

AVALIAÇÃO DO COMPÓSITO DE FIBRA DE CARBONO/PEEK PROCESSADO VIA MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A QUENTE POR ENSAIO DE CISALHAMENTO INTERLAMINAR E ANÁLISE TERMODINÂMICO-MECÂNICA

Oberdan Martins Silva¹ (oberdansilva@ig.com.br)

Evandro Luís Nohara¹ (enohara@uol.com.br)

¹UNITAU - Engenharia Mecânica, R. Daniel Danelli, s/n, Jardim Morumbi, 12060-440, Taubaté/SP

Resumo. A utilização de compósitos com matrizes termoplásticas na indústria aeronáutica aparece com forte tendência de utilização na construção de aeronaves, dado ao seu potencial de produção a baixo custo e a sua possibilidade de reciclagem. O PEEK tem atraído considerável interesse como um polímero avançado de engenharia devido ao seu desempenho mecânico, que reforçado com fibras de carbono apresenta características de resistência mecânica desejáveis para serem utilizadas em estruturas de alto desempenho. Este trabalho apresenta a caracterização do compósito termoplástico Fibra de Carbono/PEEK por resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) e a análise termodinâmico-mecânica (DMTA). Com isto, avalia a qualidade do processamento do semi-impregnado moldado por compressão a quente, na qual, mostrou que a utilização constante de pressão durante a etapa de resfriamento do compósito é fundamental para a sua consolidação, refletindo na resistência ao cisalhamento e na cristalinidade da matriz polimérica.

Palavras-Chave: Compósito Termoplástico, Poli(éter-éter-cetona)/PEEK, ILSS, DMTA.

1. INTRODUÇÃO

A indústria aeronáutica e aeroespacial está constantemente à procura de materiais que visam à redução dos custos operacionais das companhias aéreas, como a redução da manutenção, associada à elevada confiabilidade operacional da aeronave. Dentro deste contexto, atualmente, diante da grande quantidade de materiais disponíveis para uso em engenharia, os materiais compósitos com matrizes termoplásticas surgem como uma excelente opção, pois apresentam um potencial de produção a baixo custo, possibilidade de reciclagem de matéria prima e a praticidade de estocagem em temperatura ambiente, além de excelentes propriedades mecânicas como resistências à fratura, à fadiga, à tração e à compressão, bem como sua resistência à corrosão e à propagação de chamas.

Dentre os compósitos termoplásticos avançados de mais alta estabilidade térmica e desempenho mecânico está o PEEK poli(éter-éter-cetona), que reforçado com fibras de carbono apresentam características muito desejáveis para serem utilizadas em estruturas de alto desempenho.

O objetivo deste trabalho é realizar o processamento do compósito termoplástico Fibra de Carbono/PEEK via moldagem por compressão a quente e caracterizá-lo por duas técnicas: A técnica de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) e a técnica de análise termodinâmicomecânica (DMTA) e com isto avaliar a qualidade do processamento do semi-impregnado.

Utilizando os mesmos equipamentos e também parâmetros de pressão e temperatura (5MPa e 400°C), outro pesquisador (Olivo 2009) obteve 28,9 MPa de ILSS nos compósitos produzidos por termoformagem a partir da aplicação de pó de PEEK diretamente sobre o tecido de fibra de carbono.

2. MATERIAIS COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA

As características de alta rigidez, alta resistência e baixa densidade fazem dos materiais compósitos desejáveis em estruturas primárias e secundárias de aeronaves civis e militares. Esta tendência de utilização de materiais compósitos na aviação civil pode ser observada nos novos projetos das empresas Boeing e Airbus com os aviões 787 “Dreamliner” e A380 respectivamente. Os materiais

compósitos representam aproximadamente 50% do peso do Boeing 787, incluindo a maior parte da fuselagem e asa (Daniel; Ishai, 2005).

O custo efetivo é cada vez mais importante para a indústria aeronáutica, neste contexto os materiais compósitos com matriz termoplástica aparecem como uma opção de crescente interesse. Apesar dos compósitos com matriz termoplástica apresentarem propriedades mecânicas como rigidez e resistência mecânica, similares aos compósitos com matriz termorrígida, estes apresentam algumas vantagens em relação aos compósitos termorrígidos, que os tornam uma opção interessante para utilização em estruturas aeronáuticas, envolvendo (Bersee; Niño, 2006):

1. Potencial de baixo custo de fabricação devido ao prazo de validade indeterminado para os semi-impregnados de compósitos termoplásticos.
2. Ciclo de processamento rápido, na escala de minutos, que resulta em potencial de redução dos custos de até 45% por métodos simples de processamento, como a termoformagem derivado da tecnologia dos metais.
3. Outros métodos proporcionam mais benefícios como a soldagem de peças em conjuntos, o que reduz o custo por eliminar os parafusos e as operações de perfuração (Offringa, 2006).
4. Capacidade de reprocessamento para corrigir falhas, uma vez que o polímero é fusível.
5. Alto Módulo de Elasticidade ($E \sim 4.0$ GPa) (Baker et al, 2004).
6. Resistência a altas temperaturas, como exemplo a Poliimida (PI) até 270°C (Baker et al, 2004), e baixa absorção de umidade.

Dentre as matrizes termoplásticas para os compósitos de alto desempenho mecânico, está o PEEK poli (éter-éter-cetona), que apresenta excelentes propriedades mecânicas incluindo o Módulo de Elasticidade, altamente resistente a danos causados pelos fluidos dos aviões, excelente resistência ao fogo, Sendo por esses motivos indicado como matriz polimérica para compósitos de alto desempenho (Baker et al, 2004).

2.1. Poli(éter-éter-cetona) (PEEK)

Nos primeiros anos da década de 1980 o PEEK começou a ser comercializado pela empresa ICI como um termoplástico semicristalino de alto desempenho mecânico (Nohara, 2005).

Atualmente, dentre os polímeros termoplásticos de alta temperatura mais utilizados no campo aeroespacial são o PPS (Polisulfeto de fenileno) com o início de sua comercialização em 1973, o PEI (Poliéterimida) que vem sendo usado desde 1982 e o PEEK. Desses polímeros, o PEEK tornou-se um dos mais conhecidos e utilizados (Hansmann, 2003).

A estrutura química do monômero deste polímero está ilustrada na Fig. (1):

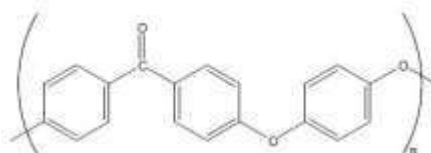


Figura 1. Estrutura química do PEEK (Nohara, 2005).

Os anéis aromáticos da cadeia deste polímero proporcionam certa rigidez, o que acarreta em uma alta temperatura de transição vítrea (T_g) de 145°C . Sua cristalinidade varia de zero (amorfo) a $\sim 50\%$, dependendo do método de cristalização utilizado ou da história térmica do material (Nohara, 2005).

O complexo comportamento de cristalização do PEEK depende da história da temperatura na fusão, pois a densidade de nucleação muda com o tempo na faixa de temperatura entre 380°C a 400°C . Outros parâmetros afetam a cristalização como a massa molar e a presença de sítios de nucleação. A temperatura de fusão do PEEK está em torno dos 335°C . O PEEK pode ser utilizado por um longo período de tempo até 250°C e em curto tempo à temperatura de 300°C (Nohara, 2005).

A maior desvantagem do PEEK está em sua alta temperatura de processamento, entre 350°C e 400°C , porém a viscosidade do fundido nesta faixa de temperatura é comparável às de outros polímeros em suas respectivas faixas de temperaturas de processamento. A viscosidade é um parâmetro importante para o processamento dos polímeros (Nohara, 2005).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Neste trabalho foi utilizado um semi-impregnado fornecido pela HEXCEL em compósito termoplástico PEEK/fibra de carbono, com a descrição: TFF –CPEEK-101; AS4 507: 2x2 / PEEK; 40%; 24in; P/N 213046, lote nº 856. Onde AS4 são 12000 fios de carbono por cabo. Com 40% em volume de matriz e 60% em volume de reforço. Característica do tecido tipo Twill Weave com Trama e Urdume 2x2. Para o processo de moldagem por compressão a quente foi utilizada uma prensa hidráulica da empresa de manufatura de produtos aeronáuticos ALLTEC, com controle de aquecimento nos cabeçotes superior e inferior e com um molde de aço para a consolidação do compósito.

Para o ensaio de resistência ao Cisalhamento Interlaminar foi utilizada uma máquina universal PANAMBRA modelo VERSAT 2000, do Laboratório de Materiais e Ensaio do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Taubaté. Para o ensaio de análise dinâmico-mecânica foi utilizado um equipamento da TA Instruments modelo 2980, acoplado a um termoanalisador do DCTA (Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial).

3.2. Métodos

3.2.1. Preparação dos compósitos

Foram fabricadas 4 placas de compósitos de fibra de carbono/PEEK. Para a preparação dos compósitos, o semi-impregnado foi cortado nas dimensões de 5,0cm X 5,0cm para a confecção das placas com 12 camadas cada. O molde de aço foi revestido com desmoldante, preparado com pó de grafite e vaselina, para suportar a alta temperatura do processamento. Após a montagem das camadas no molde, este foi posicionado na prensa hidráulica para a consolidação, pelo método de termoformagem. As etapas do processamento consistiram em:

1. Aquecer a prensa até atingir 400°C nos cabeçotes superior e inferior (temperatura necessária para a fusão da matriz de PEEK), permanecer nesta temperatura (400°C) por 30 minutos para permitir uma molhabilidade adequada do reforço pela matriz. Partindo da temperatura ambiente foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5°C/min até atingir 400°C.
2. Aplicar uma pressão de 5,0MPa no molde e permanecer por mais 30 minutos, com os cabeçotes em 400°C para permitir uma boa compactação das camadas e um completo revestimento da fibra pela matriz.
3. Desligar o painel de aquecimento dos cabeçotes e resfriar a temperatura ambiente.

3.2.2. Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)

O ensaio de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar – *short beam* foi realizado a uma velocidade de 1mm/min com uma célula de carga de 5 toneladas, acoplada a um computador para processamento dos gráficos com as curvas de carga versus deslocamento. Foram utilizados 4 corpos-de-prova do mesmo lote, de acordo com o especificado na norma ASTM D 2344-00 (2006).

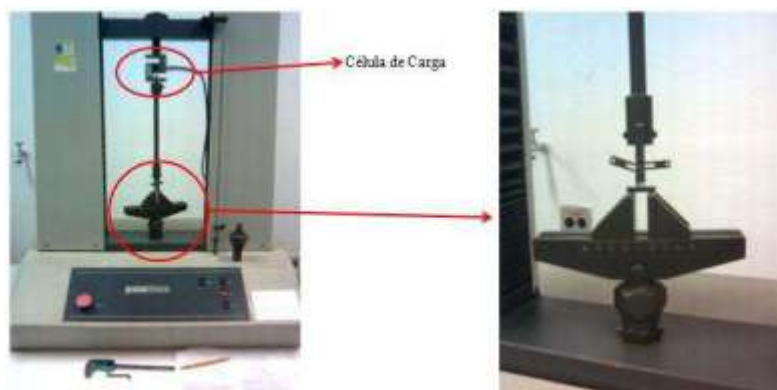


Figura 2. Máquina de ensaios universal, preparada para o ensaio de ILSS.

Os valores de ILSS foram calculados pela seguinte Eq. (1):

$$R = 0,75.C_{\max}/l.e \quad (1)$$

Onde:

R = Resistência Interlaminar, em MPa;
 C_{\max} = Carga máxima de ruptura, em N;
 l = Largura do corpo-de-prova, em mm;
 e = Espessura do corpo-de-prova, em mm.

3.2.3. Análise termodinâmico-mecânica (DMTA)

O ensaio foi realizado no intervalo de temperatura entre 0 e 300°C, sob uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Os corpos-de-prova com dimensões aproximadas de 50,0 x 10,0 x 3,0 mm foram testados em flexão preso em dois pontos e carregado no ponto central, com um movimento oscilatório relativo entre os pontos de engaste imposto na forma de onda senoidal a uma frequência fixa de 1 Hz. Foram utilizados três corpos-de-prova do mesmo lote, de acordo com o especificado na norma ASTM D 7028-07.



Figura 3. Equipamento TA Instruments acoplado a um termo-analisador, em ambiente de ar atmosférico, preparada para o ensaio de DMTA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Preparação dos Compósitos

Durante o ciclo térmico utilizado na fabricação dos compósitos observou-se que a prensa hidráulica da ALLTEC, no momento da aplicação da pressão, não estava mantendo a pressão necessária para consolidação do compósito, havendo quedas constantes na pressão durante a fase de resfriamento do molde, mostrado no gráfico da Fig. (4):

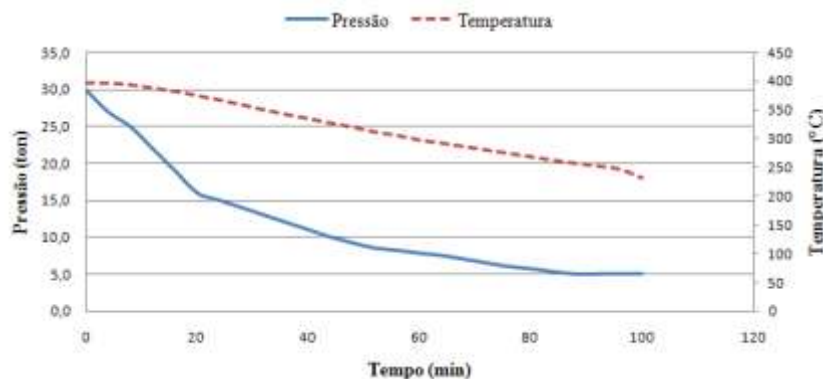


Figura 4. Curva de perda de pressão da Prensa Hidráulica durante a fase de resfriamento do molde.

4.2. Ensaio de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar (ILSS)

O Gráfico da Fig. (5) apresenta os valores encontrados no ensaio de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar para os compósitos manufacturados:

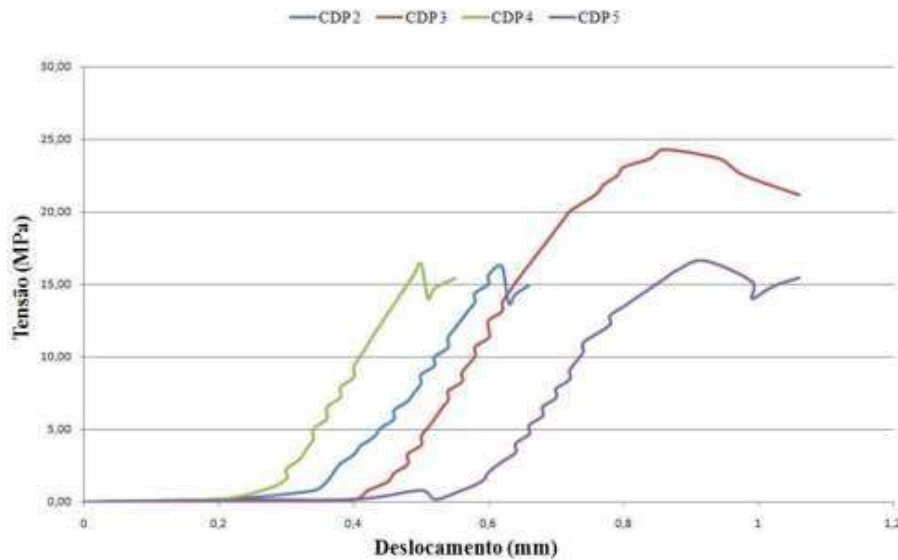


Figura 5. Resistência ao cisalhamento interlaminar dos 4 cdps do mesmo lote de compósitos de fibra de carbono/PEEK.

Após análise dos resultados obtidos pelo gráfico, pode-se verificar que os 4 corpos-de-prova do mesmo lote apresentaram a resistência ao cisalhamento interlaminar média de $18,4 \pm 3,9$ (MPa). Conforme outro pesquisador (Denault, 1993), o mínimo valor obtido de ILSS no compósito de PEEK/fibra de carbono foi de 42MPa. O compósito foi baseado no pré-impregnado APC-2, composto de PEEK fornecido pela empresa “Victrex” e impregnado sobre fibras de carbono AS4, fornecidos pela empresa “ICI”.

Um ponto importante a destacar é a perda de pressão durante o tempo em que o polímero estava no estado fundido. Conforme a Fig. (4), a pressão diminuiu de 30ton para 11ton enquanto a temperatura diminuiu de 400°C para 335°C em um tempo de 40min de resfriamento. Tal queda durante o resfriamento a partir da fusão do polímero acarreta em uma consolidação do compósito sem a pressão necessária para a compactação dos laminados, conseqüentemente diminuiu a fração volumétrica do reforço no compósito, favorecendo uma queda nas propriedades mecânicas do material e conseqüentemente baixos valores de ILSS.

4.3. Análise Termodinâmico-Mecânica (DMTA)

Segundo a Norma ASTM D 7028-07, por este método de ensaio podemos determinar a temperatura de transição vítrea dos compósitos poliméricos reforçados com fibra contínua pelo método de DMTA. O valor de Tg do DMTA é usado para indicar a temperatura de utilização superior de materiais compósitos porque acima desta temperatura o compósito está mole, borrachoso e flexível.

A análise dinâmico-mecânica pode ser utilizada para controle de qualidade nos processos de produção de peças poliméricas (Wasilkoski, 2006). Este ensaio é usado para a caracterização do compósito através da detecção dos processos de relaxação e fornecer informação a respeito do módulo elástico (E'), do módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan\delta = E''/E'$) (Canevarolo, 2007). A partir dessas variáveis pode ser verificada a qualidade do processamento do material.

As curvas de módulo elástico ou armazenamento (E'), módulo de dissipação viscosa (E'') e do atrito interno ($\tan\delta$) são apresentadas no gráfico da Fig. (6) dos três corpos-de-prova do mesmo lote, sendo três curvas para cada módulo.

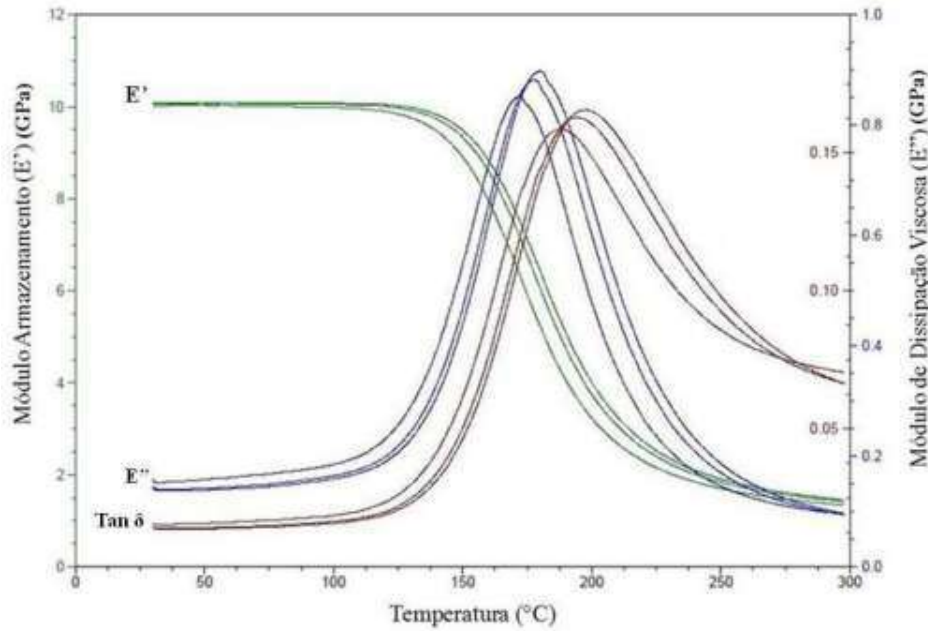


Figura 6. Análise Dinâmico-Mecânica dos 3 corpos-de-prova do mesmo lote.

A temperatura de transição vítrea do compósito é determinada como o pico da curva de $\text{Tan } \delta$ conforme definido pela referência (Canevarolo 2007), porém na literatura, ainda não há consenso entre autores, mas alguns utilizam $\text{tan } \delta$ e outros E' para a determinação da temperatura de transição vítrea. No presente trabalho, uma vez que a $\text{tan } \delta$ forneceu o valor de T_g muito elevada (190°C) para o referido compósito, em relação à literatura, foi adotado o valor encontrado para E' , ou seja, de 147°C pela média obtida nos 3 corpos-de-prova.

Este valor se mostra próximo ao valor de referência (145°C) e também ao obtido por DSC ($148,5^\circ\text{C}$) por outro pesquisador (Nohara, 2005). Segundo Canevarolo, a temperatura de transição vítrea se desloca para valores maiores devido a um impedimento de movimentação molecular, provavelmente pela presença de uma fase envolvente mais rígida, por exemplo, grafite. Vale mencionar também, que a temperatura de transição vítrea dos compósitos é superior à do PEEK puro devido à presença das fibras de carbono, que limitam a livre movimentação das macromoléculas. Outro ponto é que a superfície da fibra de carbono atua como agente de nucleação, favorecendo a cristalização local do PEEK e, portanto, contribuindo para o aumento da T_g (Gatti, 2006).

Após análise do gráfico de DMTA, verifica-se uma queda acentuada no módulo de Armazenamento (E'), de 10GPa para 1,5GPa, além de um expressivo aumento do amortecimento mecânico (atrito interno) pelo pico da $\text{Tan } \delta$. O que evidencia um alto grau de relaxação das tensões internas quando comparado com o trabalho de outro pesquisador (Gatti, 2006) que encontrou para as suas amostras como fabricado de PEEK/ Fibra de carbono uma queda de 45GPa para 30GPa. Um dos fatores para esta relaxação das tensões internas seria o grau de cristalinidade da matriz polimérica. Vale citar que o grau de cristalinidade favorece a resistência de coesão interfacial fibra/matriz, o que melhora o desempenho mecânico do compósito.

5. CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou pelos ensaios de ILSS e DMTA a importância dos parâmetros de processamento para uma consolidação do compósito eficiente. A utilização constante de pressão durante a etapa de resfriamento do compósito se mostrou fundamental para os valores de resistência ao cisalhamento. A técnica de DMTA é uma ferramenta de análise do grau de tensões internas congeladas durante o processamento de compósitos poliméricos, pois é possível deduzir pelas curvas de módulo de armazenamento (E') e $\text{Tan } \delta$ o grau de relaxação das tensões internas e correlacioná-lo com a cristalinidade da matriz polimérica.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à empresa Hexcel pela doação do tecido pré-impregnado, à ALLTEC Indústria de Componentes em Materiais Compósitos Ltda, pela utilização da prensa hidráulica com controle de aquecimento dos cabeçotes, ao Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA), por ter concedido a análise dinâmico-mecânica presente neste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- ASTM D-7828–07 (2008) Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA T_g) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Analysis (DMA). Pennsylvania. American Society for Testing and Materials.
- ASTM D 2344/D 2344M – 00 (reapproved 2006) Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates. Philadelphia. American Society for Testing and Materials.
- Baker A., Dutton S., Kelly D. (2004) Composite Material for Aircraft Structures. Second edition book.
- Bersee H. E. N., Niño G. F. (2006) From Scratch to Flight. Proceeding of the first CETEX Conference, Faculty of Aerospace Engineering Delft University of Technology, Netherlands, VII-X.
- Canevarolo S. V. Jr. (2007) Técnicas de Caracterização de Polímeros - 1a reimpressão, ABPol Associação Brasileira de Polímeros.
- Daniel I. M., Ishai O. (2005) Engineering Mechanics of Composite Materials. Second edition book.
- Denault J., Vu-Khanh T. (1993) Interfacial strength in PEEK/carbon composite. ICCM/9 Composites Behaviour, volume 5, p. 177-184.
- Gatti M. C. A. (2006) Análise Térmica do Laminado PEEK/Carbono Submetido a Diferentes Rotas de Processamento. Revista Matéria, v.11, n.3, pp.332–339, <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10833>.
- Hansmann H. (2003) Compendium “Composites”. ASM Handbook / extraction, Thermoplastic Resins. Hochschule Wismar University of Technology, Wismar.
- Nohara L. B. (2005) Estudo da Interface de Compósitos Termoplásticos Estruturais Processados a Partir de Moldagem por Compressão a Quente e Suspensões Poliméricas. Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP - Brasil.
- Offringa A. (2006) Thermoplastic in Aerospace, a Stepping Stone Approach, Stork Fokker AESP B.V. from Proceeding of the first CETEX Conference.
- Olivo L. F. B. (2009) Estudo do comportamento mecânico e químico da interface modificada com poliimida de compósitos termoplásticos de alto desempenho baseados em PEEK. CTA - Instituto de Aeronáutica e Espaço Divisão de Materiais.
- Wasilkoski C. M. (2006) Comportamento Mecânico dos Materiais Poliméricos. Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor, PIPE - Universidade Federal do Paraná.

DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído neste trabalho.