

EFEITOS DO CONDICIONAMENTO HIGROTÉRMICO E DA SEQÜÊNCIA DE EMPILHAMENTO DAS CAMADAS EM COMPÓSITOS DE CARBONO/EPÓXI COM BORDAS MOLDADAS

Geraldo Maurício Cândido

Sérgio Frascino Müller de Almeida

Instituto Tecnológico de Aeronáutica

Divisão de Engenharia Mecânica Aeronáutica

12228-900 São José dos Campos – SP e-mail: frascino@mec.ita.cta.br

Mirabel Cerqueira Rezende

Instituto de Aeronáutica e Espaço

CTA/IAE/AMR

12228-904 São José dos Campos – SP e-mail: mirabel@iae.cta.br

Resumo

Ambientes úmidos e temperaturas elevadas podem causar uma variedade de mudanças nas propriedades mecânicas e termofísicas dos compósitos poliméricos. O processo de difusão da umidade ocorre com o tempo por ação da capilaridade até o laminado atingir o nível de equilíbrio, afetando principalmente a matriz e a interface fibra/matriz. A seqüência de empilhamento das camadas e o tipo de acabamento da borda livre podem afetar a resistência do laminado, causando a delaminação de borda como também influenciar no processo de absorção de umidade. Os laminados fabricados com bordas moldadas eliminam o acabamento da borda por processo de usinagem convencional com grande ganho de produtividade mas, o seu comportamento mecânico saturado de umidade não foi caracterizado. Este trabalho apresenta os resultados do estudo comparativo de laminados cruzados de carbono/epóxi com bordas moldadas e retificadas nas condições seco e úmido, fabricados com pré-impregnados de fita unidirecional contínua e tecido bidirecional.

Palavras-chave: condicionamento higrotérmico, seqüência de empilhamento das camadas, laminados, bordas moldadas e umidade.

1. INTRODUÇÃO

É bem conhecido que ambientes úmidos podem influenciar o desempenho dos compósitos, especialmente quando associados a mudanças de temperatura e/ou tensões, afetando as propriedades mecânicas e termofísicas dos laminados (Wolff, 1993). A umidade pode penetrar na matriz pelo processo de difusão e trabalhar como um plasticizador, interrompendo as ligações polares e danificando a interface fibra/matriz que por conseqüência

contribui para reduzir a rigidez, resistência e temperatura de transição vítrea (Springer, 1981,1984,1988).

Para certificar a utilização de componentes estruturais em condições de serviço é importante investigar o comportamento mecânico dos laminados sob a ação do condicionamento ambiental. Em trabalho recente Cândido *et al.*(1998) demonstraram experimentalmente que o elevado teor de umidade combinado com temperatura alta, podem aumentar ou diminuir a resistência à tração de laminados cruzados de carbono/epóxi fabricados com fita unidirecional contínua em diferentes tipos de acabamento de borda livre.

O acabamento da borda livre por métodos de usinagem convencional é uma etapa que completa o processo de fabricação do compósito por laminação a vácuo e cura em autoclave. Visando eliminar as operações de recorte e acabamento da borda livre, sem penalizar o peso e o custo do compósito, (Almeida & Cândido, 1993) estudaram uma técnica para fabricar laminados com bordas moldadas sem penalizar o peso e o custo da estrutura com grande ganho de produtividade. Porém, verificou-se que, para certas seqüências de empilhamento das camadas, pode haver uma redução na resistência do laminado devido à delaminação causada pela presença de bolsas de resina pura e/ou vazios na vizinhança da borda afetando a magnitude das tensões interlaminares e a tenacidade à fratura do laminado. As tensões interlaminares são causadas pela diferença da razão de *Poisson* e do coeficiente de dilatação térmica entre as camadas (Herakovich, 1981). Essa diferença nas propriedades de engenharia entre as camadas causa o desenvolvimento de um estado triaxial de tensões na vizinhança da borda livre (Pagano & Pipes, 1971). Na prática, os componentes fabricados a partir de laminados sólidos consistem de várias camadas, principalmente de tecido, o que torna inviável o cálculo das tensões interlaminares. Desse modo, os estudos experimentais são imprescindíveis para a análise do problema e principalmente quando são incorporados parâmetros de condicionamento higrotérmico.

Neste trabalho, são apresentados os resultados do estudo comparativo de resistência à tração em laminados de carbono/epóxi com bordas moldadas e usinadas em retifica nas condições seco a temperatura ambiente e úmido simulado em câmara de climatização. Quatro diferentes famílias de laminados cruzados simétricos, foram fabricados com fita unidirecional contínua combinada com tecido bidirecional de carbono de alta resistência.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O pré-impregnado de carbono/epóxi utilizado foi fornecido pela empresa *Hexcel Composites* na forma de rolos de fita unidirecional contínua e tecido bidirecional estilo *eight-harness satin weave (8-HS)*, atendendo os requisitos de projeto e fabricação de conjuntos estruturais para aplicações aeronáuticas. A fibra de carbono é de alta resistência tratada para maior compatibilidade química com a resina epóxi modificada F-584. Este sistema de resina já contém o endurecedor, apresentando-se parcialmente curado, ou seja, no estágio B, oferecendo ao usuário maiores valores de tenacidade e resistência ao impacto do que as resinas termorrígidas convencionais.

Fabricação dos laminados

As camadas foram cortadas manualmente com uma faca de lâmina fina guiada por um molde metálico e laminadas na forma de placas planas em diferentes seqüências de empilhamento. Essa placas combinam camadas de tecido bidirecional (0,90) com fita unidirecional posicionadas nas direções 0 e 90 distribuídas em quatro famílias de laminados cruzados simétricos: [(0,90)/0]_s, [0/(0,90)]_s, [(0,90)/90]_s e [90/(0,90)]_s.

De cada placa foram recortadas cinco amostras de (350 x 50) mm e acomodadas em moldes metálicos com contornos fechados para obter compósitos com bordas moldadas. Esses

moldes foram preparados com desmoldante adequado ao sistema de resina para a cura dos laminados em autoclave.

No ciclo de cura utilizado para o sistema de resina F-584, a temperatura atingiu o valor máximo de 181 °C com 0,69 MPa (6,9 bar) de pressão e o vácuo agindo a 0,083 MPa (0,83 bar) com taxa de aquecimento e resfriamento de 2,5 °C/min. Após a cura os laminados foram desmoldados e inspecionados visualmente. O mesmo procedimento foi empregado na fabricação de placas laminadas, uma de cada família, sobre um molde plano para obter corpos-de-prova com bordas usinadas em retífica para a comparação dos resultados. Para verificar a fração de volume de fibras, conteúdo de vazios e a massa específica do compósito foi utilizado a técnica de digestão química da resina epóxi em ácido nítrico a quente conforme a norma ASTM D 3171.

Preparação dos corpos-de-prova

A geometria do corpo-de-prova utilizado no ensaio de tração apresenta dimensões nominais de (350 x 50) mm e *tabs* de fixação na máquina de ensaio de (75 x 50) mm colado nas extremidades (Lagace, 1986). Os *tabs* foram fabricados com material pré-impregnado de tecido bidirecional de fibra de vidro estilo 7781 e resina epóxi F-155 de cura a 180 °C da *Hexcel Composites*, colados com filme adesivo EA 9628.045 PSF de cura a 120 °C da *Hysol*. O total de quarenta corpos-de-prova foi preparado com bordas moldadas e usinadas em retífica.

Os corpos-de-prova com bordas moldadas passaram por uma operação de rebarbação ao longo da superfície das bordas para remover o excesso de resina que fluiu durante a cura, sem descaracterizar o contorno geométrico. Os corpos-de-prova com bordas usinadas foram recortados das placas, por um disco diamantado para evitar que ocorra a delaminação de borda livre já nas operações de usinagem. As dimensões finais foram obtidas por usinagem em retífica produzindo um ótimo acabamento da borda livre.

Também foram preparadas quatro amostras de acompanhamento de (50 x 50) mm de cada família de laminados com bordas moldadas e retificadas, para o ensaio de condicionamento higrotérmico.

Inspeção da Qualidade

A verificação do padrão da qualidade das placas curadas, quanto ao nível de defeitos do tipo porosidades, bolsas de resina pura, trincas e delaminações foi realizada por teste ultrassônico de inspeção não destrutiva pela técnica de pulso eco. O teste de digestão química da resina epóxi foi utilizado para fornecer as informações relacionadas com o processo de cura.

Por fim, todos corpos-de-prova com bordas livres retificadas e moldadas foram novamente submetidos a inspeção ultrassônica. Nesta etapa foi utilizada a técnica de transmissão total por coluna d'água para detectar a possível existência de delaminações que poderiam ter sido geradas durante os procedimentos de usinagem e acabamento da borda livre. Não foi registrado nenhum tipo de discrepância, portanto os corpos-de-prova foram preparados e enviados para os ensaios propostos.

3. RESULTADOS

Digestão Química

Os dados obtidos na digestão química permitiram calcular os valores médios do conteúdo de resina em peso do laminado que é de 27,7%, a fração volumétrica de fibras de 64,7% (v/v), conteúdo de vazios de 0,51% (v/v) e a massa específica de 1,58 g/cm³, certificando a boa qualidade do compósito.

Condicionamento Higrotérmico

Quarenta corpos-de-prova de tração e trinta e duas amostras de acompanhamento das famílias de laminados fabricadas com bordas moldadas e usinadas em retífica foram selecionadas para o ensaio de condicionamento higrotérmico simulado em uma câmara de climatização. Este é um teste gravimétrico que controla a alteração do ganho de umidade no laminado em função do tempo pela medida da mudança de massa nas amostras de acompanhamento completamente expostas a condição ambiental de teste, até que estas alcancem o estado efetivo de equilíbrio de umidade na estrutura do compósito.

Baseado no Procedimento B da norma ASTM D 5229/D5229 M-92 para os corpos-de-prova de compósitos a serem submetidos aos ensaios mecânicos na condição úmida, todos laminados foram expostos à temperatura de 80 °C, que é o máximo valor recomendado pela norma para matriz epóxi curada a 177 °C, e o teor de umidade relativa escolhido foi de 95%. Estes parâmetros foram programados em uma câmara de condicionamento *Heraus Vötsch* modelo VUK 08/1000, calibrada para manter por monitoração automática o valor da temperatura na faixa de ± 1 °C e o teor de umidade relativa na faixa de $\pm 3\%$.

Antes de iniciar a climatização todos corpos-de-prova e amostras de acompanhamento foram previamente secados em estufa a 110 ± 2 °C por duas horas. Após este período somente as amostras de acompanhamento foram imediatamente removidas para um dessecador até que se atingisse a temperatura ambiente e pesadas em balança analítica enquanto que os corpos-de-prova permaneceram na estufa. Este procedimento foi realizado baseado na norma ASTM C 562-85 e repetido várias vezes até que ocorresse a estabilização da massa seca, com precisão de $\pm 0,002$ g nos laminados. Em seguida, esses corpos-de-prova e amostras de acompanhamento foram armazenados na câmara de climatização e iniciado o condicionamento. Semanalmente todas amostras de acompanhamento foram removidas e pesadas em uma balança analítica *Sartorius Jundilab* – modelo BP 2105 com precisão de 0,1mg, enquanto que os corpos-de-prova permaneceram na câmara.

A operação de remoção das amostras foi sempre realizada com rapidez e as amostras imediatamente armazenadas em uma embalagem plástica para evitar que o contato com a temperatura ambiente do laboratório interferisse no conteúdo da umidade absorvida. Essa operação se repetiu por cinco semanas até que os laminados atingissem o limite efetivo de saturação de umidade. As médias do ganho de massa acumulado verificada nas amostras de acompanhamento das quatro famílias de laminados com bordas retificadas e moldadas estão mostradas na Tabela 1. A redução da umidade verificada na quarta semana ocorreu devido a problema na câmara de climatização nesse período.

Tabela 1. - Média do ganho de massa dos laminados condicionados.

Família de Laminados	Acabamento da Borda	Média do Ganho de Massa (%)				
		1ª Semana	2ª Semana	3ª Semana	4ª Semana	5ª Semana
[(0,90)/0] _s	Retificada	0,57	0,58	0,61	0,58	0,63
	Moldada	0,57	0,56	0,61	0,56	0,63
[0/(0,90)] _s	Retificada	0,70	0,69	0,71	0,66	0,74
	Moldada	0,69	0,67	0,71	0,65	0,73
[(0,90)/90] _s	Retificada	0,66	0,64	0,67	0,63	0,69
	Moldada	0,61	0,59	0,61	0,55	0,64
[(90)/(0,90)] _s	Retificada	0,66	0,64	0,68	0,62	0,70
	Moldada	0,64	0,61	0,63	0,57	0,65

Resistência à tração

Após o condicionamento todos corpos-de-prova foram removidos da câmara, embalados e imediatamente ensaiados em tração. O ensaio foi realizado em uma máquina *Instron* modelo

1332 à temperatura ambiente com velocidade de 1,0 mm/min. A importância do efeito de borda livre na resistência dos laminados pesquisados, para ambos os tipos de acabamento de borda, foi caracterizada pela avaliação do efeito da seqüência de empilhamento das camadas. A medida da tensão de fratura de cada família de laminados com bordas retificadas e moldadas, seco e úmido está apresentada na figura 1. Nesta figura incluem-se também os resultados obtidos por (Cândido, 1993) em corpos-de-prova secos com bordas retificadas e moldadas. O maior e menor valor medido também foi incluído para caracterizar a dispersão de dados. Fotomicrografias típicas da seção transversal dos laminados analisados, próximas à região de borda livre e interior do laminado são mostradas nas figuras 2 a 5.

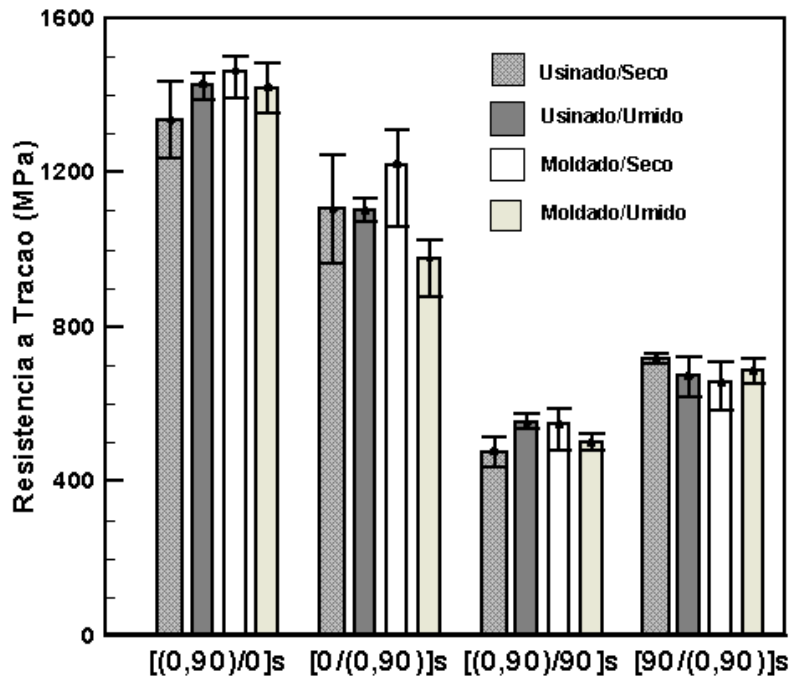


Figura1. - Resultados dos ensaios de resistência à tração dos laminados.

4. DISCUSSÃO

A análise dos resultados de absorção de umidade apresentados na Tabela 1, indica que a concentração aumenta rapidamente com o tempo na primeira semana de condicionamento e se aproxima lentamente do nível de equilíbrio após vários dias de exposição ao ambiente úmido, levando todos laminados a atingir um ganho de massa médio de mesma ordem. Isso é esperado uma vez que esses laminados foram produzidos com espessura uniforme e isentos de defeitos de fabricação, tais como, trincas, bolhas, vazios e delaminações, como observado nas inspeções ultra-sônicas e na determinação de vazios via digestão química da resina. Além disso, a seqüência de empilhamento das camadas, orientação das fibras e os tipos de acabamento da borda livre pesquisados, devem ter influenciado muito pouco no processo de difusão da umidade.

Os resultados mostram, também, que os laminados com bordas retificadas das famílias [(0,90)/90]_s e [90/(0,90)]_s, apresentam, em geral, um ganho de massa ligeiramente superior em comparação aos laminados com bordas moldadas. Isso pode ter ocorrido porque neste tipo de laminado que contém camadas de tecido bidirecional, há a formação natural de pequenas bolsas de resina nos espaços entre a trama e o urdume, como é mostrado na figura 2. Quando

esses laminados foram submetidos às operações de corte e retifica, microtrincas podem ter se desenvolvido nessas regiões do material, que coincidem com a borda livre, e danificado a interface fibra/resina das fibras a 90°, que se apresentam em maior densidade nessas famílias. Como as características químicas da resina influenciam fortemente no processo de absorção, a difusão da umidade pode ter sido acelerada por ação da capilaridade nas microtrincas, assim como, pelas interfaces expostas na superfície das bordas retificadas ilustrada na figura 3.



Fig. 2. - Seção transversal do interior do laminado $[90/(0,90)]_s$.

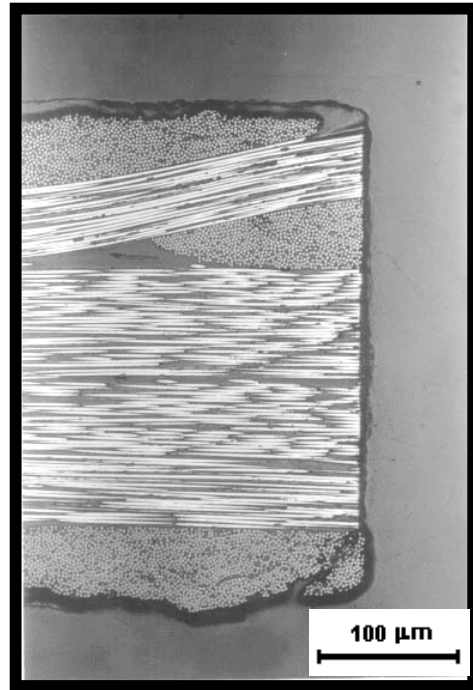


Fig. 3. - Seção transversal da borda moldada do laminado $[(0,90)/90]_s$.

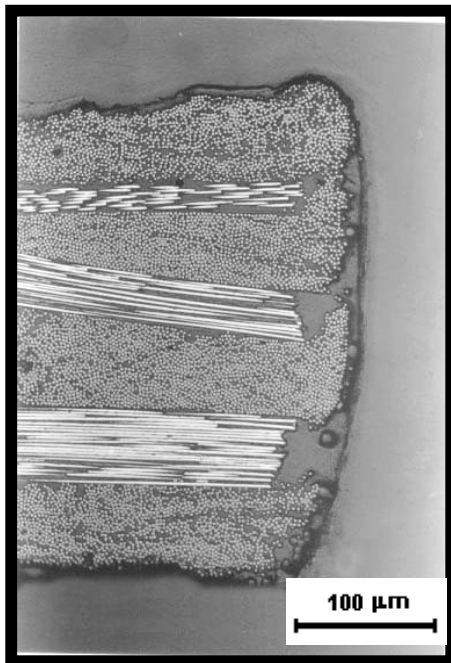


Fig. 4. - Seção transversal da borda moldada do laminado $[0/(0,90)]_s$.

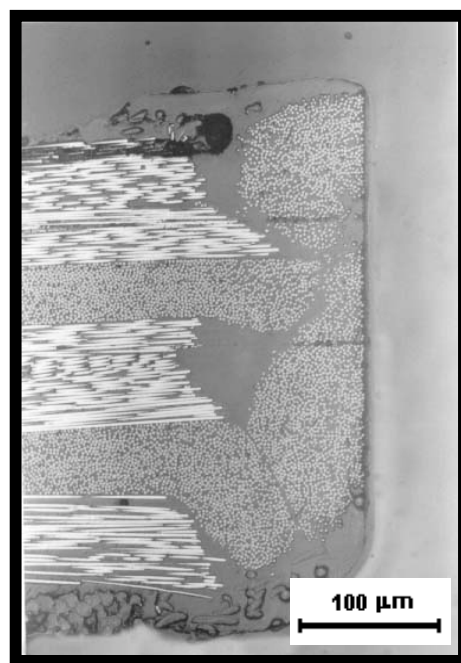


Fig. 5. - Seção transversal da borda moldada do laminado $[90/(0,90)]_s$.

A análise dos resultados de resistência à tração dos compósitos na condição seca mostrados na figura 1, indica que os laminados com bordas retificadas das famílias $[(0,90)/0]_s$, são em média, 17% mais resistentes do que os laminados $[0/(0,90)]_s$. O mesmo resultado também foi registrado para os laminados com bordas moldadas. Isto mostra que o efeito da seqüência de empilhamento das camadas para este tipo de laminado, com maior conteúdo de fibras a 0° , se manifesta igualmente. A quantidade de fibras longitudinais é determinante para que ocorra um maior fluxo delas em direção a região de borda durante a cura do compósito na autoclave, formando um arranjo de resina rico em fibras na borda moldada, como mostra a figura 4. Mas os resultados de resistência são favoráveis aos laminados com bordas moldadas, o que sugere que quanto maior for a densidade de fibras longitudinais no interior da borda livre, melhor será o desempenho do laminado sob carregamento em tração.

Ainda na condição seca, os resultados apresentados pelos laminados $[90/(0,90)]_s$, são em média 33% mais resistentes do que os laminados $[(0,90)/90]_s$, quando as bordas retificadas foram utilizadas. Porém quando as bordas moldadas foram consideradas, ocorreu a redução de 17%. Neste caso, o efeito da seqüência de empilhamento de camadas para este tipo de laminado é mais severo com bordas retificadas do que com bordas moldadas. A figura 5 mostra que para o laminado $[90/(0,90)]_s$ as bordas moldadas são tipicamente formadas por resina reforçadas por fibras a 0° e pequenas áreas de resina pura. Já para o laminado $[(0,90)/90]_s$ a borda moldada apresenta uma grande bolsa de resina. A presença dessa bolsa reduz a resistência do laminado como foi experimentalmente demonstrado.

Os resultados obtidos para todos laminados na condição úmida, resumidos na figura 1 fica evidente que a absorção de umidade tem uma influência nas propriedades da resina. É observado uma grande influência na resistência à tração dos laminados com bordas retificadas e moldadas, indicando que as propriedades do compósito, principalmente as da resina e a interface fibra/resina foram afetadas.

A análise dos dados de resistência dos laminados com bordas retificadas das famílias $[(0,90)/0]_s$, $[0/(0,90)]_s$ e $[(0,90)/90]_s$ indica que a concentração de umidade foi favorável a resistência desses laminados em relação aos secos o que sugere que a umidade atuou como tenacificante da matriz sem danificar a interface fibra/resina, como também reduziu a dispersão de dados. Entretanto, nos laminados com bordas moldadas verificou-se o efeito deletério da umidade com o decréscimo da propriedade de resistência à tração dessas famílias. A umidade trabalhou como um plasticizador podendo ter causado a destruição da interface devido a quebra das ligações da resina.

No arranjo de resina e fibras que se forma na borda moldada ocorre o surgimento de pequenas bolsas de resina que podem favorecer a absorção de umidade. Porém nos laminados da família $[90/(0,90)]_s$ o comportamento dos esforços atuantes nos laminados determinaram o desempenho mecânico contrário. Os laminados com bordas retificadas úmidos tiveram resultados inferiores aos secos mas com a dispersão de dados maior. Por outro lado, os laminados com bordas moldadas úmidos são mais resistentes que os moldados secos, mas com menor dispersão de dados. Outro aspecto a ser considerado é que esses laminados contêm duas camadas de tecido e devido ao arranjo formado pela trama e urdume também facilitam o aparecimento de pequenas bolsas de resina no interior do compósito. Essas bolsas são regiões de comportamento mais frágil e durante a aplicação de esforços pode atuar como pontos de fragilização do laminado. Se essas regiões de resina absorvem umidade e melhora a tenacidade à fratura, reduzindo as tensões residuais, por conseqüência pode melhorar o desempenho mecânico do laminado.

5. CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios de tração mostram que ambos, processo de fabricação e condições ambientais, podem afetar de forma significativa a resistência dos laminados. Compósitos fabricados com fita unidirecional combinada com tecido bidirecional são muito sensíveis ao efeito da seqüência de empilhamento das camadas, tanto seco como úmido, ainda que com as bordas cuidadosamente retificadas. Devido a natureza tridimensional dos tecidos, era de se esperar que a defasagem entre as propriedades elásticas por meio da interface não fosse tão severa, assim, baixas tensões interlaminares seriam desenvolvidas e como conseqüência uma alta resistência à delaminação de borda deveria resultar. Do mesmo modo, a resistência dos laminados com bordas moldadas é muito sensível à seqüência de empilhamento de camadas, mas menos do que os laminados com bordas retificadas. Quanto maior o conteúdo de fibras longitudinais no interior da borda moldada melhor será o desempenho do laminado em carregamento de tração.

O efeito do conteúdo de umidade na resistência à tração é muito complexo, pois afeta tanto a distribuição das tensões interlaminares como o comportamento mecânico da resina. Os resultados experimentais indicam que os efeitos combinados da umidade com a temperatura podem tanto aumentar como reduzir as propriedades dominadas pela matriz e afetar a resistência do laminado.

O uso de bordas moldadas reduz os custos de fabricação de peças de compósitos. A pequena perda na resistência pode ser compensada pela alta produtividade e baixa sensibilidade à seqüência de empilhamento das camadas e tipo de acabamento de borda. Portanto, esses aspectos devem ser levados em consideração na caracterização experimental de laminados para levantamento de valores admissíveis de operação para estruturas de compósitos. Uma análise teórica do problema de borda livre envolvendo tecido é muito difícil de ser feita porque modelos de elementos finitos tridimensionais tem que ser usados. Neste caso, a análise experimental se apresenta como a única fonte de dados para projeto.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro (Processo 96/04116-6), à EMBRAER, INPE e a Divisão de Materiais/IAE/CTA pelo suporte na parte experimental e à empresa HEXCEL Composites pelo fornecimento do material pré-impregnado.

7. REFERÊNCIAS

- Almeida, S.F.M. and Cândido, G.M.,1993 “Effect of the Free Edge Finishing on the Strength of Composite Carbon/Epoxy Laminates”, Composite Structures, Vol.25, pp.287-293.
- Cândido, G.M.,1993 “Efeito do Tipo de Acabamento da Borda Livre na Resistência à Tração de Laminados de Carbono/Epóxi”, Tese de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, S.P. Brasil, 145 p.
- Cândido, G.M., Rezende, M.C. & Almeida, S.F.M.,1998, “Influência do Efeito Higrotérmico na Resistência de Laminados Cruzados de Carbono/Epoxi com Bordas Moldadas,” Anais do 13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CD-ROM, Curitiba, Brasil, pp.2157-2167.
- Herakovich, C.T.,1981, “On the Relationship Between Engineering Properties and Delamination of Composite Materials”, J. of Composite Materials, Vol.15, pp.336-348.
- Lagace, P. A., 1986, “Delamination in Composites: is Toughness the Key?”, SAMPE J., Vol.22, No.6, pp.53-60.

- Pagano, N.J. and Pipes, R.B.,1971, “The Influence of Stacking Sequence on Laminate Strength”, J. of Composite Materials, Vol.5, pp.50-57.
- Springer, G.S.,1981, 1984, 1988, “Environmental Effects on Composite Materials”, Ed. Technomic Publishing, Lancaster, PA, USA, Vol.1, 203p., Vol.2, 438 p., Vol.3, 498 p.
- Wolff, E.G.,1993, “Moisture Effects on Polymer Matrix Composites”, SAMPE J., Vol.29, No.3, pp.11-19.