

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA, FÍSICA E QUÍMICA DE LAMINADOS UNIDIRECIONAIS DE FIBRA DE CARBONO E MATRIZ POLIMÉRICA-I

Gerson Marinucci, Rogério Nalin e Arnaldo H.P.de Andrade

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Travessa R nº 400-CEP:05508-900-Cidade Universitária-São Paulo

RESUMO

A evolução tecnológica tem colocado ao alcance de engenheiros e técnicos novos materiais que apresentam grande potencial de utilização, tal como os materiais compósitos. No entanto cabe ao profissional responsável pela tarefa de escolha desse material assimilar o potencial oferecido por ele extraíndo assim todas as suas boas qualidades e ao mesmo tempo conhecendo suas limitações.

Dado o fato de o material poder ser “criado” de acordo com a utilização final que será dada ao produto é imperativo sua caracterização não só mecânica, mas também físico-química, pois a obtenção dos valores de resistência, módulos de elasticidade e coeficientes de Poisson por equações como a dada pela *regra da mistura* não refletem a realidade construtiva do material por não considerar aspectos importantes como característica da interface fibra/matriz, volume de vazios e eficiência de processo.

Este trabalho apresenta a caracterização mecânica, física e química de laminados unidirecionais de fibra de carbono e matriz polimérica, fabricados pelo processo de enrolamento de filamentos contínuos (*filament winding*), através do ensaio de tração na direção longitudinal às fibras, determinação da densidade, frações volumétricas e temperatura de transição vítrea (T_g).

ABSTRACT

The evolution of technology has been placing within reach of engineers and technicians new materials that present great potential use, like the composite materials. However, it is the responsibility of the professionals the choice of the material, the knowledge of its potential in order to make use of all their properties knowing, at the same time, its limitations for specific services.

Considering that these materials are produced to achieve a pre established performance its characterization is extremely important not only for mechanical properties but also for its physical-chemical characteristics.

The values obtained for mechanical resistance, module of elasticity and coefficients of Poisson using equations such as the ones given by the rule of mixture do not reflect the real properties of the material because it does not consider aspects like fibre/matrix interfaces, volume of voids and process efficiency.

This paper presents the work carried out on the mechanical and physical-chemical characterization of unidirectional laminates of carbon fibre and polymeric matrix, manufactured by filament winding process, using longitudinal tensile tests, determination of the density, volumetric fractions and transition glass temperature (T_g).

INTRODUÇÃO

Materiais compósitos apresentam grande versatilidade construtiva por permitir formas de composição das matérias-primas que possibilitam alcançar propriedades finais, após o material formado, que possam garantir a utilização desejada ao produto que empregará o material. Fibras de carbono e fibras de vidro, ambas nas suas diversas características e propriedades mecânicas, bem como Kevlar que juntamente com a grande variedade de resinas, endurecedores e catalizadores para formulação das matrizes poliméricas permitem eleger o material mais adequado para uma dado uso. Portanto na nossa definição material compósito é o material que apresenta dois ou mais elementos quimicamente diferentes que na escala macroscópica mostra uma interface bem definida separando as partes constituintes que compõem a estrutura do material. A associação dessas diferentes "fases" exibem quase sempre melhores qualidades que seus elementos componentes separadamente não possuem.

Deste modo o projeto do material inicia-se com a escolha das matérias-primas constituintes e a qualificação destas, cujas propriedades são importantes para ser aplicadas na análise micromecânica do material, sendo que nesta etapa o estudo é dirigido principalmente para os elementos que formam o material, ou seja, as fibras e a matriz e o principal objetivo é a determinação das propriedades mecânicas em termos dos elementos constituintes do material. Não menos importante para a análise micromecânica é também a determinação da densidade e das frações volumétricas ou mássicas de reforço e de matriz presentes no compósito, essas definidas respectivamente como a porcentagem de volume ou massa da matéria-prima em análise (fibra ou matriz) em relação ao volume ou massa total da amostra, pois tais valores apresentam relação direta com a resistência e rigidez do material, ou seja, quanto maior teoricamente a porcentagem do reforço na estrutura do material maior seria a correspondente resistência mecânica e rigidez. Entretanto um estudo mais real de uma lâmina, unidade básica da formação do compósito, é dado pela análise macromecânica, que não considera o comportamento individual da fibra e da matriz.

A temperatura de transição vítrea ou T_g merece ser estudado e determinado porque é através dele que se estabelece o grau de polimerização da matriz, que, de acordo com as proporções de resina, endurecedor e catalizador empregados na formação desta, apresenta um ciclo de cura que deve ser seguido de modo a garantir a qualidade do componente que se está produzindo. Outra propriedade que esta intimamente relacionada ao T_g é a temperatura de amolecimento do material, conhecida pela sigla HDT, do inglês *heat distortion temperature*, que para matrizes poliméricas são consideradas bastante próximas [1].

O objetivo deste trabalho é apresentar valores determinados nos ensaios de tração em laminados unidirecionais de fibra de carbono e matriz orgânica fabricados pelo processo de enrolamento de filamentos contínuos ou, como mais conhecido, *filament winding*, na direção longitudinal às fibras, mediante a variação da fração volumétrica de reforço no material. Também serão executadas análises físicas e químicas para determinação da densidade, frações volumétricas e de vazios, bem como a temperatura de transição vítrea da matriz.

ABORDAGEM TEÓRICA

Fazendo uso dos modelos da micromecânica, como o modelo de Voigt[2] para propriedades na direção longitudinal, é possível estimar tanto a resistência quanto a rigidez de uma lâmina unidirecional. Os recursos fornecidos pela micromecânica, no entanto, não consideram variáveis intrínsecas como as relativas ao processo de fabricação, tratamento térmico e interface fibra/matriz, por exemplo. A relação mais simples da micromecânica é a *regra da mistura* que a partir dos dados como σ_f , σ_m , v_f , v_m , E_f e E_m , respectivamente resistência, frações volumétricas e módulo de elasticidade da fibra e da matriz nos permite, através das equações $\sigma = \sigma_f v_f + \sigma_m v_m$ e $E = E_f v_f + E_m v_m$, estimar a resistência e módulo de elasticidade máximas de ser alcançadas pela lâmina que apresentam-se maiores que aqueles obtidos por ensaio mecânicos. Considerando as limitações da micromecânica Tsai [3] recomenda o uso da *regra da mistura modificada*, cuja equação para a tensão de ruptura é dada por: $\sigma = [1/(v_m + v_f)] \cdot [v_f \sigma_f + \eta v_m \sigma_m]$ onde η é dado pela relação da tensão de ruptura da matriz pela tensão de ruptura da fibra.

Na análise macromecânica da lâmina as considerações são feitas de modo que as tensões na fibra e na matriz não atuem nas mesmas individualmente como supunha a micromecânica, mas sim levando em conta as interações entre os elementos constituintes do material, formado pela sobreposição de lâminas que compõe assim o laminado. As propriedades neste podem ser antecipadas quando se conhece as propriedades da lâmina que o constitui, sendo necessário para isto, através da relação tensão-deformação (lei de Hooke) obter-se limite de resistência e as propriedades elásticas da mesma, sendo por isso necessária a caracterização do material.

MATERIAIS E MÉTODOS

Ao contrário do que ocorre às vezes nos trabalhos que envolvem laminação empregando fibras curtas (*hand-lay-up* ou *spray-up*) o processo de enrolamento de filamentos contínuos exige que na fabricação dos corpos-de-prova, a não ser quando os mesmos são retirados do próprio componente produzido, geralmente vasos de pressão e tubulações, sejam empregados os mesmos parâmetros do processo referente àqueles adotados na fabricação das peças ou componentes, ou seja, pré-tensionamento do filamento, temperatura do banho de impregnação, rotação do mandril e avanço do carro transversal, são alguns dos exemplos que poderiam ser mais citados.

Neste trabalho as placas foram produzidas empregando-se fibra de carbono HT (*high tension*) de 6000 filamentos com tratamento superficial adequado para receber matriz de resina epoxi, cujo ciclo de polimerização é apresentado na figura 1. A partir dessas placas e empregando-se processo de corte com disco diamantado os corpos-de-prova foram obtidos obedecendo a geometria indicada na norma ASTM D 3039 [4].

O mandril utilizado para fabricação das placas apresenta a forma geométrica de um prisma de seção quadrada, cujo comprimento dos lados permite a retirada de corpos-de-prova de acordo com as dimensões estabelecidas pela norma citada no parágrafo anterior, devendo ser cuidadosamente limpo para retirada de gordura e eventuais resíduos de óleo, sendo posteriormente plenamente recoberto por produto

desmoldante que terá a principal função de facilitar a extração do laminado do mandril evitando ações que poderiam resultar em dano para o material.

As análises físicas e químicas foram realizadas em equipamento Perkin-Elmer série 7 sendo que para obter-se as frações mássicas empregou-se um *analisador termogravimétrico* (TGA) e para determinação da temperatura de transição vítrea um *calorímetro diferencial de varredura* (DSC), ambos trabalhando em atmosfera de nitrogênio ultra-puro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os gráficos da figura 2 e figura 3 que mostram, respectivamente, a variação da tensão de ruptura e módulo de elasticidade como função da fração volumétrica de fibra (v_f) no material indicam um crescimento que teoricamente poderia ser interpretado como até 100%, ou seja, o compósito seria então formado apenas de fibra. Isso na prática não se verifica porque a matriz tem atuação importante, pois além de proteger o reforço da ação de agentes externos e mantê-los posicionados no material garante ao mesmo tempo a orientação desejada da fibra dentro da estrutura do material. Outro fator de importância da matriz está em que ela atua como distribuidora do carregamento recebido pelo material através da interface fibra/matriz permitindo, assim, que efetivamente a fibra trabalhe como o elemento resistente no compósito. Por essas razões há limite no emprego do reforço, que para aplicações estruturais adotam valores de frações volumétricas situados entre 60% e 75%.

Os resultados obtidos pela média apresentam valores, para menos, de 21% para a tensão de ruptura e 16% para o módulo de elasticidade quando comparados com valores ideais calculados pela regra da mistura. A diferença citada em cada uma das propriedades pode ser atribuída a diversos fatores, sendo um deles relacionado ao fator de eficiência do processo, pois a orientação da fibra durante a etapa de bobinagem é na verdade de 2° a 3° e não o exato 0°. Esse ângulo, embora pequeno, provoca diferenças de até 5% nos valores obtidos de ensaios em tração de laminados unidirecionais (0°) [5].

Outro ponto a destacar, que justifica a diferença apontada, está relacionado ao volume de vazios presentes nas placas, fato atribuído a ausência de material sólido dentro de um determinado meio, e que está quase sempre associado a duas causas principais nos compósitos: impregnação incompleta da fibra e liberação de vapor durante o ciclo de polimerização da matriz. Esse valor atingiu, como média, 4% nas placas fabricadas.

A interface fibra/matriz na regra da mistura é colocada na situação ideal, ou seja, pressupõe que haja perfeita adesão entre os elementos constituintes do material não havendo nenhuma descontinuidade através da interface. Na análise da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura[6] observou-se, entretanto, que a situação perfeita nem sempre é atingida o que também, como os outros pontos assinalados, contribui para um decréscimo das propriedades mecânicas afetando a resistência longitudinal e transversal, módulo de elasticidade e resistência ao cisalhamento.

Os valores determinados de densidade e volume de vazios, respectivamente norma ASTM D 792 e D 2734[4], para um valor típico de compósito fabricado pelo processo apresentado no trabalho e retirado de uma das placas, estão indicados na

tabela 1, sendo que d_c representa a densidade do material em g/ml e v_f , v_m , e v_v expressam, nessa ordem, as frações volumétricas de fibra, matriz e vazios.

densidade	frações volumétricas		
d_c (g/ml)	v_f (%)	v_m (%)	v_v (%)
1,53	65	32	3

Tabela 1- densidade e frações volumétricas.

O gráfico da figura 4, que exemplifica uma das placas, apresenta os valores da perda de massa para obter-se as frações mássicas de fibra e de matriz no material. Assim partindo-se da massa total da amostra e considerando pequenos erros de calibragem, o TGA a registra, em porcentagem, como 99,920. O equipamento executa a queima da matriz polimérica a uma taxa de temperatura de 10 °C/min e obtém o material residual, a fibra, que corresponde a 69,434% da massa inicial e 30,490% relativo à matriz. Destes valores pode-se então determinar as frações volumétricas de ambas as matérias-primas.

A temperatura de transição vítrea determinada pela figura 5, para a mesma placa da análise pelo TGA, mostra que o material, devido à presença da matriz polimérica, poderia ser empregado, em tese, até a temperatura de trabalho de 92°C. Esse limite mostra que o amolecimento da matriz polimérica a partir dessa temperatura comprometeria o desempenho estrutural do material.

COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES

Nos gráficos das figuras 2 e 3 não há representação da curva para a *regra da mistura modificada* porque a diferença em relação à mesma sem a modificação proposta por Tsai [3] representou valores de menos de 2% não justificando assim sua inclusão no trabalho.

A exceção do volume de vazios, que orientou modificações no processo de modo a atender níveis de 1% a 2%, os resultados obtidos nas placas estão compatíveis com o esperado para cada fração volumétrica. Destaca-se, contudo, que o valor da temperatura de transição vítrea é uma característica da matriz polimérica e o Tg obtido refere-se ao sistema empregado neste trabalho entendendo-se que para cada aplicação ou condição de aplicação a matriz deve ser adequadamente formulada.

BIBLIOGRAFIA

[1] Adams, R.D.; Comyn, J.; Wake, W.C., *Structural Adhesive Joints in Engineering*. Chapman & Hall, Londres, pg 190, 1997.

[2] Agarwal,B.D.; Broutman,L.J.,*Analysis and Performance of Fiber Composites*, John Wiley & Sons, New York, pg 20, 1980.

[3] Tsai, W. S., *Design Rules and Techniques for Composite Materials in* Middleton , H. D.,Ed., *Composite Materials in Aircraft Structures*, Longman Scientific & Technical, Essex, 1990.

[4] ASTM-Standards and Literature References for Composite Materials, 1990.

[5] Lubin, G.,Ed., *Handbook of Composites*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, pg 470, 1982.

[6] Marinucci, G.; Andrade, A . H.P., *Trabalho a ser publicado*.

CORREIO ELETRÔNICO DOS AUTORES

Gerson Marinucci- marinuci@net.ipen.br

Arnaldo H.P. de Andrade- aandrade@net.ipen.br

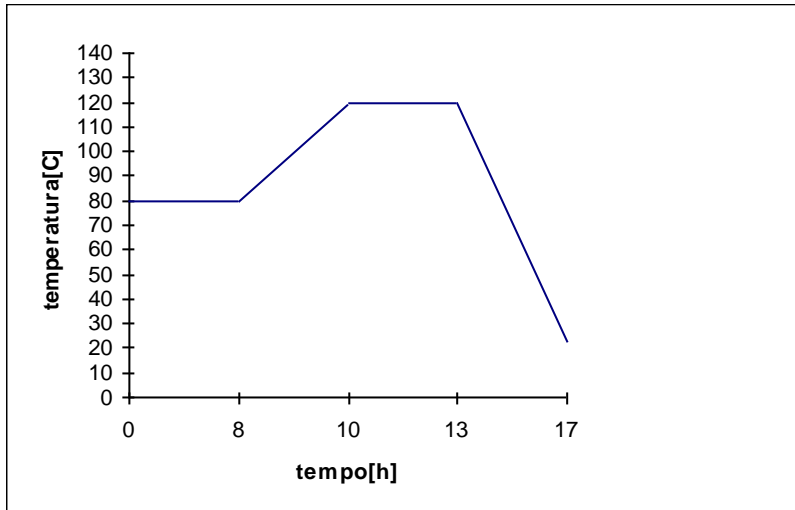


Figura 1- ciclo de polimerização da matriz.

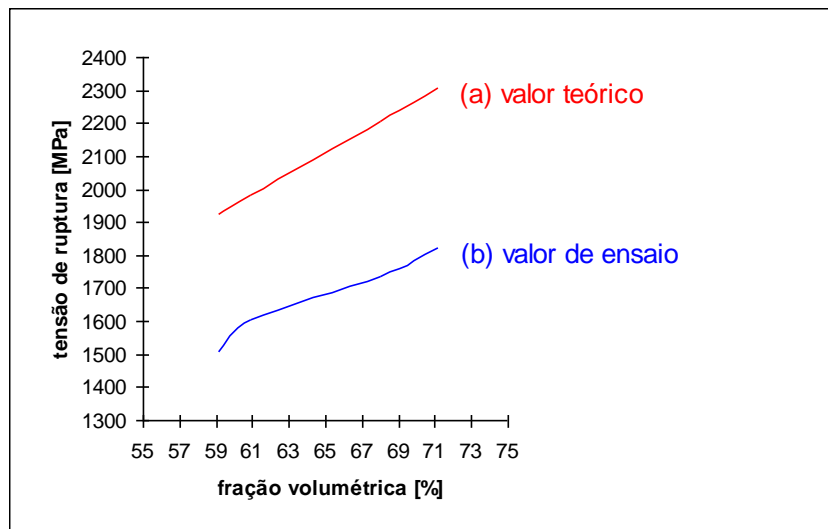


Figura 2- variação da tensão de ruptura como função da fração volumétrica de fibra
a) Regra da Mistura b) Resultado experimental.

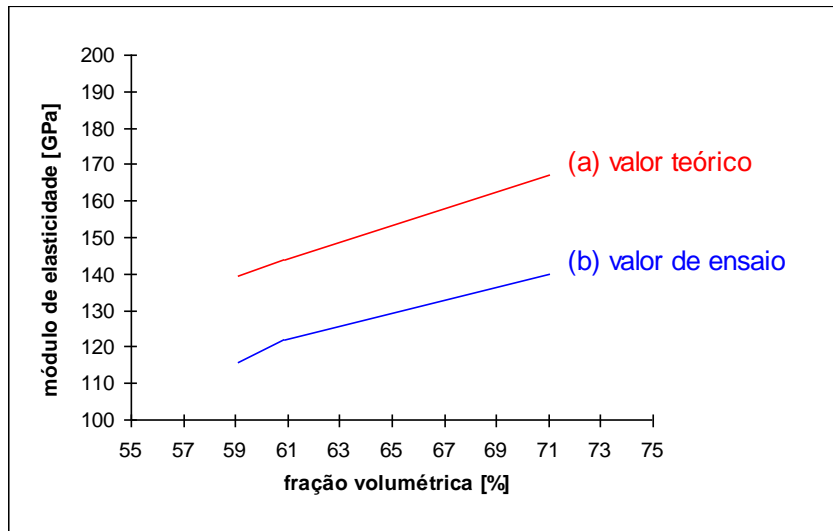


Figura 3- variação do módulo de elasticidade como função da fração volumétrica de fibra a) Regra da Mistura b) Resultado experimental.

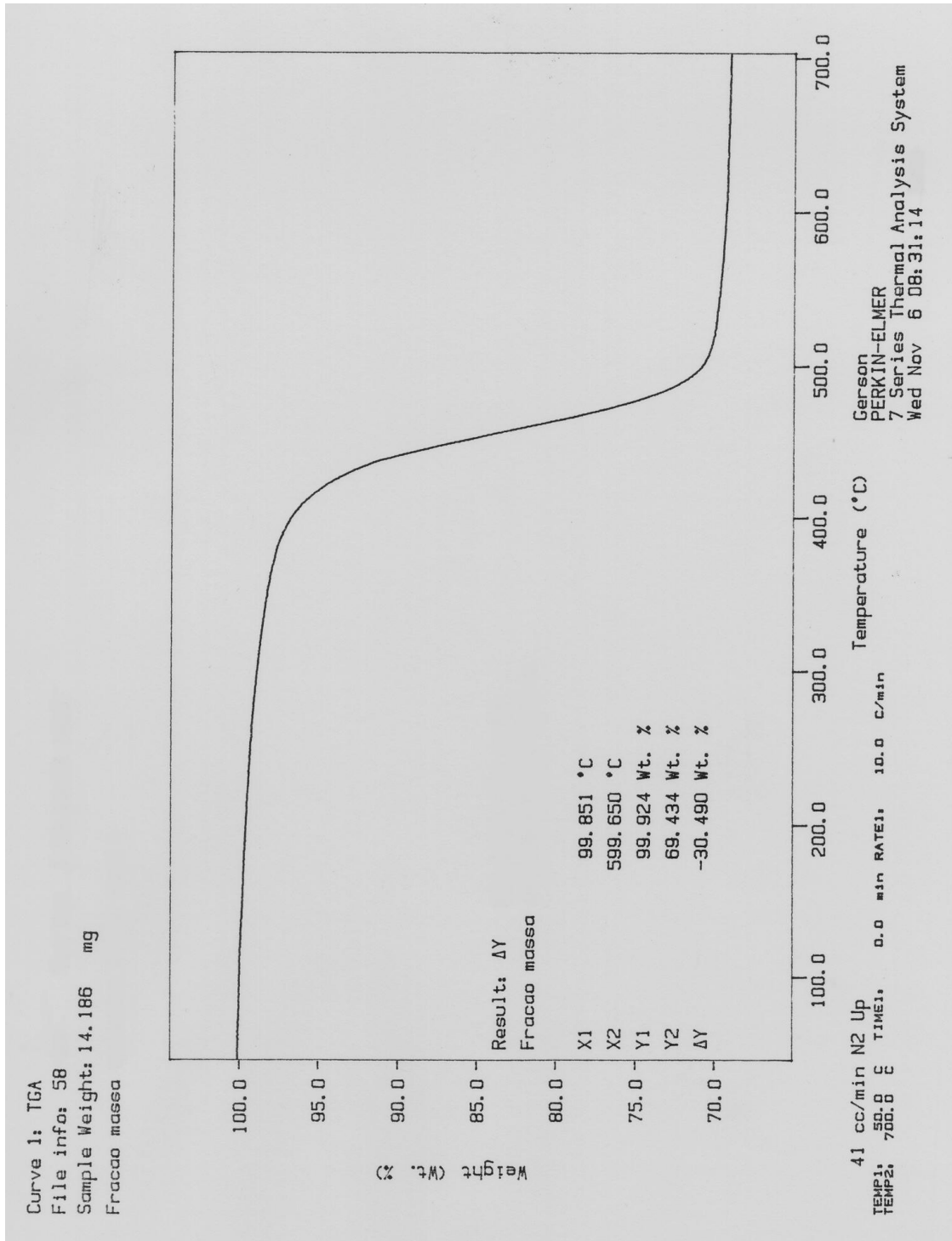


figura 4- determinação das frações mássicas utilizando-se o termograma do TGA.

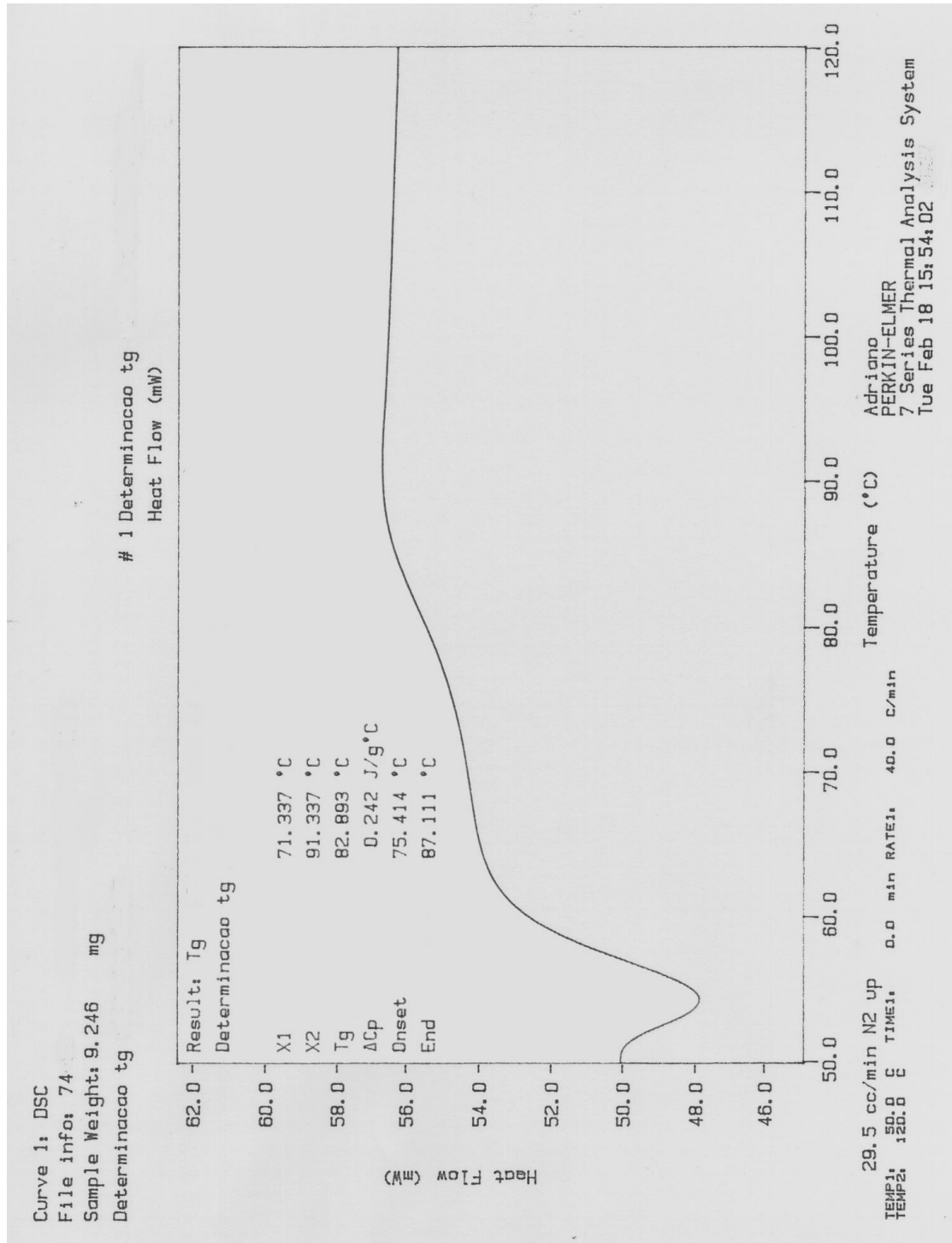


Figura 5- determinação da temperatura de transição vítrea utilizando-se o termograma do DSC.