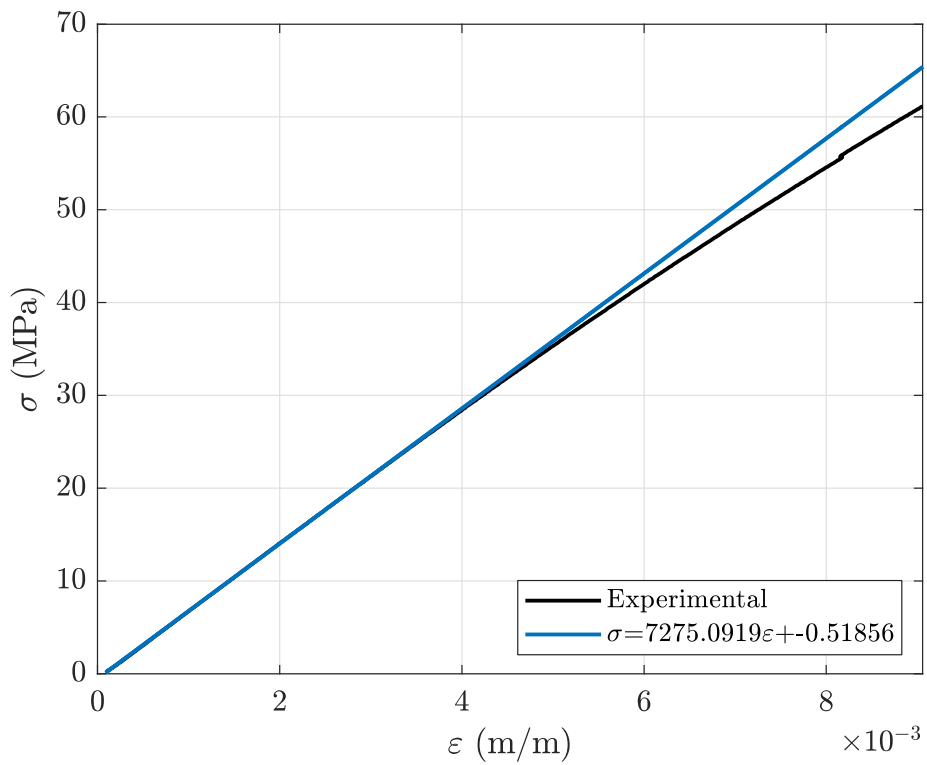


b)

Figura D.23 - CF_Referência_90°, corpo de prova 2: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.



a)



b)

Figura D.24 - CF_0,01CNT_90°, corpo de prova 1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

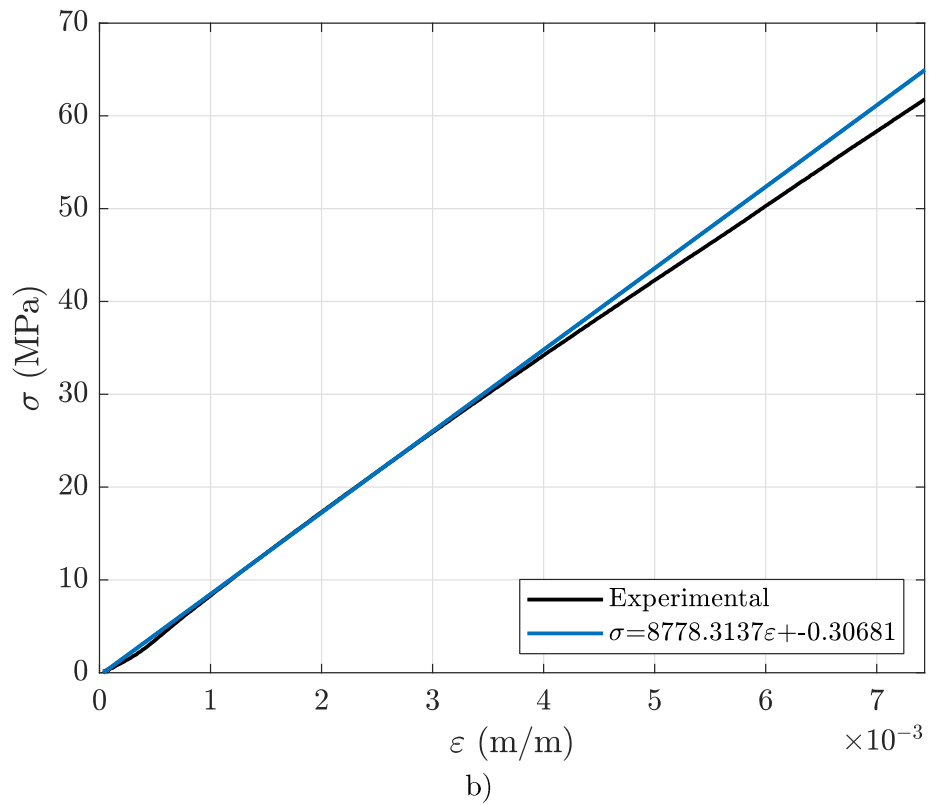
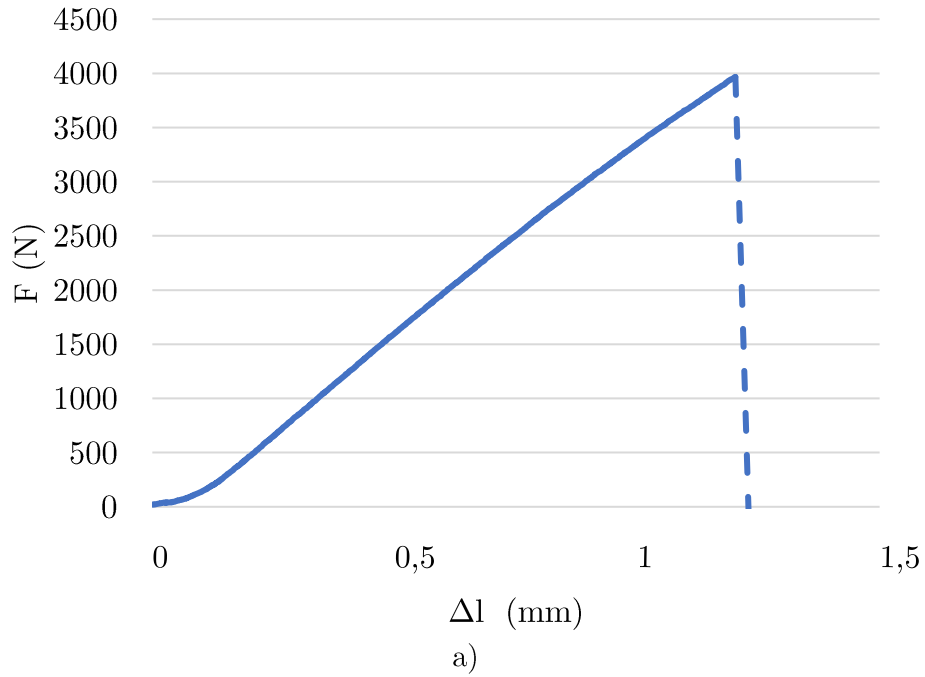
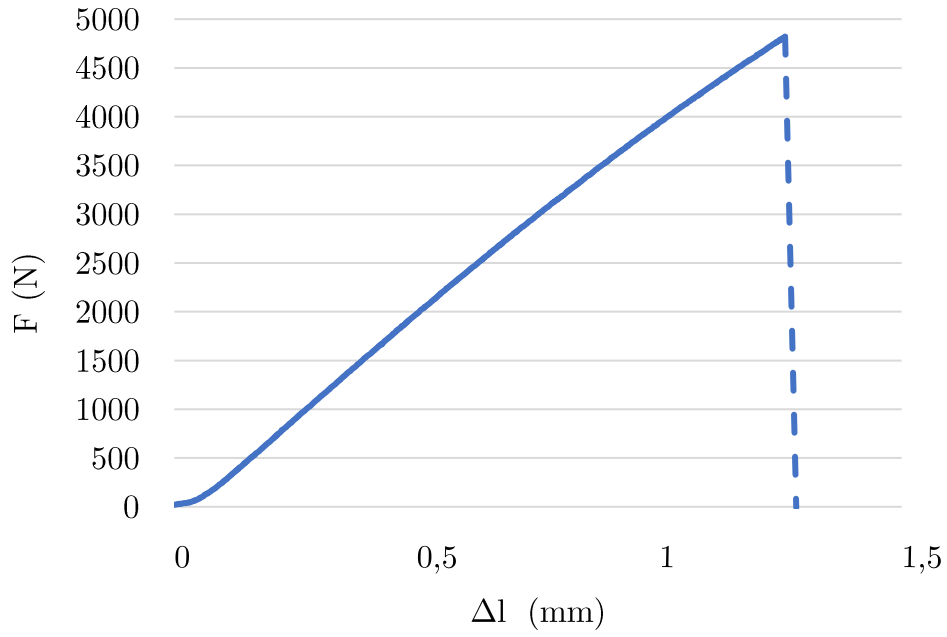
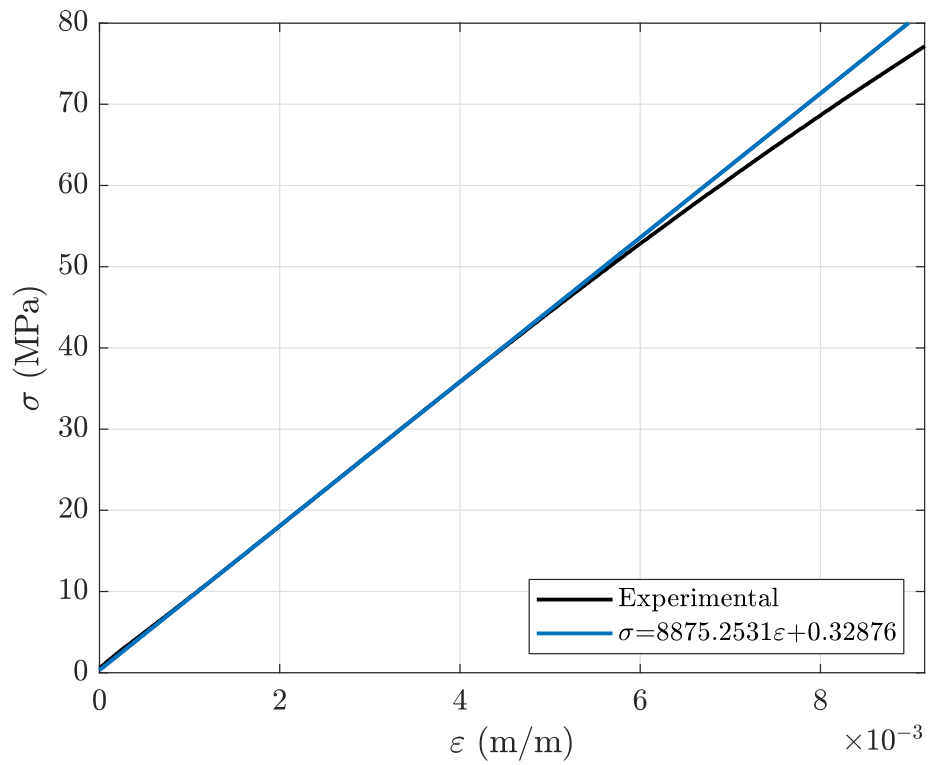


Figura D.25 - CF_0,01CNT_90°, corpo de prova 2: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

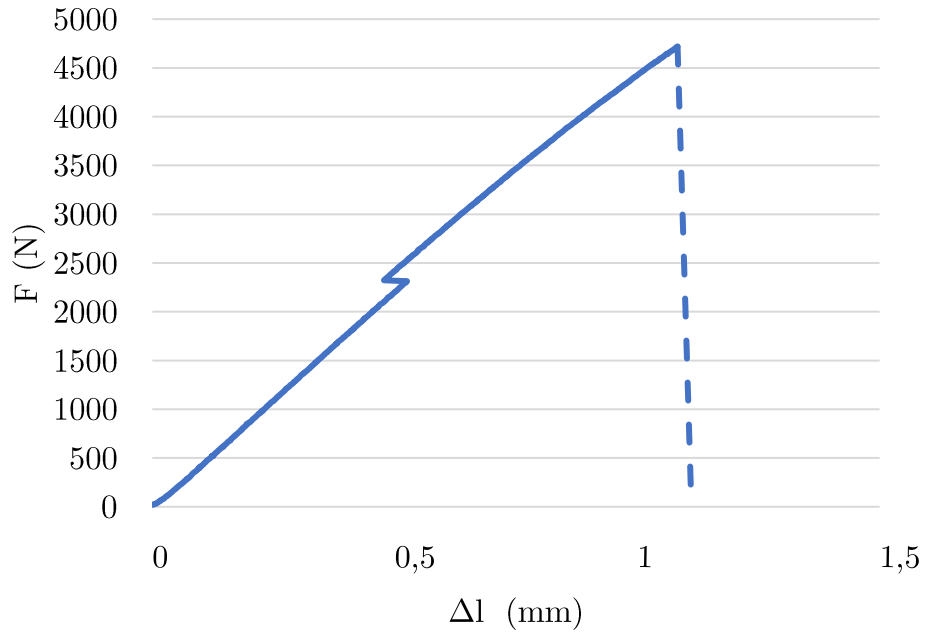


a)

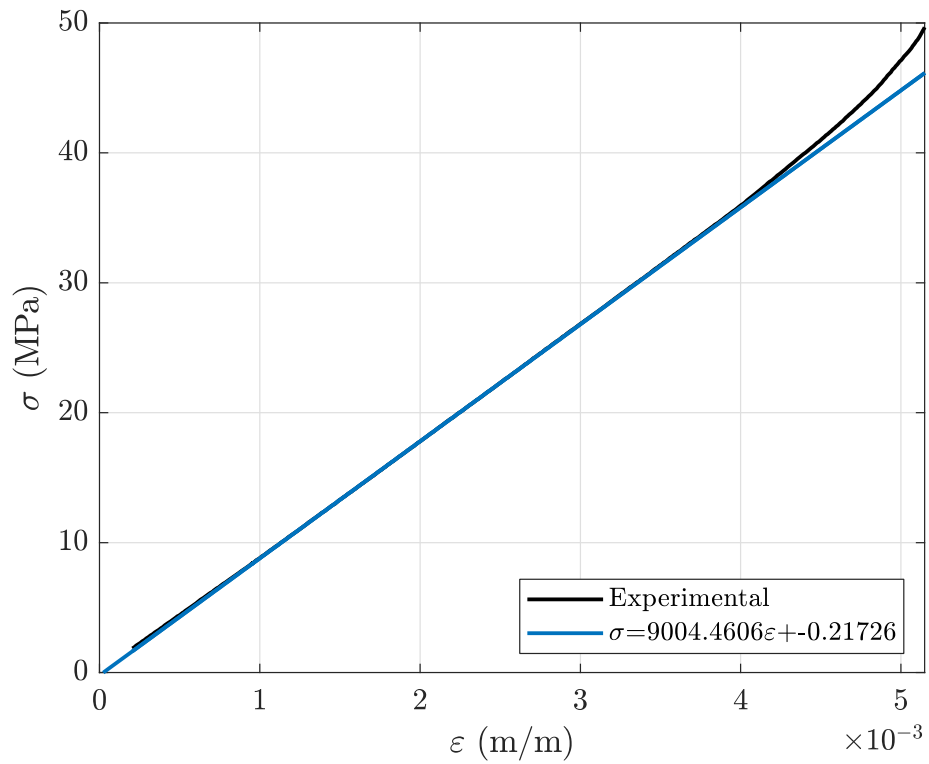


b)

Figura D.26 - CF_0,05CNT_90°, corpo de prova 1: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.



a)



b)

Figura D.27 - CF_0,05CNT_90°, corpo de prova 2: (a) Gráfico Força-Deslocamento; (b) Gráfico Tensão-Deformação.

Anexo E – Gráficos deformação transversal-deformação longitudinal obtidos a partir dos ensaios de tração

Os gráficos deformação transversal-deformação longitudinal obtidos em alguns corpos de prova são ilustrados no presente anexo.

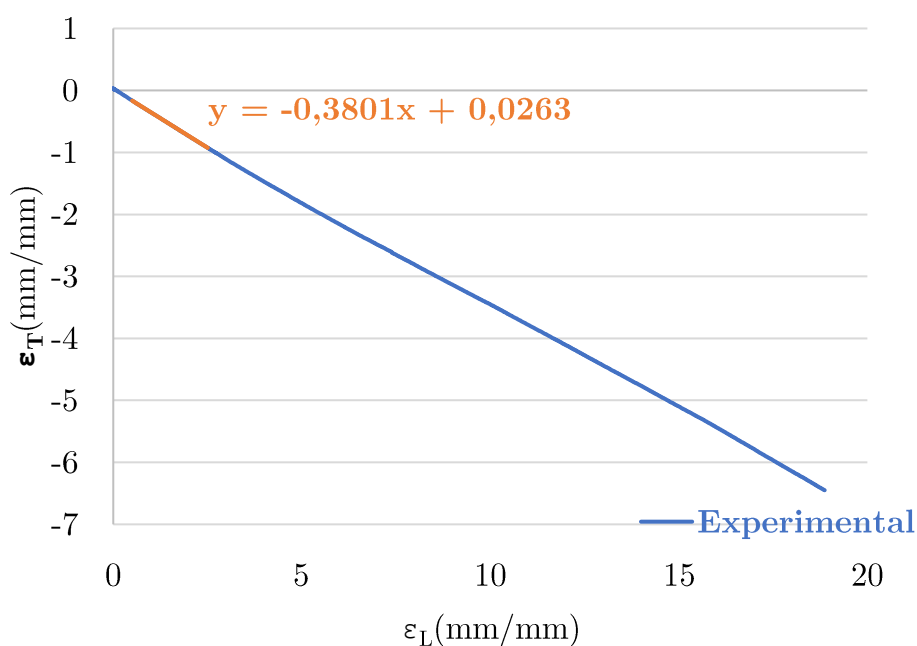


Figura E.1 – Referência, corpo de prova 3: Determinação do coeficiente de Poisson.

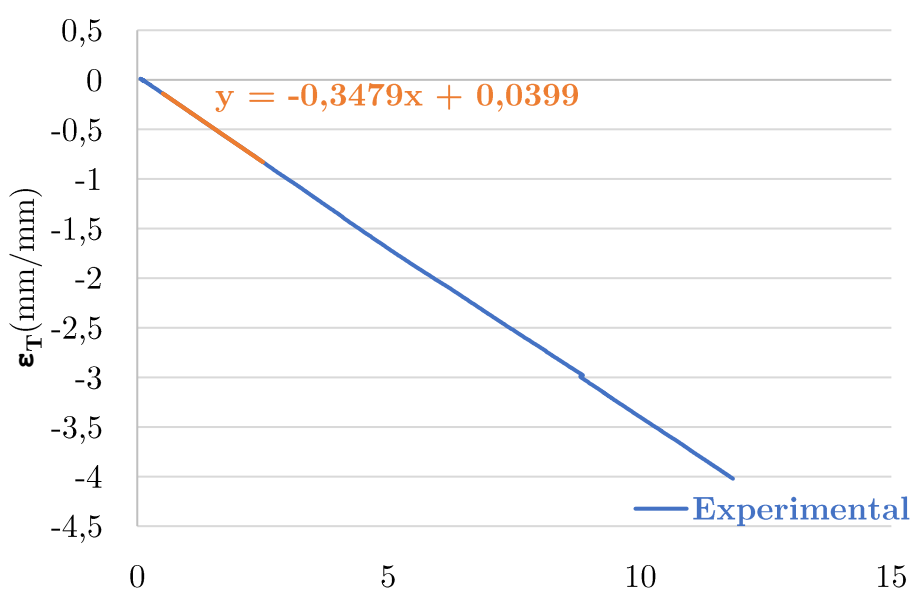


Figura E.2 - Referência, corpo de prova 4: Determinação do coeficiente de Poisson.

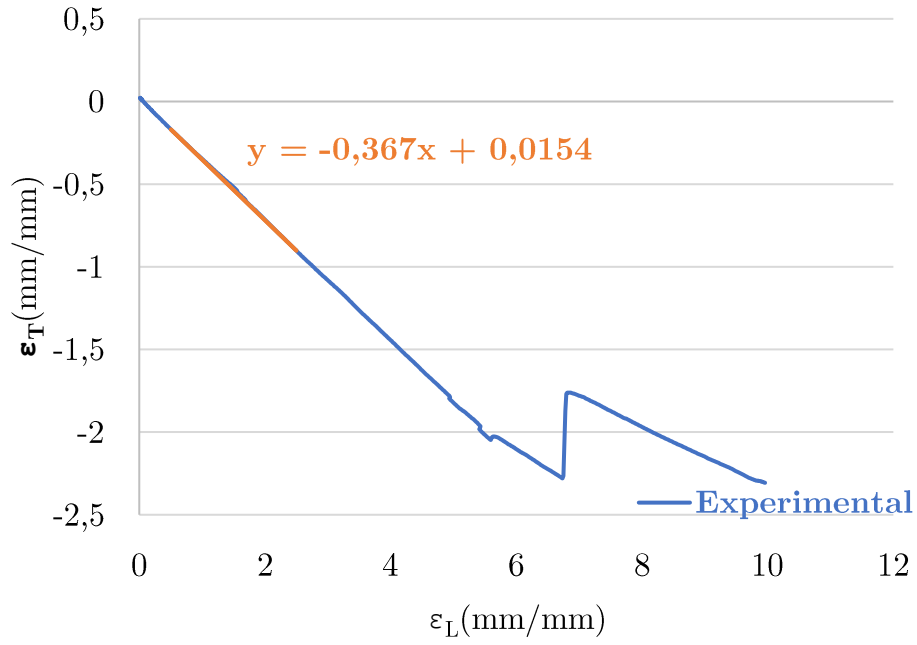


Figura E.3 - Referência, corpo de prova 5: Determinação do coeficiente de Poisson.

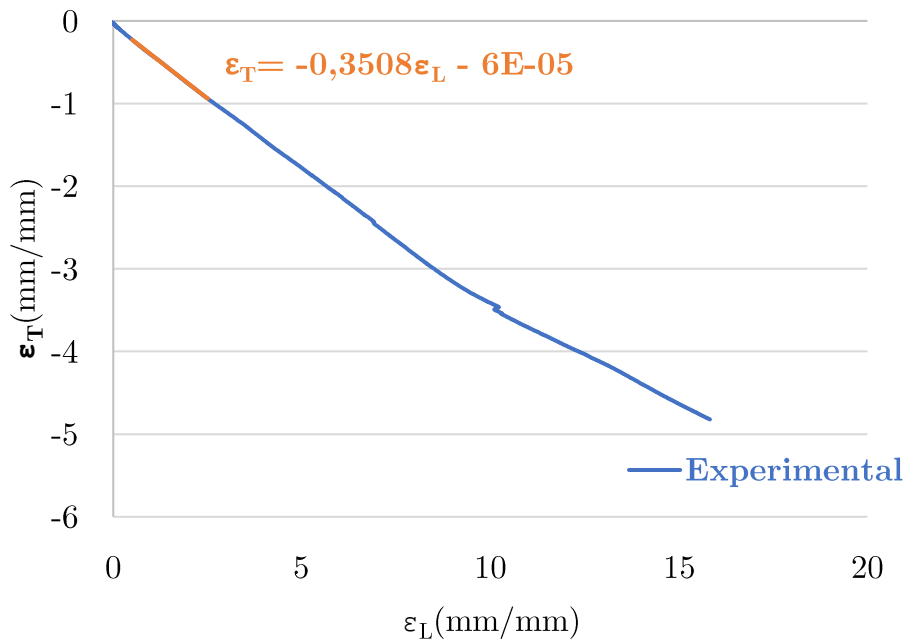


Figura E.4 - 0,01CNT, corpo de prova 3: Determinação do coeficiente de Poisson.

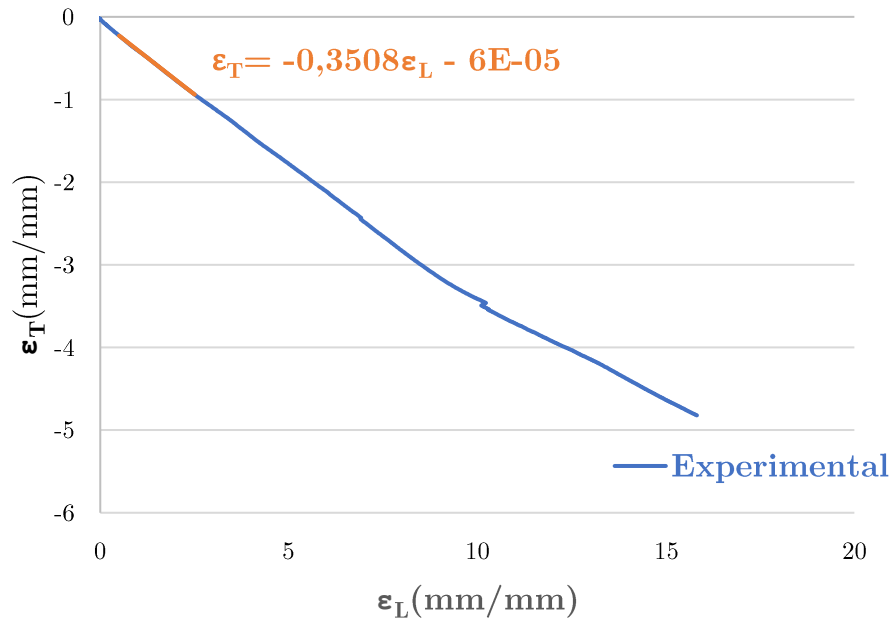


Figura E.5 - 0,01CNT, corpo de prova 4: Determinação do coeficiente de Poisson.

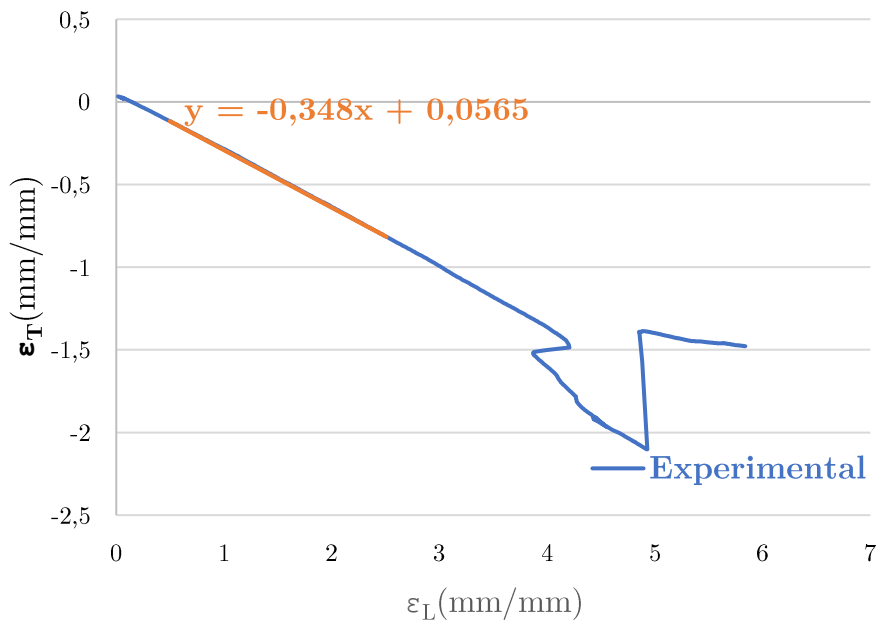


Figura E.6 - 0,01CNT, corpo de prova 5: Determinação do coeficiente de Poisson.

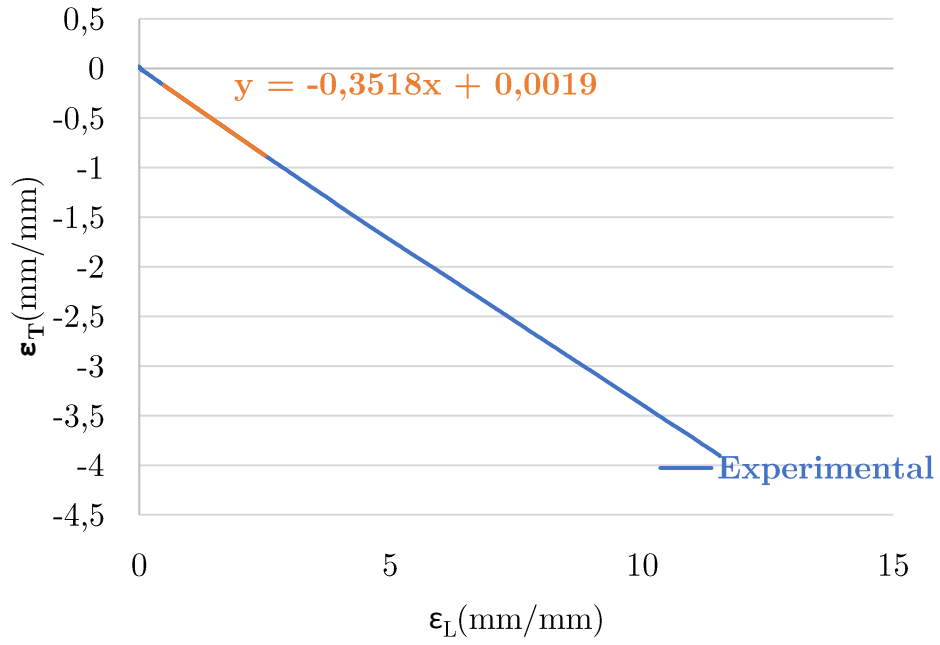


Figura E.7 – CF_Referência_0°, corpo de prova 1: Determinação do coeficiente de Poisson.

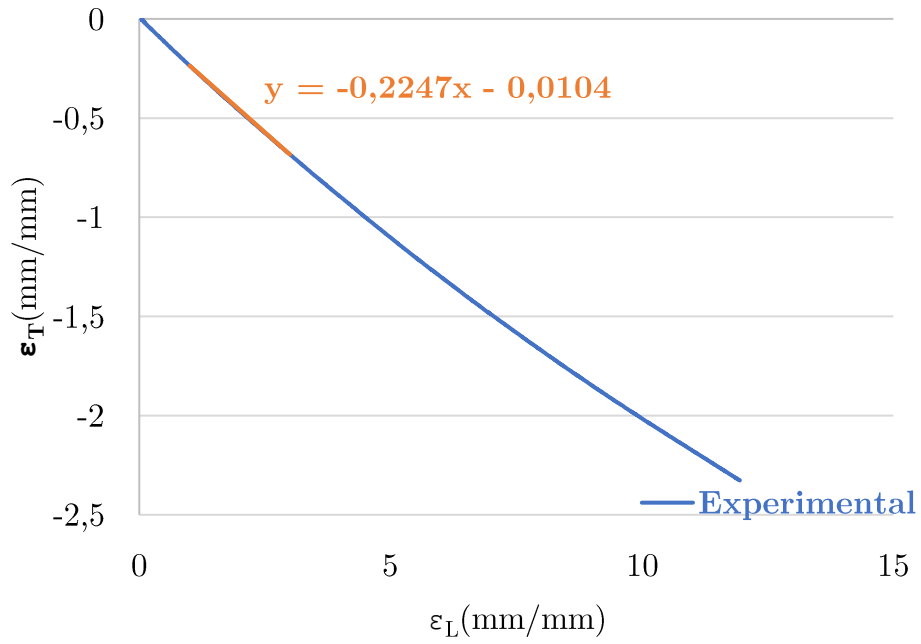


Figura E.8 - CF_Referência_0°, corpo de prova 2: Determinação do coeficiente de Poisson.

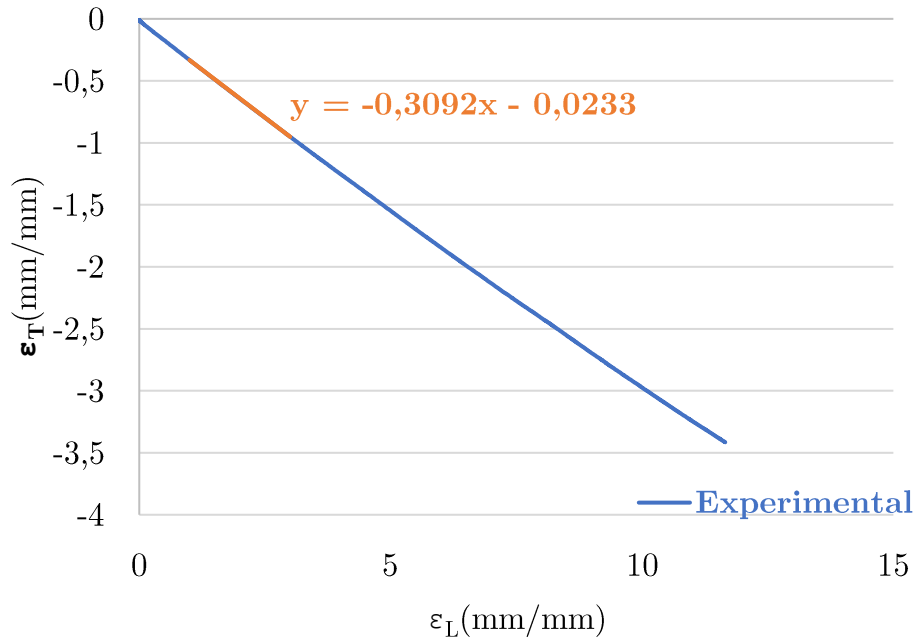


Figura E.9 - CF_0,01CNT_0°, corpo de prova 1: Determinação do coeficiente de Poisson.

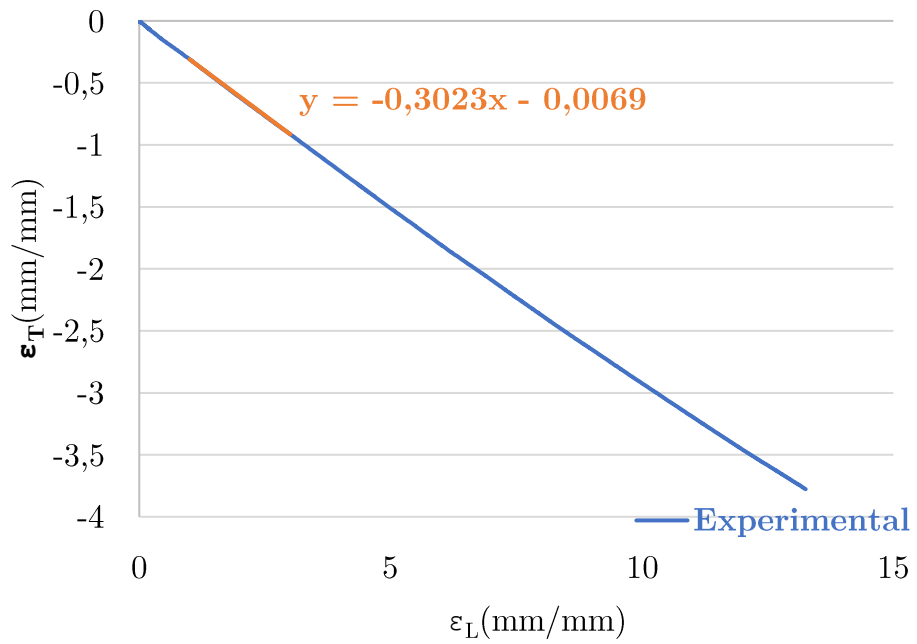


Figura E.10 - CF_Referência_0°, corpo de prova 2: Determinação do coeficiente de Poisson.

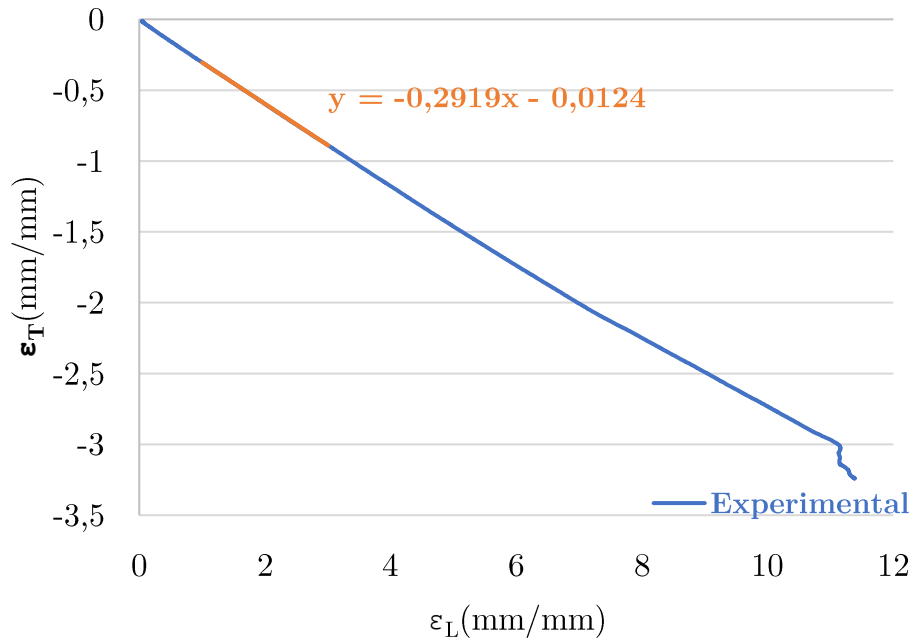


Figura E.11 - CF_0,05CNT_0°, corpo de prova 1: Determinação do coeficiente de Poisson.

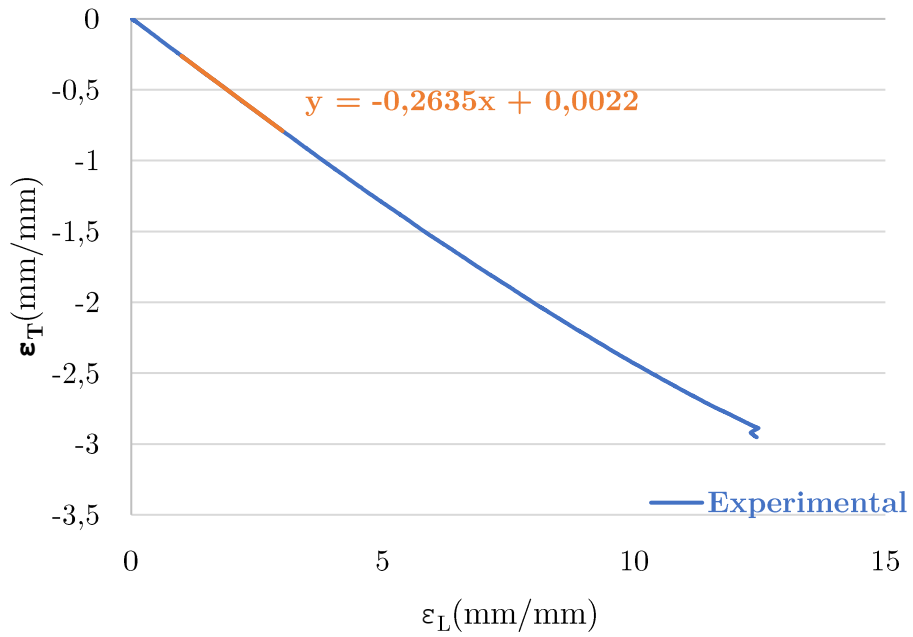


Figura E.12 - CF_0,05CNT_0°, corpo de prova 2: Determinação do coeficiente de Poisson.

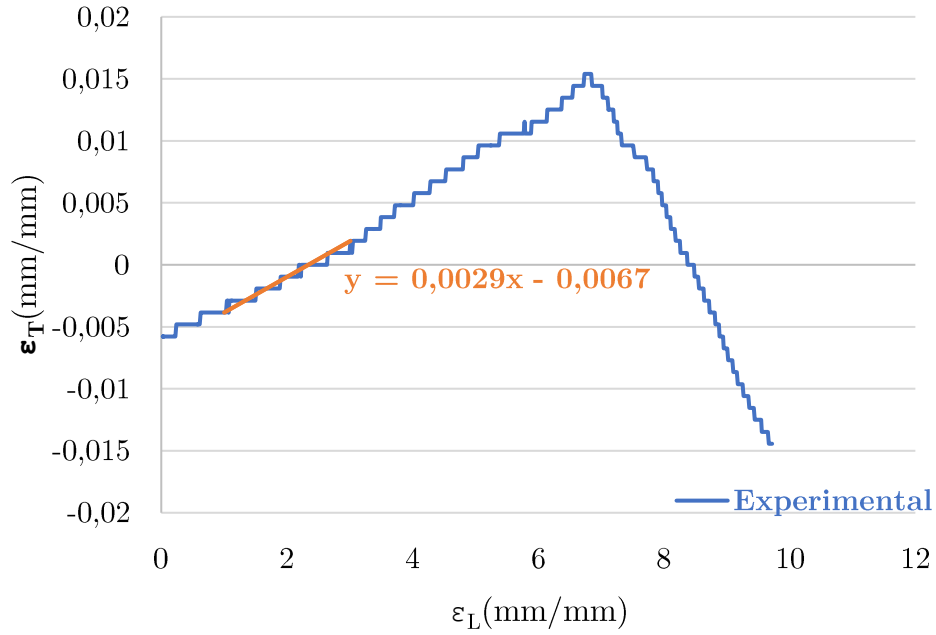


Figura E.13 - CF_Referência_90°, corpo de prova 1: Determinação do coeficiente de Poisson.

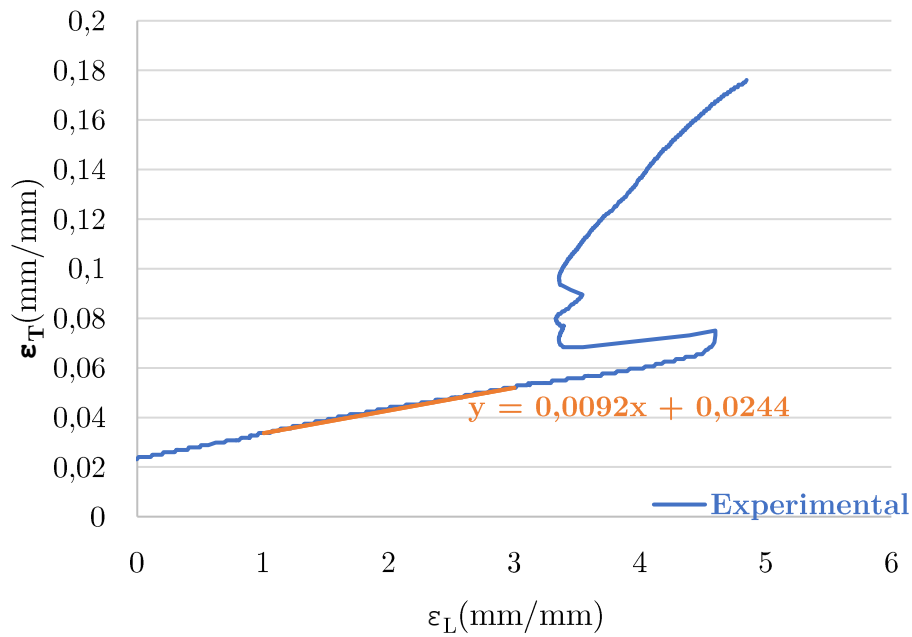


Figura E.14 - CF_Referência_90°, corpo de prova 2: Determinação do coeficiente de Poisson.

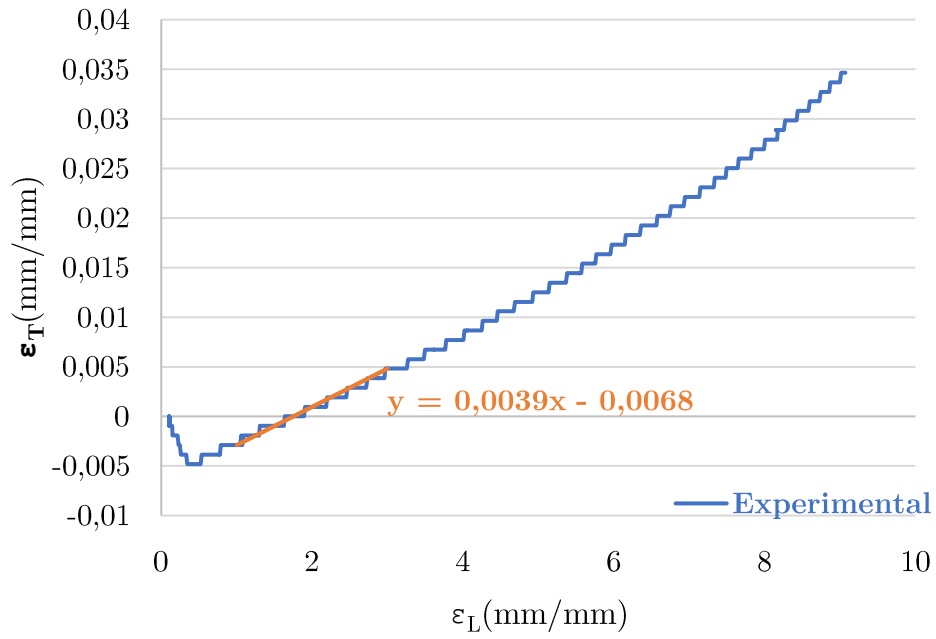


Figura E.15 - CF_0,01CNT_90°, corpo de prova 1: Determinação do coeficiente de Poisson.

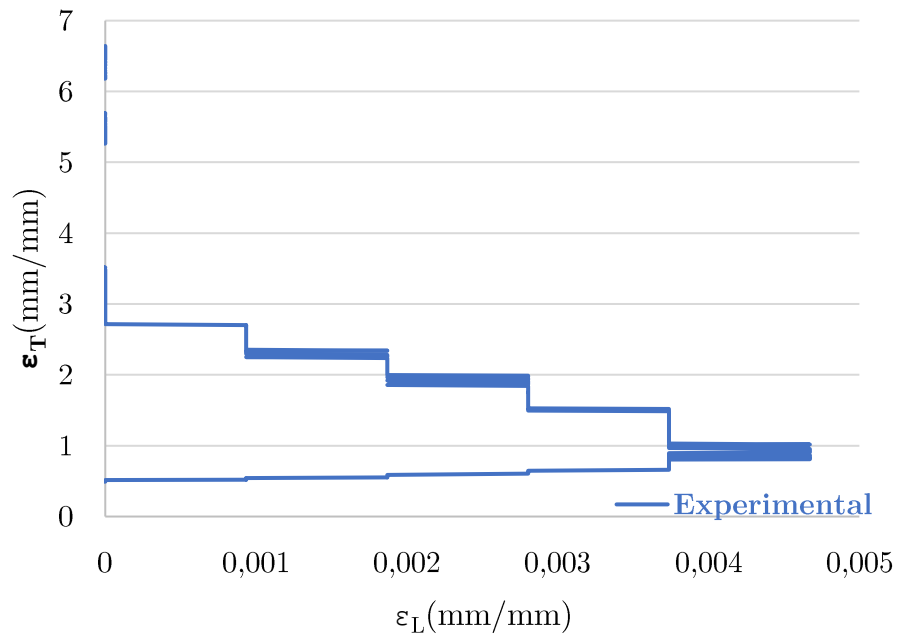


Figura E.16 - CF_0,01CNT_90°, corpo de prova 2: Determinação do coeficiente de Poisson.

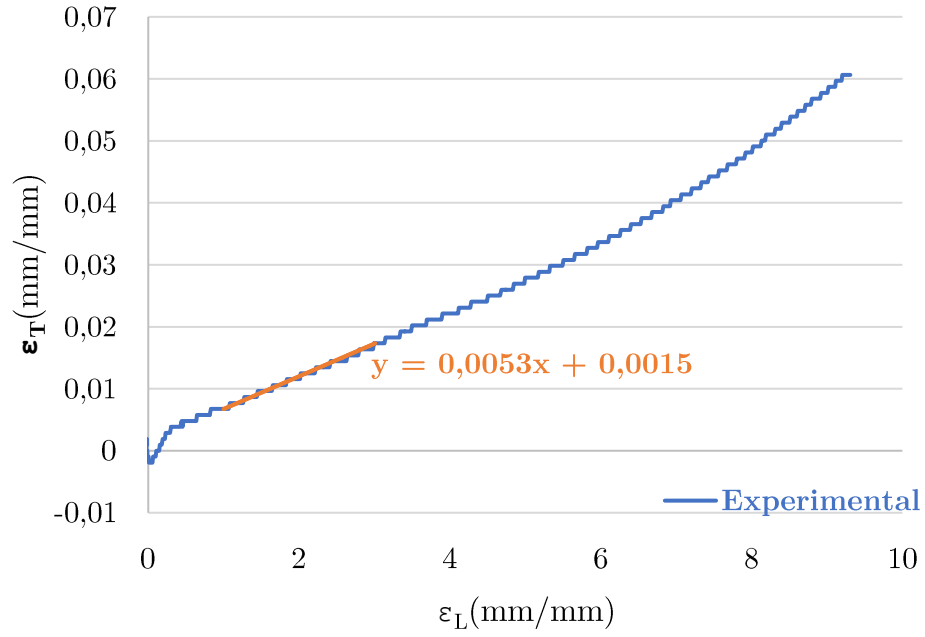


Figura E.17 - CF_0,05CNT_90°, corpo de prova 1: Determinação do coeficiente de Poisson.

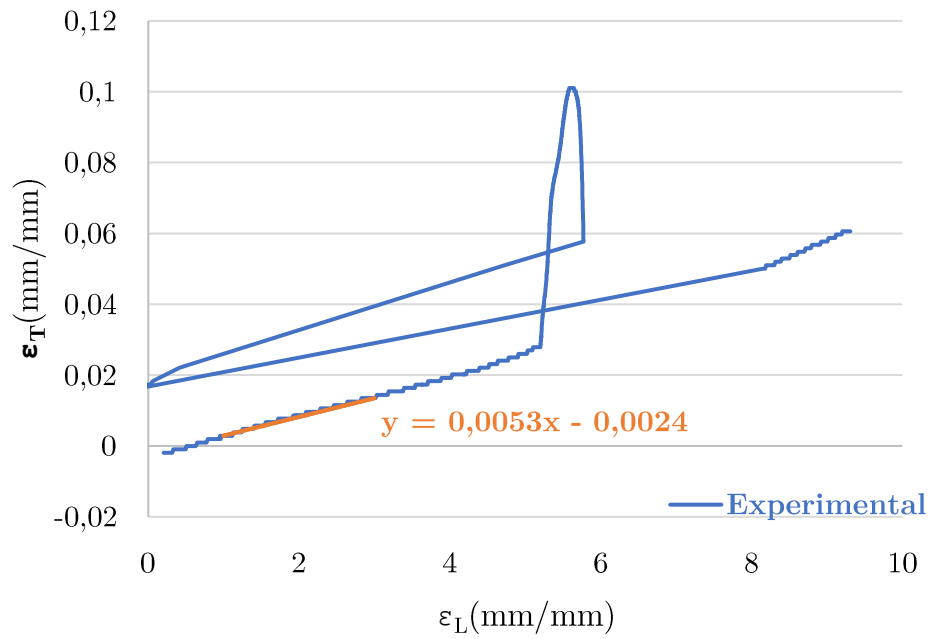


Figura E.18 - CF_0,05CNT_90°, corpo de prova 2: Determinação do coeficiente de Poisson.