

## FLUÊNCIA E COMPORTAMENTO INTERFACIAL DE LAMINADOS DE CARBONO/EPÓXI PROCESSADOS POR ENROLAMENTO FILAMENTAR

J. H. S. Almeida Jr.<sup>1\*</sup>, N. P. Lorandi<sup>2</sup>, B. P. Bregolin<sup>2</sup>, H. L. Ornaghi Jr.<sup>2</sup>, S. C. Amico<sup>1</sup>

<sup>1</sup>PPGE3M-UFRGS; <sup>2</sup>PGMAT-UCS

Av. Bento Gonçalves, 9500, Bairro Agronomia. 91509-900. Porto Alegre/RS – Brasil

\*jhsajunior@globomail.com

### RESUMO

*Este trabalho foca no estudo das propriedades interfaciais e de fluência de compósitos de epóxi reforçados com fibra de carbono. Laminados unidirecionais de 12 camadas foram fabricados por enrolamento filamentar (filament winding) e curados por compressão à quente. A influência da orientação da fibra foi avaliada para as seguintes sequências:  $[0]_{12}$ ,  $[30]_{12}$ ,  $[45]_{12}$ ,  $[60]_{12}$  e  $[90]_{12}$ . Resistência short-beam, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise dinâmico-mecânica e fluência foram analisadas. A resistência ao cisalhamento interlaminar diminuiu de acordo com a orientação da fibra (de  $[0]_{12}$  a  $[90]_{12}$ ), o que era esperado devido à pobre transferência de tensão fibra-matriz, como corroborado pelas análises de MEV. Foi observado um decréscimo de 66 GPa para 11 GPa no módulo de armazenamento (a 25 °C) quando a orientação mudou de  $[0]_{12}$  para  $[30]_{12}$ . Para ângulos maiores, a diferença foi menos acentuada. O comportamento em fluência mostrou uma maior deformação instantânea para os compósitos carregados transversalmente, estando de acordo com os demais resultados.*

Palavras-chave: Fluência, comportamento dinâmico-mecânico, resistência short beam, enrolamento filamentar.

## INTRODUÇÃO

Compósitos reforçados com fibras contínuas são tipicamente usados onde um alto desempenho estrutural e baixo peso são necessários. Compósitos poliméricos reforçados com fibra de carbono (CFRP) são conhecidos por possuírem uma alta razão rigidez & resistência por massa, bem como elevada resistência à corrosão. Entre outras áreas, as marítimas, aeroespaciais e aeronáuticas estão continuamente substituindo contrapartes estruturais metálicas por compósitos, visando aumentar a carga útil<sup>(1)</sup>. Enrolamento filamentar (FW) é um dos processos-chave utilizados para a fabricação de compósitos avançados, sendo possível obter inúmeros formatos, desde formas achatadas até vasos de pressão e cotovelos.

No processo de FW, um certo número de feixes é puxado por tensionadores, umedecido em um banho de resina, e então disposto em um mandril rotacional. Após, o material é curado e o compósito é removido do mandril. Uma outra variante do processo utiliza feixes de fibra pré-impregnados (*towpregs*), que são dispostos diretamente no mandril, trazendo vantagens como redução no tempo do processo, maior confiabilidade e limpeza<sup>(1)</sup>. Outra característica importante é o ângulo de orientação das fibras, que pode alterar drasticamente suas propriedades, limitando sua aplicação especialmente em longos períodos de tempo. Por isso, o entendimento do comportamento a longo-prazo destes materiais é essencial para um design seguro, uma vez que a fluência pode levar a uma deformação excessiva e a uma falha prematura<sup>(2)</sup>, sendo bastante influenciado pela interface fibra/matriz.

Quando a estrutura é sujeita a uma tensão específica e constante, a fluência é monitorada em razão do tempo à uma temperatura específica<sup>(3,4)</sup>. Vários modelos foram propostos para estimar as características de fluência como, por exemplo, o de Burger, que divide a resposta à fluência em parâmetros de Maxwell e Kelvin-Voigt, que modelam o comportamento viscoelástico do material. Por outro lado, pode ser difícil interpretar os resultados dado o número de variáveis envolvidas<sup>(4,5)</sup>.

Já a equação de Findley se mostra mais simples e de uso prático, obtendo resultados satisfatórios para o estudo de fluência de compósitos<sup>(5-7)</sup>. A equação empírica de Findley é dada por:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + At^n \quad (1)$$

onde:  $\varepsilon(t)$  é a deformação de fluência no tempo  $t$ ,  $\varepsilon_0$  é a deformação instantânea ou independente do tempo,  $A$  é a amplitude da fluência transiente tempo-

dependente (é adimensional como a deformação) e  $n$  é uma constante exponencial independente da tensão e geralmente menor que um<sup>(6,7)</sup>.

Neste contexto, este estudo visa analisar o comportamento de fluência e as propriedades interfaciais de laminados de epóxi com fibra de carbono produzidos por enrolamento filamentar em diferentes ângulos (de 0° a 90°), utilizando métodos diretos (cisalhamento interlaminar (SBS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e métodos indiretos (análise dinâmico-mecânica e fluência).

## EXPERIMENTAL

### Materiais & métodos

Fibra de carbono pré-impregnada com epóxi (usualmente conhecida como *towpreg*) da TCR Composites, em um sistema de fibra de carbono Toray T700-12K-50C e resina epóxi UF3369 foi utilizado. Os laminados foram fabricados usando um mandril de aço inoxidável retangular (327 × 228 × 12 mm<sup>3</sup>) usando um robô KUKA KR 140 L100 com controle e aparatos periféricos da MFTech. Laminados planos foram produzidos neste mandril e, após a deposição, uma fita à base de poliéster foi usada para fixar e ajudar a consolidar o laminado durante o processo de cura posterior.

Os laminados foram curados por compressão à quente sob 6 ton por 4 h a 130 °C. A fração volumétrica final da fibra é de ≈72% (medida por digestão ácida seguindo ASTM D3171-11) e com espessura de cada camada de 0,35 mm (totalizando uma espessura média do compósito de 4,2 mm). Os laminados finais foram obtidos por corte em uma máquina CNC, sendo: [0]<sub>12</sub>, [30]<sub>12</sub>, [45]<sub>12</sub>, [60]<sub>12</sub> e [90]<sub>12</sub>.

### Caracterização

Análise dinâmico-mecânico e comportamento em fluência foram investigados em um analisador dinâmico-mecânico DMA Q-800 da TA instruments utilizando o dispositivo de flexão de três pontos. O comportamento dinâmico-mecânico foi primeiramente analisado visando detectar regiões de mobilidade molecular a partir de duas corridas na faixa de 30 – 200 °C, sendo a segunda considerada para os testes de fluência visando evitar problemas interfaciais<sup>(8,9)</sup>.

Os ensaios de fluência foram realizados nas temperaturas de 30 °C e 60 °C. Uma tensão estática de 2 MPa foi aplicada no ponto central da amostra por 10 min após o equilíbrio na temperatura desejada e a deformação foi medida em função do tempo. As condições de teste para o ensaio dinâmico-mecânico foram as seguintes: faixa

de temperatura de 25 - 150 °C, taxa de aquecimento de 3 °C/min, frequência de 1 Hz, pré carga de 0,1 N, amplitude de deformação de 15 µm. Amostras de dimensões 50 × 10 × 4 mm<sup>3</sup> foram usadas em ambas análises.

Para avaliar o comportamento interlaminar e quantificar a interface fibra/matriz, ensaio de resistência *short-beam* (SBS) foi realizado de acordo com a norma ASTM D2344-13, usando uma razão span-espessura (s:t) de 4:1. O comprimento e a largura das amostras seguiram as recomendações da norma (6×t e 2×t, respectivamente). Vinte amostras foram testadas e a resistência foi calculada usando a seguinte fórmula  $SBS = (0,75 \cdot P)/(w \cdot t)$ , onde *P*, *w* e *t* são, respectivamente, o carregamento, a largura e a espessura da amostra. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras fraturadas no ensaio de SBS foi realizada em equipamento Phenom ProX.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Propriedades de cisalhamento interlaminar

A Figura 1 mostra curvas típicas de tensão vs. deslocamento obtidas em ensaios *short-beam* para os laminados estudados. É clara a forte influência da orientação das fibras no comportamento das amostras. Verifica-se que a amostra [0]<sub>12</sub> apresenta um comportamento não-linear, causado por fissuras horizontais ao longo da espessura da amostra, que caracterizam os pequenos picos ao longo do teste, seguido por uma grande delaminação no plano médio da peça, observado na queda final abrupta de carga.

A tensão suportada pelas amostras em ângulos maiores é bem menor do que o [0]<sub>12</sub>, típico para compósitos unidirecionais submetidos a um ensaio de flexão de três pontos. As amostras [45]<sub>12</sub> e [60]<sub>12</sub> apresentaram maior não-linearidade em suas curvas e menos evidências de falha por cisalhamento interlaminar. Além disso, as amostras orientados em [30]<sub>12</sub> e [90]<sub>12</sub> suportaram quase a mesma tensão, com um comportamento mais linear e fratura frágil, estando de acordo com Daniels et al.<sup>(10)</sup>, que listou os possíveis modos de falha envolvidas nos ensaios de SBS.

A amostra [0]<sub>12</sub> tem uma discreta falha de cisalhamento caracterizada por uma grande fenda horizontal única, onde a queda da carga final representa a delaminação. A amostra [45]<sub>12</sub> apresentara ruptura por cisalhamento homogêneo, caracterizado por pequenas quedas de carga, caracterizando delaminação, caracterizando pequenas falhas distribuídas ao longo da amostra. As amostras [60]<sub>12</sub>

e  $[90]_{12}$  têm modo de falha dominado por forças de tração, com uma fissura central localizada na superfície inferior, que se propaga verticalmente, caracterizando uma fratura frágil. Em todas as amostras, não foram encontradas falhas típicas de flexão, indicando que a razão *span*-espessura utilizada minimizou forças de flexão durante o ensaio.

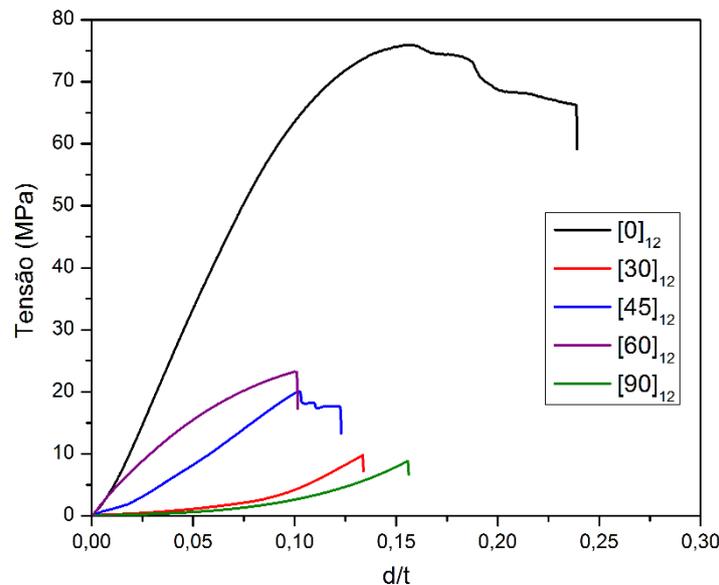


Figura 1. Curvas representativas obtidas no ensaio *short beam* para as amostras.

Os valores de SBS foram AA, BB, CC, DD, EE MPa para os laminados  $[0]_{12}$ ,  $[30]_{12}$ ,  $[45]_{12}$ ,  $[60]_{12}$  e  $[90]_{12}$ , respectivamente, ou seja, houve uma diminuição abrupta até  $30^\circ$ , e diminuições suaves para ângulos maiores. De fato, o comportamento interlaminar é altamente dependente da orientação das fibras, e não apenas sobre o teor de fibra<sup>(11)</sup>. Esta configuração foi feita para minimizar a influência da flexão, tração e compressão, no entanto, o estado de tensão de cisalhamento é mais complexo do que a tensão de cisalhamento puro previsto pela teoria clássica simples, que ignora a distribuição não-simétrica de tensão cisalhante transversal através da amostra<sup>(12)</sup>.

A Figura 2 apresenta as amostras  $[0]_{12}$  (a-b) e  $[90]_{12}$  fraturadas em ensaio *short-beam*. A falha na amostra  $[0]_{12}$  ocorreu como esperado pela norma, com uma grande delaminação no plano médio da espessura da amostra e múltiplas fendas horizontais menores, caracterizando falha por cisalhamento interlaminar. Já a amostra  $[90]_{12}$  não apresenta evidência de ruptura por cisalhamento, com uma falha

vertical iniciada na superfície inferior da amostra entre os cilindros de apoio, caracterizando falha por flexão, com tração transversal primária, corroborado pelo comportamento frágil da resina epóxi.

Apesar do cisalhamento ser a força dominante aplicada neste teste, as tensões internas em um ensaio de cisalhamento sob carga de três pontos são complexas e podem ocorrer uma vasta gama de falhas. Observou-se nas amostras [30]<sub>12</sub>, [45]<sub>12</sub> e [60]<sub>12</sub>, modos de falha semelhantes, caracterizados por muitas pequenas fissuras em ângulo ao longo da largura da amostra, e uma grande falha final angulada.

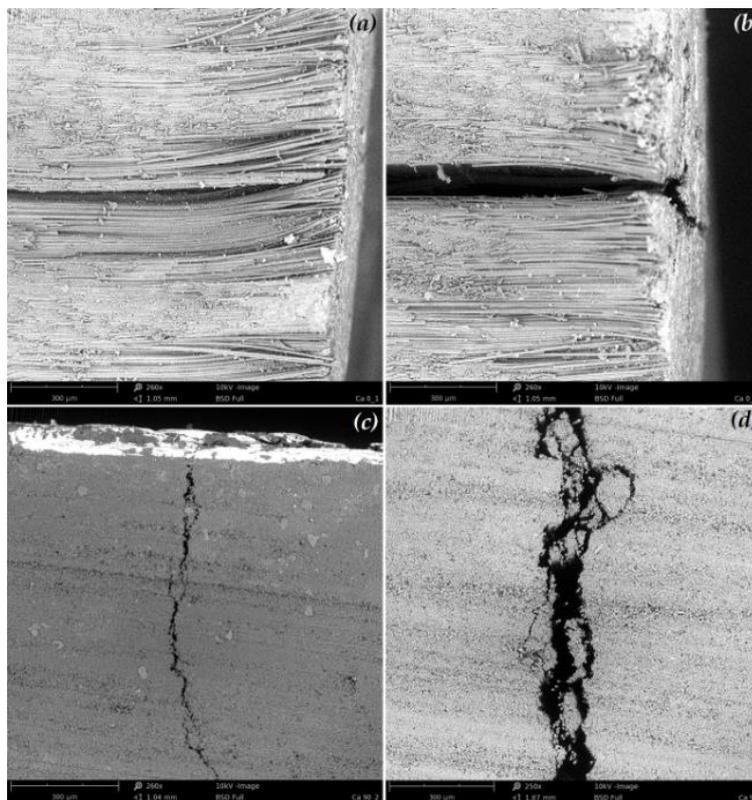


Figura 2. Micrografias das amostras [0]<sub>12</sub> (a-b) e [90]<sub>12</sub> (c-d).

### Comportamento dinâmico-mecânico

Figura 3(a-c) mostram curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e tan delta dos compósitos em função da temperatura. Observa-se na Figura 3(a) uma grande diferença na região vítrea (faixa de temperatura aprox. 25-70 °C) para as diferentes orientações de fibra – a diferença diminui de 66 GPa [0]<sub>12</sub> para 11 GPa [30]<sub>12</sub>. Observando o comportamento viscoelástico da amostra [90]<sub>12</sub>, uma diminuição abrupta é encontrada, levando a valores de módulo de armazenamento de 1 GPa. Essas diferenças são atribuídas à transferência de tensão mais pobre

entre a matriz e as fibras, que pode ser atribuída ao comportamento altamente ortotrópico destes compósitos<sup>(13)</sup>. Se a tensão é distribuída igualmente entre a fibra e a matriz, obtém-se propriedades mecânicas mais pobres (como no caso do laminado orientado a 90°), enquanto no caso do laminado [0]<sub>12</sub>, as fibras carregam quase toda a tensão aplicada.

O módulo de perda é a energia dissipada por ciclo de deformação senoidal e foi usado para selecionar as temperaturas a serem usadas nos testes de fluência, sendo 30 e 60 °C (região vítrea). Pode ser observado que a diferença na altura do pico de  $E''$  é proporcional à diferença observada no  $E'$ . Isso resultará em formatos da curva de tan delta similares. De acordo com Akay<sup>(14)</sup>,  $E''$  é um melhor reflexo da mobilidade molecular do que o tan delta para materiais compósitos. Além disso, Qin e McKenna<sup>(15)</sup> mostraram que a energia de ativação é mais útil para classificar a dependência da temperatura na dinâmica do que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

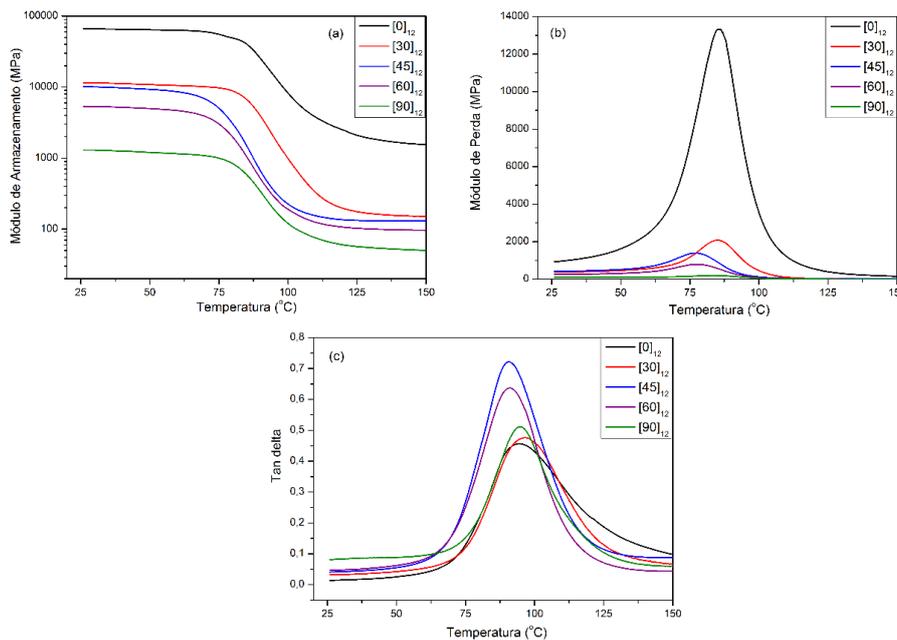


Figura 3. a) Módulo de armazenamento, b) modulo de perda e c) tan delta dos laminados.

As curvas de tan delta mostram que a  $T_g$  é praticamente a mesma para todas as direções<sup>(16)</sup>. Apesar dos efeitos de interface mudarem de acordo com a orientação, a  $T_g$  permanece praticamente inalterada. É importante mencionar que a  $T_g$  não é a

melhor maneira de medir a mobilidade molecular e não representa o efeito do reforço, como mencionado anteriormente<sup>(15)</sup>.

Pode ser observado que em baixos ângulos, as propriedades dos laminados são mais dominadas pela fibra, e as propriedades não são suficientemente sensíveis a variações nas características da matriz. Já na transversal, i.e. 90°, a matriz e a fibra experimentam a tensão aplicada de maneira uniforme, com isso as propriedades dos compósitos são mais sensíveis a variações nas propriedades da matriz<sup>(14)</sup>.

### Comportamento de fluência

As curvas de deformação em fluência sob tensão de 2 MPa a 30 e 60 °C para todos os laminados são mostradas na Figura 4. Pode ser observado que há mudanças no comportamento das curvas, mas não no seu perfil, conforme varia a orientação das fibras. A principal diferença é a deformação instantânea (inicial) – parâmetro *A* do modelo de Findley. Todas as curvas seguiram a tendência clássica como relatado por Findley<sup>(4)</sup>. Também se observa que a deformação por fluência aumenta com o aumento da temperatura, devido a diminuição da rigidez do material.

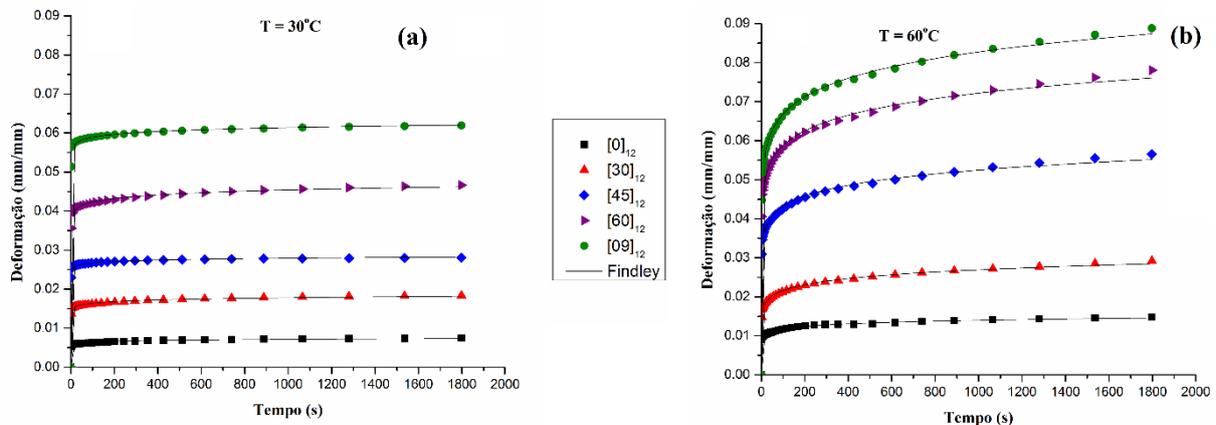


Figura 4. Curvas de fluência dos laminados com diferentes orientações de fibra à 30 °C (a) e 60 °C (b).

Os parâmetros do modelo de Findley foram calculados e estão apresentados na Tabela 1. Pode ser observado que o parâmetro *A* aumenta com o ângulo para ambas as temperaturas (30 e 60 °C). Em geral, o comportamento em fluência é estritamente dependente das propriedades interfaciais. Além disso, é também dependente dos ângulos devido às diferenças na transferência de tensão,

mencionadas anteriormente. À medida que a temperatura aumenta, os valores aumentam, visto que a mobilidade molecular aumenta. O parâmetro  $n$  não apresentou tendência com a orientação da fibra, mas tendeu a aumentar com o aumento da temperatura. Esse parâmetro (uma constante exponencial) é independente da tensão e da temperatura, não possuindo significado físico<sup>(5-7)</sup>.

Tabela 1. Parâmetros de fluência para os laminados CFRP com diferentes orientações de fibra.

$T$ (°C)	Parâmetro	$[0]_{12}$	$[30]_{12}$	$[45]_{12}$	$[60]_{12}$	$[90]_{12}$
30 °C	$A$	$5,14 \times 10^{-03}$	$1,39 \times 10^{-02}$	$2,44 \times 10^{-02}$	$3,68 \times 10^{-02}$	$5,43 \times 10^{-02}$
	$n$	0,0471	0,0359	0,0195	0,0303	0,0177
	$R^2$	0,9924	0,9998	0,9998	0,9998	0,9998
60 °C	$A$	$8,37 \times 10^{-03}$	$1,38 \times 10^{-02}$	$2,93 \times 10^{-02}$	$3,90 \times 10^{-02}$	$4,36 \times 10^{-02}$
	$n$	0,0738	0,0957	0,0844	0,0890	0,0927
	$R^2$	0,9960	0,9962	0,9997	0,9998	0,9998

## CONCLUSÕES

Neste estudo, as propriedades de laminados de carbono/epóxi processados por enrolamento filamentar em diferentes ângulos de enrolamento foram estudadas a partir de análises de cisalhamento interlaminar, MEV e DMA. O comportamento em fluência foi avaliado com o DMA. Como esperado, uma maior resistência ao cisalhamento foi encontrada para as amostras carregadas na direção da fibra, diminuindo à medida que o ângulo se aproxima de 90°. Isso é devido ao carregamento aplicado, que é compartilhado com a matriz, o componente mais rígido, ocorrendo uma fratura neste componente. Este resultado foi corroborado pelas micrografias de fratura. O comportamento dinâmico-mecânico mostrou valores de módulo de armazenamento de  $\approx 70$  GPa para a amostra  $[0]_{12}$ , e  $\approx 1$  GPa para a amostra  $[90]_{12}$ . As curvas de fluência seguiram a tendência clássica de Findley e foi verificado que a deformação instantânea foi maior para os compósitos transversalmente carregados, avaliada também pelo parâmetro  $A$  do modelo de Findley. Além disso, os resultados de resistência à fluência também corroboraram com o encontrado na resistência ao cisalhamento, onde uma maior deformação com o tempo foi observada para os compósitos com ângulos de orientação maior.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- (1) S. Akbari, F.T. Behrooz, M.M. Shokrieh, Characterization of residual stresses in a thin-walled filament wound carbon/epoxy ring using incremental hole drilling method, *Composite Science and Technology*, 94, 8-14, 2014.
- (2) J.D.D Melo, A.M. Medeiros, Long-term creep-rupture failure envelope of epoxy, *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 18, 113-121, 2013.
- (3) A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal, Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview, *Composite Interfaces*, 8, 313-343, 2012.
- (4) W.N. Findley, J. S. Lai, K. Onaran, Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials, Elsevier, 1 st Edition, 1976
- (5) J-L. Yang, Z. Zhang, A.K. Schlarb, K. Friedrich, On the characterization of tensile creep resistance of polyamide 66 nanocomposites. Part II: Modeling and prediction of long-term performance, *Polymer*, 47, 6745-6758, 2006.
- (6) P. Georgiopoulos, E. Kontou, A. Christopoulos, Short-term behavior of a biodegradable polymer reinforced with wood-fibers, *Composites Part B*, 80, 134-144, 2015.
- (7) J. Militký, A. Jabbar, Comparative evaluation of fiber treatments on the creep behavior of jute/green epoxy composites, *Composites Part B*, 80, 361-368, 2015.
- (8) P.S. Chua, Dynamic mechanical analysis studies of the interphase, *Polymer Composites*, 8, 308-313, 1987.
- (9) S. Mallarino, J.F. Chailan, J.L. Vernet, Glass fibre sizing effect on dynamic mechanical properties of cyanate ester composites I. Single frequency investigations, *European Polymer Journal*, 41, 1804-1811, 2005.
- (10) B.K. Daniels, N.K. Harakas, R.C. Jackson, Short beam shear tests of graphite fiber composites, *Fibre Science and Technology*, 3, 187-208, 1971.
- (11) J.H.S. Almeida Júnior, C.C. Angrizani, E.C. Botelho, S.C. Amico, Effect of fiber orientation on the shear behavior of glass fiber/epoxy composites, *Materials and Design*, 65, 789-795, 2015.
- (12) J.M. Whitney, C.E. Browning, On short-beam shear tests for composite materials, *Experimental Mechanics*, 25, 294-300, 1985.

- (13) M. Khatibzadeh, M.R. Piggott, The effect of fibre alignment on composite strength: I. Single-fibre studies, *Composites Science and Technology*, 56, 1435-1442, 1996.
- (14) M. Akay, Aspects of dynamic mechanical analysis in polymeric composites, *Composites Science and Technology*, 47, 419-423, 1993.
- (15) Q. Qin, G.B. McKenna, Correlation between dynamic fragility and glass transition temperature for different classes of glass forming liquids, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 2977-2985, 2006.
- (16) N.T. Qazvini, N. Mohammadi, Dynamic mechanical analysis of segmental relaxation in unsaturated polyester resin networks: Effect of styrene content, *Polymer*, 46, 9088-9096, 2005.

## **CREEP AND INTERFACIAL BEHAVIOR OF CARBON/EPOXY FILAMENT WOUND LAMINATES**

*This work focuses on the interfacial and creep properties of carbon fiber reinforced epoxy composites. Unidirectional 12-layer laminates were manufactured by filament winding and cured under hot compression. The influence of fiber orientation has been evaluated for the following winding sequences:  $[0]_{12}$ ,  $[30]_{12}$ ,  $[45]_{12}$ ,  $[60]_{12}$  and  $[90]_{12}$ . Short beam strength, scanning electron micrographs (SEM), dynamic-mechanical analysis and creep were analyzed. Interlaminar strength decreased according to the fiber orientation (from  $[0]_{12}$  to  $[90]_{12}$ ), which is expected due to poor fiber/matrix stress transferring. A decrease from 66 GPa to 11 GPa on the storage modulus (at 25 °C) was found when the orientation changed from  $[0]_{12}$  to  $[30]_{12}$ . For higher angles, the variation was smaller. Creep results presented higher strain for the transversely loaded composites, being in agreement with the other results.*

Keywords: Creep, dynamic-mechanical behavior, short beam strength, filament winding.