



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR
(PEUAPM) E QUASICRISTAL (AlCuFe): COMPORTAMENTO TÉRMICO E
MECÂNICO**

LUCAS RICARDO FERNANDES FIGUEIREDO

JOÃO PESSOA- PB

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**COMPÓSITO DE POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM)
E QUASICRISTAL (AlCuFe): COMPORTAMENTO TÉRMICO E MECÂNICO**

Lucas Ricardo Fernandes Figueiredo

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciências e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à obtenção do
título de MESTRE EM ENGENHARIA DE
MATERIAIS.**

Orientador: Prof(a). Dr. Lucineide Balbino da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Tibério Andrade Passos

Agência Financiadora: CAPES

JOÃO PESSOA – PB

2013

Ficha catalográfica

DEDICATÓRIA

À minha mãe Luzinete pelo seu amor, carinho, simplicidade e dedicação.

A meu pai Antônio José (seu tico) que com sua simplicidade de homem da roça soube transmitir valores que tenho hoje.

Aos meus irmãos Roberval, Leonila e Rosinete pelo amor, carinho e incentivo.

A minha esposa Larissa pelo companheirismo.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE:

Lucas Ricardo Fernandes Figueiredo

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA,
EM 00 DE AGOSTO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a Dr.^a. Lucineide Balbino da Silva
Orientadora
PPCEM – UFPB

Prof.Dr. Tibério Andrade Passos
PPCEM - UFPB

Prof. Dr. Severino Jackson Guedes de Lima
PPCEM - UFPB

Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabelo
DEMA - UFCG

*...Você verá que é mesmo assim, que a história
não tem fim
Continua sempre que você responde sim à sua
imaginação
À arte de sorrir cada vez que o mundo diz não.*

*E eu desejo amar todos que eu cruzar pelo meu
caminho
Como eu sou feliz, eu quero ver feliz
Quem andar comigo...*

Guilherme Arantes.

AGRADECIMENTOS

A Deus por dar-me força e saúde todos os dias para enfrentar as batalhas.

Aos Professores Dr.^a Lucineide Balbino e Dr.Tiberio Andrade pela orientação durante a realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida, ao LSR pelo uso dos equipamentos e ao CNPq pelo suporte financeiro (Projeto Universal 476514/2010-0).

Aos Professores Dr. Eliton Medeiros e Dr. Juliano Oliveira pelas discussões e sugestões.

Aos todos meus amigos cefetianos, Juliana, Camila, Araujo, Samuel (Goiaba), Einstein e etc.

Aos todos meus amigos paraibanos Renato, Suervy e Felipe.

Aos todos meus parceiros/amigos de mestrado, Rojão, Élson, Paty, Léo, Roberta, Rosy, Suylan, Mumu e todos os outros.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais e do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), Breno, André, Joelma e Isaac.

RESUMO

A preparação de compósitos de polímeros com cargas e/ou fibras tem sido um meio de obter novos materiais e de melhorar o desempenho dos materiais poliméricos. As cargas metálicas de quasicristais de AlCuFe, surgiram com grande potencial para uso como reforço em compósitos poliméricos, devido suas propriedades como elevada dureza, resistência a fricção e ao desgaste, além de serem excelentes condutores de calor. Este trabalho apresenta um estudo do comportamento térmico e mecânico de compósitos de Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) e quasicristal (AlCuFe). Esses compósitos foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), ensaios mecânicos de tração e flexão, tenacidade à fratura e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O ensaio de DSC mostrou que com o aumento da carga quasicristalina na matriz o grau de cristalinidade sofreu aumento. Na análise de TG, a adição das partículas não alterou a estabilidade térmica da matriz, e as perdas de massa permaneceram em uma única etapa. O ensaio mecânico de tração mostrou um pequeno aumento do módulo elástico com aumento da carga, enquanto que no ensaio de flexão ocorreu aumento no módulo elástico até 2% de quasicristal. A análise da superfície de fratura mostrou a falta de adesão entre carga/matriz e uma boa distribuição das partículas do quasicristal no PEUAPM. A energia de fratura foi diminuída com aumento da carga quasicristalina, resultando em um comportamento mais frágil dos compósitos 98/2, 95/5 e 90/10 do que o PEUAPM puro.

ABSTRACT

The preparation of composite polymers with fillers and / or fibers has been a way of obtaining new materials and improvement of polymeric materials performance. In this scenario, loads of metallic quasicrystals AlCuFe have been emerged with high potential for use as reinforcement in polymer composites due their properties such as high hardness, friction and wear. In addition, quasicrystal loads can act as potential electrical insulators and they are excellent conductors of heat. This work presents a study of the thermal and mechanical behavior of composites made of Polyethylene ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) and quasicrystal (AlCuFe). These composites were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG), tensile testing, flexural testing, fracture toughness, and scanning electron microscopy (SEM). The DSC analyses suggest that with addition loads of quasicrystals into the matrix, the degree of crystallinity is increased. In TG analyses, the addition of the loads did not change the thermal stability of matrix, and mass losses remained in a single step. The mechanical tensile testing showed a slight increase of elastic modulus with increasing load, whereas for the bending testing an increase of elastic modulus occurred until to 2% load. The analysis of SEM showed a lack of load/matrix adhesion, and a good distribution of quasicrystal in UHMWPE composites. The fracture energy was decreased when the load of quasicrystal was increased in UHMWPE composites, resulting in a more fragile behavior of 98/2, 95/5 and 90/10 composites than pure UHMWPE.

PUBLICAÇÕES

Figueiredo, L.R.F., Passos, T.A., Silva, L.B. Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de PEUAPM/quasicristal, 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol), Florianópolis , setembro 2013.

Figueiredo, L.R.F., Passos, T.A., Lima, S. J. G., Silva, L.B. Caracterização térmica e morfológica do compósito de PEUAPM/quasicristal, XII Encontro da SBPMat, Campos do Jordão, outubro 2013.

Figueiredo, L.R.F., Passos, T.A., Lima, S. J. G., Silva, L.B., Melo, J.D.D., Campos, M.D. Effect of addition of a quasicrystal filler on thermal and dynamic mechanical behavior of commercial Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, COBEM, Ribeirão Preto, novembro 2013

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
PUBLICAÇÕES	vi
ÍNDICE DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS OU SIGLAS	xiii
ABREVIATURAS OU SIGLAS.....	xiii
SÍMBOLOS.....	xiv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA/ FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1 Compósitos	3
2.1.1 Matriz e reforço.....	4
2.1.2 Interface Reforço/Matriz	5
2.1.3. Tipos de Compósitos reforçados com partículas.....	5
2.2 Polietileno	6
2.2.1 Tipos de polietileno e seus usos.....	7
2.2.3 Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM).....	8
2.3 Quasicristal.....	11
2.3.1 Tipos de quasicristal	12
2.3.2 Quasicristal AlCuFe.....	13
2.4 Materiais compósitos.....	14
2.4.1 Uso do PEUAPM em materiais compósitos	14
2.4.2 Uso do quasicristal em compósitos poliméricos.	15
2.5 Fratura em polímeros termoplásticos e seus compósitos com partículas.	
16	
3 EXPERIMENTAL	20
3.1 Materiais.....	21
3.2 Métodos.....	22
3.2.1 Produção da liga quasicristalina	22
3.2.2 Difração de raios-X (DRX)	26

3.2.3	Homogeneização e mistura dos compósitos	27
3.2.5	Confecção dos Corpos de Prova.....	28
3.2.6	Caracterizações Térmicas:	29
3.2.7	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ...	30
3.2.8	Caracterização Mecânica	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1	Obtenção do quasicristal	36
4.2	Moldagem por compressão dos compósitos PEUAPM/quasicristal	38
4.3	Caracterizações térmicas	39
4.3.1	Caracterização por termogravimetria (TG).	39
4.3.2	Caracterização por análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC). 42	
4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
4.5	Caracterizações mecânicas	51
4.5.1	Ensaio de tração.....	51
4.5.2	Ensaio de flexão	54
4.5.3	Ensaio de tenacidade à fratura.....	57
5	CONCLUSÕES	68
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	69
7	REFERÊNCIAS	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Os tipos de polietilenos e suas características [22].	8
Tabela 2. Exemplos de aplicações de PEUAPM na indústria [49].	9
Tabela 3. Comparação das propriedades do PEUAPM com as de outros polímeros [48].	10
Tabela 4. . Exemplos de ligas quasicristalinas [56].	13
Tabela 5. Propriedades físicas, térmicas e mecânicas do PEAUPM [71].	21
Tabela 6. Elementos da liga AlCuFe com pesos e porcentagem atômica.	23
Tabela 7. Tabela de fatores de calibração [66].	35
Tabela 8. Elementos da liga AlCuFe e suas respectivas porcentagens obtidas por FRX.	36
Tabela 9. Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir da curva de termogravimetria (TG).	40
Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos de fusão do PEUAPM e de seus compósitos obtidos a partir da curva de DSC no segundo aquecimento.	43
Tabela 11. Parâmetros termodinâmicos de cristalização do PEUAPM e seus compósitos obtidos a partir da curva de DSC.	44
Tabela 12. Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração do PEUAPM e dos compósitos.	52
Tabela 13. Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de flexão do PEUAPM e dos compósitos.	54
Tabela 14. Valores da espessura (B) e largura (W) usados para o cálculo de G.	58
Tabela 15. Valores de G e U para o PEUAPM e seus compósitos.	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sistemas cristalinos que preenchem totalmente o espaço [2].	11
Figura 2. Grãos dodecaedros de quasicristais da liga manganês, zircônio e ítrio [53]... 11	11
Figura 3. Diagrama de fases da liga AlCuFe [1].	13
Figura 4. Configurações dos corpos de prova para ensaio de materiais poliméricos: flexão de três pontos (SENB) [66].	17
Figura 5. Principais modos de carregamento envolvendo diferentes deslocamentos [67].	17
Figura 6. Passos na formação de fendas em torno das partículas rígidas, P, em uma matriz dúctil, M: d_p = diâmetro da partícula; D_p =distância entre as partículas; L= comprimento das covinhas(dimples) em torno das partículas[69].	19
Figura 7. Fluxograma do procedimento experimental.....	21
Figura 8. Forno de indução equipado com soleira fria.	23
Figura 9. Aparelho de fluorescência por difração de raios-X.....	24
Figura 10. Forno para tratamento térmico RADIANTE AN8000.....	25
Figura 11. Moinho planetário de bolas FRITSCH PULVERISETT P5.....	25
Figura 12. Aparelho de Difratometro de raios-x da SIEMENS.	27
Figura 13. Prensa hidráulica MARCONI com aquecimento.	28
Figura 14. a) Molde para tração com folha de poli-imina b) corpos de prova de flexão ao sair do molde.....	28
Figura 15. Aparelho EMITEC K550X para recobrimento de amostras com ouro.....	30
Figura 16. Foto do ensaio de tração do compósito com reforço quasicristalino.	31
Figura 17. Foto do ensaio de flexão do compósito PEUAPM/QC.....	32
Figura 18. Esquema de flexão em três pontos para tenacidade à fratura [66].	32
Figura 19. a) Mini retifica DREMEL, b) detalhe do disco de 1,0 mm de espessura.....	33
Figura 20. a) Modelo de pré-trinca, b) formação da pré-trinca no compósito PEAUPM\QC usando estilete.	33
Figura 21. Máquina de ensaios universais, usados para tração, flexão e tenacidade a fratura.....	34
Figura 22. Liga quasicristalina AlCuFe a)fundida no forno de indução e b) após ser moída em moinho de bolas.	36

Figura 23. Difratoograma da liga bruta de fusão sem tratamento térmico com os principais picos das fases presentes.	37
Figura 24. Difratoograma da liga quasicristalina de $Al_{65}Cu_{22,5}Fe_{12,5}$ após tratamento térmico de 24h.	38
Figura 25. Corpo de prova de tração do compósito PEUAPM\QC 90\10.....	39
Figura 26. Gráfico de termogravimetria dos compósitos 100/0, 99/1, 95/5 e 90/10 em volume.	41
Figura 27. Gráfico da DTG dos compósitos 100/0, 99/1, 95/5 e 90/10 em volume.....	42
Figura 28. Gráfico de a) 1º aquecimento e b) 2º aquecimento dos compósitos 100/0, 99/1, 95/5 e 90/10 em volume	43
Figura 29. Gráfico de resfriamento dos compósitos 100/0, 99/1, 95/5 e 90/10 em volume.	45
Figura 30. Micrografia de MEV do compósito 99/1 aumentada 150X.	46
Figura 31. Micrografia de MEV do compósito 98/2 aumentada 150X.	47
Figura 32. Micrografias de MEV do compósito 95/5 aumentada 150X.	47
Figura 33. Micrografias de MEV do compósito 90/10 aumentada 150X.	48
Figura 34. Micrografias de MEV do compósito 99/1 aumentado 6000X.	49
Figura 35. Micrografias de MEV do compósito 98/2 aumentado 6000X.	49
Figura 36. Micrografias de MEV do compósito 95/5 aumentado 6000X.	50
Figura 37. Micrografias de MEV do compósito 90/10 aumentado 6000X.	50
Figura 38. Gráfico de tensão versus deformação em tração dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume.	51
Figura 39. Módulo de elasticidade sob tração dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume.	52
Figura 40. Gráfico de tensão de ruptura sob tração dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume.....	53
Figura 41. Gráfico de deformação de ruptura sob tração dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume.	53
Figura 42. Gráfico tensão versus deformação sob flexão dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume.	55
Figura 43. Gráfico do modulo de elasticidade sob flexão dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume.	56
Figura 44. Gráfico de resistência a flexão sob flexão dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume.....	57

Figura 45. Gráfico de força versus deslocamento dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume.....	58
Figura 46. Gráfico de tenacidade G dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 versus porcentagem de carga.	59
Figura 47. Micrografias de MEV dos PEAUPM puro, 100/0 aumentado de 1000X.....	60
Figura 48. Micrografias de MEV dos PEAUPM puro, 100/0, aumentado de 2000X....	61
Figura 49. Micrografias de MEV do compósito 99/1 aumentado de 1000X.	61
Figura 50. Micrografias de MEV do compósito 99/1 aumentado de 2000X.	62
Figura 51. Micrografias de MEV do compósito 95/5 aumentado de 1000X.	63
Figura 52. Micrografias de MEV do compósito 95/5 aumentado de 2000X.	63
Figura 53. Micrografias das amostras 100/0 a) fraturadas em nitrogênio mostrando as regiões I, II, III e IV correspondem ao entalhe usinado, pré-trinca, propagação da trinca e a fratura em nitrogênio, e b) as regiões II, III e IV detalhadas.	64
Figura 54. Micrografias das amostras 99/1 a) fraturadas em nitrogênio mostrando as regiões I, II, III e IV correspondem ao entalhe usinado, pré-trinca, propagação da trinca e a fratura em nitrogênio, e b) as regiões II, III e IV detalhadas.	64
Figura 55. Micrografias das amostras 98/2 a) fraturadas em nitrogênio mostrando as regiões I, II, III e IV correspondem ao entalhe usinado, pré-trinca, propagação da trinca e a fratura em nitrogênio, e b) as regiões II, III e IV detalhadas.	65
Figura 56. Micrografias das amostras 95/5 a) fraturadas em nitrogênio mostrando as regiões I, II, III e IV correspondem ao entalhe usinado, pré-trinca, propagação da trinca e a fratura em nitrogênio, e b) as regiões II, III e IV detalhadas.	65
Figura 57. Micrografias das amostras 90/10 a) fraturadas em nitrogênio mostrando as regiões I, II, III e IV correspondem ao entalhe usinado, pré-trinca, propagação da trinca e a fratura em nitrogênio, e b) as regiões II, III e IV detalhadas.	65
Figura 58. Detalhamento da região de propagação da trinca a) 99/1 e b) 98/2.....	66
Figura 59. Compósito 99/1.....	67
Figura 60. Superfície do compósito 95/5 mostrando a trinca se propagando pelos vazios em torno das partículas de PEUAPM.	67
Figura 61. Superfície do compósito a) 95/5 e b) 90/10 mostrando a não homogeneidade da matriz de PEUAPM.	68

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS OU SIGLAS

ABREVIATURAS OU SIGLAS

DSC – Análise diferencial exploratória

DTG – Derivada da curva de TG

DRX – Difratorômetro de raios-X

FRX – Fluorescência de raios-X

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PEUAPM – Polietileno de ultra alto peso molecular

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PEAD – Polietileno de alta densidade

PELBD – Polietileno linear de baixa densidade

PEUBD – Polietileno de ultra baixa densidade

PTFE – Politetrafluor etileno

PC – Policarbonato

POM – Polióxido de metileno

TG – Análise termogravimétrica

T_{inicial} - Temperatura inicial de perda de massa

T_{final} - Temperatura final de perda de massa

T_{onset} – Temperatura inicial de perda de massa pela extrapolação da curva

T_{endset} - Temperatura inicial de perda de massa pela extrapolação da curva

T_m – Temperatura de fusão

T_c – Temperatura de cristalização

SÍMBOLOS

Ψ – Fase icosaedral quasicristalina

β – Fase cristalina

2θ – Ângulo no ensaio de DRX

χ_c – Grau de Cristalinidade

ΔH_m - Entalpia de fusão dos compósitos

$\Delta H_{100\%}$ - Entalpia de fusão do PEAUPM puro

W_f - Fração mássica da matriz de PEAUPM nos compósitos

U- Área (energia) sob a curva da Força em função do Deslocamento

P – Carga aplicada a um corpo

u – Deslocamento

G – Taxa de liberação de energia ou taxa de alívio de energia

B – Espessura do corpo de prova de tenacidade a fratura

W- largura do corpo de prova de tenacidade a fratura

a – Comprimento de trinca

$\eta_e \phi$ – Constantes em função de a/W

1 INTRODUÇÃO

Quando um material é preparado usando materiais de natureza distinta é denominado compósito, podendo ser encontrados na natureza ou sintetizados. Fica claro a infinidade de estruturas e instrumentos que podem ser desenvolvidas com compósitos. A síntese de materiais compósitos consiste em misturar materiais distintos, visando imprimir novas propriedades a esses materiais. Por ser um material multifásico, um compósito exhibe além das propriedades inerentes de cada constituinte, propriedades intermediárias decorrentes da formação de uma região interfacial. As fases dos compósitos são chamadas de matriz, que pode ser cerâmica, polimérica e metálica, e a fase dispersa, são geralmente fibras ou partículas que servem como cargas [2-4].

Materiais poliméricos são empregados como matrizes na maior diversidade de aplicações de compósitos, bem como nas maiores quantidades, por causa de suas propriedades e facilidade de fabricação. O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) vem se destacando como matriz no uso em compósitos devido possuir propriedades excelentes, tais como a bio-compatibilidade, estabilidade química, resistência ao impacto, elevada resistência ao desgaste e de baixa fricção[5].

O estudo do efeito de cargas particuladas em materiais poliméricos tem emergido recentemente, como um dos importantes campos da investigação nas atividades em ciência de polímeros. As cargas são adicionadas aos polímeros em quantidades suficientes para reduzir custos e/ou alterar as suas propriedades físicas e/ou mecânicas.

As cargas particuladas metálicas influenciam fortemente as propriedades mecânicas e térmicas em compósitos de matriz polimérica. Com o aumento da quantidade de carga metálica, verifica-se uma melhora na estabilidade dimensional, na condutividade térmica e em muitos casos nas propriedades mecânicas [6]. Dentre essas cargas metálicas, os quasicristais de $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$, surgiram com grande potencial para uso como reforço em compósitos poliméricos, por agirem como isolantes para eletricidade e condução de calor, além de sua dureza e resistência à fricção e ao desgaste.

O presente trabalho tem por objetivo geral fazer um estudo das propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) com partículas quasicristalinas de AlCuFe . Os objetivos específicos são preparar compósitos de PEUAPM/quasicristal por moldagem por compressão, em concentrações de 1, 2, 5 e 10% em volume de quasicristal; avaliar o comportamento térmico do PEUAPM e compósitos por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG); Avaliar a adesão

partícula/matriz por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Como também estudar a influencia das cargas de quasicristal nas propriedades mecânicas sob tração e sob flexão e a avaliar a energia de fratura do PEUAPM e dos compósitos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA/ FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Compósitos

Muitas vezes, os materiais convencionais (tais como polímeros, cerâmicas e ligas metálicas) são incapazes de suportar as tecnologias modernas com as suas propriedades individuais, no entanto se estas propriedades forem combinadas podem ter resultados incomuns, produzindo e utilizando tecnologias de fabricação de compósitos. Inúmeras conquistas tecnológicas recentes, somente se tornaram viáveis após os adventos dos compósitos, principalmente as relacionadas com aplicações relevantes em áreas, tais como aeronáutica, aeroespacial, petroquímica, naval, bioengenharia, automobilística, construção civil, e de artigos esportivos, entre outras [2, 4].

Os materiais compósitos têm origem muito antiga, pois os ossos (constituídos de colágeno, uma proteína, e a apatita, um mineral) e a madeira (fibras de celulose e lignina) são extremamente conhecidos por suas propriedades mecânicas [5].

Os compósitos podem ser qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação das propriedades de dois ou mais materiais distintos. São compostos por duas fases, uma matriz, que envolve a outra fase, chamada de fase dispersa ou reforço. Contudo podem ser divididos de acordo com o seu reforço, que pode ser por fibras ou partículas[2].

Os compósitos podem ser de matriz metálica, cerâmica e polimérica. Dentre as matrizes apresentadas se destacam as matrizes poliméricas termoplásticas por apresentarem características como menor toxicidade e processo mais rápido do que as matrizes termorrígidas, pois não exige ciclos de cura e não liberam subprodutos químicos como os originados durante o processo de cura de resinas termorrígidas. Além disso, as matrizes termoplásticas de apresentam como vantagem o menor custo de processamento, porque a produção é em maior escala do que os processos de fabricação utilizados com as termorrígidas [7, 8]. Um dos fatores mais atraentes em materiais compósitos poliméricos é o seu elevado desempenho mecânico, devido à razão rigidez e resistência / peso, justificando suas demandas altas em muitas aplicações de engenharia, tais como veículos terrestres, construções, marinhos e indústrias aeroespaciais. Em se tratando dos demais compósitos com matrizes cerâmicas e metálicas, as técnicas de fabricação de compósitos de polímero são geralmente muito mais baratas. Para a fabricação de compósitos com matriz termoplástica

podem ser utilizadas fibras ou partículas, sendo as partículas mais disponíveis que as fibras, pois sua produção é mais simples, sendo convertidas na forma de pó por moagem [9].

O compósito é projetado de modo que as forças mecânicas a que a estrutura está submetida no serviço sejam suportadas pelo reforço. Os comportamentos mecânicos destes compósitos dependem também das propriedades de seus constituintes individuais e de todas as mudanças micro estruturais que podem ocorrer no corpo sob carregamento [8, 10]. Portanto, a característica básica dos compósitos é combinar, a nível macroscópico, as propriedades individuais das fases, mesmo que sejam constituídos por apenas um tipo de matriz e um de reforço[11].

2.1.1 Matriz e reforço

A matriz é conhecida como fase contínua porque é ela que envolve a outra fase. O propósito dela é transferir a tensão ao reforço e mantê-lo em seu lugar, como também protegê-lo do ambiente externo, evitando que o material disperso entre em contato com o meio externo, por exemplos, meios ácidos ou corrosivos [12].

Os polímeros termoplásticos são comumente usados em compósitos, devido à maior tenacidade à fratura, maior resistência ao impacto e maior tolerância a danos do que os termorrígidos e são comumente usados em compósitos, dentre os polímeros se destaca o polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) que com sua longa cadeia e alta massa molar tem propriedades, como: baixo coeficiente de atrito, alta resistência à abrasão e ao impacto, que conferem diversas aplicações a essa matriz polimérica [13].

Reforço é a parte dispersa do compósito que é envolvido pela matriz. Esses reforços são usados na matriz com o intuito de melhorar algumas de suas propriedades, que a matriz isoladamente não as possui [14].

Os reforços são constituídos por filamentos extremamente resistentes, rígidos e leves, e se fossem utilizados sem uma matriz que os aglutinasse, protegesse e os estabilizasse geometricamente, somente poderiam ser submetidos a esforços de tração. Contudo os materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos são utilizados como matrizes, permitindo que os reforços possam ser submetidos a outros tipos de solicitações mecânicas[15, 16].

Os compósitos de matriz polimérica com reforço de partículas são amplamente usados na indústria, exemplos desses reforços são: carbonato de cálcio, argilas, sílica e talco, pois pode melhorar as propriedades reológicas, resistência química, térmica, óptica e elétrica do material polimérico. Outro exemplo de reforço é de partícula metálica [17, 18].

Dentre as partículas metálicas usadas recentemente se destacam as ligas quasicristalinas, alumínio-calbalto-niquel (AlCoNi), alumínio-cobre-cromo (AlCuCr) e alumínio-cobre-ferro (AlCuFe), essa última mais amplamente estudada devido seu fácil processamento em relação as outras ligas quasicristalinas e também devido as suas propriedades como, elevada dureza, baixo coeficiente de atrito e baixo coeficiente de expansão térmica[19].

2.1.2 Interface Reforço/Matriz

A fronteira entre duas fases é chamada interface, sendo o local onde acontece ou não a adesão dos materiais. Sendo ela responsável pelo melhoramento das propriedades do compósito, uma adesão baixa na interfase pode comprometer o desempenho mecânico do novo material [20].

Adesão na interface entre reforço e matriz, pode ser atribuída aos mecanismos como, adesão mecânica, atração eletrostática (ligação física), ligação química, ligação de reação e de permuta (interdifusão). A natureza destas interações está associada à afinidade química entre a matriz e a fase dispersa. Geralmente as cargas utilizadas como reforço são inorgânicas e apresentam natureza hidrofílica, enquanto que o polímero (matriz) tem natureza hidrofóbica. Todos esses mecanismos tomam lugar na região da interface, quer ocorram isoladamente ou de forma combinada, colaborando com as propriedades mecânicas finais dos compósitos, por melhorarem a adesão interfacial [21].

2.1.3. Tipos de Compósitos reforçados com partículas

Os compósitos reforçados com partículas se dividem em partículas aleatórias ou orientadas [3], ou segundo, Callister Jr e Soares [2], em partículas grandes ou por dispersão (pequenas).

Nos compósitos reforçados por partículas grandes, a fase particulada é mais dura e mais rígida do que a matriz, sendo o seu movimento restringido na vizinhança de cada partícula. A matriz transfere parte da tensão aplicada às partículas. São Exemplos: O Concreto, que é um agregado de partículas ligadas umas às outras através de um meio de ligação, o cimento Portland (areia brita e cimento) e o cermeto (metal cerâmico) composto por partículas extremamente duras de cerâmica refrataria a base de carbetto, como o carbetto de

2.2.1 Tipos de polietileno e seus usos.

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)

Tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis[26]. Aplicado como revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras, em filmes destinados para embalagens industriais e agrícolas, de laminados e plastificados para alimentos, como também em embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas [23, 27, 28].

- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)

Em geral, o PEAD, exibe baixa reatividade química, e a temperatura ambiente não é solúvel em nenhum solvente conhecido. Sob altas temperaturas, dissolve-se em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e é relativamente resistente ao calor [29]. É usado para fabricação de garrafas de água, jarras de leite e tanque de gasolina[28], em tubulações prediais e em rede de distribuição de água e adutoras, como tubo flexível [30]. São utilizadas para a confecção de baldes e bacias, banheiras infantis, brinquedos, conta-gotas para bebidas, jarros d'água, potes para alimentos, assentos sanitários, bandejas, tampas para garrafas e potes, engradados, bóias para raias de piscina, caixas d'água, entre outros [23].

- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE)

Esse polímero apresenta grau de cristalinidade variável e densidade entre (0,860 – 0,90 g/cm³), com elevada capacidade de selagem a quente [31]. É o polietileno mais amplamente utilizado, devido as suas relativamente boas propriedades mecânicas e ópticas, combinada com um preço competitivo de mercado [32]. É usado em misturas com PEAD ou com PEBD, e como embalagem para ração animal, de aves, pão, filme agrícola, e em plástico bolha [33].

- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE)

O Polietileno de baixa densidade é um tipo de comonômero, ou seja, o comprimento das ramificações e o teor de comonômero determinam as propriedades do produto. É um polietileno com densidade aproximadamente igual a 0,865 g/cm³, raramente é moldado em peças de grande espessura. Os filmes são muito macios e flexíveis e são facilmente deformados. Filmes não são facilmente rasgados ou perfurados [34]. É usado como resina modificadora, principalmente para HDPE, LDPE e PP, para melhorar a resistência ao

impacto, à flexibilidade e a resistência ao rasgamento. Com o PELBD também se produz embalagens de líquidos.

Na tabela 1 encontram-se os tipos de polietileno e suas características.

Tabela 1. Os tipos de polietilenos e suas características [23].

Propriedades	LLDPE	LDPE	HDPE	PEUAPM
Densidade (g/cm ³)	0,910-0,925	0,915-0,935	0,941-0,967	0,93
Temperatura de fusão (°C)	125	106-112	130-133	132
Tensão de ruptura (MPa)	14-21	6,9-17,2	18-30	20-41
Elongação até a ruptura (%)	200-1200	100-700	100-1000	300
Modulo de flexão (MPa)	248-365	415-795	689-1654	-
Resistência ao impacto Izod (J/m)	-	0,67-21	27-160	Não quebra
Dureza (shore D)	41-53	45-60	60-70	-

2.2.3 Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)

O PEUAPM é um polietileno de densidade entre 0,93-0,94 g/cm³. É obtido como um pó fino que pode ser extrusado ou moldado por compressão, e seu peso molecular chega à média de 3×10^6 [35]. Apresenta características como: alta inércia química, alta resistência à abrasão e ao impacto, baixo coeficiente de atrito, alta maciez, isso devido sua alta massa molar [34].

O PEUAPM é classificado como um polietileno por ser composto, quimicamente, apenas por hidrocarbonetos de etileno ($-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}-$) [36]. Com isso, uma simples mudança na quantidade desses elementos químicos muda radicalmente as propriedades finais desse material, transformando-o em um plástico de engenharia de alto valor e desempenho [37].

O seu nome polietileno de ultra alto peso molecular se dá devido a sua massa molar que é da ordem de 3.10^6 até 6.10^6 [38]. Seu peso molar e sua cadeia linear lhe proporcionam características diferentes dos outros polietilenos [18].

A maioria dos PEUAPM é produzida pelo processo em lama, a polimerização emprega um catalisador Ziegler-Natta (são catalisadores baseados em cloretos de titânio e compostos organometálicos de alquil alumínio), porém tanto a polimerização em fase gás, em massa ou em solução é aplicável [39].

Os métodos mais empregados para obter o PEUAPM são os de moldagem por compressão e extrusão por pistão, devido sua alta massa molar, e sua baixa fluidez, chegando próxima de zero a 190°C , o seu processamento se torna difícil em extrusora com rosca ou injetora [40]. Devido a suas características físicas e químicas, e também sua gama de aplicações, o PEUAPM é amplamente estudado, em blendas como: PEUAPM-LMWPE [41], PEUAPM-PP [42], PEUAPM-HDPE[43] entre outros, e principalmente em compósitos como, fibras de PEUAPM-EVA\PEBD[44], PEUAPM-fibra de VIDRO [45], e também como biomaterial [46].

O PEUAPM é amplamente usado na indústria como blindagens balísticas, em forma de proteção pessoal e de veículos de uso militar e civil devido sua alta capacidade de absorver energia. Estudos mostram que a radiação gama influencia nas propriedades do polímero melhorando-as [47, 48]. É bem resistente a muitos produtos químicos, mesmo a altas temperaturas, porém alguns produtos como ácido nítrico e alguns solventes aromáticos conseguem atacá-lo [49]. Propriedades como resistência à abrasão, ao impacto e a produtos químicos, autolubrificação, baixo coeficiente de atrito, absorção de ruídos, tornam-no um material versátil utilizado em diversos setores indústrias, desde indústrias químicas até alimentícias [37].

Na tabela 2, são mostrados exemplos de algumas aplicações do PEUAPM e na tabela 3 a comparação das propriedades do PEUAPM com as de outros polímeros.

Tabela 2. Exemplos de aplicações de PEUAPM na indústria[50].

Mineração	Revestimentos, misturadores, raspadores, mancais e tubos
Indústria química	Tubos, bombas, válvulas, filtros, gaxetas e cepos de corte
Indústria alimentícia	Guias para linhas de embalagens, roletes, transportadores e bombas
Papel e celulose	Réguas e perfis
Indústria têxtil	Tacos, guias, mancais e redutores de ruídos

Tabela 3. Comparação das propriedades do PEUAPM com as de outros polímeros [49].

Propriedades	Unidades	Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)	Politetrafluor etileno (PTFE)	Nylon 6.6	Policarbonato (PC)	Polióxido de metileno (POM)	Polietileno de alta densidade (PEAD)	Polipropileno- (PP)
Densidade	g/cm ³	0,93	2,18	1,41	1,2	1,41	0,95	0,91
Abrasão (PEUAPM=100)	-	100	360	155	1600	550	430	950
Temperatura de fusão	°C	133	327	260	-	170	133	168
Tensão de escoamento	MPa	>17	30	55	60	66	25	27
Alongamento na ruptura	%	>200	250	80	>100	50	800	500
Resistência ao impacto	J/M	NF	160	112	800	69	800	800
Dureza	Shore - D	64	55	85	-	-	65	76
Coeficiente de dilatação linear	%/°C	0,015	0,016	0,009	0,007	0,011	0,015	0,015
Absorção de água	%	0,01	0	8,5	0,35	±0,5	0	0
Resistência química	-	Excepcional	Excepcional	Media	Media	Media	Bom	Bom
Coeficiente de fricção	-	1,5	1	8	10	4,5	2,5	2,5

O PEUAPM é um material quase totalmente inerte o que lhe indica para ser usado em diversos ambientes, por exemplo, no corpo humano como biomaterial. O baixo coeficiente de atrito e alta resistência à abrasão e ao impacto constituem-se em características desejáveis deste material para desempenhar funções em que se requeiram movimentos e articulações[50]. Segundo, Pruitt [51], o PEUAPM continua a ser o material de escolha para a superfície do copo acetabular no implante de substituição total da articulação.

2.3 Quasicristal

Os cristais são compostos por apenas um conjunto restrito de simetrias rotacionais, e localizam-se em posições relativamente definidas e ordenadas, que se repetem em três dimensões, formando uma figura geométrica regular, assim como mostra a figura 1 [2, 52]. Diferentemente dos cristais, os quasicristais não são constituídos por uma unidade celular que se repita periodicamente no espaço, porém são completamente descritos usando uma única célula e três vetores, sendo o espaço completamente preenchido através de operações de simetria de rotação e translação. Na figura 2, exemplo de grão quasicristalino com unidade celular, de ordem cinco, que na se repete periodicamente no espaço.

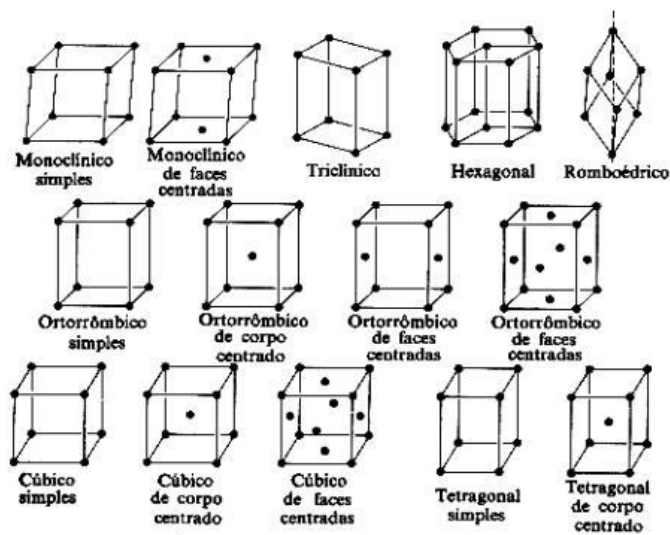


Figura 1. Sistemas cristalinos que preenchem totalmente o espaço [2].



Figura 2. Grãos dodecaedros de quasicristais da liga manganês, zircônio e ítrio [53].

A surpreendente descoberta em 1984 de materiais com simetria rotacional de ordem cinco por Dan Shechtman [54] é incompatível com a periodicidade dos cristais e rompeu um paradigma na cristalografia, desde então esses materiais têm sido objeto de intensos estudos. Esse tipo de estrutura foi descoberta por meio da solidificação rápida da liga Al-Mn, na tentativa de especificar a parte estrutural dos materiais que até então era desconhecida, pois, não apresentava a ordenação de um cristal e não podia ser considerada como defeitos pontuais.

Desde sua descoberta, em 1984, centenas de quasicristais foram sintetizados em laboratórios ao redor do mundo. Somente em 2009, no entanto, os cientistas relataram pela primeira vez quasicristais que ocorrem naturalmente em amostras de um mineral colhidas no rio Khatyrka, no leste da Rússia. O mineral em questão que consiste de alumínio cobre e ferro produz um padrão de difração com simetria de ordem dez e, conseqüentemente, foi chamado de icosaedrita [55]. Os Quasicristais pertencem a um tipo particular de sólidos, eles formam uma classe intermediária entre amorfo e materiais cristalinos.

Os quasicristais são materiais metálicos, mas agem quase como isolantes para eletricidade e condução de calor. Esses materiais são muito duros e resistem à fricção e ao desgaste [52]. Uma aplicação importante do quasicristal, muito útil na criação de novos materiais, tem sido adicioná-lo na forma de pequenas partículas a outro material, podendo aumentar dramaticamente as propriedades desse material. Um exemplo é o aço comercial produzido na Suécia sob patente por uma companhia chamada Sandvik. Eles produzem comercialmente um aço inoxidável extremamente forte e duro, que é usado em hospitais e barbeadores elétricos. Outro uso é a incorporação de pequenas partículas de quasicristais em plástico, aumentando a resistência ao desgaste do mesmo e assim o plástico não se desgastará tão facilmente [53].

Segundo Dubois, et al. [1] o uso de quasicristais é promissor em dispositivos para a conversão de calor em energia como motores de explosão e peças que suportam elevadas temperaturas.

2.3.1 Tipos de quasicristal

A formação de fases quasicristalinas foi observada em mais de 100 diferentes sistemas de ligas metálicas à base de: alumínio, de cobre, gálio, magnésio, níquel, tântalo, titânio, zinco e zircônio. Assim como a variedade dos elementos metálicos de base que formam quasicristais é larga, o espectro de elementos de liga é ainda maior. No entanto, os elementos

de liga são muitas vezes tóxicos, não são facilmente disponíveis ou muito caros. As ligas de AlCuFe são uma exceção; essas ligas são interessantes devido à sua ausência de toxicidade, fácil disponibilidade e os custos favoráveis dos seus elementos de liga [56].

Ligas quasicristalinas são geralmente compostas por três elementos metálicos [52]. Na tabela 4 temos exemplos de ligas quasicristalinas.

2.3.2 Quasicristais AlCuFe

Ligas quasicristalinas de AlCuFe são mais atraentes do que muitas outras ligas quasicristalinas, por proporcionar a obtenção de uma estrutura quasicristalina por fundição [56, 57].

O sistema ternário AlCuFe foi estudada em 1939 por Bradley e Goldschmidt [58] , que determinaram as principais características do diagrama de fases. Entre as numerosas fases que foram encontradas, Bradley e Goldschmidt foram incapazes de identificar uma estrutura que eles chamavam de fase- Ψ . Recentemente essa fase- Ψ foi chamada de fase icosaédrica. Quasicristais AlCuFe , mostram uma simetria rotacional de ordem cinco e tem uma estrutura icosaédrica. Um icosaedro é um poliedro com 20 triângulos equiláteros [56]. A figura 4 mostra um dos gráficos do diagrama de fases AlCuFe a 750°C.

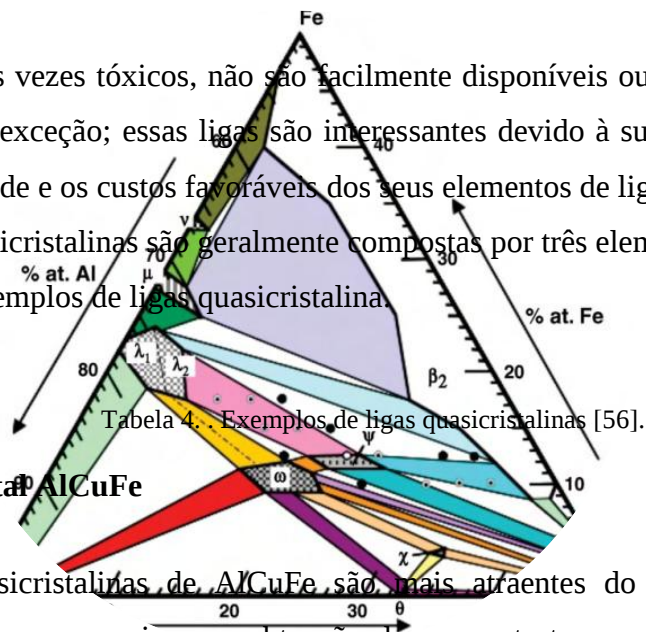


Figura 3. Diagrama de fases da liga AlCuFe [1].

No diagrama da liga AlCuFe , figura 4, a faixa de composição na qual a fase quasicristalina (Ψ) se encontra, é bastante estreita, tendo uma composição média de $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$. Essa fase é obtida através de uma reação peritética, porém essa reação não é totalmente completada, pois ainda coexistem fases, quasicristalina e cristalina, portanto para a obtenção de uma única fase quasicristalina (Ψ) faz-se necessário o uso de tratamentos térmicos na faixa de 750 °C. Há possibilidade também de adicionar elementos metálicos como, boro (B) e berílio (Be) para a formação dessa fase [59].

As ligas AlCuFe com estrutura icosaédrica são de grande interesse científico e comercial por apresentarem excelentes propriedades físicas como, elevada dureza, baixo coeficiente de atrito e baixo coeficiente de expansão térmica [60].

Um dos métodos mais utilizados para a obtenção do quasicristal AlCuFe é a técnica de melt-spinning, na qual um material fundido é vazado sobre um volante de cobre em rotação, para obtenção de altas taxas de resfriamento. Os estudos através dessa técnica mostraram que a estrutura quasicristalina é facilmente alcançada. Outras técnicas também são utilizadas, mas não com a mesma eficiência do melt-spinning, são elas: fundição, moagem de alta energia, eletrodeposição entre outros [52].

O quasicristal de AlCuFe individualmente tem apenas utilização comprovada como revestimento de painéis, porém esta sendo amplamente estudado, seja para fins catalíticos ou aplicações na indústria do petróleo, e também em compósitos, como reforço em compósitos poliméricos ou como matriz em compósitos metálicos [60, 61].

2.4 Materiais compósitos

2.4.1 Uso do PEUAPM em materiais compósitos

O polietileno de ultra alto peso molecular se destaca entre todos os outros polietilenos devido ao seu altíssimo peso molecular, fazendo-o ter propriedades únicas e assim aplicações especiais, como o uso em indústrias alimentícias e também em próteses. Com isso, estudos de compósitos podem melhorar ainda mais suas propriedades, são exemplos os compósitos de PEUAPM\Fibra de carbono[18], fibra de vidro[45], com ligas metálicas, quasicristais [46] e às vezes até como fibras em outras matrizes [62].

2.4.2 Uso do quasicristal em compósitos poliméricos.

Recentemente, os quasicristais têm sido empregados como reforços particulados que levam a melhorias em certas propriedades físicas e\ou mecânicas em compósitos. Na prática, o reforço pode significar um aumento na resistência à tração, módulo de flexão, resistência ao desgaste.

Ligas quasicristalinas são mais comparáveis aos reforços de partículas de cerâmica em compósitos poliméricos, devido às propriedades únicas do material que incluem baixa energia de superfície em comparação com a maioria dos metais, baixa molhabilidade em contato com soluções aquosas, mais baixos coeficientes de atrito, elevada dureza, baixa condutividade térmica.

Bloom, et al.[19], estudaram o desenvolvimento de novos compósitos de matrizes poliméricas com adição de liga quasicristalina de AlCuFe como reforço, sendo duas matrizes termoplásticas, o PEEK e o PPS, com adição na faixa de 10-60% em volume de reforço em uma matriz termofixa, resina epóxi, com reforço de 30% de volume. Para o compósito com matriz termofixa, eles observaram que a adição do quasicristal causou uma redução na perda de volume no teste de resistência ao desgaste, que foi atribuída ao baixo coeficiente de atrito e a elevada dureza do quasicristal, e também observaram um aumento no módulo de armazenamento do compósito com aumento da carga de quasicristal, comportamento atribuído a rigidez dessa carga. Na matriz termoplástica reforçada com o quasicristal os resultados para resistência ao desgaste e módulo de armazenamento foram os mesmos observados para a matriz termofixa, e também a temperatura de transição vítrea manteve-se constante com a adição da carga. Assim eles sugeriram que o material pode encontrar aplicações como rolamentos secos, engrenagens ou componentes de alto desgaste.

Anderson, et al.[46], usaram o compósito, quasicristal de AlCuFe(reforço) e PEUAPM (matriz), como biomaterial para próteses do copo acetabular. Foram utilizados 30% de reforço de quasicristal, e foram feitos testes de análise dinâmica mecânica (DMA) em flexão de três pontos e teste de resistência ao desgaste, onde o compósito PEUAPM\AlCuFe foi comparado com outro compósito PEUAPM\alumina e o polímero puro(PEUAPM). Os resultados do DMA mostraram que o compósito PEUAPM\AlCuFe apresentou melhor resistência mecânica e redução na perda de volume no teste de resistência ao desgaste comparado com o compósito PEUAPM\alumina e o polímero puro. Os resultados das avaliações de citotoxicidade indicaram que os compósitos Al-Cu-Fe/UHMWPE exibiram

nenhum comportamento citotóxico. Eles concluíram que o compósito estudado se mostrou um potencial biomaterial para uso em próteses do copo acetabular.

Bloom, et al [63], também estudaram a resistência ao desgaste do compósito de epóxi\AlCuFe, com 30% de carga quasicristalina, e foi observado um aumento no desgaste do compósito em relação ao polímero puro.

Kothalkar, et al.[64], estudaram o quasicristal de AlNiCo como partícula no polietileno de alta densidade (PEAD), em que foi usado 5, 10, 15 e 20% de reforço em peso e mostraram que 20% de carga melhorou a dureza Vickers e a resistência ao desgaste desses compósitos, que foram superiores ao polímero puro, sendo essa melhora atribuída a distribuição uniforme e a dureza do quasicristal.

Kenzari, et al.[65], avaliaram o compósito, quasicristal AlCuFeB (reforço) e nylon (matriz) para aplicações em processo de sinterização seletiva a laser, utilizando 30% de carga quasicristalina, comparando-o com o nylon(PA) e outro compósito nylon\ alumínio (PA\Al). O compósito de (PA)\QC(AlCuFeB) apresentou o coeficiente de fricção mais baixo em relação ao PA e o PA\Al, isso foi atribuído a alta dureza das partículas do quasicristal. O PA\QC teve valores de dureza shore D de 79 ± 1 e os outros dois, PA e o PA\Al, 74 ± 2 , esses valores mostram que teve aumento significativo na dureza do PA\QC comparados com PA e o PA\Al, em que a baixa dureza do PA\Al foi atribuída à ductilidade do alumínio que não permitiu aumento significativo na dureza da matriz de PA. O PA\Al e o PA\QC tiveram valores semelhantes de alongamento de ruptura ($2\% \pm 1$) e força de tração (35 ± 5 MPa). Na resistência ao desgaste o compósito PA\QC exibiu melhor resistência a perda de volume que PA\Al e o PA. Diante dos resultados eles sugeriram, que o compósito PA\QC é um material promissor para aplicações na rápida fabricação de peças com elevada estabilidade dimensional, elevada resistência ao desgaste e reduzidos coeficientes de atrito.

2.5 Fratura em polímeros termoplásticos e seus compósitos com partículas.

Sob o ponto de vista da deformação plástica que ocorre na vizinhança das superfícies de fratura, a fratura pode ser classificada como dúctil ou frágil. Quando a deformação plástica precedendo a fratura é intensa, dizemos que a fratura é dúctil. Como a deformação plástica ocorre com consumo de energia, a fratura dúctil está vinculada a um comportamento tenaz. Por outro lado, a fratura frágil é aquela que ocorre com baixo nível de deformação plástica e, portanto com pequeno consumo de energia[2, 66].

O estudo de polímeros com comportamento dúctil como o do polietileno é tradicionalmente desenvolvido no campo da Mecânica da Fratura Elasto-Plástica – MFEP (*Elastic-Plastic Fracture Mechanics - EPFM*).

Os ensaios de tenacidade à fratura de polímeros são disciplinados por normas técnicas, como a ASTM D 5045. Nestes ensaios um corpo de prova padronizado contendo uma pré-trinca é carregado em uma máquina de ensaios universais registrando-se os valores de força e deslocamento até a ruptura.

A Figura 4 apresenta as duas configurações de corpos de prova padronizados, incluindo as principais dimensões: flexão de três pontos (*single edge notch bending – SENB*).

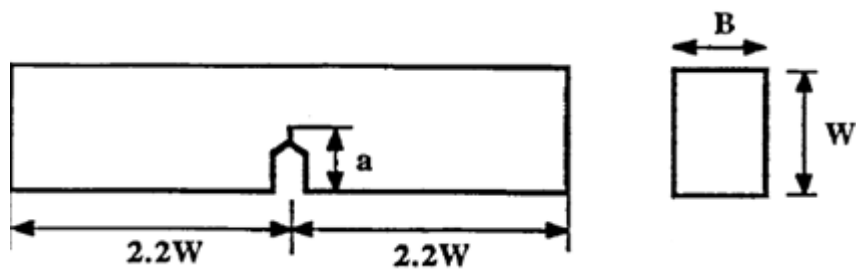


Figura 4. Configurações dos corpos de prova para ensaio de materiais poliméricos: flexão de três pontos (SENB) [67].

Onde:

W é a altura, B é a largura da amostra e $W = 2B$;

a é o comprimento do entalhe mais a pré-trinca e $0,45 < a/W < 0,55$;

$4,4 W$ é comprimento das amostras.

Os deslocamentos das superfícies das trincas podem ser divididos em três modos principais de carregamento: Modo de carregamento I: abertura da ponta da trinca; modo de carregamento II: cisalhamento puro; modo de carregamento III: rasgamento ou cisalhamento fora do plano (usualmente em casos de torção).

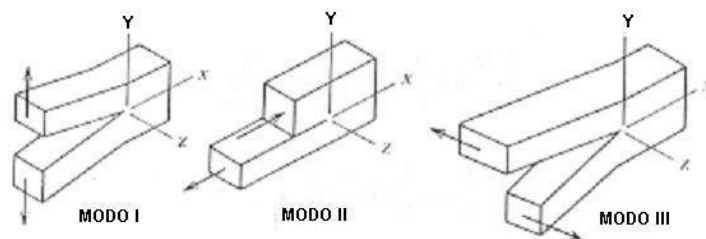


Figura 5. Principais modos de carregamento envolvendo diferentes deslocamentos [68].

A resistência à fratura é avaliada em termos dos parâmetros K (fator de intensidade de tensão) e G (taxa de alívio de energia), e quando a matriz apresenta relativa ductilidade, o conceito da Integral J pode ser aplicado. Para os compósitos, esta técnica da Integral J torna-se inviável, pois nenhuma característica distintiva entre o início de propagação da trinca e a fratura final pôde ser identificada para medida do crescimento estável da trinca. Este é um problema comum para materiais compósitos e inerentes à própria estrutura do compósito [69].

Os fenômenos observados em polímeros termoplásticos semicristalinos são devido às presenças das fases cristalinas e amorfas. Os mecanismos de deformação envolvem a dilatação e cavitação da região amorfa (crazing) e a deformação plástica da fase cristalina (escoamento por cisalhamento-shear yielding). A deformação plástica envolve a fragmentação lamelar do cristal, conduzindo ao alinhamento dos blocos cristalinos dentro da estrutura fibrilar, formada nas zonas de deformação. Essa estrutura fibrilar pode ainda ser mais enrijecida pela cristalização induzida por deformação da região amorfa orientada. Esses mecanismos de deformação ocorrem em termoplásticos como polietilenos de alta e de baixa densidade, polipropileno, entre outros.

Em se tratando de compósitos de termoplástico semicristalino com carga, o melhoramento na tenacidade ocorre pela deformação microplástica. Para tanto, se faz necessário de uma boa adesão entre a matriz e as partículas da carga para que ocorra o início dos mecanismos de deformação citados no parágrafo anterior. Outros fatores importantes são o tamanho da partícula e a sua fração de volume no compósito, sendo importante haver um controle para evitar a concentração de tensão e a fratura frágil prematura [69].

Friedrich e Karsch [70] estudaram compósitos de polipropileno e partículas de sílica (SiO_2), em várias concentrações e mostraram que quando a adesão entre as partículas e polímero foi fraca, a carga tornou-se praticamente separada do polímero. Assim, os compósitos tiveram a energia de fratura reduzida com o aumento do volume de carga na matriz. Para esse comportamento, eles sugeriram que nesses compósitos ocorre um descolamento entre a matriz e a partícula, conduzindo a formação de vazios em ambos os lados da partícula perpendicular a tensão aplicada. E que apenas uma pequena deformação plástica foi necessária para levar a esse descolamento (passo I na figura 6). Eles sugeriram que com o prosseguimento da deformação, os vazios cresceram na direção da tensão, formando vazios em torno das partículas, com comprimento L(região II na figura 6). E que após esse processo de deformação, uma terceira quantidade de deformação foi necessária para

deformar o restante da matriz em condições de tensão sob cisalhamento, finalizando com a coalescência dos vazios, levando o compósito a fratura (região III da figura 6).

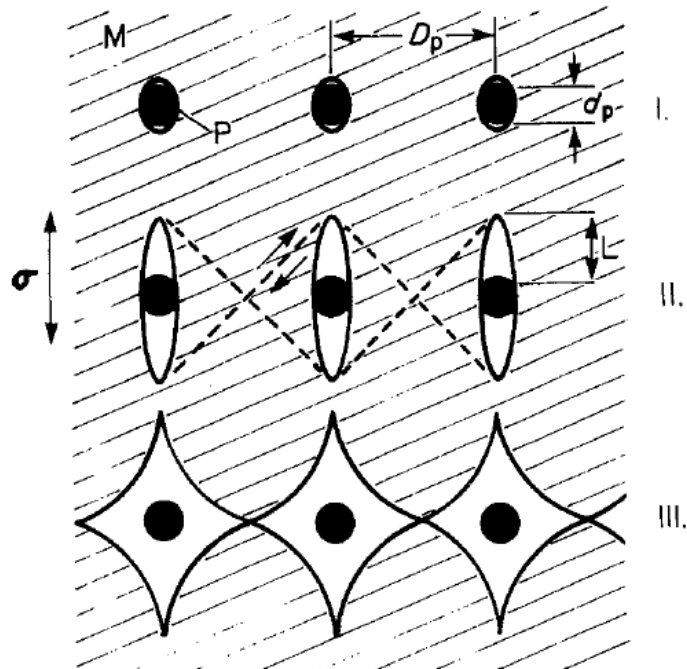


Figura 6. Passos na formação de fendas em torno das partículas rígidas, P, em uma matriz dúctil, M: d_p = diâmetro da partícula; D_p =distância entre as partículas; L = comprimento das covinhas(dimples) em torno das partículas[70].

Para justificar a redução na energia de fratura dos compósitos com concentrações de cargas superiores a 15% em massa, Friedrich e Karsch [70] também fizeram uma análise dos níveis de deformações e sugeriram que estes são reduzidos nas regiões I e II(figura 6), com o aumento da fração de carga no compósito. Eles sugeriram que isso ocorreu em função da transição de um modo de fratura mais dúctil para um comportamento macroscópico de fratura frágil: no modo dúctil, a matriz polimérica se deformava, tendo sua resistência aumentada e no modo frágil, os vazios formados na matriz coalesceram e levaram a fratura. Ainda, eles sugeriram que existia uma fração crítica de carga, as quais eram separadas entre si por apenas uma camada da matriz, suficiente apenas para encobri-las uniformemente. Sob essas condições, esse volume da matriz era mínimo, em torno das partículas, de modo que a mesma atuava como se fosse uma “bolsa” ou segmentos, que servia para suportar a tensão aplicada. Então, com a aplicação da tensão, esses segmentos se estiravam e as partículas eram puxadas nos compósitos altamente carregados, resultando em muito baixas resistência e deformação desses compósitos.

Gencur et al.[71] estudaram micromecanismos de fratura de PEUAPM biomédico em solicitação sob tração, submetido a diferentes doses de radiações gama para a indução de ligações cruzadas no polímero. Eles observaram ondulações e dobras na superfície de fratura do PEUAPM que não foi submetido à radiação, caracterizando o seu comportamento dúctil, de modo que a trinca apresentou um crescimento estável, seguido por um crescimento não estável que o levou a fratura. Eles observaram que a formação das ligações cruzadas na região amorfa do PEUAPM impediu a mobilidade das suas cadeias, resultando em menor ductilidade e resistência a fratura, visto que ocorreu uma redução na região entre o crescimento de trinca estável e o não estável e diminuição na tenacidade a fratura do PEUAPM com ligações cruzadas.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentaremos o procedimento experimental para a confecção da carga (quasicristal) e dos compósitos, como também suas caracterizações, apresentados de acordo com o fluxograma ilustrado na figura 7.

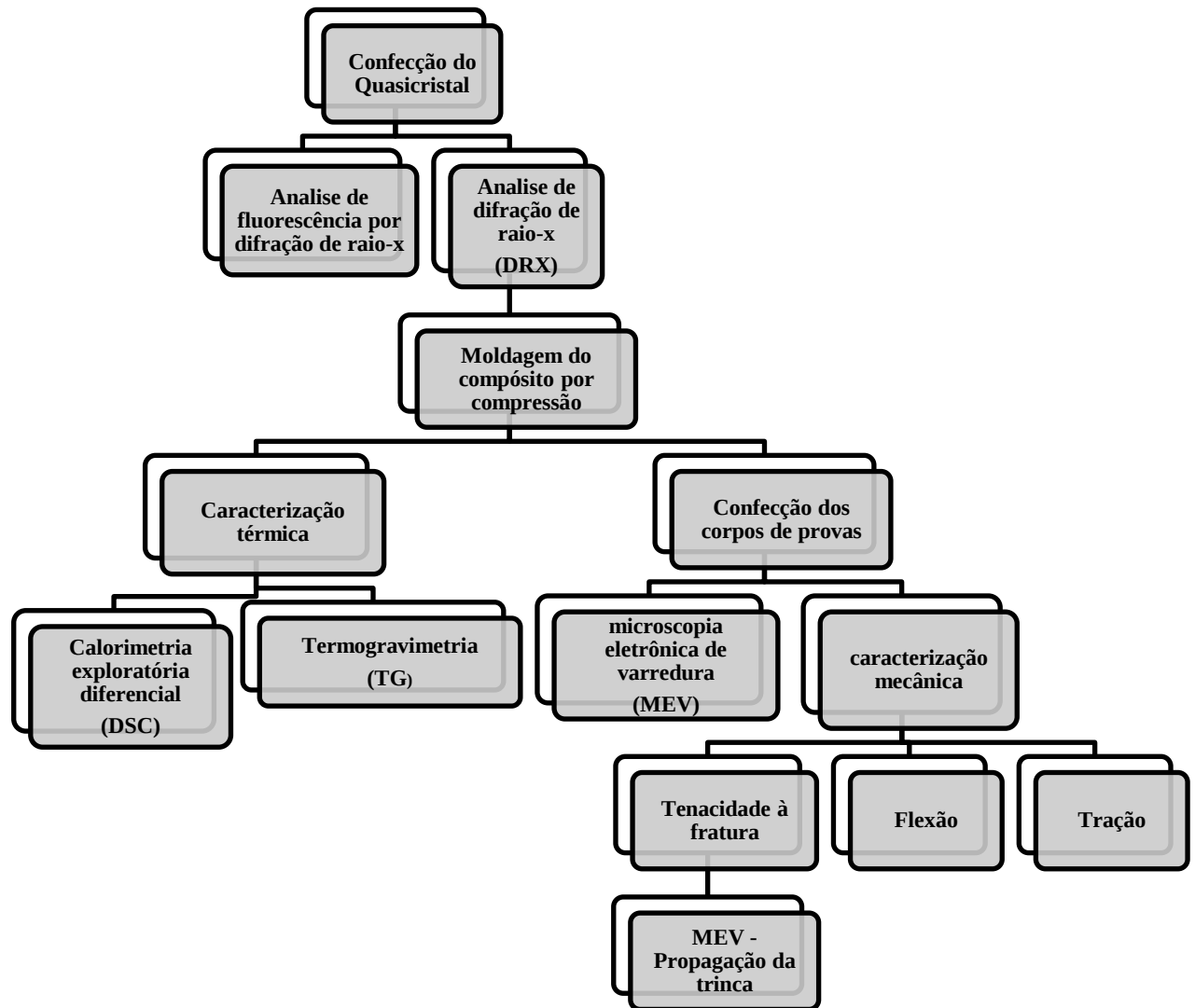


Figura 7. Fluxograma do procedimento experimental

3.1 Materiais

Polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE OU PEUAPM) comercial em pó (UTEC lote 3041) foi produzido pela BRASKEM na cidade de Camaçari-BA. Na tabela abaixo a ficha técnica com as propriedades físicas, térmicas e mecânicas do PEUAPM.

Tabela 5. Propriedades físicas, térmicas e mecânicas do PEAUPM [72].

	Método	Valores típicos
Viscosidade intrínseca (dL / g)	ASTM D 4020	24
Peso molecular médio (g / mol)	Interno	6×10^6

Densidade (g / cm ²)	ASTM D 792	0,925
Densidade aparente (g / cm ²)	ASTM D 1895	0,450
Resistência a tração no escoamento (MPa)	ASTM D 638	≥ 17
Resistência a tração na ruptura (MPa)	ASTM D 638	>30
Alongamento final (%)	ASTM D 638	>300
Resistência ao impacto IZOD (J / m)	ASTM D 256	Não fratura
Coeficiente de fricção estático	ASTM D 1894	0,10
Coeficiente de fricção dinâmico	ASTM D 1894	0,09
Dureza (Shore D)	ASTM D 2240	64
Temperatura de fusão (°C)	ASTM D 3418	133
Entalpia de fusão (cal / g)	ASTM D 3418	34

O quasicristal de AlCuFe (QC) foi produzido no laboratório de solidificação rápida (LSR) na Universidade Federal da Paraíba (UFPB), em forno de indução sob atmosfera inerte. Os compósitos de PEUAPM/QC foram produzidos nas concentrações 1,2,5 e 10% em volume de quasicristal.

3.2 Métodos

3.2.1 Produção da liga quasicristalina

A primeira etapa para a confecção do quasicristal (QC) de Al₆₅Cu₂₃Fe₁₂ foi à pesagem de cada elemento da liga, alumínio, cobre e ferro, para tanto foi usado uma balança analítica

da marca SHIMADZU AUX carga máxima de 220g, sendo pesado de acordo com a proporção da liga. Na tabela 6 encontram-se os valores da liga em peso, para dez gramas da liga, e porcentagem atômica.

Tabela 6. Elementos da liga AlCuFe com pesos e porcentagem atômica.

Elementos	Peso (g)	Porcentagem atômica (%at.)
Aluminio (Al)	4,51372	65
Cobre (Cu)	1,72476	23
Ferro (Fe)	3,76152	12

Para a fusão da liga foi utilizado um forno de indução da marca POLITRON, (figura 8) com um gerador de energia com potencia de 40 KW, sendo o forno equipado com cadinho de cobre de soleira fria, com atmosfera de argônio, com o objetivo de eliminar os elementos que contaminam a liga, oxigênio e nitrogênio. Antes de serem fundidas as amostras foram lavadas com argônio por três vezes, em sequência foram fundidas e refundidas para melhor homogeneização.



Figura 8. Forno de indução equipado com soleira fria.

A análise de fluorescência por difração de raios-X, que é uma técnica de análise elementar da composição química qualitativa e quantitativa de amostras, e consiste na exposição de amostras sólidas ou líquidas a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra [2]. Essa análise foi feita após a fusão, para a constatação da porcentagem dos elementos presente na liga. Foi retirada uma pequena amostra da liga quasicristalina e em seguida passada em

peneira ABNT 200# (mesh) para uma boa homogeneização, em seguida é prensada para a formação de uma fina pastilha. Para tanto o aparelho utilizado foi o XRF-1800 da SHIMADZU (figura 9), com ângulo de $31,9^\circ$, 40kw e 95miliampères, a geração dos raios X é feita por meio de um tubo com alvo de ródio (Rh).



Figura 9. Aparelho de fluorescência por difração de raios-X.

Com a liga pronta, foi feito um tratamento térmico para fornecer energia para as transformações das fases peritéticas, pois a fusão da liga gera fases quasicristalinas e cristalinas. Para tanto utilizou-se um forno radiante AN8000 da ANALOGICA (figura 10). A amostra foi colocada em lã de vidro para evitar contato com o vidro do forno, como também pedaços de titânio para evitar a oxidação da amostra, sendo mantida em atmosfera de gás Hélio durante 24h, com ciclo de aquecimento. No início manteve-se uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $600\text{ }^\circ\text{C}$, em seguida com taxa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $720\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24h, e para resfriar utilizou-se uma taxa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura ambiente.

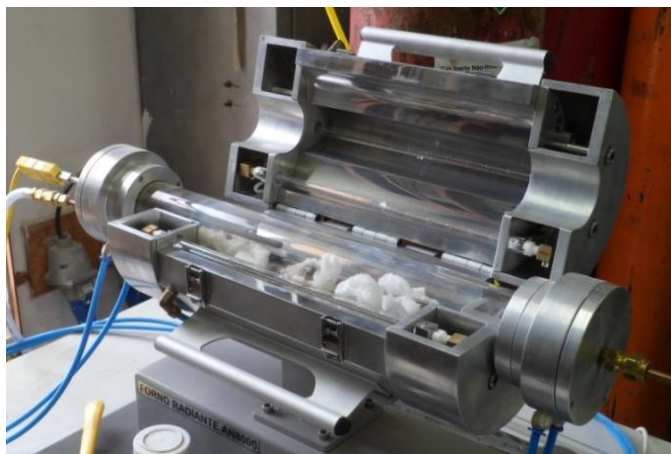


Figura 10. Forno para tratamento térmico RADIANTE AN8000.

Depois de retirada do forno radiante a amostra que esta na forma esférica (o cadinho do forno de indução lhe dá essa forma) foi moída no moinho planetário de bolas FRITSCH PULVERISSETT P5 (figura 11), na proporção de 10:1 (bolas\quasicristal) durante 20 minutos. Após a moagem foi feito peneiramento em peneira ABNT malha 200# (mesh) para a análise de DRX.



Figura 11. Moinho planetário de bolas FRITSCH PULVERISSETT P5.

3.2.2 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-x é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outros. Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida. Cada elétron atua, se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente. Pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos.

Os métodos de difração de raios X tornam possíveis não apenas determinar os números de coordenação, distância, e tipo dos átomos na coordenação mais próxima do cobre e do ferro nos quasicristais, mas também permite um refinamento da característica, simetria, de seu arranjo mútuo.

As ligas quasicristalinas sem tratamento e com tratamento térmico foram analisadas utilizando-se um difratômetro D5000 da SIEMENS, (figura 12) equipado com tubo de cobre, Cu, $\lambda(K_{\alpha Cu}) = 1,54\text{\AA}$, com tensão de 40KV, corrente de 30MA, passo de $0,01^\circ$, tempo por passo de 3s e ângulo de 2θ variando de 20 a 50 graus.



Figura 12. Aparelho de Difratômetro de raios-x da SIEMENS.

3.2.3 Homogeneização e mistura dos compósitos

Os pós dos compósitos foram homogeneizados e misturados em um aparelho de adaptado para este fim. As amostras foram inicialmente pesadas na balança SHIMADZU AUX carga máxima de 220g, e em seguida foram misturados mecanicamente durante 10 minutos.

3.2.4 Moldagem dos compósitos

Os pós dos componentes puros, após terem sido misturados mecanicamente nas proporções 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10, foram moldados em uma prensa hidráulica MARCONI, figura 13, a 200 °C com pressão de 12 toneladas. Inicialmente, as amostras foram prensadas com 3 toneladas durante 3 minutos, em seguida a pressão foi reduzida a zero, para deixar escapar o ar, eventualmente, aprisionado no molde. Segui-se a etapa final da moldagem realizada à pressão de 12 t aplicada por 20min. Ao atingir-se esse tempo, a prensa foi aberta e esperaram-se 25min, à temperatura ambiente, para a desmoldagem dos corpos de prova.



Figura 13. Prensa hidráulica MARCONI com aquecimento.

3.2.5 Confeção dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram obtidos utilizando moldes de aço inoxidável, conforme figura 14, seguindo as dimensões máximas da prensa hidráulica, no tamanho de 20 cm x 20 cm, e com dimensões atendendo as normas ASTM D-638 [73] e ASTM D-790 [74] para os ensaios de tração e flexão respectivamente. Para facilitar a retirada do corpo de prova de dentro do molde utilizaram-se folhas de poli-imina e silicone líquido.

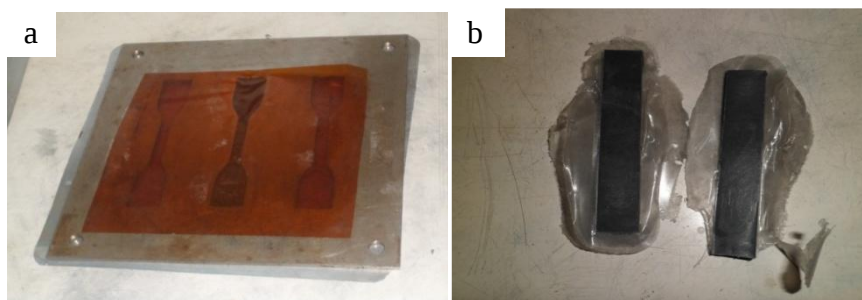


Figura 14. a) Molde para tração com folha de poli-imina b) corpos de prova de flexão ao sair do molde.

Os corpos de prova de tenacidade à fratura foram confeccionados a partir dos corpos de prova feitos para flexão, porém cortados no tamanho recomendado pela norma ASTM D-5045 [67] para tenacidade á fratura em polímeros, conforme apresentado no item 2.5.

3.2.6 Caracterizações Térmicas:

Os compósitos e a matriz de PEUAPM foram analisados por calorimetria diferencial exploratória (DSC) e por termogravimetria (TG). A carga quasicristalina foi analisada apenas por termogravimetria (TG).

3.2.6.1 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Quando uma substância sofre uma variação física ou química observa-se uma Variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura isto constitui a base da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) [75].

O PEUAPM e os compósitos 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 foram analisados por calorimetria diferencial de varredura (DSC), usando um DSC-60 SHIMADZU. As amostras foram ensaiadas com massa variando de 3,0 a 5,0 mg, em atmosfera de argônio com fluxo de 50ml/min, submetidas a dois ciclos de aquecimento. O primeiro ciclo foi da temperatura ambiente até 200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em seguida resfriado com auxílio de nitrogênio até 25 °C com taxa de 10 °C/min, e em seguida aquecido novamente de 25 °C até 200 °C com a mesma taxa. As amostras foram replicadas para uma melhora reprodutibilidade dos dados.

3.2.6.2 Termogravimetria (TG)

De acordo com Canevarolo Jr [76] a análise termogravimétrica (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. A análise de termogravimetria possibilita estabelecer a faixa de temperatura em que as amostras começam a se decompor e acompanhar andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição.

O polímero, quasicristal e os compósitos 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 foram analisados por termogravimetria (TG), usando um DTG-60H SHIMADZU. As amostras foram ensaiadas com massa variando de 3,0 a 5,0 mg, em atmosfera de argônio com fluxo de 50ml/min. A taxa usada foi de 10 °C/min, variando a temperatura da ambiente até 1000 °C.

3.2.7 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os corpos de prova foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um LEO 1430 zeiss, com voltagens de 10,11 e 15 kV. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com ouro em um EMITEC K550X (figura 17), antes das análises.



Figura 15. Aparelho EMITEC K550X para recobrimento de amostras com ouro.

A caracterização por MEV das amostras de tenacidade foram feitas após o ensaio mecânico sob flexão, recobertas com ouro e também foi observada a superfície exposta da fratura após a imersão das amostras em nitrogênio líquido.

3.2.8 Caracterização Mecânica

3.2.8.1 Tração

Os corpos de provas para o ensaio de tração foram confeccionados com base na norma ASTM D-638, seguindo o tipo IV na forma de “gravatas”. As dimensões dos corpos de provas são descritas abaixo.

Comprimento: $115 \pm 0,5$ mm;

Comprimento útil: 33 mm;

Largura: $6,0 \pm 0,5$ mm;

Espessura: $3,2 \pm 0,4$ mm.

O ensaio foi realizado em uma máquina de ensaios universal SHIMADZU AG-X com

célula de carga de 10 KN, e velocidade de teste de 5 mm/min, com temperatura do ensaio de aproximadamente 23 °C. Foi analisada uma média de 5 corpos de prova por ensaio.



Figura 16. Foto do ensaio de tração do compósito com reforço quasicristalino.

3.2.8.2 Flexão

Os corpos de provas do ensaio de flexão foram confeccionados usando a norma ASTM D-790, no formato de barras retangulares, com dimensões descritas abaixo.

Comprimento: $60 \pm 0,5$ mm;	distância entre os apoios: 40 mm;
Largura: $12 \pm 0,5$ mm;	Espessura: $3,2 \pm 0,4$ mm.

O ensaio foi realizado em uma máquina de ensaios universais SHIMADZU AG-X com célula de carga de 10 KN, e velocidade de teste de 1,3 mm/min, com temperatura do ensaio de aproximadamente 23 °C. Foram ensaiados em média de 5 corpos de prova por ensaio, até uma deflexão máxima de 5%, como descrito na norma ASTM D-790.



Figura 17. Foto do ensaio de flexão do compósito PEUAPM/QC.

3.2.8.3 Tenacidade à fratura

Os corpos de provas do ensaio de tenacidade à fratura foram confeccionados usando a norma ASTM D-5045, no formato de barras retangulares, com dimensões descritas abaixo, em ensaio de flexão de três pontos.

Comprimento ($4,4W$): 28,16 mm;

Largura (W): 6,4 mm;

Entalhe: 3,0 mm

Distância entre os apoios: 25,6 mm;

Espessura(B): 3,2 mm

Entalhe + pré-trinca (a): 3,2mm

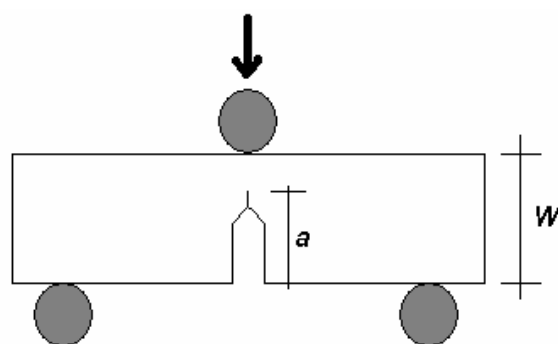


Figura 18. Esquema de flexão em três pontos para tenacidade à fratura [67].

Para a formação do entalhe foi utilizado uma mini retífica DREMEL (figura 19), e equipadas com discos circulares de 1,0 mm de espessura que foram encaixados na retífica.

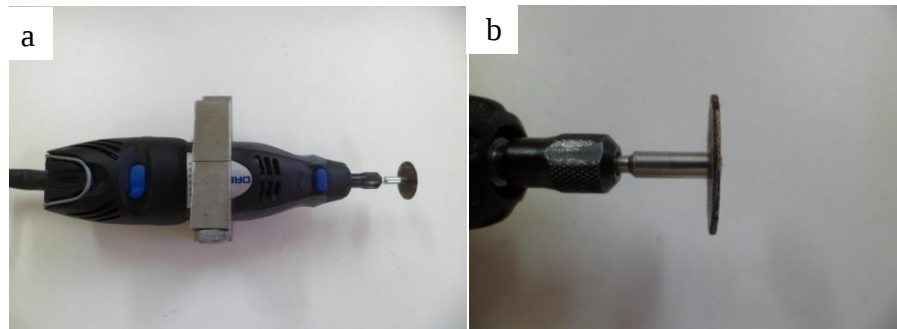


Figura 19. a) Mini retífica DREMEL, b) detalhe do disco de 1,0 mm de espessura.

Para a formação da pré-trinca foram usadas laminas de estilete, a inserção foi através do método das “batidinhas” da norma ASTM D-5045, para cada corpo de prova foi dada uma “batidinha”. (figura 20)

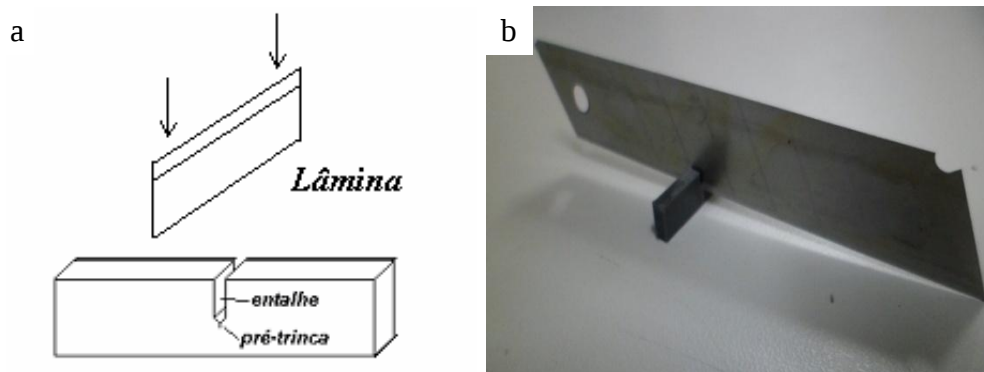


Figura 20. a) Modelo de pré-trinca, b) formação da pré-trinca no compósito PEAUPM\QC usando estilete.

A razão entre o comprimento inicial da trinca e a largura do corpo de prova (a/W), foi mantida em 0,5.

Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios universais SHIMADZU AG-X, com célula de carga de 10 KN, e velocidade de teste de 1,3 mm/min, com temperatura do ensaio de aproximadamente 23 °C. Ensaiaram-se também uma média de cinco corpos de prova para cada composição.



Figura 21. Máquina de ensaios universais, usados para tração, flexão e tenacidade a fratura.

Os corpos de prova foram carregados, sob deslocamento da célula de carga para baixo em direção à amostra, e os ensaios foram interrompidos no momento em que a amostra começava deslocar-se dos roletes devido a sua flexão. Esse deslocamento foi pré-determinado em 1,4mm durante ensaios testes. Diante disso foi registrada a curva carga (P) x deslocamento (u). O corpo de prova a ser utilizado nos ensaios de tenacidade a fratura estava dentro dos critérios apresentados no item 3.2.5.

A tenacidade à fratura dos compósitos e do polímero puro foi caracterizada em termos de energia por unidade de área, ou taxa de liberação de energia, G. A área sob cada curva, até o ponto de carga máxima, foi determinada e o valor de G calculado segundo norma ASTM D-5045.

Para o cálculo da taxa de liberação de energia (G) utilizou-se a fórmula:

$$G = U/BW\phi \quad \text{ou} \quad G = \eta_e U/[B(W - a)] \quad (2)$$

Onde U é a integração sob área da curva P x u, B e W são respectivamente a espessura e a largura do corpo de prova η_e e ϕ , são função de a/W, que é o fator da calibração de energia, cuja expressão encontra-se na norma ASTM D-5045. Os valores de ϕ e η_e são encontrados na tabela 7.

Tabela 7. Tabela de fatores de calibração [67].

a/W	$f(x)$	ϕ	Ψ	η_e
0.450	9.14	0.274	45.8	2.00
0.455	9.27	0.272	46.7	2.00
0.460	9.41	0.269	47.6	2.01
0.465	9.55	0.266	48.5	2.01
0.470	9.70	0.263	49.5	2.02
0.475	9.85	0.260	50.4	2.02
0.480	10.00	0.257	51.4	2.03
0.485	10.16	0.254	52.5	2.03
0.490	10.32	0.252	53.5	2.03
0.495	10.48	0.249	54.7	2.03
0.500	10.65	0.246	55.8	2.03
0.505	10.82	0.243	57.0	2.03
0.510	10.99	0.241	58.2	2.04
0.515	11.17	0.238	59.4	2.04
0.520	11.36	0.236	60.7	2.04
0.525	11.54	0.233	62.1	2.04
0.530	11.74	0.230	63.5	2.04
0.535	11.94	0.228	64.9	2.04
0.540	12.14	0.225	66.4	2.04
0.545	12.35	0.223	67.9	2.04
0.550	12.56	0.220	69.5	2.05

Nos ensaios, os corpos de prova não fraturaram. A propagação da trinca foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura, LEO 1430 zeiss, como descrito no item 3.2.7

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo abordaremos os resultados da obtenção do quasicristal e das caracterizações dos compósitos, mostrando a influência da carga nas propriedades térmicas e mecânicas do PEUAPM.

4.1 Obtenção do quasicristal

A liga de AlCuFe fundida e refundida no forno de indução, descrito no item 3.2.1 materiais e métodos. Dado sua fragilidade após a sua solidificação essa liga apresenta-se com trincas que facilitam a sua fratura e subsequente cominuição.

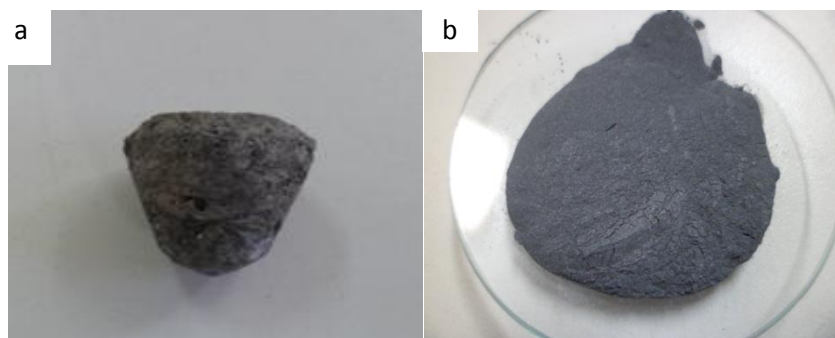


Figura 22. Liga quasicristalina AlCuFe a) fundida no forno de indução e b) após ser moída em moinho de bolas.

As amostras logo após sua obtenção, ainda brutas de fusão, foram analisadas por espectroscopia por Fluorescência de Raios X (FRX), para controle da composição, cujo resultado encontra-se na tabela 8. A composição nominal é $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$, o que mostra o bom acordo entre o desejado e o obtido, mesmo considerando-se a impureza do Si.

Tabela 8. Elementos da liga AlCuFe e suas respectivas porcentagens obtidas por FRX.

Elementos	Resultados (% at.)
Al	65,10997
Cu	22,83097
Fe	11,77727
Si (impurezas)	0,28180

A figura 23 mostra o difratograma da liga bruta quasicristalina, obtida por fundição, antes da realização do tratamento térmico. Pode se observar a fase cristalina β , e a fase

quasicristalina de estrutura icosaédrica Ψ , A identificação dessas fases pode ser encontradas em trabalhos de Dubois [52] e Passos [77].

A fase β não é desejada neste tipo de ligas, pois quando esta fase se apresenta misturada aos quasicristais, mesmo em baixas concentrações, podem afetar as propriedades do material quasicristalino. Um aumento substancial da fase quasicristalina (Ψ), até 100%, pode ser obtido por tratamentos térmicos que promovam transformações peritéticas destas fases [52]. Por esta razão, faz-se necessário a realização de tratamento térmico, para aumentar a fração volumétrica da fase quasicristalina (Ψ) na liga.

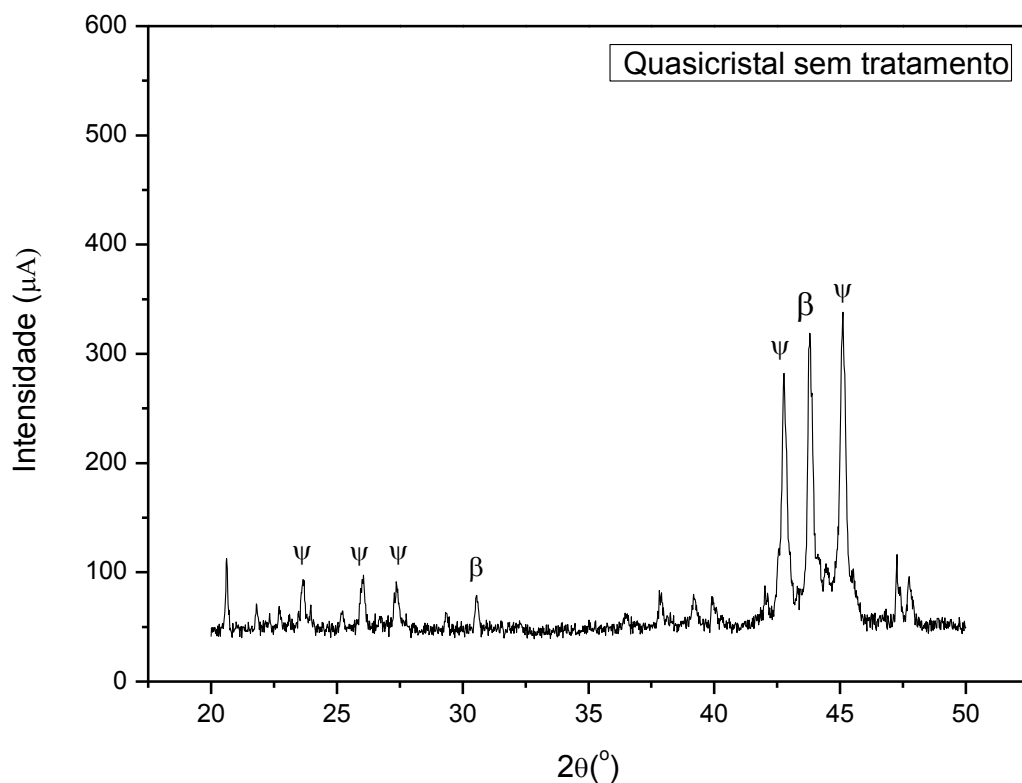


Figura 23. Difratograma da liga bruta de fusão sem tratamento térmico com os principais picos das fases presentes.

Segundo Passos [77] um tratamento térmico durante 24h, resultou nas condições ideais para a formação da fase praticamente 100% quasicristalina na liga AlCuFe. Assim, esse mesmo tratamento térmico foi adotado neste trabalho. A figura 24 mostra o difratograma da liga quasicristalinas, após o tratamento térmico, onde se observa praticamente a fase Ψ . Com um tímido pico, em $2\theta \approx 43^\circ$, que pode ser atribuído à fase ordenada β' .

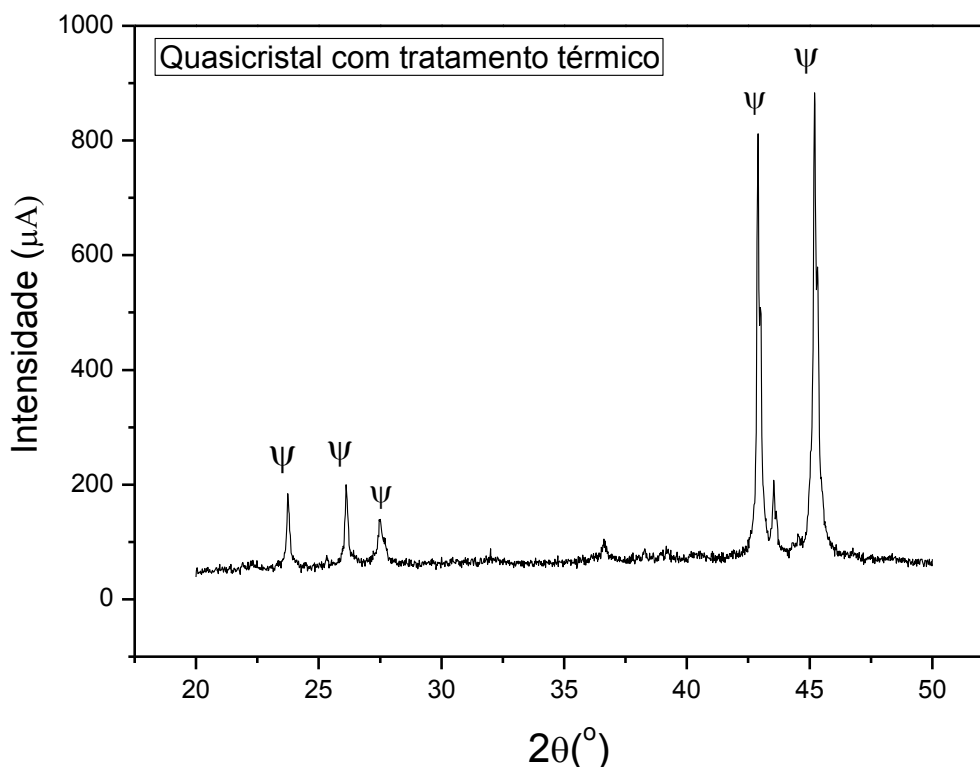


Figura 24. Difratoograma da liga quasicristalina de $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{12,5}$ após tratamento térmico de 24h.

4.2 Moldagem por compressão dos compósitos PEUAPM/quasicristal

A mistura dos pós do PEUAPM e do quasicristal foi realizada mecanicamente em uma máquina adaptada para este fim. A mistura foi realizada de modo eficiente, tendo uma homogeneização no tempo estimado de 10 minutos para cada compósito.

A prensagem dos compósitos foi realizada em uma prensa com aquecimento, mostrada na figura 13, item 3.2.4. Apenas foi possível moldar corpos de provas, nas condições estabelecidas, com a concentração de carga até 10% em volume. Compósitos com teores de cargas superiores não foram possíveis devido ao limite de temperatura da prensa que era de 215°C e principalmente ao aumento de partículas quasicristalinas na amostra, dificultando o processamento na mesma temperatura dos demais compósitos. A figura 25 mostra um dos corpos de prova utilizados neste trabalho ainda no molde, após a moldagem por compressão na prensa MARCONI.



Figura 25. Corpo de prova de tração do compósito PEUAPM/QC 90/10.

4.3 Caracterizações térmicas

4.3.1 Caracterização por termogravimetria (TG).

O polímero puro, quasicristal e os compósitos foram analisados por termogravimetria (TG). Os dados de TG do PEUAPM puro e dos compósitos de PEUAPM/QC, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 são apresentados na tabela 9 e para melhor visualizar o comportamento de degradação, a figura 26 apresenta as curvas de TG e a figura 25 as curvas da primeira derivada (DTG). Os dados apresentados na tabela 6 foram obtidos a partir dessas curvas.

A curva de TG do quasicristal exibe um aumento de massa com o aumento da temperatura. Esse comportamento se dá devido às transformações de fase da liga quasicristalina, da fase quasicristalina (Ψ) para a cristalina (β), ocorrendo acima de 800°C, [78].

Na figura 26 pode se constatar que o PEUAPM puro e os seus compósitos apresentaram curvas de degradação em uma única etapa, com temperatura de início da perda de massa (T_{inicial}) acima de 350 °C, veja os dados na tabela 9. A temperatura maiores que 400°C o PEUAPM apresentou uma perda de massa de 50%, que corrobora com o valor obtido por Nogueira, et.al [79]. A temperatura de degradação obtida da extrapolação da curva de TG (T_{onset}) do PEUAPM puro foi igual a 443,62 °C e está próxima do valor obtido por Alves, et.al [80].

Tabela 9. Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir da curva de termogravimetria (TG).

PEUAPM/QC	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	% de perda de massa	Resíduos Remanescentes (%)
100/0	260,86	528,53	443,62	487,38	98,4851	0,155
99/1	351,4	506,80	444,71	482,80	91,228	0,421
98/2	379,43	518,43	461,48	489,96	91,230	0,399
95/5	383,76	509,76	459,76	488,01	79,509	1,052
90/10	387,17	524,88	460,41	490,52	80,686	1,140

O comportamento térmico de degradação do PEUAPM foi alterado com a adição da carga quasicristalina. Pode-se observar na tabela 9 um aumento na temperatura inicial (T_{inicial}) de perda de massa do PEUAPM com o aumento na concentração do quasicristal, que foi em torno de 48% para o compósito 90/10, com maior concentração de quasicristal. Isto significa que a porcentagem de perda de massa diminuiu com a adição do quasicristal. Essa mesma tendência também foi observada na temperatura de degradação (T_{onset}), ou seja, a estabilidade térmica do PEUAPM foi aumentada com a adição do quasicristal, com um aumento na T_{onset} em torno de 3,8% para o compósito 90/10. Essa alteração na estabilidade térmica do PEUAPM com a adição do quasicristal também foi observado por Bloom, et al.[19], sendo que eles trabalharam com concentrações mais altas de quasicristal, chegando até 30% em volume, e com outro polímero como matriz (PPS). Na Figura 26 pode-se observar que não ocorreu a degradação completa dos compósitos, permanecendo um resíduo remanescente, sendo o maior percentual observado para o compósito 90/10, veja os dados na Tabela 9. Já a temperatura final de degradação (T_{endset}) praticamente não foi alterada com a adição do quasicristal ao PEUAPM.

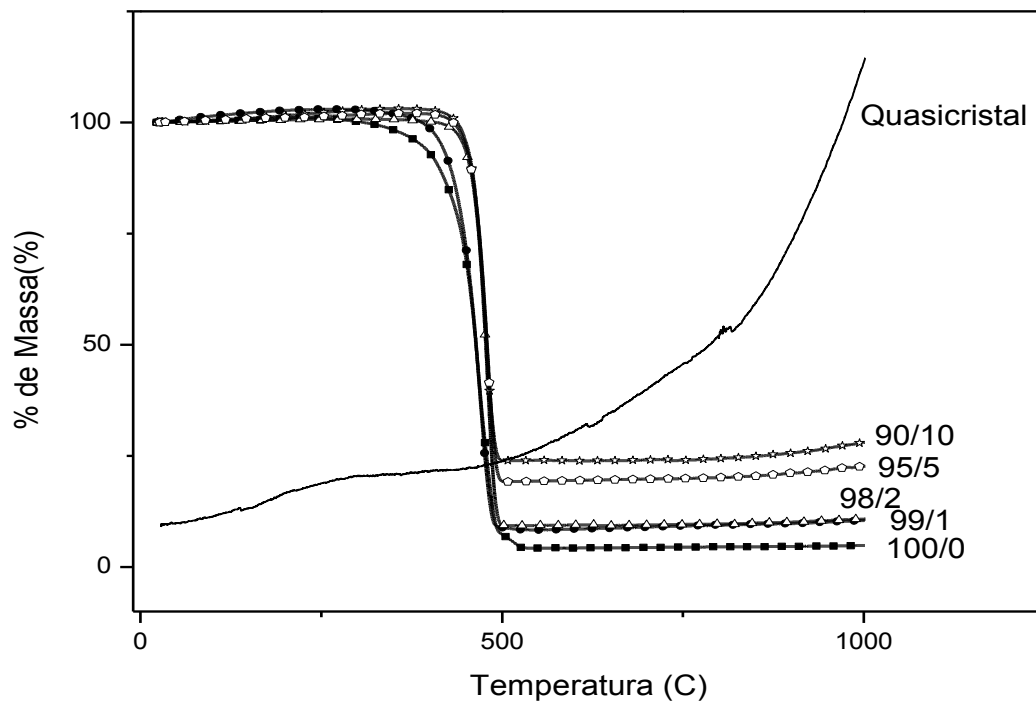


Figura 26. Gráfico de termogravimetria dos compósitos 100/0, 99/1, 95/5 e 90/10 em volume.

A Figura 27 mostra a DTG dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10, onde pode evidenciar as inflexões da TG, mostrando a faixa da variação de massa para cada compósito. A DTG demonstrou que as perdas de massa dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 ocorreram apenas em uma etapa, já que aparece apenas um pico para cada compósito.

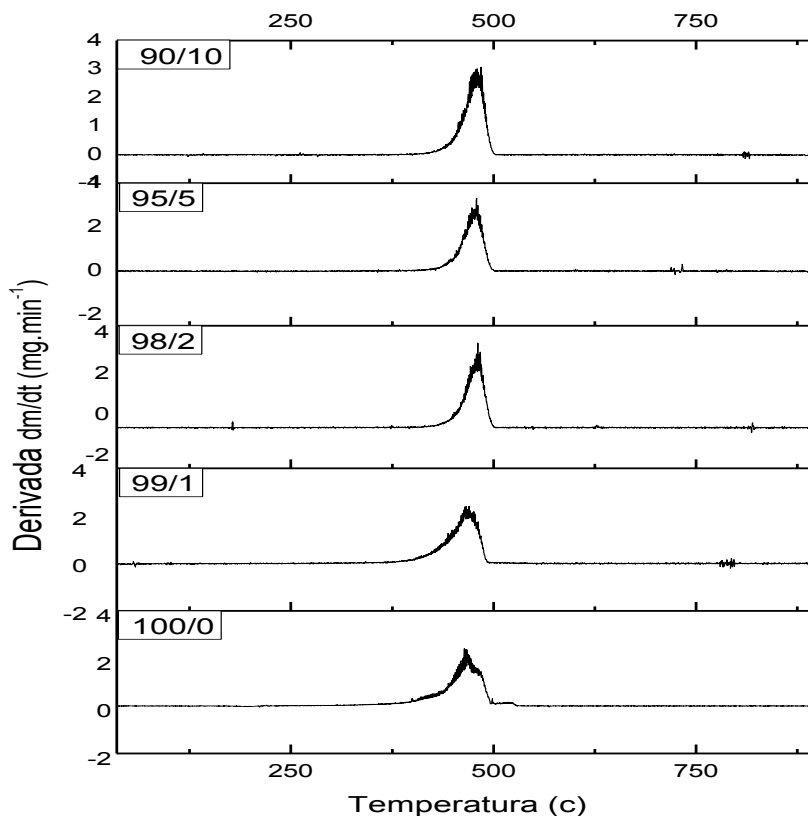


Figura 27. Gráfico da DTG dos compósitos 100/0, 99/1, 95/5 e 90/10 em volume.

4.3.2 Caracterização por análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Os compósitos foram analisados por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para avaliação de suas propriedades térmicas, tais como temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (χ_c). As amostras foram inicialmente aquecidas para destruir as histórias térmicas prévia das amostras, em seguida as amostras foram resfriadas e novamente aquecidas. Os termogramas de resfriamento e aquecimento do PEAUPM puro e dos compósitos de PEUAPM/QC, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 estão representados nas Figuras 28 e 29. Os valores de parâmetros termodinâmicos relevantes desses materiais são mostrados na Tabela 10, sendo que os valores do calor de fusão (ΔH_m) e T_m se referem ao segundo ciclo de aquecimento. Os valores das temperaturas do início da fusão ($T_{\text{onset Fusão}}$) e do final da fusão ($T_{\text{endset Fusão}}$), obtidas a partir dos picos de fusão das amostras também são apresentadas na Tabela 10.

Os resultados da Tabela 10 e Figura 28 mostram o valor da temperatura de fusão (T_m) dos compósitos em comparação com o PEUAPM puro (100/0). Pode se observar que a T_m do PEUAPM foi em torno de 134°C, que corresponde à fusão da fase cristalina do PEUAPM,

valor similar também foi observado por Coughlan e Hug [35]. A temperatura de fusão aumentou nos compósitos 99/1 e 99/2. O aumento da T_m foi de 4,7% para 99/1 e 4,01% para o 98/2 em relação ao PEUAPM, enquanto nos compósitos 95/5 e 90/19 o aumento é de 0,96% e 0,68% respectivamente, em relação ao 100/0.

Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos de fusão do PEUAPM e de seus compósitos obtidos a partir da curva de DSC no segundo aquecimento.

PEUAPM/QC	$\Delta H_m(J/g)$	$T_m(^{\circ}C)$	$T_{onset\ Fus\tilde{a}o}(^{\circ}C)$	$T_{endset\ Fus\tilde{a}o}(^{\circ}C)$
100/0	$99,690 \pm 2,13$	$134,70 \pm 1,5$	$123,59 \pm 2,1$	$139,66 \pm 1,7$
99/1	$225,43 \pm 2,56$	$141,34 \pm 1,2$	$122,78 \pm 1,7$	$137,92 \pm 2,5$
98/2	$205,34 \pm 3,01$	$140,33 \pm 3,4$	$122,84 \pm 1,0$	$136,95 \pm 2,4$
95/5	$129,04 \pm 2,94$	$136,00 \pm 1,7$	$124,92 \pm 1,3$	$138,62 \pm 2,4$
90/10	$118,07 \pm 2,34$	$135,63 \pm 2,8$	$123,66 \pm 1,7$	$139,52 \pm 1,2$

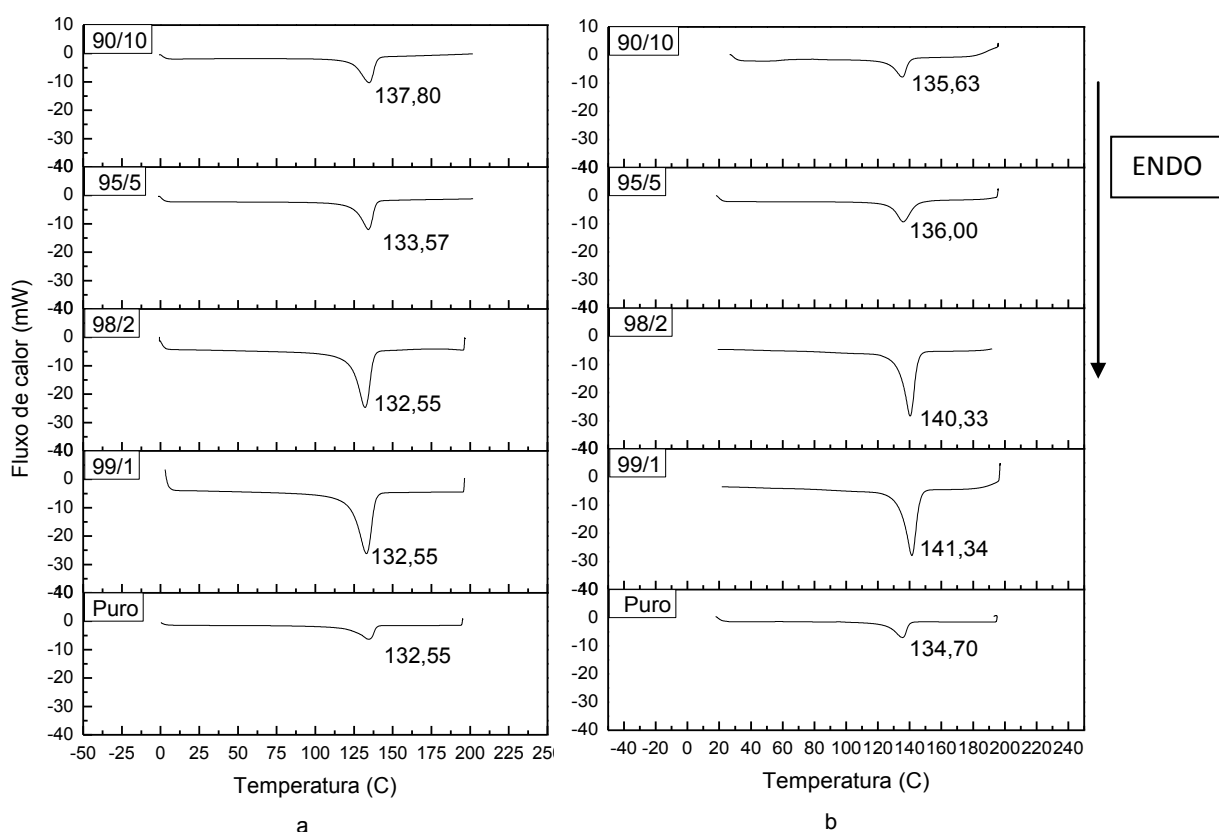


Figura 28. Gráfico de a) 1º aquecimento e b) 2º aquecimento dos compósitos 100/0, 99/1, 95/5 e 90/10 em volume

O grau de cristalinidade (χ_c) foi calculado usando a seguinte equação:

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{(1-W_f) \cdot \Delta H_{100\%}} \quad (2)$$

Onde: ΔH_m é a entalpia de fusão de UHMWPE e $\Delta H_{100\%}$ é a entalpia de fusão padrão de polietilenos, com valores no intervalo de 276,15-292,88 J/g, e o valor utilizado neste trabalho foi 291 J.g⁻¹ e W_f é o peso do quasicristal no compósito [76].

A adição do reforço influencia no grau de cristalinidade do compósito, diferentemente do que foi observado por Kothalkar, et al [64] que estudou PEAD/QC(AlCoNi) com até 20% em peso de carga e o grau de cristalinidade diminui com aumento da carga, o autor não especificou o porque da diminuição.

Tabela 11. Parâmetros termodinâmicos de cristalização do PEUAPM e seus compósitos obtidos a partir da curva de DSC.

PEUAPM/QC	T _C (°C)	χ_c (%)
100/0	113,53 ± 1,67	34,25 ± 1,86
99/1	113,71 ± 1,53	78,25 ± 1,98
98/2	113,63 ± 1,28	72,04 ± 2,70
95/5	114,10 ± 2,20	46,67 ± 2,62
90/10	111,84 ± 1,89	45,08 ± 1,91

Apesar da incorporação das diferentes proporções de carga terem aumentado o grau de cristalinidade das amostras, em que o menor aumento foi em torno de 31,6% para o 90/10 em relação ao polímero puro, a temperatura de cristalização não sofreu alteração, se esperava que durante o resfriamento a cristalização iniciasse em uma temperatura mais alta do que a do PEUAPM, de modo a facilitar a formação dos cristais, com o quasicristal atuando como agente nucleante. No entanto esse aumento na T_c não ocorreu, conforme pode se observar na tabela 11. Porém, os formatos dos picos de cristalização dos compósitos 99/1 e 98/2, mostrados na figura 29 indicam que a cristalização desses compósitos foi diferente daquela do polímero puro e demais compósitos. Além disso, ao se comparar as corridas do primeiro e segundo aquecimento, na figura 28, pode se observar que no segundo aquecimento (figura 28b), a temperatura de fusão desses compósitos se deslocou para valores mais altos do que no primeiro aquecimento (figura 28a), sendo esses valores um pouco mais altos do que o do

PEUAPM puro, conforme discutido anteriormente. Esse pequeno aumento na T_m e os picos de fusão mais estreitos dos compósitos 99/1 e 98/2 podem estar relacionados às possíveis alterações nas características geométricas dos cristais do PEUAPM nesses compósitos, por exemplo, uma menor distribuição de tamanhos cristais, maior perfeição ou ainda cristais com tamanhos maiores. Portanto, pode-se sugerir que os aumentos na cristalinidade dos compósitos 99/1 e 98/2 podem ser atribuídos à atuação do quasicristal como um agente nucleante para o PEUAPM, no entanto para confirmar essa hipótese se faz necessário realizar estudos cinéticos de cristalização, sendo essa uma sugestão para trabalhos futuros.

Os valores de cristalinidade dos compósitos 99/1 e 99/2 foram iguais a 78,25 e 72,04, respectivamente. Esses valores muito altos também podem ter sido colaborados pelo maior calor acumulado durante a cristalização do PEUAPM, por o quasicristal, se tratar de uma carga metálica, uma excelente concentradora de calor. Já a diminuição da cristalinidade nos compósitos, 95/5 e 90/10, pode estar relacionada à maior quantidade de quasicristal presente nesses compósitos, dificultando a nucleação e o crescimento dos cristais do PEUAPM.

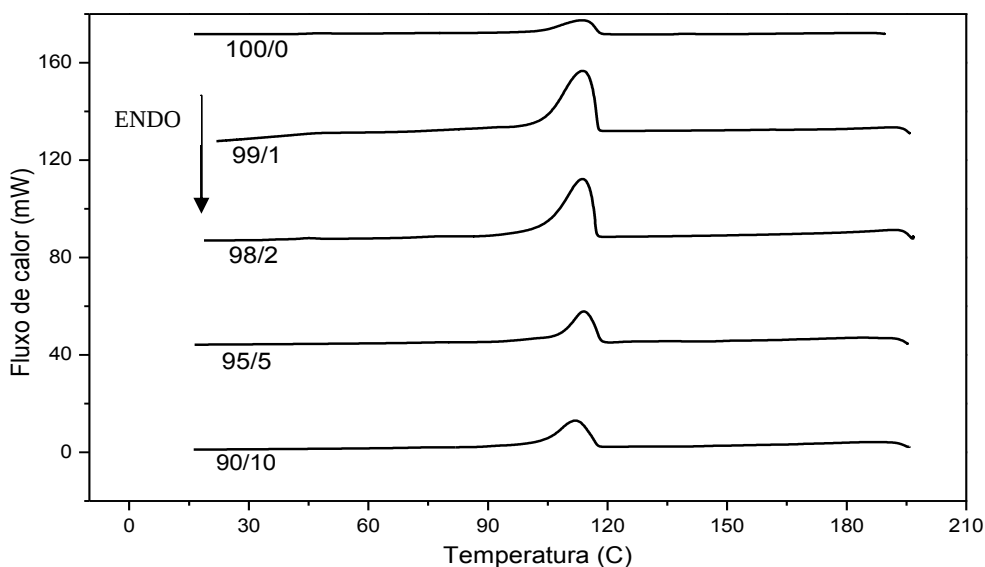


Figura 29. Gráfico de resfriamento dos compósitos 100/0, 99/1, 95/5 e 90/10 em volume.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A utilização da microscopia eletrônica de varredura permite a obtenção de informações estruturais de amostras diversas. Em materiais permite analisar a microestrutura

e correlacioná-la a com as propriedades e defeitos, o que poderá vislumbrar possíveis aplicações para estes materiais [76].

As figuras 30-37 mostram as micrografias da superfície de fratura dos compósitos de 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume, no microscópio eletrônico de varredura da marca LEO 1430 zeiss, como descrito no item 3.2.8.

Os compósitos reforçados com partículas de quasicristal 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10, são mostrados nas micrografias das figuras 30-33, com tamanho máximo de partículas de 75 μ m (valor correspondente ao tamanho da abertura da peneira de 200 mesh), e micrografias com aumento de 150x e 1500x são apresentadas. Pode se observar que ocorreu uma boa distribuição das partículas no PEUAPM, indicando que a mistura dos pós dos constituintes, realizada mecanicamente antes da moldagem por compressão, foi suficiente para distribuir as partículas do quasicristal na matriz.

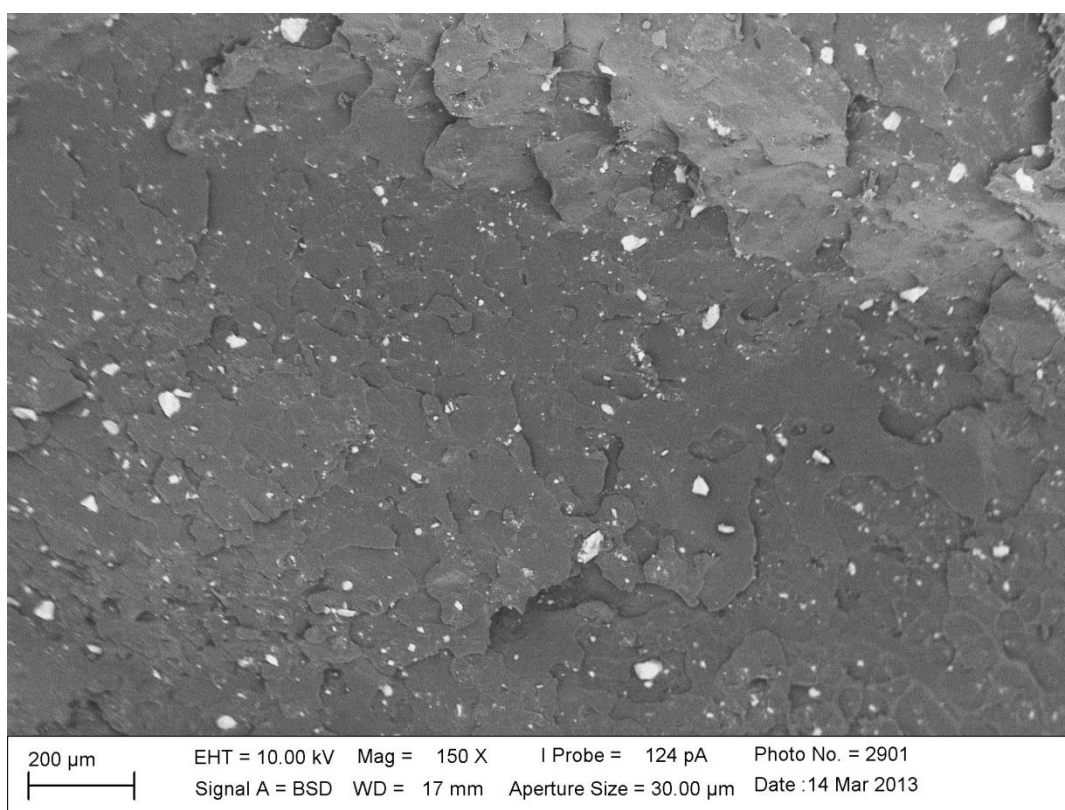


Figura 30. Micrografia de MEV do compósito 99/1 aumentada 150X.

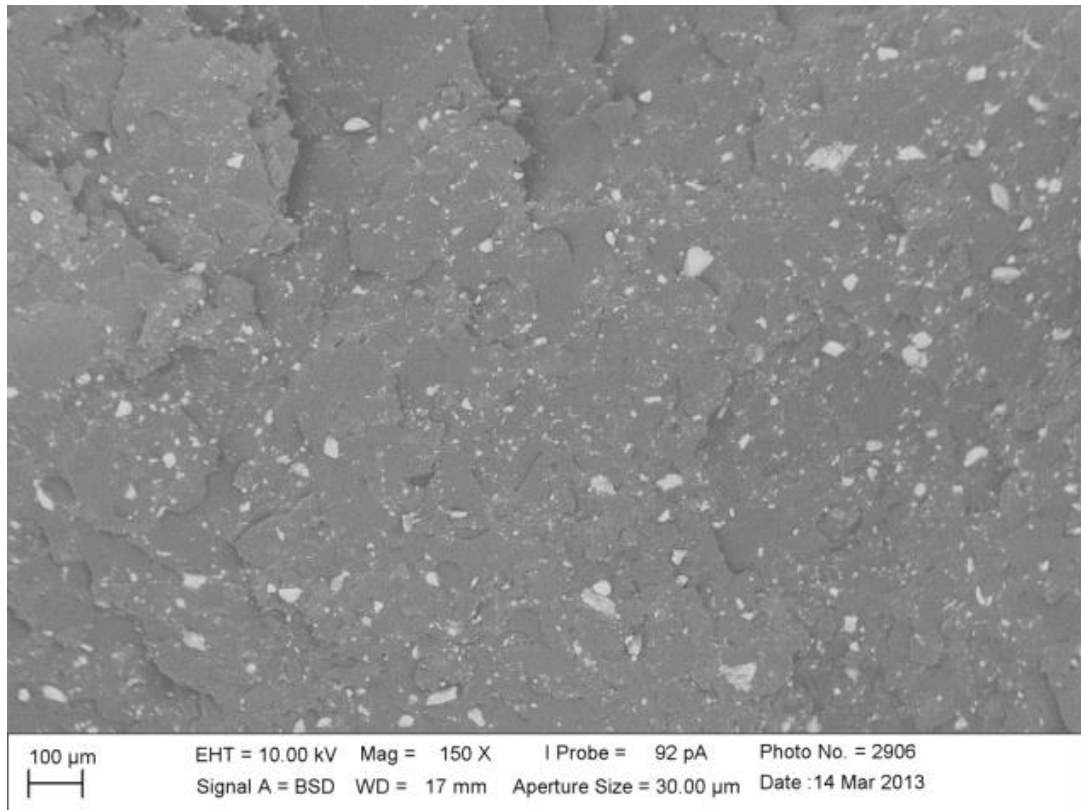


Figura 31. Micrografia de MEV do compósito 98/2 aumentada 150X.

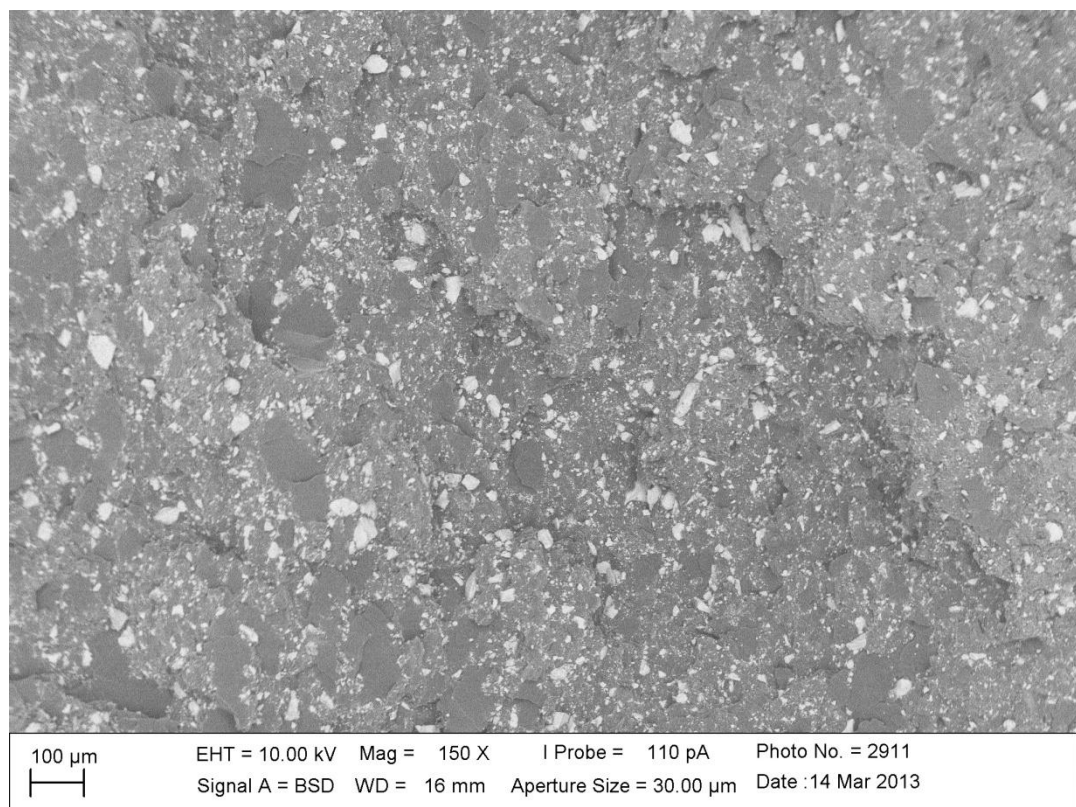


Figura 32. Micrografias de MEV do compósito 95/5 aumentada 150X.

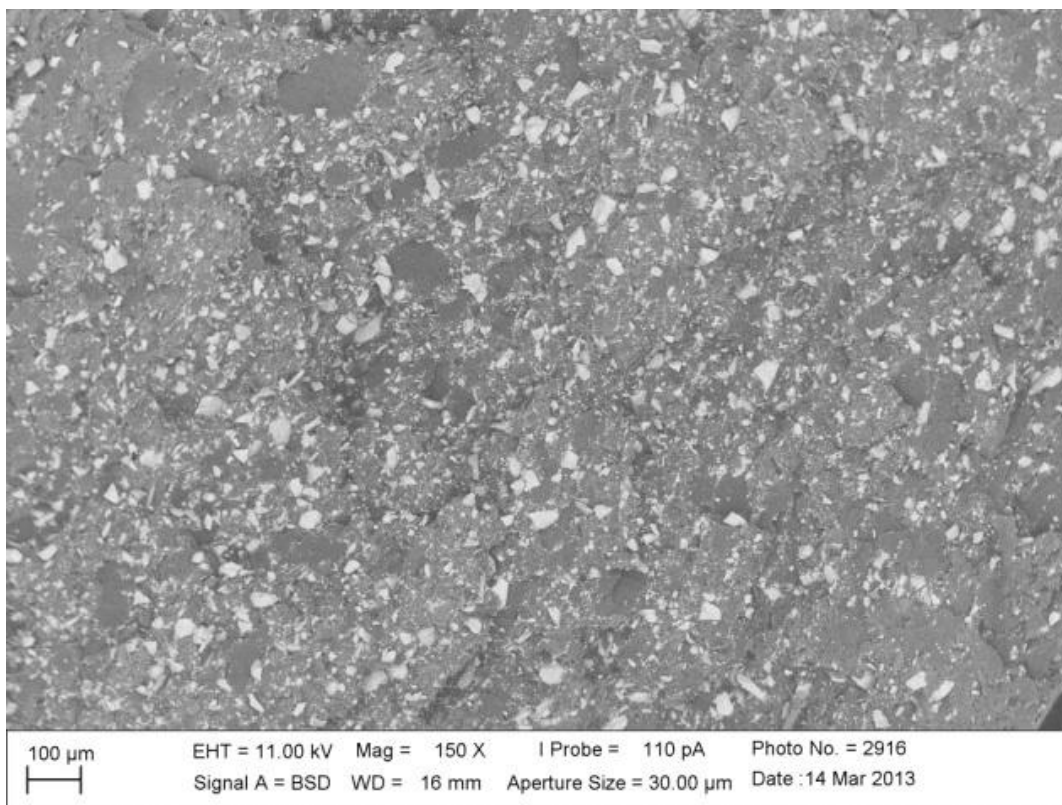


Figura 33. Micrografias de MEV do compósito 90/10 aumentada 150X.

As micrografias 34-37 dos compósitos 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume, indicam uma larga distribuição de tamanho de partículas e a falta de interação do reforço com a matriz, essa larga distribuição no tamanho das partículas é melhor observada no compósito 90/10 na figura 37. Além disso, nas figuras 36 e 37 dos compósitos 95/5 e 90/10 pode-se observar uma má dispersão das partículas, resultando em aglomerados de quasicristais, veja o detalhe na micrografia do compósito 90/10, na figura 37.

Em todos os compósitos pode-se observar a presença de partículas quase soltas na matriz, comprovando a falta de adesão entre eles. Os metais e os polímeros não apresentam na interface nenhuma interação química, o que pode explicar os vazios na interface entre o PEUAPM e a liga quasicristalina. O que pode ter ocorrido na região interfacial é um possível ancoramento mecânico, como pode-se observar no compósito 99/1, veja o detalhe da figura 34.

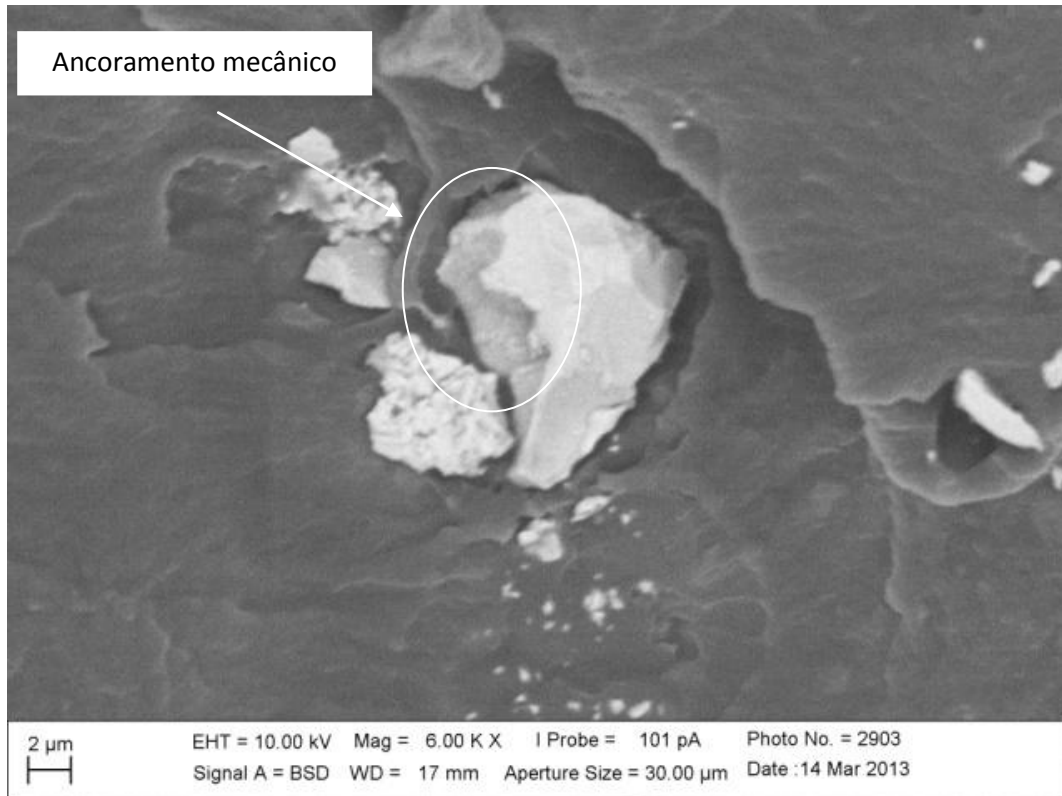


Figura 34. Micrografias de MEV do compósito 99/1 aumentado 6000X.

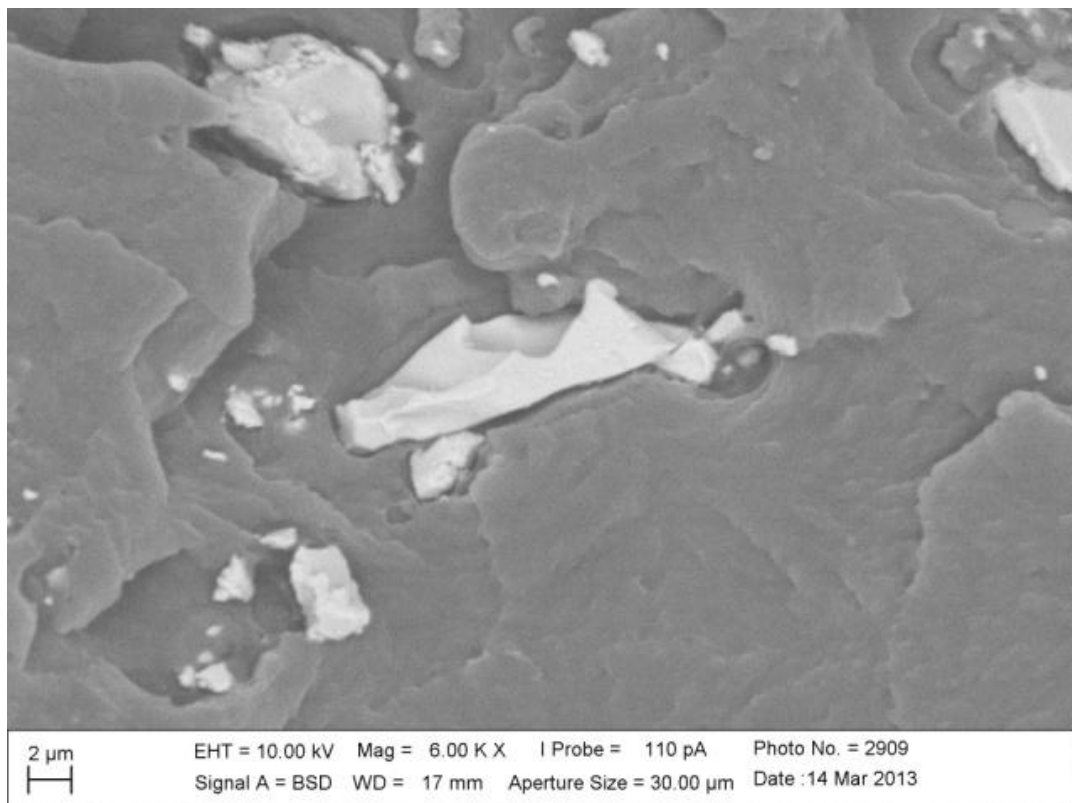


Figura 35. Micrografias de MEV do compósito 98/2 aumentado 6000X.

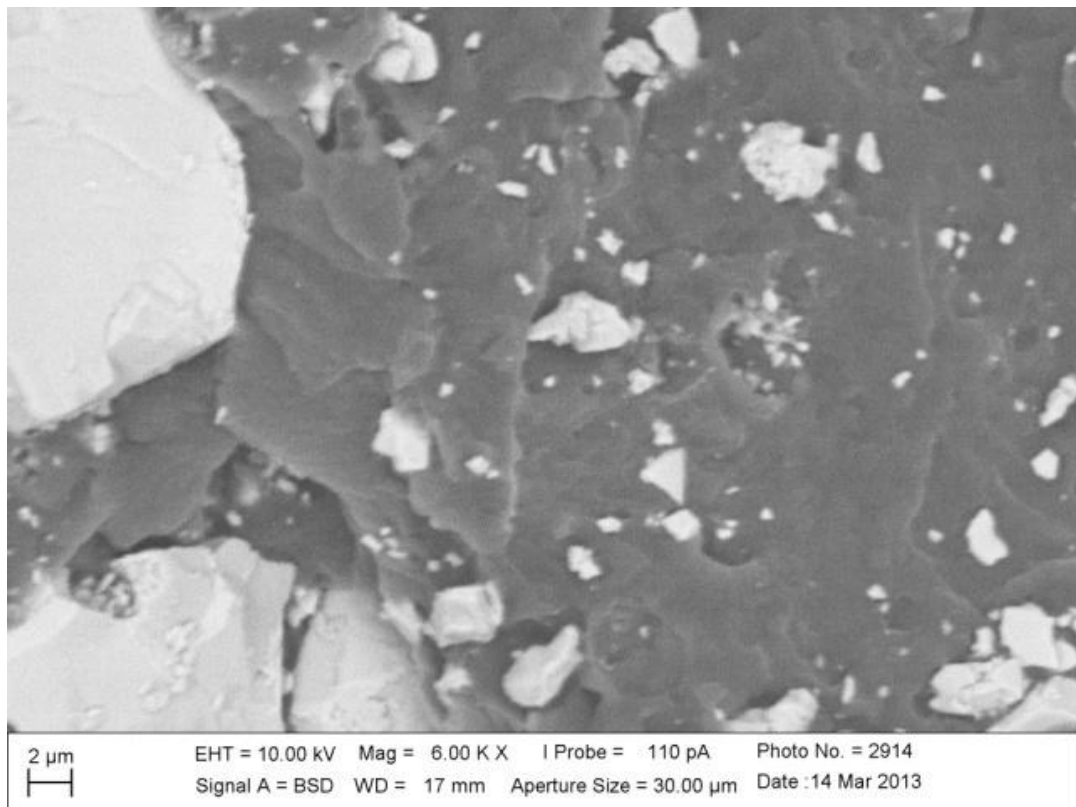


Figura 36. Micrografias de MEV do compósito 95/5 aumentado 6000X.

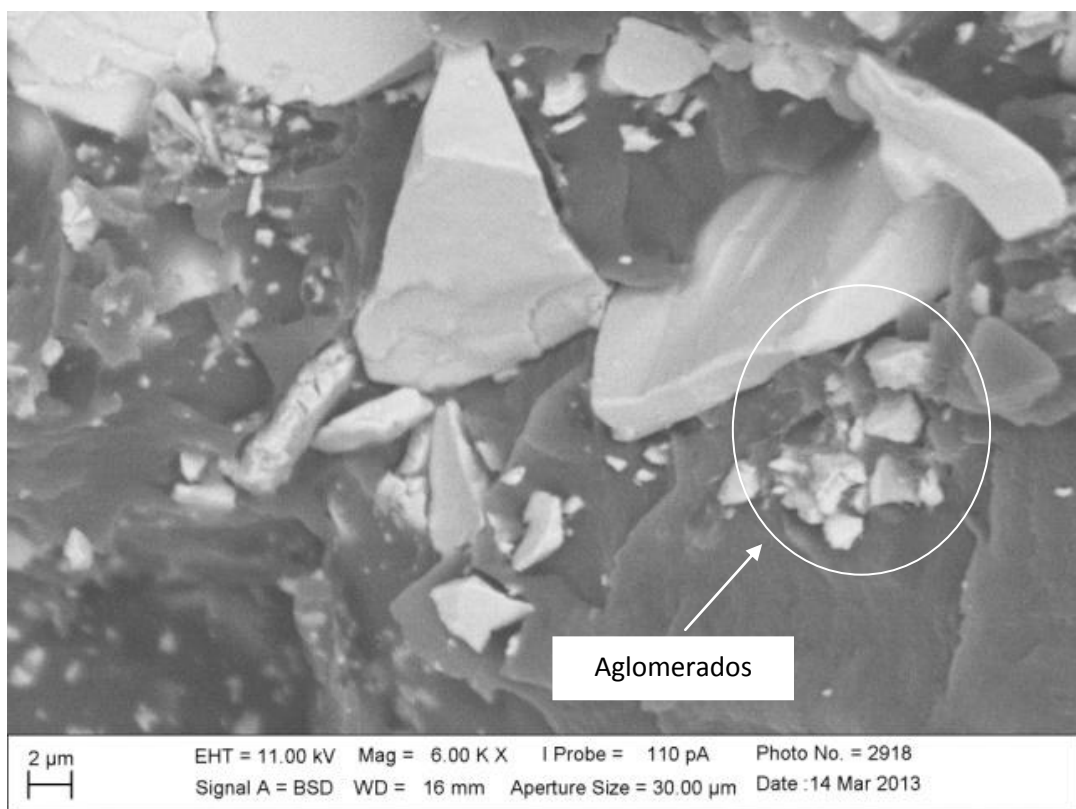


Figura 37. Micrografias de MEV do compósito 90/10 aumentado 6000X.

4.5 Caracterizações mecânicas

4.5.1 Ensaio de tração

Os compósitos obtidos foram submetidos a ensaio de tração segunda a norma ASTM D-638, conforme descrito no item 3.2.8.1. O módulo de elasticidade, a resistência à tração e o alongamento na ruptura dos compósitos foram determinados e são mostrados a seguir. A figura 38 mostra o gráfico de tensão versus deformação em função da porcentagem do quasicristal para os compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume, onde pode ser observado o comportamento mecânico dos compósitos.

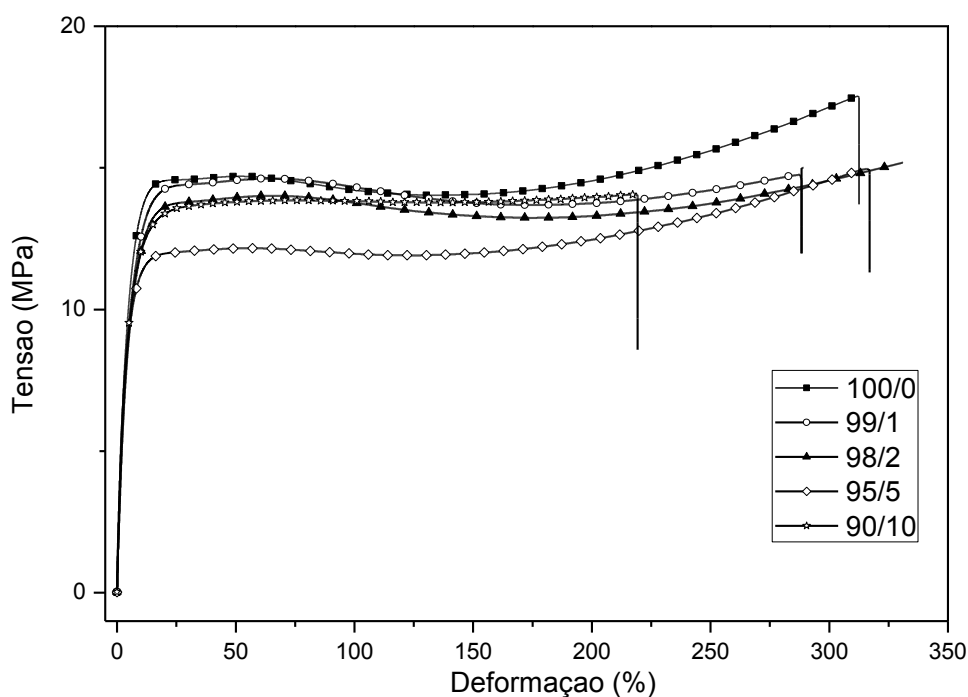


Figura 38. Gráfico de tensão versus deformação em tração dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume.

Os valores do módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento na ruptura, estimados a partir das curvas tensão-deformação, encontram-se na tabela 12.

Tabela 12. Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração do PEUAPM e dos compósitos.

PEUAPM/QC	Módulo (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)
100/0	$1390 \pm 0,57$	$17,44 \pm 0,08$	$310,00 \pm 5,00$
99/1	$1700 \pm 0,61$	$14,72 \pm 0,20$	$286,00 \pm 4,00$
98/2	$1520 \pm 0,59$	$15,19 \pm 0,11$	$330,00 \pm 3,00$
95/5	$1490 \pm 0,73$	$14,95 \pm 0,19$	$316,00 \pm 4,00$
90/10	$1500 \pm 0,78$	$14,02 \pm 1,40$	$219,00 \pm 5,01$

A incorporação de partículas rígidas numa matriz dúctil geralmente aumenta o módulo de elasticidade [81]. A adição do quasicrsital ao PEUAPM causou um pequeno aumento nessa propriedade, como apresentado na tabela 12, em que o módulo de elasticidade do compósito 99/1 aumentou em 18,2% em relação ao PEUAPM e os compósitos 98/2, 95/5 e 90/10 tiveram aumentos de 8,5%, 6,7% e 7,3 respectivamente, que podem ser atribuídos a maior cristalinidade observada para esses compósitos, principalmente para o compósito 99/1. Segundo Fu, et.al [81] a adição de cargas com rigidez muito maior do que a matriz resulta em aumento na sua rigidez. Portanto, a maior rigidez da carga metálica pode ter colaborado com o aumento do módulo da matriz de PEUAPM. Pode ser observar esse pequeno aumento no módulo de elasticidade dos compósitos na figura 39.

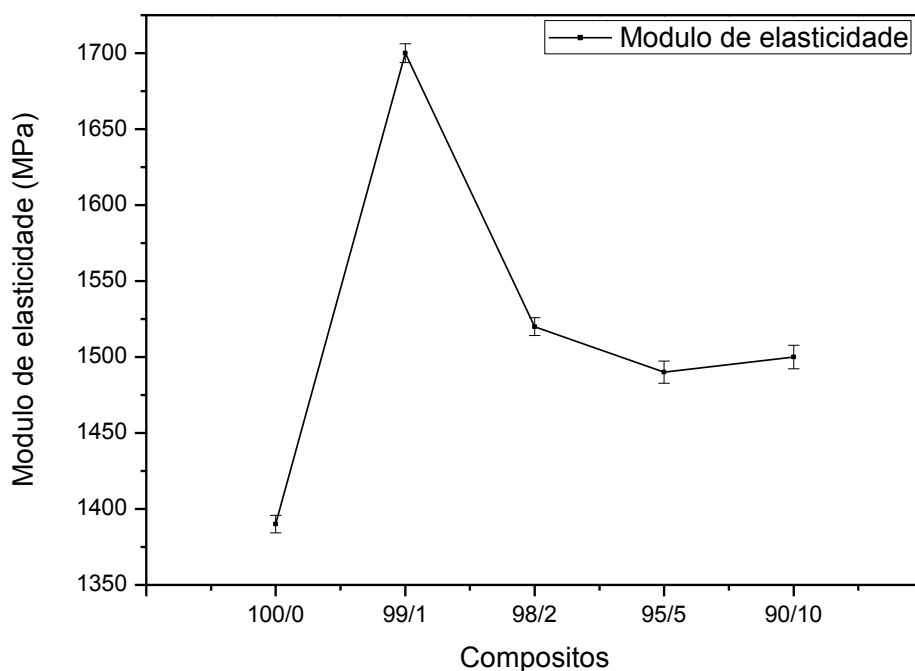


Figura 39. Módulo de elasticidade sob tração dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume.

As figuras 40 e 41 mostram os gráficos de tensão de ruptura e de deformação de ruptura do PEUAPM e dos compósitos 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10. Pode se observar na figura 38 que a resistência a tração diminuiu com a adição do quasicristal, essa diminuição foi em torno de 24% para o compósito 90/10. A deformação na ruptura, mostrada na figura, foi diferenciada entre os compósitos e o compósito 90/10 foi o que apresentou menor deformação, em torno de 40%. Os valores de resistência a tração e deformação na ruptura são apresentadas na tabela 12.

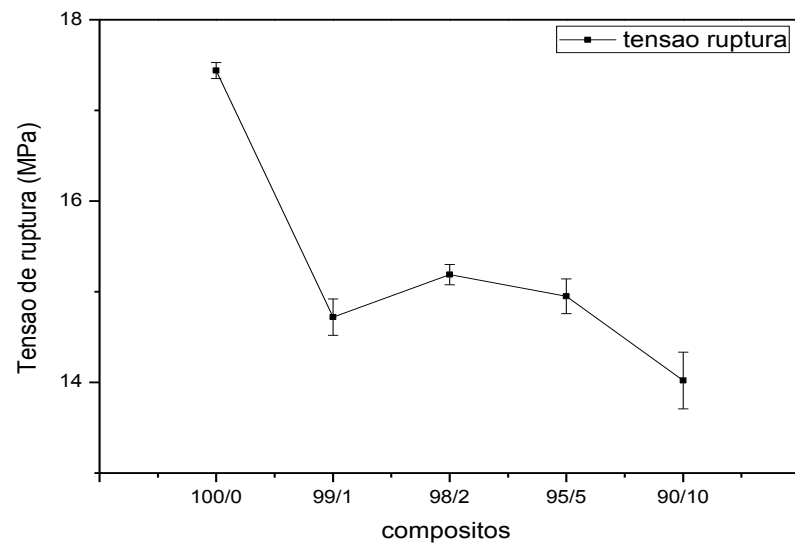


Figura 40. Gráfico de tensão de ruptura sob tração dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume.

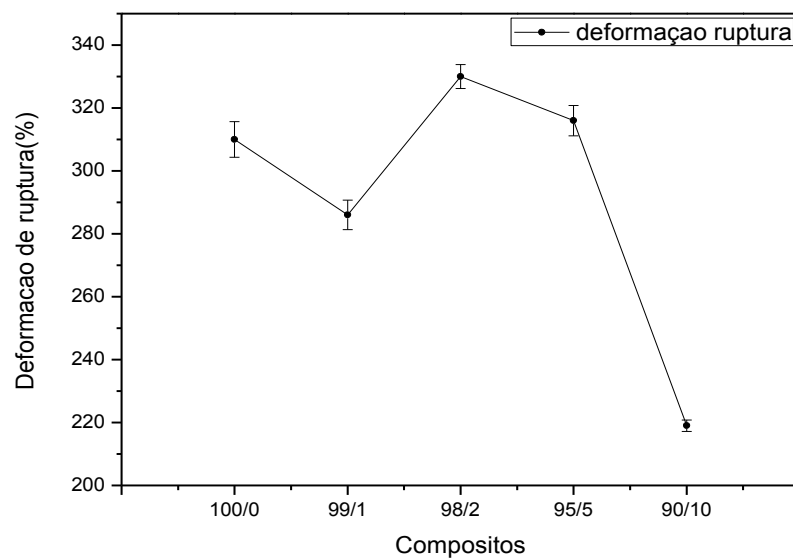


Figura 41. Gráfico de deformação de ruptura sob tração dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume.

Os resultados apresentados para a tensão e alongamento na ruptura do PEUAPM e dos compósitos podem ser discutidos em termos das análises das suas superfícies de fratura, apresentadas no item 4.4. Em que foi observado em todos os compósitos que a adesão na interface entre matriz e reforço não foi boa, mostrando a presença de vazios. Quando isso acontece, os esforços mecânicos são suportados apenas pela matriz, não havendo transferência da solicitação mecânica para as partículas. A diminuição da resistência a tração e da deformação resultou em diminuição da ductilidade dos compósitos, que pode ser atribuído ao caráter frágil dos compósitos 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 devido à presença do quasicristal, o qual atuou como pontos de concentração de tensão, pois a interface entre os constituintes foi fraca.

4.5.2 Ensaio de flexão

PEUAPM e os compósitos obtidos foram submetidos ao ensaio de flexão segundo a norma ASTM D790 conforme descrito no item 3.2.7.2. Os valores do módulo de flexão, resistência à flexão, foram obtidos a 5% de deformação, segundo essa norma e são apresentados na tabela 13. O comportamento mecânico sob flexão dos compósitos produzidos está ilustrado na figura 42, no gráfico tensão versus deformação.

Tabela 13. Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de flexão do PEUAPM e dos compósitos.

PEUAPM/QC	Módulo de Flexão (MPa)	Resistência à Flexão (MPa)
100/0	$2062 \pm 2,0$	$10,45 \pm 0,077$
99/1	$2175 \pm 2,7$	$11,34 \pm 0,045$
98/2	$2125 \pm 4,0$	$10,54 \pm 0,025$
95/5	$1670 \pm 3,0$	$10,34 \pm 0,075$
90/10	$1629 \pm 2,1$	$9,27 \pm 0,078$

Na tabela 13, observa-se que o módulo de flexão dos compósitos 99/1 e 98/2 tiveram um aumento de 5,20% e 2,9%, respectivamente, em relação ao PEUAPM (100/0), enquanto o compósito 90/10 apresentou o menor valor entre os compósitos. Anderson, et al [46] estudaram o módulo de armazenamento no DMA sob flexão de três pontos e mostraram um

aumento de 20% no módulo de armazenamento dos compósitos de PEUAPM/AlCuFe (30% em volume de quasicristal) em relação ao polímero puro, no entanto os compósitos aqui estudados apresentaram aumento até 98/2. Essa diferença de aumento no módulo de elasticidade proposta por [46] pode está relacionada às condições de processamento adotadas por esses autores, além de estarem utilizando concentração mais alta do quasicristal no compósito avaliado.

A adição de cargas em pequenas quantidades influenciou para um pequeno melhoramento do módulo de flexão e resistência a flexão dos compósitos 99/1 e 98/2. O pequeno melhoramento observado no módulo sob flexão desses compósitos se deve ao aumento na cristalinidade do PEUAPM com a adição dessas pequenas quantidades de carga. O mesmo não aconteceu com o aumento da concentração do quasicristal nos compósitos 95/5 e 90/10, visto que não ocorreu aumento considerável na cristalinidade do PEUAPM nesses compósitos. A figura 43 mostra a influencia do percentual de carga no módulo de flexão dos compósitos.

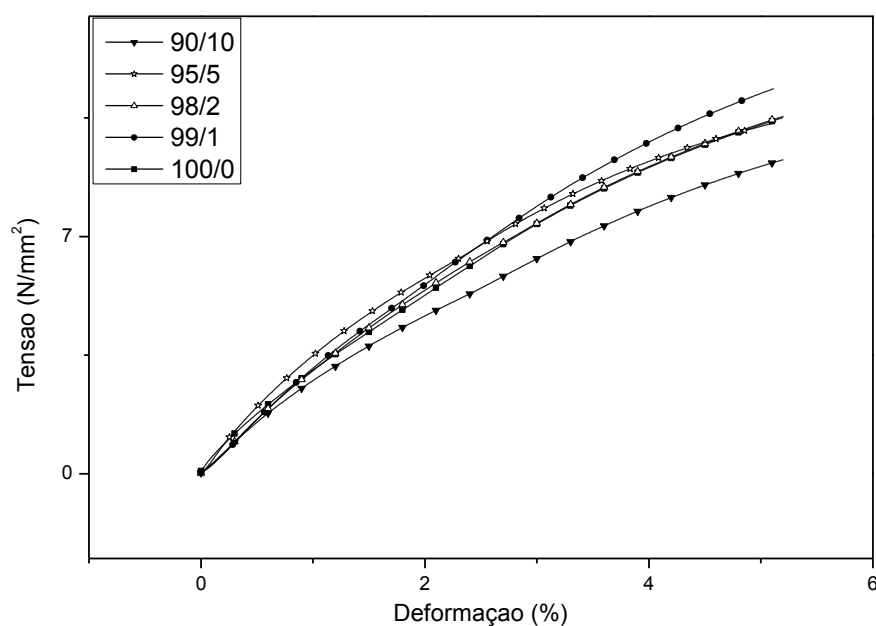


Figura 42. Gráfico tensão versus deformação sob flexão dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume.

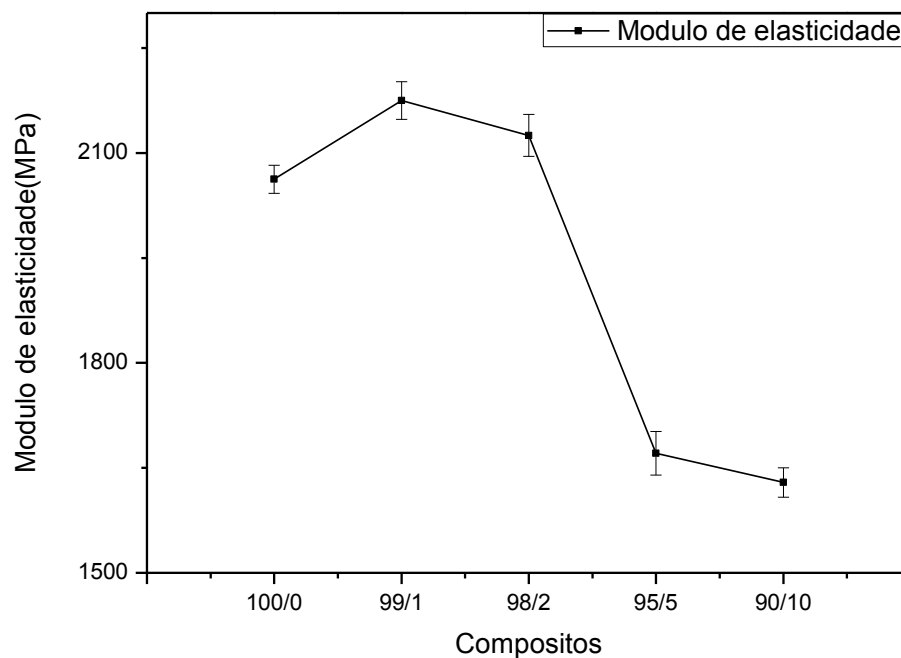


Figura 43. Gráfico do módulo de elasticidade sob flexão dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume.

A figura 44 e a tabela 13 mostram os resultados de resistência à flexão do PEUAPM e de seus compósitos. Pode se observar um aumento em torno de 10% para o compósito 99/1, já o compósito 98/2 não apresentou alteração desse resultado com relação ao PEUAPM. A resistência a flexão foi diminuída em torno de 10%, quando a concentração do quasicristal foi mais alta nos compósitos 95/5 e 90/10. Conforme Callister [2], mesmo em compósitos particulados ainda é possível que parte da sollicitação mecânica aplicada à matriz seja transferida às partículas, no entanto se faz necessário que exista uma ligação forte na interface matriz-partícula. Porém, esse não é o caso dos compósitos de PEUAPM/quasicristal. Possivelmente, o ancoramento mecânico que ocorreu nos compósitos com pequenas quantidades de quasicristal (veja seção 4.4) tenha sido suficiente para causar o pequeno aumento na resistência de tensão sob flexão dos compósitos 99/1 e 98/2.

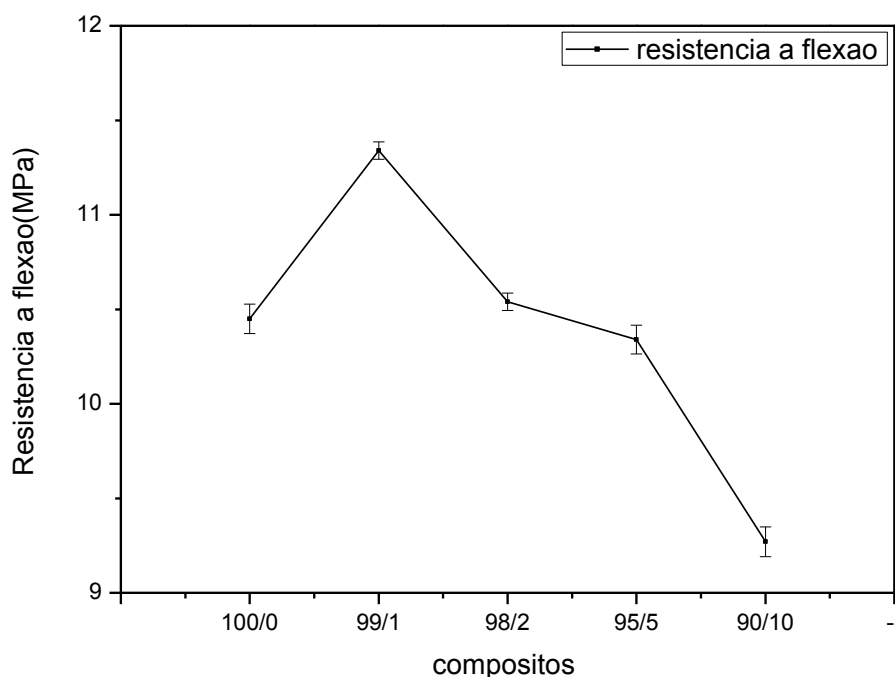


Figura 44. Gráfico de resistência a flexão sob flexão dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume.

De um modo geral, a resistência a flexão dos compósitos 95/5 e 90/10 foram pouco influenciadas, dado o decréscimo em torno de 10% com relação ao PEUAPM puro, visto que o quasicristal estava presente em maior quantidade nesses compósitos, sem que tenha ocorrido adesão interfacial entre as fases (reforço e matriz), com a presença de aglomerados das partículas de quasicristal na matriz de PEUAPM. Também uma larga distribuição de tamanho de partículas foi observada nesses compósitos, conforme apresentado na seção 4.4.

4.5.3 Ensaio de tenacidade

O ensaio de tenacidade à fratura foi realizado de acordo com a norma ASTM D-5045, seguindo os parâmetros apresentados no item 3.2.7.3. Durante os ensaios, os corpos de prova foram mantidos sob carregamento até ser verificado, na curva $P \times u$, um deslocamento pré-determinado da amostra, ou seja, no momento em que a amostra começava a deslocar-se dos roletes devido a sua flexão, sendo esse deslocamento pré-determinado em 1,4mm durante os ensaios, como já mencionado no item 3.2.8.3.

Neste trabalho a tenacidade é avaliada em termos da energia de fratura (G) determinada por meio da integração da área sob a curva $P \times u$ (U). Os valores de ϕ e η_e foram retirados da

tabela 7 com valores de 0,246 e 2,03, respectivamente e obtidos a partir do valor de a/W , que foi de 0,5.

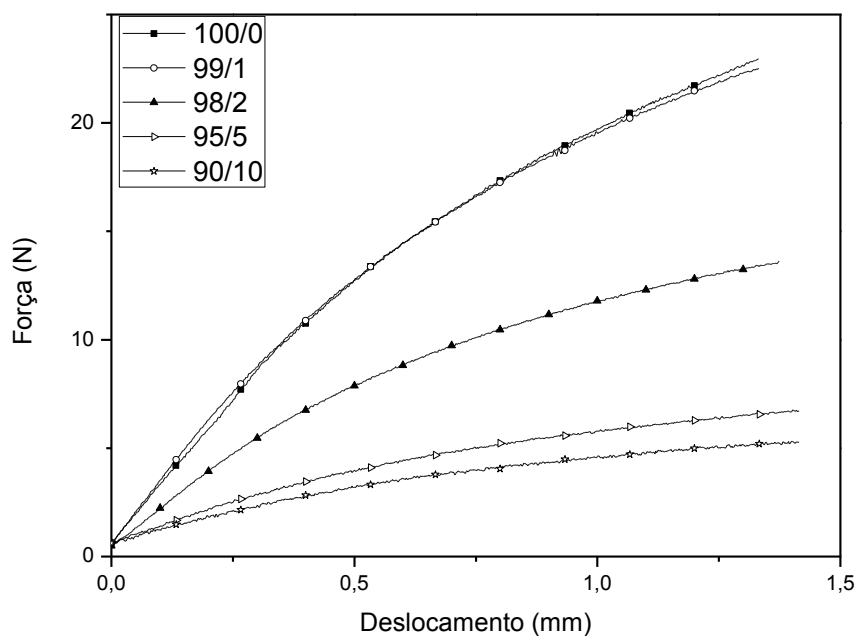


Figura 45. Gráfico de força versus deslocamento dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 em volume.

Tabela 14. Valores da espessura (B) e largura (W) usados para o cálculo de G.

PEAUPM/QC	B (mm)	W(mm)
100/0	$3,2 \pm 0,12$	$6,4 \pm 0,09$
99/1	$3,2 \pm 0,17$	$6,4 \pm 0,11$
98/2	$3,2 \pm 0,14$	$6,4 \pm 0,09$
95/5	$3,2 \pm 0,10$	$6,4 \pm 0,12$
90/10	$3,2 \pm 0,16$	$6,4 \pm 0,13$

Tabela 15. Valores de G e U para o PEUAPM e seus compósitos.

PEAUPM/QC	U (N.mm)	Tenacidade G (KJ/m ²)
100/0	26,96	$5,29 \pm 0,098$
99/1	26,75	$5,25 \pm 0,085$
98/2	15,53	$3,05 \pm 0,093$
95/5	8,05	$1,58 \pm 0,081$
90/10	6,40	$1,25 \pm 0,075$

Na tabela 15, observa-se que o polímero puro, 100/0, tem o valor de tenacidade similar ao do compósito 99/1 e maior do que a os compósitos 98/2, 95/5 e 90/10. A maior tenacidade do polímero puro comparado a desses compósitos pode ser atribuída ao mecanismo de dissipação de energia pela deformação plástica do polímero sem carga, sendo praticamente não influenciada quando a adição do quasicristal foi igual a 1% em vol. Com o aumento da fração volumétrica de partículas este mecanismo é restringido, devido à adesão entre as partículas e polímero ser fraca, de modo a existir vazios em torno da carga quasicristalina, deixando-a quase solta na matriz polimérica. Assim, os compósitos têm a energia de fratura(G) reduzida com o aumento da carga quasicristalina. Resultado semelhante a este foi obtido por Fouad, et al[82], que estudou a tenacidade de compósitos de HDPE/hidroxiapatita, e observou que os compósitos tinham menor tenacidade que o polímero puro. Essa deformação pode ser mais bem observada nas micrografias das figuras 47 e 48, do polímero puro, como também podemos visualizar a restrição na deformação à medida que é aumentada a carga quasicristalina na matriz, nas figuras 49-54.

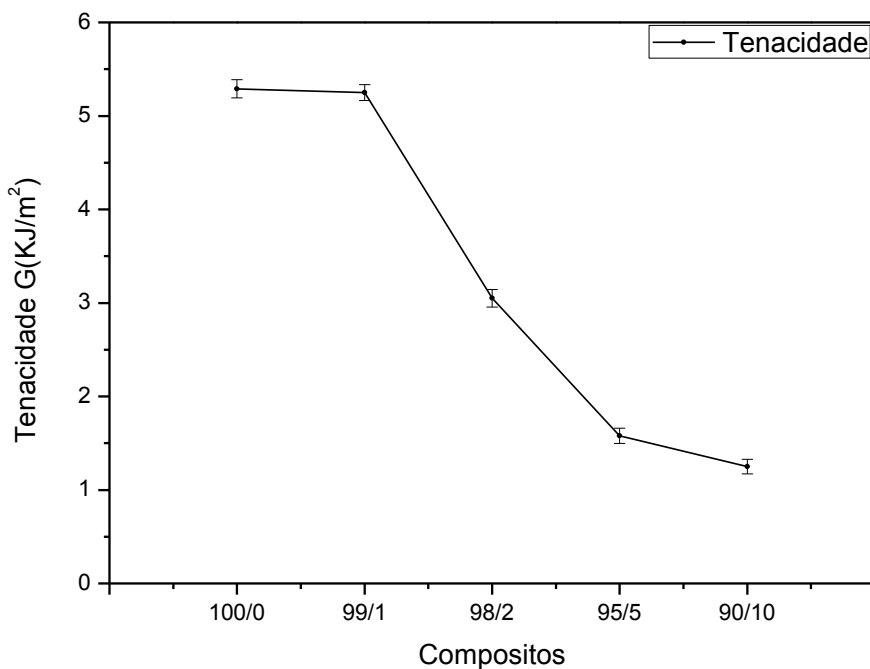


Figura 46. Gráfico de tenacidade G dos compósitos 100/0, 99/1, 98/2, 95/5 e 90/10 versus porcentagem de carga.

Abaixo as micrografias de MEV, figuras 47-50 mostram a propagação da trinca no PEUAPM e seus compósitos. Pode se observar na figura 47 que o crescimento da trinca do PEUAPM é linear, de forma retilínea e suave e maior detalhe da morfologia pode ser observada na figura 48, em que pode se visualizar uma textura ondulada nas superfícies fraturadas, em consequência da deformação plástica sofrida com a propagação da trinca. Superfície de fratura similar a essa foi observada por Gencur, et al [71] ao estudarem PEUAPM biomédico submetido ao esforço de tração. Esse aspecto morfológico da superfície de fratura do PEUAPM foi alterado nos compósitos. Nas figuras 49 e 50 do compósito 99/1 pode se observar que as partículas de quasicristal atuam desviando o caminho da trinca (mecanismo de deflexão de trinca), mesmo com a adesão sendo fraca entre as fases, esse colaborou para a energia de fratura ter sido pouco alterada com relação ao PEUAPM. Já o compósito 98/2 por ter maior quantidade do quasicristal não foi efetivo em manter a mesma capacidade de absorção de energia do PEUAPM, dada a baixa adesão interfacial entre os constituintes.

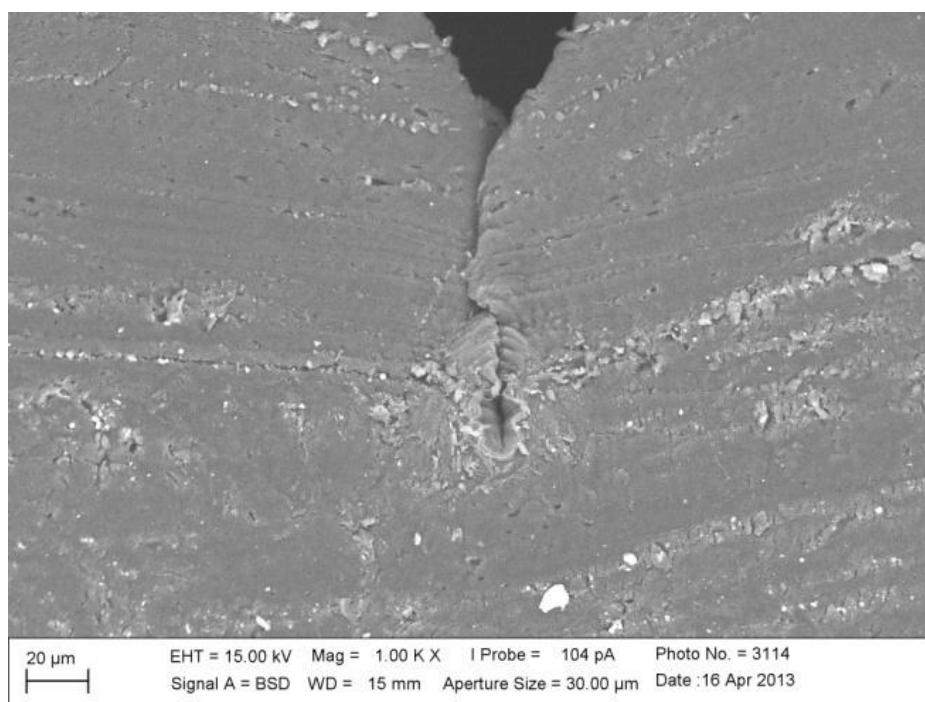


Figura 47. Micrografias de MEV dos PEUAPM puro, 100/0 aumentado de 1000X.

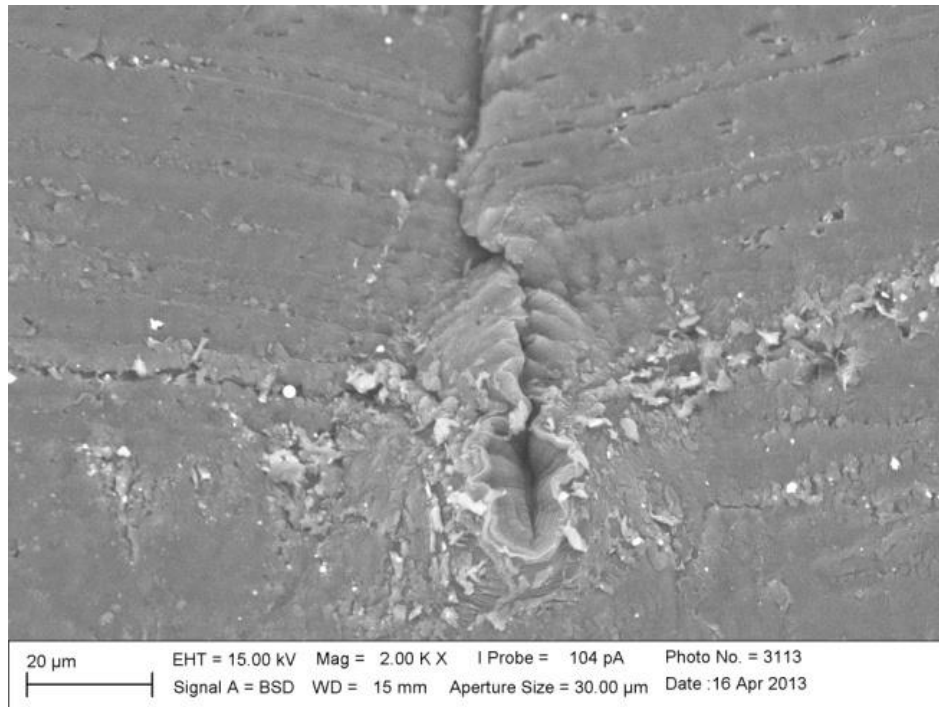


Figura 48. Micrografias de MEV dos PEAUPM puro, 100/0, aumentado de 2000X.

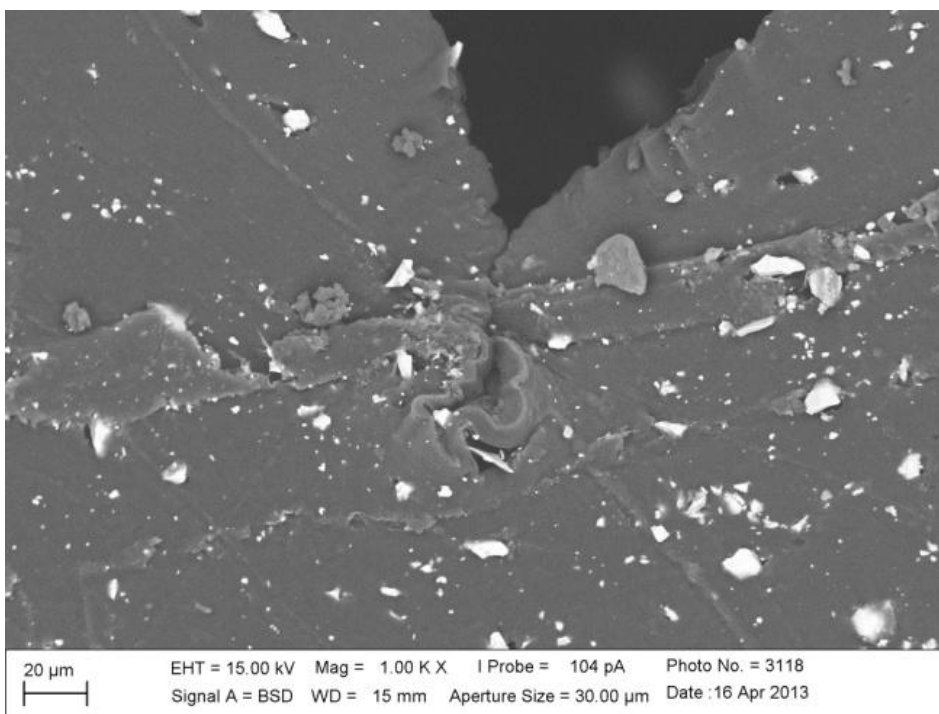


Figura 49. Micrografias de MEV do compósito 99/1 aumentado de 1000X.

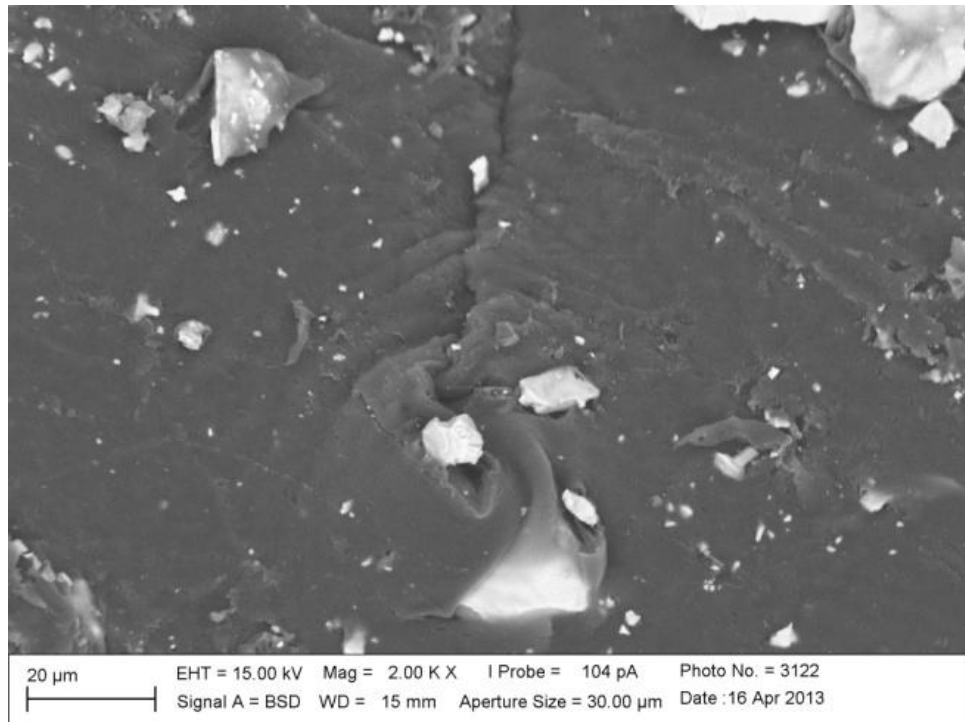


Figura 50. Micrografias de MEV do compósito 99/1 aumentado de 2000X.

As micrografias do compósito 95/5, figuras 51-52 mostram o crescimento da trinca de forma não estável, diminuindo a deformação plástica do polímero. Devido à maior quantidade de partículas de quasicristal presentes nesses compósitos, as partículas atuam como se fossem defeitos, facilitando a propagação da trinca. O mesmo acontece para o compósito 90/10, que por ter muito quasicristal diminui a deformação plástica de tal forma, que dificulta a sua visualização.

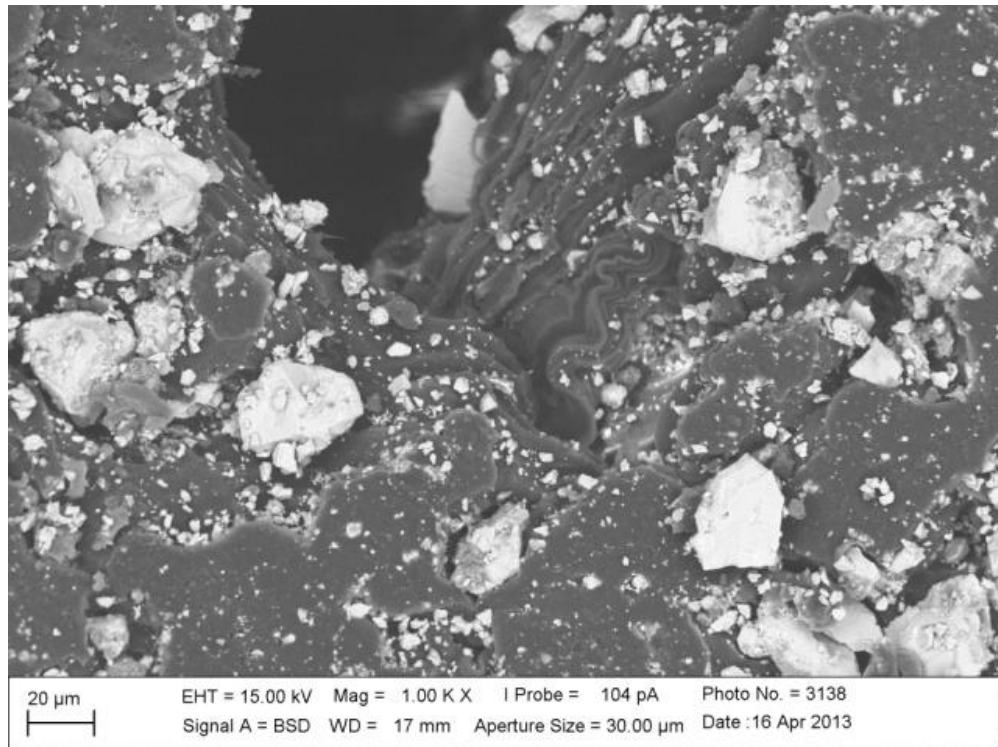


Figura 51. Micrografias de MEV do compósito 95/5 aumentado de 1000X.

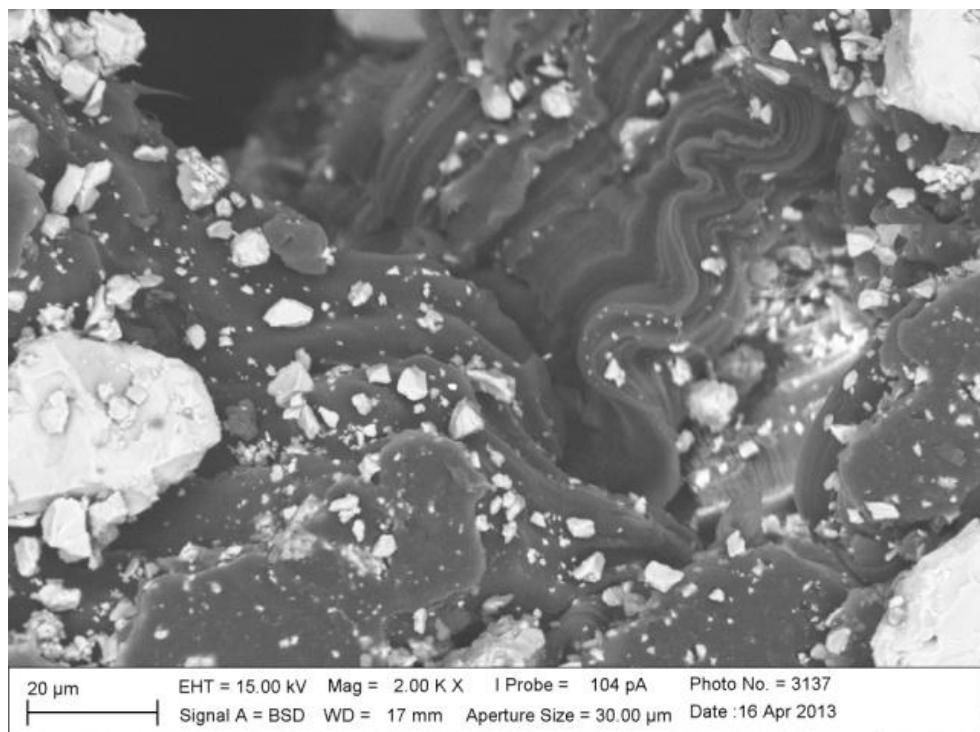


Figura 52. Micrografias de MEV do compósito 95/5 aumentado de 2000X.

As figuras 53-57 mostram as micrografias das superfícies de fratura do PEUAPM e dos compósitos, após o ensaio de flexão em três pontos. As análises morfológicas dessas superfícies de fratura devido a propagação da trinca, apenas foram possíveis após concluir a fratura das amostras em nitrogênio líquido, devido ao fato de nenhuma das amostras terem sido fraturadas durante os ensaios, visto que ocorreu a perda do contato da superfície da amostra com os suportes de apoio no ensaio de flexão. Observa-se nas figuras 53a-57a para o PEUAPM puro e compósitos que é possível distinguir a região do entalhe usinado (I), da pré-trinca (II), da propagação da trinca (III) e da fratura em nitrogênio líquido (IV). Nas figuras 53b-57b são mostradas as regiões II, III e IV com mais detalhes e as regiões III, referentes ao avanço da trinca, são apresentadas entre duas linhas pontilhadas para a melhor análise dos resultados. Nota-se que à medida que a carga de quasicristal foi sendo incorporada em grandes quantidades, a região de propagação da trinca (região III) foi diminuindo de largura.

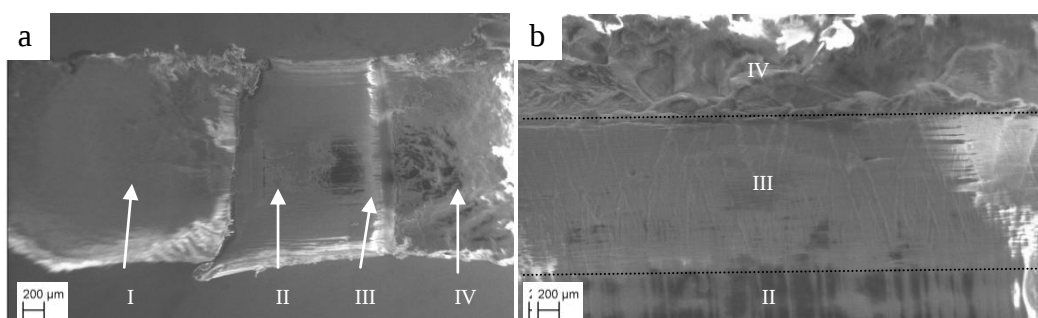


Figura 53. Micrografias das amostras 100/0 a) fraturadas em nitrogênio mostrando as regiões I, II, III e IV correspondem ao entalhe usinado, pré-trinca, propagação da trinca e a fratura em nitrogênio, e b) as regiões II, III e IV detalhadas.

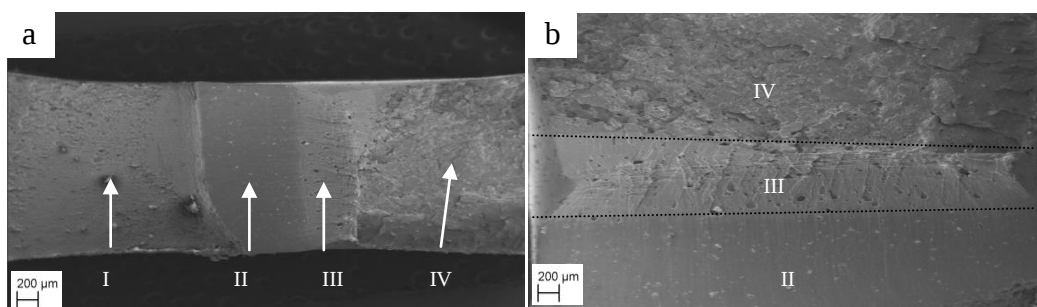


Figura 54. Micrografias das amostras 99/1 a) fraturadas em nitrogênio mostrando as regiões I, II, III e IV correspondem ao entalhe usinado, pré-trinca, propagação da trinca e a fratura em nitrogênio, e b) as regiões II, III e IV detalhadas.

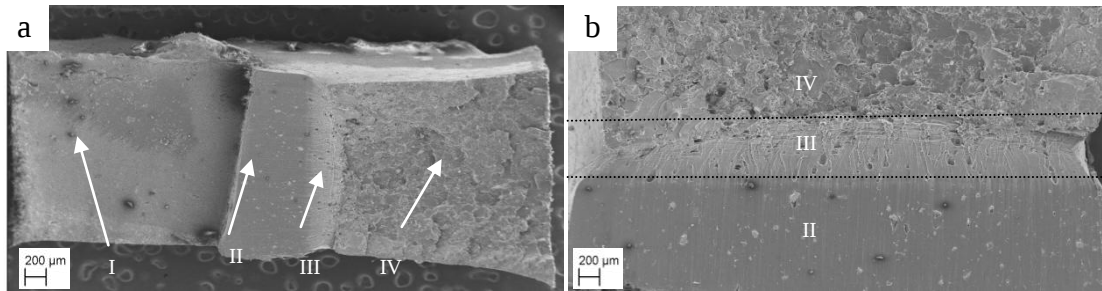


Figura 55. Micrografias das amostras 98/2 a) fraturadas em nitrogênio mostrando as regiões I, II, III e IV correspondem ao entalhe usinado, pré-trinca, propagação da trinca e a fratura em nitrogênio, e b) as regiões II, III e IV detalhadas.

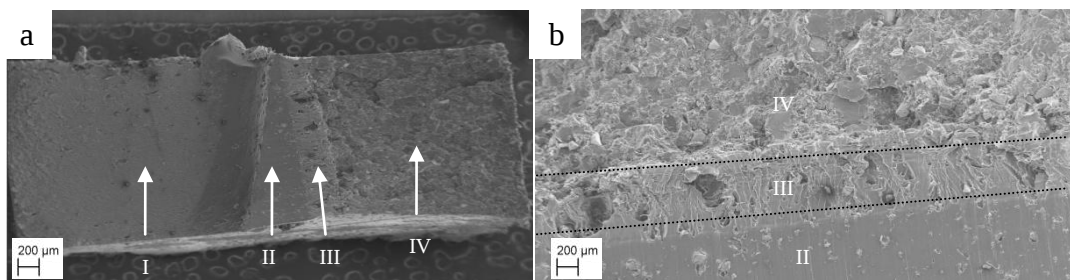


Figura 56. Micrografias das amostras 95/5 a) fraturadas em nitrogênio mostrando as regiões I, II, III e IV correspondem ao entalhe usinado, pré-trinca, propagação da trinca e a fratura em nitrogênio, e b) as regiões II, III e IV detalhadas.

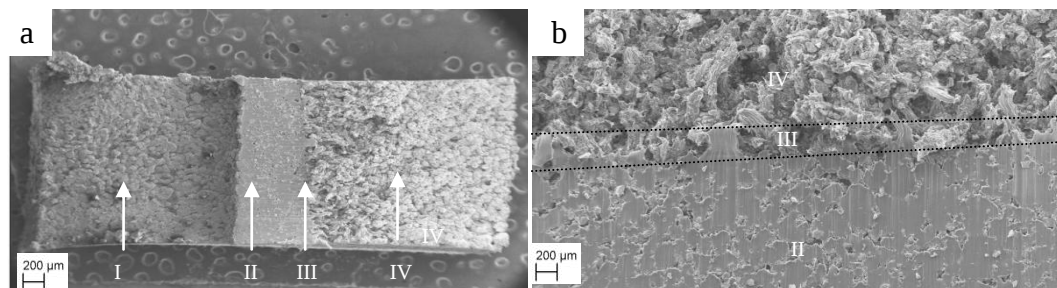


Figura 57. Micrografias das amostras 90/10 a) fraturadas em nitrogênio mostrando as regiões I, II, III e IV correspondem ao entalhe usinado, pré-trinca, propagação da trinca e a fratura em nitrogênio, e b) as regiões II, III e IV detalhadas.

Na figura 58 abaixo é mostrado um detalhamento da região III de crescimento da trinca no compósito 99/1 (figura 58a) e no compósito 98/2 (figura 58b). Pode se observar que a superfície de fratura do compósito 98/2 apresenta ondulações e dobras, similares as observadas no PEUAPM puro, já no compósito 99/1 essas ondulações foram diminuídas e nos compósitos 95/5 e 90/10 praticamente desapareceram. Esses resultados morfológicos são coerentes com os resultados de energia de fratura (G) apresentados na tabela 15.

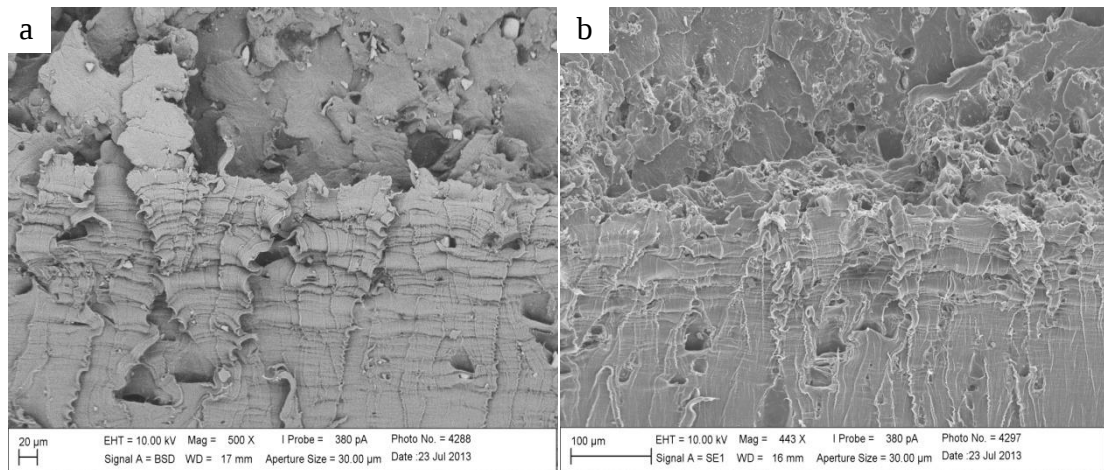


Figura 58. Detalhamento da região de propagação da trinca a) 99/1 e b) 98/2.

Também foi realizada uma análise das superfícies das amostras após terem sido ensaiadas para a visualização do caminho percorrido pela trinca durante a solicitação mecânica sob flexão. A fraca adesão interfacial observada nas superfícies de fratura dos compósitos mostradas e discutidas na seção 4.4 (obtidas fragilmente após a imersão das amostras em nitrogênio líquido), já foi indício de que as propriedades mecânicas desses compósitos estavam comprometidas. Com a aplicação da tensão no ensaio de flexão, com modo de abertura de trinca sob tração (modo I), os vazios interfaciais nos compósitos foram aumentados, em concordância com os resultados observados por Friedrich e Karsch [70] ao estudarem compósitos particulados de polipropileno com partículas de sílica, com baixa adesão interfacial, em ensaio sob tração. No compósito 99/1 pode se observar que, devido a esse compósito apresentar energia de fratura similar ao PEUAPM, ocorreu um menor aumento do tamanho do vazio em torno das partículas do quasicristal, conforme se observa na figura 59.

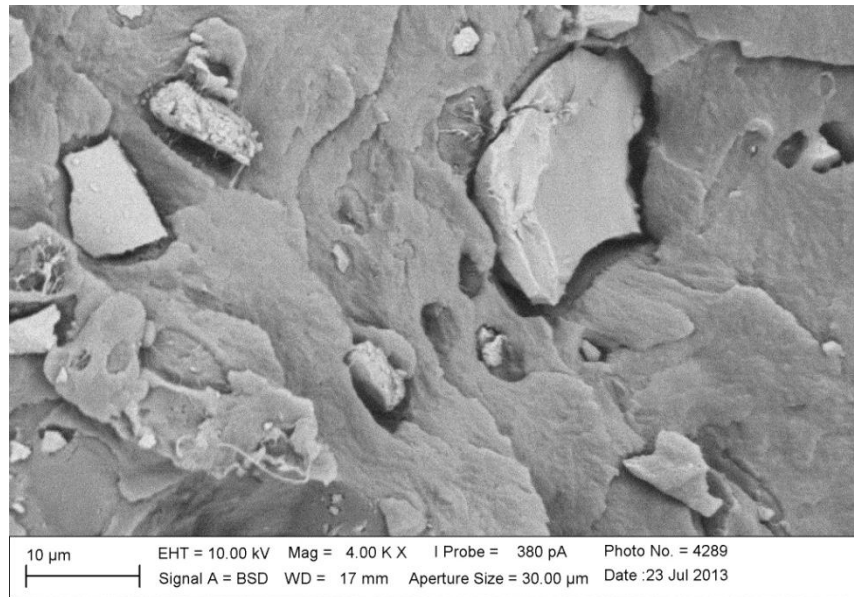


Figura 59. Compósito 99/1 mostrando a falta de adesão do reforço quasicristalino na matriz de PEUAPM.

No entanto, os tamanhos dos vazios em torno das partículas dos compósitos 95/5 e 90/10 foram grandemente aumentados, colaborando com a propagação da trinca por entre esses espaços vazios, conforme pode se observar na figura 60.

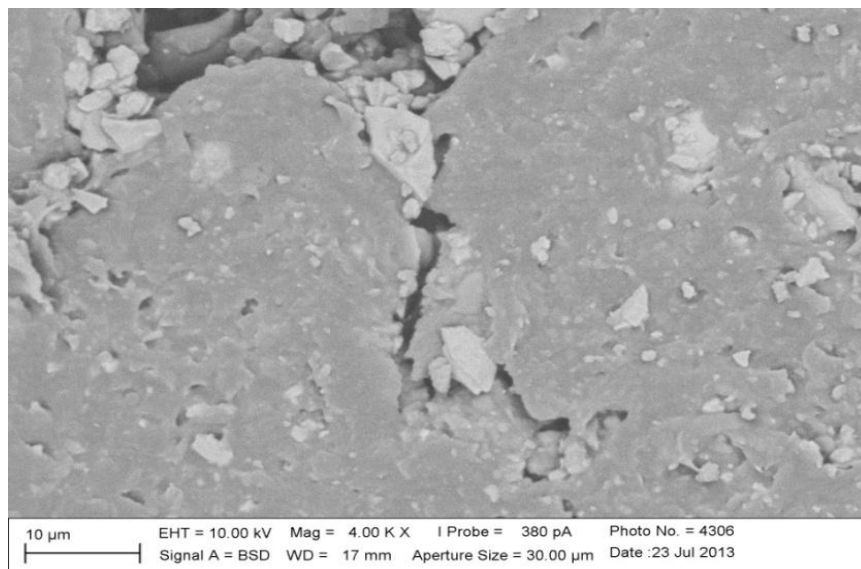


Figura 60. Superfície do compósito 95/5 mostrando a trinca se propagando pelos vazios em torno das partículas de PEUAPM.

Além disso, a falta de homogeneidade da matriz de PEUAPM nos compósitos 95/5 e 90/10, em que as partículas de quasicristal se segregaram, formando aglomerados, sem que a matriz esteja atuando como um meio contínuo nesses compósitos, conforme pode se observar

nas superfícies dos compósito 95/5 e 90/10 na figura 61a e b, respectivamente. Portanto, a adição de concentrações mais altas do quasicristal comprometeu a resistência á fratura do PEUAPM, não sendo viável a utilização dos quasicristais nessas concentrações nos compósitos.

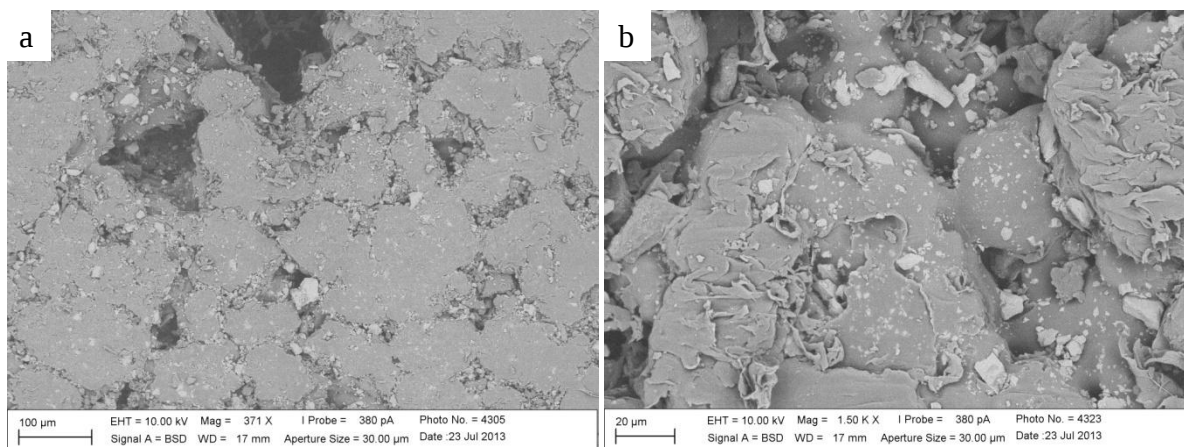


Figura 61. Superfície do compósito a) 95/5 e b) 90/10 mostrando a não homogeneidade da matriz de PEUAPM.

5 CONCLUSÕES

O estudo desenvolvido nesta dissertação de mestrado possibilitou se chegar às conclusões seguintes:

A moldagem do compósito PEUAPM/QC apontou eficiência até 10% de carga em volume, passando desse valor a moldagem tornou-se difícil porque a fluidez do compósito foi bastante reduzida.

A análise de TG indicou que com a adição da carga quasicristalina a T_{inicial} e a T_{onset} do compósitos aumentaram, no compósito 90/10 aumentou em 48% e 3,8% respectivamente em relação ao puro. A análise de DSC mostrou que a cristalinidade cresceu à medida que foi adicionada a carga quasicristalina, sendo maior nos compósitos 99/1 e 99/2 que tiveram aumento de 56% e 52% respectivamente.

O MEV comprovou a falta de adesão da carga na matriz, e foi possível observar que ocorreu um ancoramento mecânico da partícula de quasicristal na matriz de PEUAPM.

A propriedade mecânica de tração mostrou um melhoramento no módulo elástico em todos os compósitos e a tensão de ruptura diminuiu em todos os compósitos com o aumento da carga. O módulo de elasticidade em flexão e a resistência a flexão mostraram um aumento nos compósitos 99/1 de 5,2% e 99/2 de 2,9%.

A tenacidade do PEUAPM diminuiu consideravelmente com o acréscimo de 5 e 10% em volume da carga de quasicristal devido a adesão interfacial fraca entre os constituintes e a maior quantidade de partículas presentes nesses compósitos, já a adição de 1% em volume de quasicristal praticamente não alterou a tenacidade do PEUAPM.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Fazer estudo da cinética de cristalização, para comprovar a ação nucleante do quasicristal.

Fazer uma funcionalização no quasicristal com compatibilizantes para melhorar a adesão.

Diminuir ao Máximo o tamanho da partícula quasicristalina, para tentar melhorar propriedades mecânicas.

Fazer ensaios tribológicos (ensaio de desgaste) com os compósitos de até 1% em volume.

7 REFERÊNCIAS

1. Dubois, J.M., Ferré, E.B., Feuerbacher, M., "Introduction to the Science of Complex Metallic Alloys". *Basic of Thermodynamics and Phase Transition in Complex Intermetallics*. Vol. 1. 2008, França: World Scientific.
2. Callister Jr, W.D. and S.M.S. Soares, *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 2008: Livros Técnicos e Científicos.
3. Smith, W.F., *Princípios de ciência e engenharia de materiais*. Vol. 3. 1998: McGraw-Hill.
4. Chawla, K.K., *Composite materials: science and engineering*. 2009: Springer.
5. Hull, D. and T. Clyne, *An introduction to composite materials*. 2ª ed. 1996: Cambridge university press. p. 1-8.
6. Wypych, G., *Handbook of material weathering*. 2003: Hyperion Books.
7. Faria, M., *Avaliação do efeito higrotérmico nas propriedades mecânicas dos compósitos de PPS/fibras contínuas*. 2008, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", Guaratinguetá.
8. Matthews, F.L. and R.D. Rawlings, *Composite materials: engineering and science*. 1999: Woodhead Publishing. p2-22.
9. Ventura, A.M.F., *Os Compósitos ea sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas*. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, 2009. **21**(3-4): p. 10-19.
10. Bradshaw, R. and L. Brinson, *Mechanical response of linear viscoelastic composite laminates incorporating non-isothermal physical aging effects*. *Composites science and technology*, 1999. **59**(9): p. 1411-1427.
11. Neto, F.L. and L.C. Pardini, *Compósitos estruturais*. *Ciência e Tecnologia*. . 2006, são paulo.
12. de Abreu Martins, S., *Identificação e caracterização de compositos polimericos* 2009, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

13. Padilha, A.F., *Materiais de engenharia*. 1997: Hemus.
14. Birley, A.W., B. Haworth, and J. Batchelor, *Physics of plastics: processing, properties, and materials engineering*. 1992: Hanser Publishers Munich.
15. Neto, F.L. and L.C. Pardini, *Compósitos estruturais*. Cincia e Tecnologia. . 2006, são paulo.
16. Correa, C.A., et al., *Compositos termoplásticos com madeira*. Polimeros Ciência e Tecnologia, 2003. **13**(3): p. 154-165.
17. Diaz, M.A., et al., *Materiales Compuestos*. Materiales, 2012.
18. Dangsheng, X., *Friction and wear properties of UHMWPE composites reinforced with carbon fiber*. Materials Letters, 2005. **59**(2): p. 175-179.
19. Bloom, P.D., et al., *Development of novel polymer/quasicrystal composite materials*. Materials Science and Engineering: A, 2000. **294**: p. 156-159.
20. Miravete, A., *Materiales compuestos*. Vol. 1. 2003: RevertÃ©.
21. Kim, J.-K. and Y.-W. Mai, *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*. 1998: Elsevier science.
22. Brydson, J.A., *Plastics materials*. 1999: Butterworth-Heinemann.
23. Coutinho, F.M., I.L. Mello, and L. de Santa Maria, *Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações*. Polimeros Ciência e Tecnologia, 2003. **13**(1): p. 1-13.
24. de Moura Nascimento, R.M., et al., *Embalagem Cartonada Longa Vida: Lixo ou Luxo?* Redes, 2012. **1**(043).
25. Neves, C., *Resistência Química de PE's a Varios Reagentes Químicos*. Boletim Técnico nº13 OPP Petroquímica SA, 1999.
26. Doak, K., *Ethylene polymers*. MARK, HM; BIKALES, NM; OVERBERG, CG; MENGES, G. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: John-Wiley & Sons, 1986. **6**.
27. Gorni, A.A., *Introdução aos plasticos*. Revista Plastico Industrial, 2003. **10**(09).
28. Carey, F.A., *Química Orgânica Vol. 2*. 2008: McGraw Hill Brasil.
29. Vallim, M.R., et al., *Efeito Compatibilizante do Polietileno de Alta Densidade Pós-Consumo em Blendas com Poliamida-6*. 2007, Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas.
30. HELLER, L. and V.L. DE PADUA, *Abastecimento de água para consumo humano*. 2006: UFMG.
31. Dartora, P.C., *Efeito de ramificações longas no polietileno linear de baixa densidade*. 2012.
32. Corti, A., M. Sudhakar, and E. Chiellini, *Assessment of the Whole Environmental Degradation of Oxo-Biodegradable Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) Films Designed for Mulching Applications*. Journal of Polymers and the Environment, 2012. **20**(4): p. 1007-1018.
33. Oliveira¹, L.M. and I.A.J. Jr, *Desempenho e conveniencia na embalagem plastica para pet food*.
34. Peacock, A., *Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications*. Vol. 57. 2000: CRC Press.
35. Coughlan, J. and D. Hug, *Ultra High Molecular Weight Polyethylene* in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, v. 6. 1986, John Wiley & Sons, New York.
36. Braskem, S., *Disponivel em www.braskem.com.br*. Acesso em abril de 2013, 2013. **2**.
37. Mano, E.B., *Polimeros como materiais de engenharia*. 2000: Edgard Blucher.
38. Jauffrés, D., et al., *Microstructural origin of physical and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene processed by high velocity compaction*. Polymer, 2007. **48**(21): p. 6374-6383.
39. Forest, T.M., *Nanocompositos de polietileno/crisotila por meio da polimerização in situ*. 2011.
40. Braskem, S., *Boletim tecnico nº 3.01 - moldagem por compressão de utec*. 2002.
41. Xi, Y., et al., *Positive temperature coefficient effect of LMWPE/UHMWPE blends filled with short carbon fibers*. Carbon, 2004. **42**(8): p. 1699-1706.
42. Hashmi, S., et al., *Sliding wear of PP/UHMWPE blends: effect of blend composition*. Wear, 2001. **247**(1): p. 9-14.
43. Keum, J.K., F. Zuo, and B.S. Hsiao, *Formation and stability of shear-induced shish-kebab structure in highly entangled melts of UHMWPE/HDPE blends*. Macromolecules, 2008. **41**(13): p. 4766-4776.

44. Suzuki, K.C., *Investigação do uso de polietileno de ultra alto peso molecular como matriz em compósitos reforçados com fibras de vidro*. 2009: p. 17-19.
45. Suzuki, K.C., *Investigação do uso de polietileno de ultra alto peso molecular como matriz em compósitos reforçados com fibras de vidro*. 2009.
46. Anderson, B.C., et al., *AlCuFe quasicrystal/ultra-high molecular weight polyethylene composites as biomaterials for acetabular cup prosthetics*. *Biomaterials*, 2002. **23**(8): p. 1761-1768.
47. Lopes, C.M., D.P. Gonçalves, and F.C. de Melo, *Resistência Balística de Compósitos Poliméricos Laminados*. *Signal*, 2007. **75**(9): p. 0.
48. Alves, A.L., L.F. Nascimento, and J.C.M. Suarez, *Comportamento balístico de compósito de polietileno de altíssimo peso molecular: efeito da radiação gama*. *Polimeros Ciência e Tecnologia*, 2004. **14**(2): p. 105-111.
49. Braskem, S., *Utec - resistência química*. 2003.
50. Fook, A.C., et al., *caracterização da superfície do PEUAPM após modificação para aplicação como biomaterial*, in *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, Vol. 2, No 1 (2007). 2007.
51. Pruitt, L.A., *Deformation, yielding, fracture and fatigue behavior of conventional and highly cross-linked ultra high molecular weight polyethylene*. *Biomaterials*, 2005. **26**(8): p. 905-915.
52. Dubois, J.-M., *Useful quasicrystals*. 2005: World Scientific.
53. Belisario, R., *Quase-cristais: do descredito á tecnologia*. *Ciência e Cultura*, 2003. **55**(1): p. 16-17.
54. Shechtman, D., et al., *Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry*. *Physical Review Letters*, 1984. **53**(20): p. 1951-1953.
55. Caracelli, I., *Nobel em Química 2011: Descoberta dos Quasicristais, uma Nova Classe de Sólidos*. *Química Nova na Escola*. **33**: p. 206-210.
56. Huttunen-Saarivirta, E., *Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline AlCuFe alloys: a review*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004. **363**(1â2): p. 154-178.
57. Viana, S.G., *Produção da liga quasicristalina so sistema AlCuFe utilizando moagem de alta energia*, in *Departamento de engenharia mecanica* 2009, UFPB: João Pessoa.
58. Bradley, A. and H. Goldschmidt, *An x-ray study of slowly cooled iron-copper-aluminium alloys part I. Alloys rich in iron and copper*. *J Inst Met*, 1939. **65**: p. 389-401.
59. Song, G., et al., *Quasicrystal-forming ability of the icosahedral phase in AlCuFeBe alloys*. *Materials Science and Engineering: A*, 2003. **346**(1): p. 42-49.
60. de Lima, B.A. and T.P.d.S. Barros, *Estudo da obtenção de ligas quasicristalinas AlCuFe por moagem de alta energia para fins catalíticos*. 2012.
61. de Souza, A.M., *Estudo para caracterização de quasicristal (AlCuFe) visando aplicação na industria do petroleo* 2009.
62. Vernini, J.B., F.C. Melo, and C.M. Lopes, *compositos laminados de fibras de UHMWPE em matrizes de EVA e de PEAD*. 2009.
63. Bloom, P.D., et al., *Fabrication and wear resistance of AlCuFe quasicrystal-epoxy composite materials*. *Materials Science and Engineering: A*, 2003. **360**(1): p. 46-57.
64. Kothalkar, A., et al., *HDPE-Quasicrystal Composite: Fabrication and Wear Resistance*. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2012. **65**(1): p. 13-20.
65. Kenzari, S., et al., *Quasicrystal polymer composites for selective laser sintering technology*. *Materials & Design*, 2012. **35**: p. 691-695.
66. GODEFROID, L., *Fundamentos de Mecânica de Fratura*. 1995, 281p. Apostila. Publicação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais EM/UFOP, 1995.
67. ASTM, *D-5045 Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials*. 2007.
68. Francois, D., A. Pineau, and A. Zaoui, *Mechanical Behaviour of Materials: Fracture mechanics and damage*. Vol. 2. Vol. 2. 2013: Springer.

69. Wong, S.-C. and Y.-W. Mai. *Fracture Resistance and Microstructures of Unreinforced and Fiber-reinforced PA6, 6/PP/SEBS-g-MA*. in *Technical papers of the annual technical conference society of plastics engineers incorporated*. 1998: Society of plastics engineers inc.
70. Friedrich, K. and U. Karsch, *Failure processes in particulate filled polypropylene*. Journal of materials science, 1981. **16**(8): p. 2167-2175.
71. Gencur, S., C. Rimnac, and S. Kurtz, *Failure micromechanisms during uniaxial tensile fracture of conventional and highly crosslinked ultra-high molecular weight polyethylenes used in total joint replacements*. Biomaterials, 2003. **24**(22): p. 3947-3954.
72. Braskem, S., *polietileno de ultra alto peso molecular UTEC5041*. 2007. p. 1.
73. ASTM, *D-638 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*. 2010.
74. ASTM, *D-790 Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*. 2010.
75. Lucas, E.F., B.G. Soares, and E. Monteiro, *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. 2001: Editora E-papers.
76. Canevarolo Jr, S.V., *Técnicas de caracterização de polímeros*. Artliber, São Paulo, 2004. **430**.
77. Passos, T.A., *Estudo da viabilidade tecnologica de fabricação de compositos aluminio-quasicristal por extrusão à quente*, in *Departamento de pós-graduação em engenharia mecanica - PPGEM*. 2006, UFPB: João Pessoa.
78. Rouxel, D. and P. Pigeat, *Surface oxidation and thin film preparation of AlCuFe quasicrystals*. Progress in surface science, 2006. **81**(10): p. 488-514.
79. Nogueira, C., et al., *Propriedades térmicas de fibras de polietileno de ultra alta massa molar (UHMWPE) para fabricação de compósitos resistentes ao impacto balístico*. São José dos Campos: ITA, 2006.
80. Alves, A.L., L.F. Nascimento, and J.C.M. Suarez, *Comportamento balístico de compósito de polietileno de altíssimo peso molecular: efeito da radiação gama*. Polimeros Ciência e Tecnologia, 2004. **14**(2): p. 105-111.
81. Fu, S.-Y., et al., *Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate polymer composites*. Composites Part B: Engineering, 2008. **39**(6): p. 933-961.
82. Fouad, H., R. Elleithy, and O.Y. Alothman, *Thermo-mechanical, Wear and Fracture Behavior of High-density Polyethylene/Hydroxyapatite Nano Composite for Biomedical Applications: Effect of Accelerated Ageing*. Journal of Materials Science & Technology, 2013.