

## **DETERMINAÇÃO DAS FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS DE COMPÓSITO DE FIBRA DE CARBONO E MATRIZ EPÓXI POR DIFERENTES METODOLOGIAS**

C. Giovedi<sup>1</sup>, G. Marinucci<sup>2</sup>, P.R. Rouse<sup>1</sup> e A.L.L. Cláudio<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo, <sup>2</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, 05508-000, SP, marinuci@ipen.br

### **RESUMO**

*O compósito estudado no presente trabalho é formado por matriz epóxi curada com anidrido reforçada com fibra de carbono. As amostras foram retiradas de cilindros confeccionados pelo método de bobinamento filamentar (filament winding). Foram utilizadas quatro metodologias diferentes visando à determinação das frações volumétricas: termogravimetria (TG), queima em forno sob atmosfera controlada, digestão da matriz e microscopia óptica acoplada a um analisador de imagem. As densidades da fibra de carbono, da matriz e do compósito foram previamente determinadas pela técnica de deslocamento de líquido, visando ao cálculo das frações volumétricas de fibra, matriz e vazio a partir das frações em massa de fibra e matriz obtidas por meio da TG, da queima em forno sob atmosfera controlada e da digestão da matriz. No caso da microscopia óptica obtém-se diretamente as frações volumétricas de matriz, fibra e vazio. Foram realizadas seis determinações para cada uma das metodologias, no caso de TG, queima em forno e digestão. Utilizando-se microscopia óptica foram realizadas três determinações, porém com diferentes condições experimentais. Os resultados obtidos mostraram que a determinação das frações volumétricas por meio de um analisador de imagem é extremamente dependente das condições em que o ensaio é realizado, podendo induzir a erros grosseiros. Já as demais metodologias utilizadas apresentaram resultados bastante próximos. Os dados obtidos por TG e por queima em forno foram muito similares, porém a precisão entre os valores obtidos no segundo caso foi maior. No caso da digestão da matriz, os resultados obtidos foram cerca de 2 % inferiores aos obtidos por TG e queima em forno.*

Palavras-chave: material compósito, fibra de carbono, matriz epóxi, frações volumétricas.

### **INTRODUÇÃO**

Componentes fabricados em material compósito polimérico destinados a aplicações que requerem elevada sollicitação mecânica, como estruturas de aviões, satélites, tubulações para plataformas de petróleo, indústrias petroquímica e nuclear, requerem um rígido controle das frações volumétricas dos constituintes do compósito. O volume de vazio no compósito para estas aplicações deve ser rigorosamente controlado. A fração volumétrica de vazios aceita é inferior a 2 % (Almeida & Nogueira, 1994) em relação ao volume total. Muitas vezes este valor chega a ser de no máximo 1 %

em processos que utilizam materiais pré-impregnados. Isto implica em um severo controle de qualidade nas etapas de fabricação, principalmente aquelas que envolvem a impregnação da fibra.

A importância do controle das frações volumétricas está ligada às propriedades do material, como resistência mecânica e módulo de elasticidade. Por exemplo, as propriedades de um compósito unidirecional na direção longitudinal (direção da fibra), adotando-se o modelo de Voigt (Voigt, 1987), que assume que as deformações da fibra, da matriz e do compósito são as mesmas, conduz à formulação da tensão ( $\sigma_c$ ) e do módulo de elasticidade ( $E_c$ ) segundo as equações (1) e (2), nas quais o subscrito "i" indica os elementos constituintes do material e o "L" a direção longitudinal correspondente à direção do comprimento da fibra. Estas equações estabelecem o que se denomina de "regra da mistura", indicando que a contribuição da fibra e da matriz em relação às propriedades do compósito são proporcionais às frações volumétricas. Este modelo desconsidera a existência de defeitos no interior das camadas, incluindo aí a presença de vazios, tendo-se assim uma situação hipotética que pressupõe o compósito perfeito.

$$\sigma_{c_L} = \sum_{i=1}^n \sigma_i \cdot v_i \quad (1)$$

$$E_{c_L} = \sum_{i=1}^n E_i \cdot v_i \quad (2)$$

As equações obtidas pelo modelo de Voigt (Voigt, 1987) mostram que quanto maior a fração volumétrica de fibra mais elevada seria a resistência mecânica do material, e conseqüentemente maior rigidez teria a estrutura.

Com relação aos vazios, que podem ser elementos nucleadores de trincas na microestrutura do compósito, atenção deve ser dada tanto em relação à sua quantidade (indicada pelo volume de vazio) quanto à sua forma. Vazios de forma esférica quase sempre estão presentes no interior das camadas, enquanto vazios de forma alongada estão localizados na interface entre as camadas do compósito, podendo causar, respectivamente, defeitos intralaminares e interlaminares (Marinucci & Andrade, 2003).

A formação de vazios no interior de compósitos de matriz orgânica está associada preponderantemente a duas causas: impregnação incompleta da fibra pela matriz, resultando em retenção de ar no interior dos filamentos e liberação de substâncias voláteis presentes nos componentes da formulação da matriz, que ocorre na etapa de polimerização.

A fração volumétrica de fibra em um compósito pode ser determinada por diferentes metodologias (Carlsson & Pipes, 1997): digestão da matriz, queima da matriz e microscopia óptica, acoplada a um analisador de imagem. O método de digestão da matriz é padronizado

(ASTM D3171-76) e consiste em dissolver a matriz em um meio adequado, o que depende do tipo de matriz que forma o compósito. É fundamental, neste caso, assegurar que a fibra não seja atacada pelo meio reacional. O método de queima da matriz apenas pode ser aplicado a materiais compósitos em que a fibra não é oxidada na temperatura necessária para ocorrer a volatilização da matriz. Há duas formas possíveis de se proceder a esta metodologia: utilizando uma termobalança (Schulze, 1998) ou um forno, ambos com atmosfera controlada. Nestes procedimentos, a partir da fração em massa de fibra obtida, do valor calculado da fração em massa da matriz e das densidades da fibra de carbono, da matriz e do compósito previamente determinadas, é possível calcular a fração volumétrica de fibra, matriz e vazio presentes no compósito.

No caso da determinação por microscopia óptica acoplada a um analisador de imagem, a metodologia consiste em discriminar fases com diferentes tonalidades (do preto ao branco) utilizando um software apropriado, o qual está acoplado a um microscópio óptico com câmera de vídeo CDC. A imagem então é transmitida para o computador, onde é processada. A concentração de cada um dos componentes na amostra é definida pela contagem automática de pixels que apresentam coloração correspondente aos diferentes materiais que a compõem, o que é previamente selecionado pelo operador. Sendo assim, o operador associa cores diferentes aos componentes presentes na amostra e o software correlaciona a quantidade de pixels presentes com a área total examinada, obtendo o resultado diretamente em % em volume.

O compósito polimérico estudado no presente trabalho é formado por fibra de carbono e matriz de resina epóxi curada com anidrido. As amostras foram retiradas de cilindros fabricados pelo método de bobinamento filamental (*filament winding*) (Mallick & Newman, 1990), o qual apresenta a vantagem de proporcionar uma alta relação resistência-peso, característica importante para materiais utilizados em aplicações estruturais. A determinação da fração volumétrica de vazio no material estudado é fundamental devido à grande sollicitação mecânica nas condições de uso.

Foram utilizadas quatro metodologias diferentes visando à determinação das frações volumétricas: termogravimetria (TG), queima em forno sob atmosfera controlada, digestão da matriz (ASTM D3171-76) e microscopia óptica com analisador de imagem.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Amostras**

Amostras retiradas de um cilindro de material compósito de fibra de carbono e matriz polimérica foram analisadas pelas quatro metodologias propostas.

### **Termogravimetria (TG)**

As curvas TG/DTG foram obtidas utilizando uma termobalança Perkin-Elmer modelo TGA-7. As amostras foram aquecidas de 50°C a 700°C com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (120 mL min<sup>-1</sup>). A massa de amostra utilizada em

cada um dos experimentos foi da ordem de 30 mg. Foram realizadas seis determinações para cada uma das amostras.

### **Queima em Forno**

Os experimentos foram realizados em um forno EDG modelo Five1-A, utilizando cadinhos de cerâmica previamente tarados. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 700°C com razão de aquecimento de 15°C min<sup>-1</sup> (menor razão de aquecimento possível) sob atmosfera de nitrogênio (pressão de cerca de 5 cm Hg). Antes de iniciar os experimentos e ao atingir a temperatura de 150°C fazia-se vácuo na câmara da mufla e circulava-se nitrogênio alternadamente por pelo menos quatro vezes, de modo a garantir a ausência de oxigênio no ambiente. As massas utilizadas foram da ordem de 1,5 g, realizando-se seis determinações para cada uma das amostras. Experimentos em branco utilizando apenas fibra de carbono foram feitos visando a avaliar o comportamento da fibra nas condições de realização do experimento.

### **Digestão da Matriz**

Os experimentos de digestão da matriz foram realizados de acordo com o método padrão (ASTM D3171-76) para resinas epóxi, Procedimento C, utilizando uma solução de hidróxido de potássio 10% em etilenoglicol a 80°C. O tempo de digestão foi fixado em 1 h e as soluções obtidas foram filtradas através de um cadinho de placa sinterizada previamente tarado, sob vácuo. O resíduo (fibra de carbono) foi lavado duas vezes com dimetilformamida, três vezes com água destilada e uma vez com acetona. O cadinho contendo a fibra foi seco em estufa a 100°C por 1 h e, após esfriar em dessecador por 1 h, foi pesado em balança analítica. As massas utilizadas foram da ordem de 0,5 g. Foram realizadas seis determinações para cada uma das amostras. Experimentos em branco utilizando apenas fibra de carbono foram feitos visando a avaliar o ataque da solução digestora à fibra.

### **Analizador de Imagem**

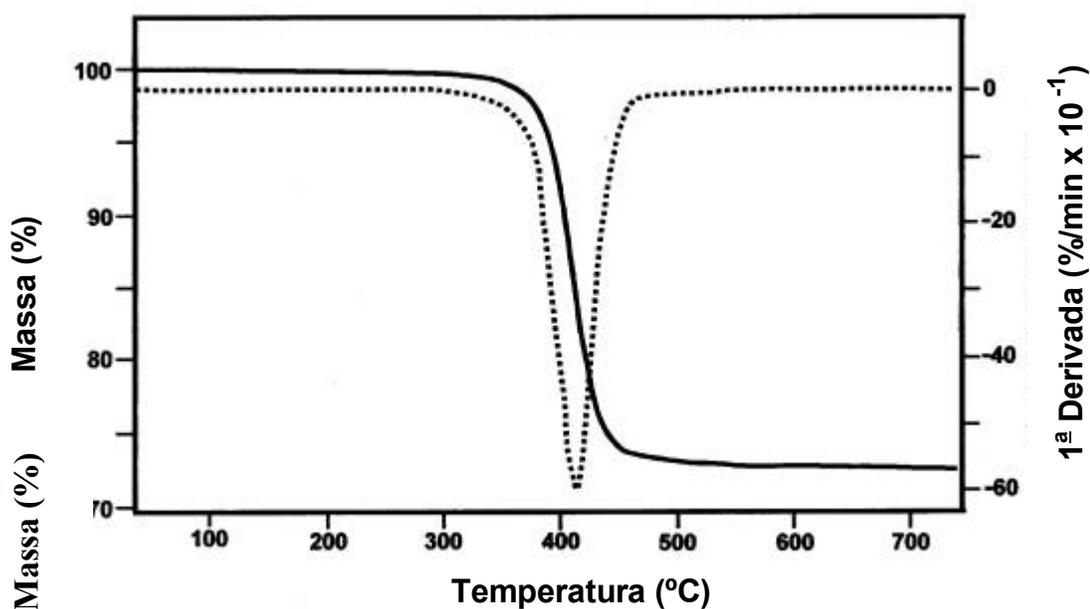
As amostras com dimensão de 10 mm foram preparadas por embutimento a frio, seguido das etapas de lixamento e polimento. As análises por meio do analisador de imagem, LECO modelo IA-32, foram feitas utilizando-se três aumentos diferentes: 25, 50 e 100 vezes.

### **Densidades**

As densidades da fibra de carbono, da matriz e do compósito foram previamente determinadas pela técnica de deslocamento de líquido (ASTM D792).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta curvas TG/DTG representativas do comportamento observado para as amostras estudadas. As curvas obtidas apresentam uma perda de massa com patamar bem definido entre 300°C e 500°C, correspondente à eliminação da matriz. A fibra de carbono, estável nas condições em que o experimento foi realizado, é obtida como resíduo da queima. Portanto, por meio das curvas TG/DTG é possível determinar as porcentagens em massa de matriz e fibra de carbono presentes nas amostras analisadas.



**Figura 1:** Curvas TG/DTG representativas do comportamento observado para o material compósito formado por fibra de carbono e resina epóxi, em atmosfera de nitrogênio ( $120 \text{ mL min}^{-1}$ ),  $\beta = 10^\circ \text{ C min}^{-1}$  e massa de amostra = 30 mg.

As condições dos experimentos de queima em forno com atmosfera controlada foram muito semelhantes às dos ensaios termogravimétricos. A diferença fundamental entre os dois ensaios está na quantidade de amostra utilizada. Nos ensaios de queima em forno com atmosfera controlada a quantidade de amostra utilizada foi cerca de 50 vezes maior que a dos experimentos realizados com a termobalança. Apesar dos resultados obtidos nos dois ensaios ficarem bastante próximos, a precisão obtida nas frações em massa a partir da queima em forno foi maior. O desvio padrão para as frações em massa obtidas a partir dos dados termogravimétricos foi de 0,8 %, já no caso da queima em forno, o desvio foi de 0,3 %. Estes dados, utilizados no cálculo da fração volumétrica, levam em consideração também as incertezas associadas às densidades, o que faz com que as incertezas finais obtidas se igualem em precisão nas duas metodologias.

Os experimentos em branco utilizando apenas fibra de carbono indicaram que a fibra não é oxidada nas condições em que os ensaios foram realizados. Contudo, os resultados obtidos

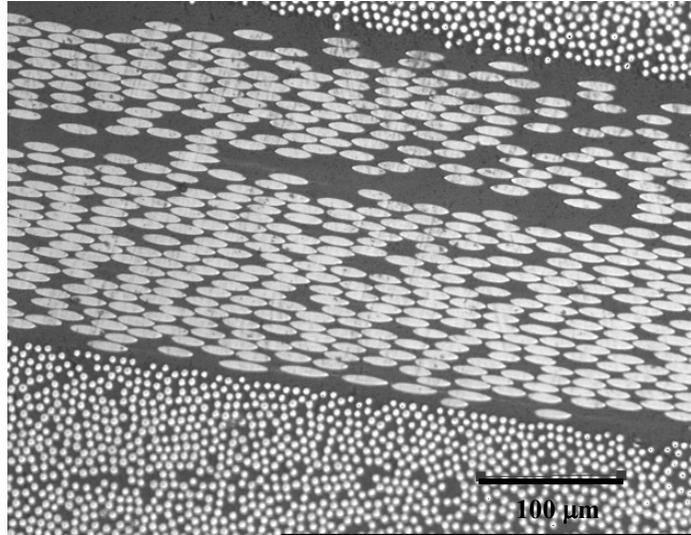
mostraram haver uma perda de massa em torno de 1,5 %, o que corresponde à eliminação do material de revestimento da fibra de carbono (*sizing*), formado preponderantemente por resina epóxi. Nos experimentos com o material compósito este revestimento é eliminado juntamente com a matriz.

Os resultados de fração em massa de fibra de carbono obtidos utilizando o procedimento de digestão da matriz foram cerca de 2 % inferiores aos obtidos por meio da termogravimetria e da queima em forno. Os experimentos em branco utilizando apenas fibra de carbono indicaram que esta perda não pode ser atribuída ao ataque da solução digestora à fibra, uma vez que os resultados obtidos mostraram não haver perda de massa. No entanto, seria esperada uma perda de aproximadamente 1,5 % devido ao ataque ao material de revestimento da fibra (*sizing*), levando em consideração esta ocorrência nos ensaios termogravimétricos. Uma possível explicação para este fato seria que a solução digestora não solubiliza o material de revestimento da fibra de carbono, porém quando são feitos os ensaios com o material compósito, o revestimento seria eliminado juntamente com a matriz. Neste caso, a solução digestora ataca a fibra de carbono, resultando em uma perda de massa que não é detectada em outras condições. O desvio padrão para as frações em massa obtidas nestes experimentos foi de 0,4 %, portanto inferior ao da termogravimetria, mas superior ao da queima em forno. Porém, também neste caso, ao considerar as densidades no cálculo das frações volumétricas, a incerteza do resultado obtido é a mesma das demais metodologias (TG e queima em forno).

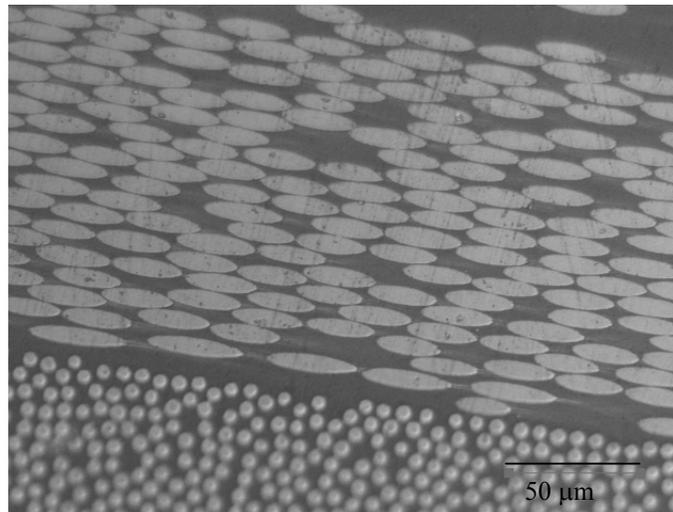
Os dados obtidos por meio do analisador de imagem indicaram ser esta metodologia a mais sujeita a erros que podem comprometer os resultados. Observou-se que variando as condições de ensaio, como por exemplo o aumento utilizado, tem-se uma modificação significativa nos valores obtidos para as frações volumétricas. Um fator crítico na realização de ensaios via esta metodologia é quando a amostra a ser analisada é formada por materiais constituintes que apresentem tons de cores muito próximos, o que não é o caso do compósito estudado, em que as cores do material de reforço e da matriz diferem significativamente.

O resultado que o software do analisador de imagem fornece é na verdade uma associação com cores, referente à área exposta na análise. O software assume que a amostra tenha uma espessura constante para que o resultado corresponda às frações volumétricas.

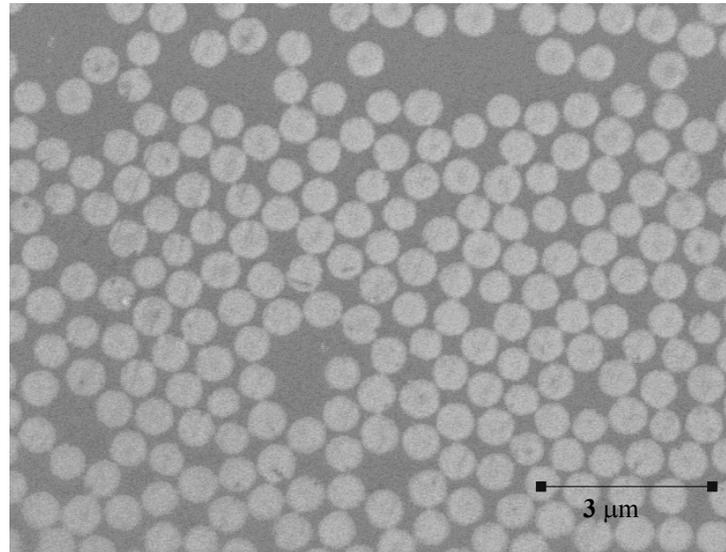
As Figuras 2, 3 e 4 apresentam as imagens obtidas utilizando-se aumento, respectivamente, de 25, 50 e 100 vezes. Nestas figuras a fibra de carbono é representada pelos elementos circulares e elípticos de cor clara e a matriz pelo fundo mais escuro.



**Figura 2:** Micrografia óptica obtida para o material compósito de fibra de carbono com aumento de 25 vezes.



**Figura 3:** Micrografia óptica obtida para o material compósito de fibra de carbono com aumento de 50 vezes.



**Figura 4:** Micrografia óptica obtida para o material compósito de fibra de carbono com aumento de 100 vezes.

As incertezas associadas aos valores obtidos por meio do analisador de imagem foram as mais altas entre as quatro metodologias avaliadas. Os resultados obtidos indicaram que o aumento utilizado influencia a precisão do ensaio, uma vez que quanto maior o aumento, maiores são a nitidez e a sensibilidade do operador para delimitar os contornos das fases presentes. No entanto, ao se utilizar um aumento muito grande a área avaliada torna-se menos representativa do todo, induzindo também a erros.

As densidades obtidas para a matriz, a fibra de carbono e a amostra foram, respectivamente:  $(1,22 \pm 0,02)$ ,  $(1,76 \pm 0,02)$  e  $(1,57 \pm 0,02)$  g cm<sup>-3</sup>. A partir destes dados e das frações em massa de fibra de carbono obtidas nos experimentos realizados, foi possível calcular as frações volumétricas de fibra de carbono e de matriz nas amostras estudadas. No caso dos resultados obtidos por meio do analisador de imagem obteve-se diretamente as frações volumétricas de fibra e de matriz. A fração volumétrica de vazios a partir dos dados obtidos nas quatro metodologias estudadas é calculada subtraindo-se de 100 a soma das frações de fibra e de resina. Os valores de frações volumétricas de fibra e de matriz são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** Valores percentuais de frações volumétricas de fibra de carbono e matriz em material compósito, obtidos a partir de quatro metodologias diferentes.

	TG	Queima em forno	Digestão da matriz	Analisador de imagem		
				aumento 25 x	aumento 50 x	aumento 100 x
Fração volumétrica de fibra (%)	(65 ± 1)	(65 ± 1)	(63 ± 1)	(59 ± 4)	(62 ± 6)	(66 ± 5)
Fração volumétrica de matriz (%)	(35 ± 1)	(35 ± 1)	(37 ± 1)	(41 ± 4)	(37 ± 6)	(35 ± 5)

Como o volume de vazio no compósito estudado é muito baixo (inferior a 2 %), ao se calcular a fração volumétrica de vazio pelas diferentes metodologias utilizadas algumas vezes obtém-se resultados negativos, ou seja, que não apresentam significado físico. Isto decorre do fato da fração volumétrica de vazio ser obtida a partir do cálculo da diferença para 100 da soma das frações volumétricas de fibra e de matriz. Sendo assim, a fração volumétrica de vazio situa-se dentro da faixa de incerteza associada a cada uma das metodologias utilizadas, o que é inerente a todo procedimento analítico.

Devido ao processo utilizado na fabricação do compósito, em que os parâmetros são rigorosamente controlados, o material obtido contém um teor de vazio muito baixo. Sendo assim, não é possível observar a presença de vazio em nenhuma das micrografias mostradas anteriormente.

As incertezas associadas aos valores de fração volumétrica obtidos por termogravimetria, queima em forno e digestão da matriz, considerando-se as incertezas de todos os dados utilizados no cálculo, foram iguais a 1 %. Já no caso do analisador de imagem, as incertezas obtidas foram bem maiores, ficando entre 4 e 6 %. Isto indica que mesmo otimizando-se as condições de realização dos experimentos no caso do analisador de imagem, não há uma melhora significativa na precisão dos valores obtidos, registrando-se uma flutuação bem maior em relação às demais metodologias utilizadas.

Também é possível observar, comparando-se os valores obtidos nas três condições de realização dos experimentos, que há uma variação relativamente grande das frações de fibra e matriz, respectivamente, de 59 a 66 % e de 35 a 41 %. No entanto, os valores de fração volumétrica de fibra e de resina utilizando-se um aumento de 100 vezes (maior valor possível no equipamento utilizado) foram os que mais se aproximaram dos valores obtidos por meio das demais metodologias estudadas.

O fato de no compósito estudado a fração de vazio ser muito baixa (inferior a 2 %) faz com que seja extremamente importante a precisão da metodologia utilizada na determinação das frações volumétricas de fibra de carbono e de matriz presentes na amostra, pois como a fração de vazio é obtida pela diferença para 100 da soma destas frações, uma incerteza elevada faz com que a fração de vazio calculada deixe de ter significado.

## **CONCLUSÃO**

Dentre as quatro metodologias utilizadas para determinar as frações volumétricas de fibra de carbono, de matriz e de vazio no compósito estudado, os melhores resultados foram obtidos nos ensaios termogravimétricos em microbalança e em forno com atmosfera controlada. No entanto, devido ao fato da termobalança utilizada permitir o emprego de massas máximas de amostra da ordem de 30 mg, a incerteza obtida para os valores de fração em massa neste procedimento foi maior que no caso dos experimentos de queima em forno com atmosfera controlada, nos quais a massa de amostra utilizada era cerca de 50 vezes maior, ou seja, da ordem de 1,5 g. Portanto, de modo a garantir uma maior precisão nos dados obtidos por meio da termogravimetria deve-se utilizar

uma termobalança com maior capacidade (macro). A obtenção de dados por meio da termogravimetria também apresenta as vantagens de necessitar de um menor tempo para a realização dos ensaios, requerer uma menor quantidade de reagentes e obter menos resíduo, comparativamente às demais metodologias estudadas, comprovando assim a sua potencialidade na caracterização de materiais compósitos (Ponomarenko, 1999; Morrey, 2003).

No caso da metodologia de digestão da matriz, os valores obtidos apresentam um erro, o qual não pode ser avaliado devido ao fato de não haver fibra de carbono sem material de recobrimento (sizing) disponível para a realização de ensaios em branco.

A obtenção de dados por meio do analisador de imagem mostrou ser a metodologia mais sujeita a erros e a que apresenta a menor precisão entre todas as metodologias avaliadas. Isto é particularmente crítico no caso do compósito estudado em que a fração de vazio é muito baixa (inferior a 2 %), e portanto, a precisão dos resultados obtidos é extremamente relevante.

É importante ressaltar que as conclusões quanto à metodologia mais adequada dentre as estudadas para proceder à determinação das frações volumétricas, refere-se especificamente ao tipo de material compósito estudado no presente trabalho. Para se determinar qual a melhor metodologia para determinar as frações volumétricas em um compósito específico, devem ser avaliados parâmetros como tipo de fibra, de matriz e processo de obtenção do material, de modo a avaliar qual a metodologia mais indicada em cada caso.

## REFERÊNCIAS

1. Almeida, S. F. M.; Nogueira Neto, Z. S. Effect of void content on the strength of composite laminates. **Composite Structure**, v. 28, p. 139-48, 1994.
2. ASTM D3171-76, Standard Test Method for Fiber Content of Resin-Matrix Composites by Matrix Digestion.
3. ASTM D792, Test Method for Specific Gravity (Relative Density) and Density of Plastics by Displacement.
4. Carlsson, L. A.; Pipes, R. B. **Experimental Characterization of Advanced Composite Materials**, Pennsylvania: Technomic, 1997, p. 53.
5. Mallick, P. K.; Newman, S. **Composite Materials Technology: Processes and Properties**, New York: Hanser, 1990, p. 184.
6. Marinucci, G.; Andrade, A. H. P. Microstructural Study of Polymeric Composite Cylinders. In: II Materials Research Society Meeting, 2003, Rio de Janeiro.
7. Morrey, E. L. Flame retardant composite materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, p. 943-54, 2003.
8. Ponomarenko, A. T. Termogravimetry as a method for investigating the thermal stability of polymer composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 55, p. 537-49, 1999.

9. Schulze, D. Burnout of organics components of glass ceramic composite tapes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 52, p. 211-19, 1998.
10. Voigt, R. Lehrbuch der Kristallphysic. In: K. K. Chawla, **Composite Materials Science and Engineering**, New York: Springer-Verlag, 1987, p. 179.

## **DETERMINATION OF VOLUMETRIC FRACTIONS IN CARBON FIBER/EPOXY MATRIX COMPOSITE BY DIFFERENT METODOLOGIES**

### **ABSTRACT**

The composite studied in this paper is formed by an epoxy matrix and a high strength carbon fiber. Samples were obtained from a cylinder manufactured by filament winding process. The methodologies used to determine volumetric fractions were: thermogravimetry (TG), calcination in oven under controlled atmosphere, matrix digestion and image analyser assembled to an optical microscope. Densities of carbon fiber, matrix and composite were determined by a liquid displacement technique in order to calculate the matrix, fiber and void content from the data of matrix and carbon fiber masses obtained by means of TG, calcination and digestion procedures. For the image analyser coupled to an optical microscope, the values obtained are already volumetric fractions. Six determinations were carried out for TG, calcination and digestion procedures. Three different experimental conditions were chosen to carry out the experiments using the image analyser. The results showed that the determination of volumetric fractions by means of the image analyser depends on the experimental conditions which can lead to wrong results. Among the other methodologies studied, the results obtained from TG and calcination were very close, but the last one presented a better reproducibility. In the experiments of matrix digestion, the results were about 2 % lower than the ones obtained by TG and calcination.

Key-words: composite material, carbon fiber, epoxy matrix, volumetric fractions.