

# TEMPERATURA E GRAU DE CURA NO PROCESSO DE PULTRUSÃO DE FIBRAS DE CARBONO REFORÇADAS COM RESINA EPÓXI

**Cláudia Regina de Andrade**

**Aluisio Viais Pantaleão**

**Edson Luiz Zaparoli**

Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Departamento de Energia, Pça Marechal Eduardo Gomes, 50, Vila das Acácias, São José dos Campos, SP, Brasil. E-mail: zaparoli@mec.ita.br

**Francisco M.C. Dias**

Cenic, Avenida Marginal B, 1648, Chácaras Reunidas, São José dos Campos, SP, Brasil. E-mail: cenicfra@iconet.com.br

## Resumo

Os materiais compostos possuem vasta aplicação industrial (estruturas espaciais e aeronáuticas, peças automobilísticas, varas de pesca, raquetes de tênis, entre outras). Um dos processos de baixo custo, empregado na fabricação de barras de materiais compostos com seção transversal constante, é o de pultrusão. Neste processo, um feixe de fibras impregnadas em um banho de resina passa por um molde aquecido, onde ocorrem reações exotérmicas de cinética de cura (polimerização). Neste trabalho o processo de pultrusão de fibras de carbono reforçadas com resina epóxi, utilizando moldes de seção transversal circular, é simulado numericamente. As equações de temperatura e cinética de cura do material composto são resolvidas pelo método de elementos finitos de Taylor-Galerkin. Os resultados numéricos obtidos para o perfil de temperatura e grau de cura foram comparados com resultados da literatura e mostraram boa concordância. Analisou-se ainda a influência da temperatura do molde e da fração em volume da fibra no grau de cura final do material composto.

**Palavras-chave:** Pultrusão, Material Composto, Fibra de Carbono, Resina Epóxi

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos processos mais utilizados na fabricação de materiais compostos com seção transversal constante é o de pultrusão, devido ao seu baixo custo e larga aplicação industrial. Neste processo, um feixe de fibras impregnadas em um banho de resina passa por um molde aquecido, onde ocorrem reações exotérmicas de cura (polimerização), conforme apresentado na Fig. 1.

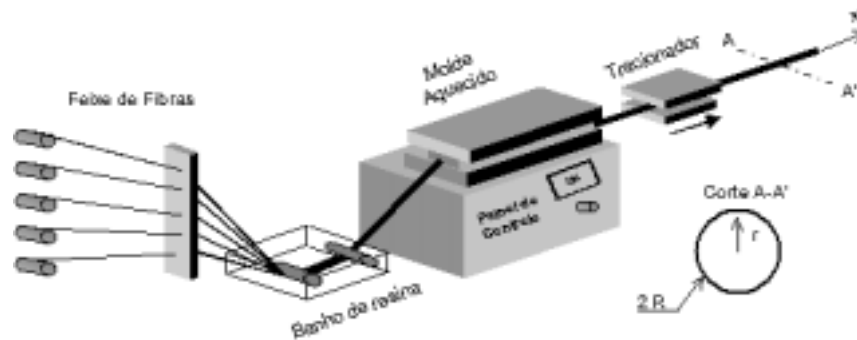
A velocidade de pultrusão, a fração em volume das fibras, o perfil axial de temperatura do molde, o tipo e a qualidade das fibras e resinas, as propriedades térmicas do composto e os dados da reação química de polimerização da resina são importantes parâmetros que determinam a qualidade e performance do material fabricado. Uma vez que as propriedades do composto dependem da evolução da reação de cinética de cura, o cálculo deste fenômeno é importante para o projeto do molde visando a obtenção de produtos finais de alta qualidade.

Na literatura, existem diversos estudos sobre o processo de pultrusão incluindo ensaios experimentais e simulações computacionais. O trabalho numérico de Gorthala et al. (1994) apresenta soluções para o perfil de temperatura e grau de cura de materiais compostos, em

uma geometria cilíndrica utilizando um modelo bidimensional baseado na técnica de diferenças finitas.

O estudo numérico de Chachad et al. (1996) trata do processo de pultrusão de barras de seção transversal irregular. Utilizando o método de volumes finitos, os autores determinam a distribuição de temperatura e o grau de cura em regime não-permanente.

Em Roux et al. (1998) são apresentados tanto resultados numéricos como medidas experimentais para os perfis de temperatura e grau de cura durante o processo de pultrusão do material composto. Os dados numéricos também são obtidos aplicando a técnica de volumes finitos.



**Figura 1.** Representação esquemática do processo de pultrusão

Utilizando o método de elementos finitos, Kim et al. (1997) fazem o modelamento numérico do processo de pultrusão de compostos termofixos. Os resultados são comparados com dados experimentais e mostraram boa concordância.

O trabalho de Suratno et al. (1998) trata da simulação numérica de fibras de carbono reforçadas com resina epóxi, utilizando uma solução baseada no método de elementos finitos. Os autores mostram o efeito da velocidade de tração da barra nos perfis axiais de temperatura e grau de cura do composto.

Neste trabalho, estuda-se o processo de pultrusão de barras de seção transversal circular, utilizando o método de elementos finitos de Taylor-Galerkin (Comini et al., 1995). Os resultados numéricos obtidos para os perfis axiais de temperatura e grau de cura são comparados com resultados disponíveis na literatura e apresentam boa concordância. Analisa-se também a influência da temperatura do molde e da fração em volume da fibra no grau de polimerização final do material composto (fibra de carbono reforçada com resina epóxi). Os dados obtidos fornecem informações importantes sobre os parâmetros que determinam a qualidade do produto final.

## 2. MODELO MATEMÁTICO

O modelo matemático para o processo de pultrusão representado esquematicamente na Fig. 1. é constituído pela equação da energia (transferência de calor) e uma equação relativa à cinética da reação química de cura (polimerização). São obtidas as variações da temperatura e grau de cura ao longo do eixo e da seção transversal da barra, permitindo o dimensionamento do molde e das características do sistema de aquecimento.

Durante o processo de pultrusão, a cinética das reações químicas de cura da resina envolve fenômenos bastante complexos. Normalmente, adota-se as seguintes hipóteses simplificadoras:

1- Todas as propriedades do material (calor específico, densidade e condutividade térmica) são constantes durante o processo, independente do estado de cura e da temperatura;

- 2- Supõe-se regime permanente;
- 3- A convecção devido ao escoamento da resina é desconsiderada.

## 2.1 Modelo para a transferência de calor

O processo de transferência de calor, que ocorre no interior do material composto é modelado de acordo com a expressão:

$$\rho_m C_{p_m} u \frac{\partial T}{\partial x} - k_m \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right] = \dot{q} \quad (1)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$\text{em } x = 0 \text{ (entrada do molde)} \Rightarrow T = T_e \quad (1a)$$

$$\text{em } r = R \text{ (superfície externa da barra)} T = T_w(x) \quad (1b)$$

onde:

$r$  é a coordenada radial;

$x$  é a coordenada axial;

$u$  é a velocidade na direção axial;

$T$  é o campo de temperatura;

$\rho$  é a densidade.

A densidade média do composto é calculada pela equação abaixo, que leva em conta a fração em volume da fibra ( $FV$ ):

$$\rho_m = \frac{1}{\frac{M_f}{\rho_f} + \frac{M_r}{\rho_r}}, \quad \text{com } M_f = \frac{FV}{FV + \left( \frac{\rho_r}{\rho_f} (1 - FV) \right)} \quad (2)$$

$M$  é a fração em massa e os subíndices  $f$ ,  $r$  e  $m$  referem-se à fibra, à resina e ao material composto, respectivamente. De maneira análoga, tem-se uma condutividade térmica média ( $k_m$ ) expressa por:

$$k_m = \frac{1}{\frac{M_f}{k_f} + \frac{M_r}{k_r}} \quad (3)$$

Utilizando a fração em volume da fibra ( $FV$ ) determinou-se o calor específico médio  $C_{p_m}$  da seguinte forma:

$$C_{p_m} = FV C_{p_f} + (1 - FV) C_{p_r} \quad (4)$$

## 2.2 Modelo de cinética de cura para a resina epóxi

Neste trabalho as barras pultrusadas são constituídas de fibras de carbono reforçadas com resina da família epóxi. A cinética de cura para esta resina é calculada por uma equação de Arrhenius de primeira ordem. A taxa de calor liberada pela reação de cura ( $\dot{q}$ ) é dada por:

$$\dot{q} = \rho_r (1 - FV) \Delta H \frac{D\alpha}{Dt} \quad (5)$$

sendo  $\Delta H$  a energia total de reação e  $\frac{D(\ )}{Dt} = u \frac{\partial(\ )}{\partial x}$ .

O grau de cura alfa ( $\alpha$ ) é definido como a razão entre a energia liberada pela reação até um instante de tempo ( $t$ ) e a energia total liberada em toda a reação de cura. A variação do grau de cura com o tempo é calculada por:

$$\frac{D\alpha}{Dt} = \left[ A \exp\left(\frac{E}{T}\right) \right] (1-\alpha)^n \quad (6)$$

A – coeficiente pré-exponencial e energia de ativação, respectivamente;  
n – expoente da equação de cinética de cura.

Os parâmetros da Eq. (6) acima referentes à reação de cinética de cura da resina, fornecidos por Suratno et al. (1997), são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Parâmetros da Cinética de Cura para a Resina Epóxi

Parâmetro	Símbolo	Valor
Constante pré-exponencial	A	$1,914 \cdot 10^5$ (s <sup>-1</sup> )
Energia de Ativação	E	$6,05 \cdot 10^4$ (J mol <sup>-1</sup> )
Calor de Reação	$\Delta H$	$3,237 \cdot 10^2$ (J g <sup>-1</sup> )
Ordem de Reação	n	1,69

Esses dados são obtidos através de medidas experimentais, normalmente realizadas com calorímetros diferenciais (DSC- *Differential Scanning Calorimetry*).

### 3. METODOLOGIA DE SOLUÇÃO

As equações (1) e (6) têm uma classificação análoga às equações de quantidade de movimento e da energia utilizadas na simulação de problemas de mecânica dos fluidos e transferência de calor por convecção. Elas podem ser colocadas na seguinte forma geral:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + u \frac{\partial \phi}{\partial x} = \Gamma \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right] + G \quad (7)$$

onde  $\Gamma$  = condutividade térmica ou viscosidade ou coeficiente de difusão.

O primeiro termo do lado esquerdo representa a variação temporal de  $\phi$  e o segundo o transporte convectivo de  $\phi$ . Já o primeiro termo do lado direito indica o transporte difusivo e o segundo, o termo fonte de  $\phi$ . Na solução numérica destes problemas surgem oscilações espúrias (não-físicas) quando o número de Péclét ( $Pe$ ) da malha computacional é maior que 2, onde:

$$Pe = \frac{\rho u h}{\Gamma} > 2 \quad (8)$$

com  $h$  = dimensão característica da malha (tamanho do elemento).

Na equação da energia (Eq. 1) tem-se um termo correspondente ao laplaciano e multiplicado pela condutividade térmica do composto, resultando em um número de Péclet finito que pode ser maior que 2, dependendo da malha e da velocidade de pultrusão. Problema maior surge na solução da equação para o grau de cura (Eq. 6). Nesta equação não existe um termo equivalente ao laplaciano, resultando em um número de Péclet infinito.

Para resolver este problema de oscilações espúrias foram desenvolvidos vários esquemas de discretização das equações, principalmente no tratamento dos termos convectivos, como apresentado em Patankar (1980). Uma forma alternativa para tratar deste problema foi proposta por Donea (1984) e Comini et al.(1995). Trata-se de calcular o problema em regime permanente como o resultado assintótico de um processo transiente ou pseudotransiente, quando não há interesse nos resultados em função do tempo. Na área de elementos finitos, esta abordagem é denominada de Método de Taylor-Galerkin. Este método consiste na partição do operador (equação) onde na primeira metade do intervalo de tempo de integração atuam os termos convectivos e na segunda metade, os termos difusivos e fontes. Assim, a equação Eq. 7 fica desmembrada como:

$$\phi' = \frac{\partial \phi}{\partial t} = -u \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (9)$$

$$\phi' = \frac{\partial \phi}{\partial t} = \Gamma \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right] + G \quad (10)$$

Para a Equação (9) calcula-se a variação temporal de  $\phi$  com uma expansão em série de Taylor, considerando os termos de primeira e segunda derivada em relação ao tempo.

$$\phi^{n+1/2} - \phi^n = \phi' \Delta t + \phi'' \frac{\Delta t^2}{2} + \dots \quad (11)$$

onde  $\Delta t$  = metade do intervalo de tempo de integração.

Da equação (9) tem-se:

$$\phi' = \frac{\partial \phi}{\partial t} = -u \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad \text{e} \quad \phi'' = \frac{\partial}{\partial t} [\phi'] = \frac{\partial}{\partial t} \left[ -u \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] = -u \frac{\partial \phi'}{\partial x} = -u \frac{\partial}{\partial x} \left[ -u \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] = u^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \quad (12)$$

Substituindo em (11), resulta:

$$\phi^{n+1/2} - \phi^n \approx \left[ -u \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \Delta t + \left[ u^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right] \frac{\Delta t^2}{2} \quad (13)$$

No caso da Equação (10), adota-se uma expansão em série de Taylor considerando somente o termo de primeira derivada, resultando:

$$\phi^{n+1} - \phi^{n+1/2} = \phi' \Delta t + \dots \quad (14)$$

Substituindo a Eq. 10 na Eq. 14, tem-se:

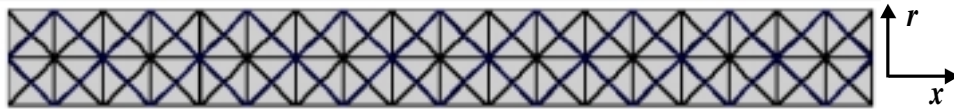
$$\phi^{n+1} - \phi^{n+1/2} \approx \left\{ \Gamma \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right] + G \right\} \Delta t \quad (15)$$

Como neste caso, não há interesse nos resultados intermediários do transiente, o problema será resolvido por um esquema pseudotransiente. Para tanto, somam-se as equações (13) e (15), obtém-se:

$$\phi^{n+1} - \phi^n \approx \left\{ -u \frac{\partial \phi}{\partial x} + \Gamma \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right] + G \right\} \Delta t + \left[ u^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right] \frac{\Delta t^2}{2} \quad (16)$$

Na solução do problema de pultrusão esquematizado na Fig. 1, o sistema de equações diferenciais constituído pelas equações (1) e (6), representadas em uma forma geral pela equação (16). Esse sistema foi discretizado aplicando a técnica de elementos finitos de Galerkin, com uma malha triangular não-estruturada de seis nós por elemento e utilizando polinômios de interpolação do 2<sup>o</sup> grau. As equações algébricas foram resolvidas iterativamente de uma forma acoplada (não-segregada) combinando os métodos do Gradiente Conjugado e Newton-Raphson. Utilizou-se também um procedimento de refinamento sucessivo da malha computacional, nas regiões de maiores gradientes das variáveis dependentes.

Na Fig. 2 é apresentado um trecho do domínio computacional para uma malha intermediária no processo de solução. Foi simulada apenas a região do material composto (resina + fibra) que está sendo aquecido com uma temperatura  $T_w(x)$  imposta na interface com o molde e tracionado à velocidade constante  $u$  (Fig.1).



**Figura 2.** Trecho de malha computacional utilizada na metodologia de solução

#### 4. RESULTADOS

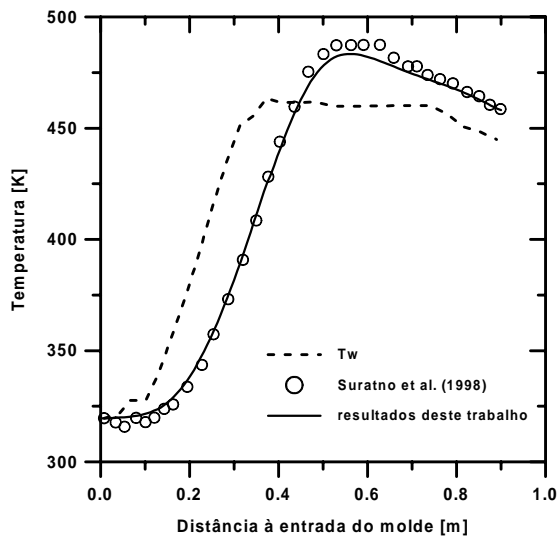
As simulações numéricas foram realizadas utilizando os parâmetros da Tabela 1 e os dados da Tabela 2, onde são fornecidos os valores para as propriedades da fibra e resina.

**Tabela 2.** Valores numéricos utilizados para as propriedades da fibra e resina

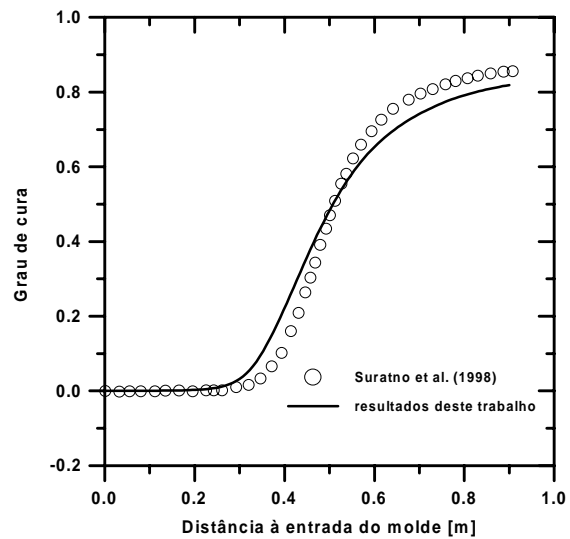
	fibra de carbono	resina epóxi
$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	1790	1260
$k$ (w/m·K)	11,6	0,2
$C_p$ (J/kg·K)	712	1255

Os resultados para o campo de temperatura e grau de cura na linha de centro foram comparados com os dados de Suratno et al. (1998) e são apresentados nas Figuras 3 e 4: Verifica-se que no início do processo de pultrusão a temperatura na linha de centro é menor do que a temperatura na interface com o molde ( $T_w$  - linha tracejada na Fig. 3). À medida que a polimerização ocorre, verifica-se a liberação de calor (reação exotérmica) fazendo com que a temperatura aumente rapidamente atingindo um pico, superior à própria temperatura na

parede do molde. A comparação dos perfis de temperatura obtidos numericamente neste trabalho com os resultados de Suratno et al. (1998) mostraram boa concordância.

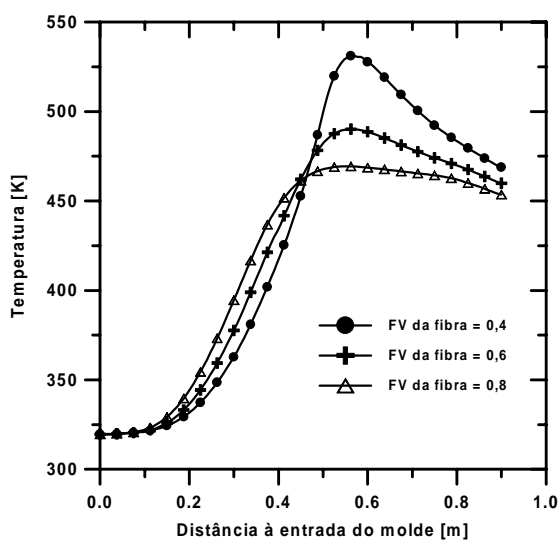


**Figura 3.** Perfis de temperatura ao longo da barra com  $u = 0,30/60$  [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ] e  $FV = 0,65$

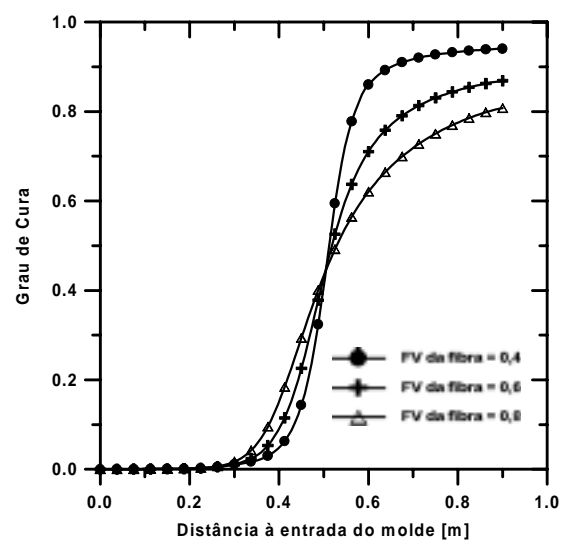


**Figura 4.** Grau de cura na linha de centro da barra com  $u = 0,30/60$  [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ] e  $FV = 0,65$

Na Fig. 4 são apresentados os dados para o grau de cura na linha de centro. Nota-se que na entrada do molde a variação do grau de cura é pequena, e se eleva rapidamente com a evolução da reação de polimerização, atingindo quase 90% na saída do molde. Esse processo está associado com a elevação da temperatura no material composto, a qual também sofre influência da evolução do grau de cura, devido ao acoplamento desses fenômenos. A comparação com os resultados de Suratno et al. (1998) mostrou um grau de cura ligeiramente menor na saída do molde pois a utilização do método de Taylor-Galerkin introduz efeitos de difusão axial do grau de cura na barra pultrusada (modelo elíptico).



**Figura 5.** Perfis de temperatura em função da fração em volume da fibra com  $u = 0,30/60$  [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]



**Figura 6.** Grau de cura na linha de centro em função da fração em volume da fibra com  $u = 0,30/60$  [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]

A influência da fração em volume da fibra na distribuição de temperatura e grau de cura na linha de centro é apresentada nas Figuras 5 e 6. Verifica-se que, quando a fração em volume de fibra é menor (e de resina é maior), o pico de temperatura na linha de centro da barra circular é mais acentuado ( $FV = 0,4$  na Fig. 5) em função do maior efeito da liberação de calor pela reação exotérmica de cura. O perfil do grau de cura na linha de centro (Fig. 6) mostra que menores valores de  $FV$  da fibra implicam em um retardamento na reação de cura. No entanto, para  $FV = 0,4$  ocorre uma elevação abrupta da curva devido à maior concentração de resina, obtendo-se um maior grau de cura na saída do molde como resultado das características intrínsecas da reação de polimerização e não do aquecimento fornecido pelo molde. No entanto, a fabricação de composto com pequena porcentagem de fibra pode vir a comprometer a resistência mecânica do produto.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho simulou-se numericamente o processo de pultrusão de materiais compostos, utilizando o método de elementos finitos de Taylor-Galerkin. Os resultados mostraram que a fração em volume de fibra é um importante parâmetro que influencia no grau de cura e, portanto, na qualidade do produto final. A metodologia utilizada mostrou-se adequada para analisar as características do sistema de aquecimento, permitindo um melhor dimensionamento do equipamento, podendo inclusive ser aplicada em compostos utilizando outras fibras e resinas.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, processo nº 99/03471-5 e ao CNPq, processo nº 146405/1999-4) pelo apoio para o desenvolvimento deste trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Chachad, Y. R., Roux, J.A., Vaughan, J.G. e Arafat, E. S., 1996, "*Thermal Model for Three - Dimensional Irregular Shaped Pultruded Fiberglass Composites*", Journal of Composites Materials, 30(6): 692-721.
- Comini, G., Manzan, M. e Nonino, C., 1995, "Analysis of Finite Element Schemes for Convective-Type Problems ", International Journal for Numerical Methods in Fluids, 20: 443-458.
- Donea, J., 1984, "A Taylor-Galerkin Method for Convective Transport Problems", International Journal for Numerical Methods in Engineering, 20: 101-119.
- Gorthala, R., Roux, J.A. e Vaughan, J.G., 1994, "Resin Flow, Cure and Heat Transfer Analysis for Pultrusion Process", Journal of Composites Materials, 28(6): 486-506.
- Kim, D. W., Han, P. G., Jin, G. H. e Lee, W. I., 1997, "A Model for Thermosetting Composite Pultrusion Process", Journal of Composites Materials, 31: 2105-2122.
- Patankar, S.V., 1980, "Numerical Heat Transfer and Fluid Flow", Hemisphere Publishing Corporation, Washington.
- Suratno, R. B., Ye, L. e Mai, Y. W., 1998, "Simulation of Temperature and Curing Profiles in Pultruded Composites Rods", Composites Science and Technology, 58: 191-197.
- Roux, J.A, Vaughan, J.G., Shanku, R., Arafat, E. S., Bruce, J. L. e Johnson, V. R., 1998, "Comparison of Measurement and Modeling for Pultrusion of a Fiberglass-Epoxy I-Beam", Journal of Reinforced Plastics and Composites, 17: 1557-1579.