



CARACTERIZAÇÃO DE SEMIPREG DE POLIAMIDA 6 REFORÇADO COM FIBRA DE CARBONO APLICADA À INDÚSTRIA AUTOMOTIVA

André L. G. Castilho¹, Edson C. Botelho¹ e Michelle L. Costa^{1,2}

1 - Departamento de Materiais e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Guaratinguetá, SP.

Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333, Portal das Colinas, Guaratinguetá, CEP 12.516-410, SP.
a.castilho@unesp.br

2 – Laboratório de Estruturas Leves, Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), São José dos Campos, SP.

RESUMO

O uso de compósitos termoplásticos para a substituição de metais tradicionais e outros materiais mais pesados está aumentando, graças ao papel fundamental que estes materiais têm na redução do peso para componentes automotivos. Além disso, compósitos termoplásticos também oferecem vantagens no processo de produção incluindo a capacidade de consolidar as várias etapas separadas que seriam necessárias com metal em um processo com menos etapas, mantendo, assim, uma estabilidade dimensional, na qual as peças teriam um encaixe adequado, seja em climas quentes ou frios. Outros benefícios são melhoria na qualidade geral do veículo e consistência na manufatura, resistência à corrosão, redução dos custos de manufatura e redução de ruídos e vibração. Os componentes fabricados a partir de compósitos termoplásticos com fibras contínuas oferecem um bom custo-benefício graças à sua capacidade de serem prensados; unidos por soldagem; fácil controle/garantia de qualidade e o potencial para reprocessar o componente moldado, podendo corrigir imperfeições obtidas durante o processamento do mesmo. Desta forma, o presente trabalho visa a caracterização térmica e mecânica de um semipreg comercial da Toray conhecido como Cetex TC910 de poliamida 6 reforçado com tecido de fibra de carbono tipo plain weave. Lâminas do semipreg foram avaliadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e por termogravimetria (TGA) para se conhecer a temperatura de fusão (223°C) e de cristalização (191°C) bem como a temperatura de decomposição térmica (320°C) do material. Além disso, compósitos obtidos por moldagem por compressão a quente a partir do semipreg foram avaliados por análise dinâmico-mecânica (DMA) ($T_g = 47^\circ\text{C}$) bem como por ILSS (resistência ao cisalhamento interlaminar) ($37,68 \pm 2,79$)MPa para se conhecer suas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Cristalinidade, compósitos, indústria automotiva, caracterização.

INTRODUÇÃO

Atualmente, visando maior sustentabilidade, o setor automotivo passa por uma reformulação de caráter consumidor, ambiental e legislativo. Nos últimos anos foi observado um desenvolvimento progressivo em aplicações leves e sustentáveis na indústria automotiva. Os polímeros reforçados com fibra de carbono (CFRP) tem atraído a atenção da indústria automotiva por suas propriedades como resistência específica superior, rigidez e leveza,

oferecendo uma redução no peso final do veículo e, conseqüentemente, reduzindo a emissão de CO₂ e aumentando a economia de combustível. O volume total de produção de um carro consiste em 55% de ferro fundido e peças de aço, 11% em plásticos, 9% em ligas de alumínio e 7% e 3% de borracha e vidro, respectivamente⁽¹⁾.

Estatísticas⁽²⁾ sugerem que a diminuição de 100 kg em cada veículo produzido pode levar a redução 20 g/km na emissão de CO₂. Para tanto, o uso de compósitos termoplásticos para a substituição de metais tradicionais e outros materiais mais pesados está aumentando, graças ao papel fundamental que estes materiais têm na redução do peso para componentes automotivos. Além disso, compósitos termoplásticos também oferecem vantagens no processo de produção incluindo a capacidade de consolidar as várias etapas separadas que iriam ser necessárias com metal em um processo com menos etapas, mantendo, assim, uma estabilidade dimensional, na qual as peças teriam um encaixe adequado, seja em climas quentes ou frios⁽³⁾. Entretanto, ainda é necessária uma extensa pesquisa a respeito de processos de manufatura de alta qualidade e velocidade com custos aceitáveis, reparabilidade e reciclabilidade, integridade e durabilidade de longo prazo⁽⁴⁾ para que o uso de compósitos termoplásticos com fibras contínuas se torne uma realidade na indústria automotiva.

Desta forma, o presente estudo visa a caracterização de algumas propriedades térmicas e mecânicas de um compósito termoplástico comercial da *Toray* denominado *Cetex TC910* constituído de poliamida 6 reforçada com tecido de fibra de carbono para se conhecer os melhores parâmetros a serem utilizados durante o processamento deste material, garantindo que se adeque melhor a determinadas exigências, esforços mecânicos e condições operacionais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para este trabalho foi utilizado o *semipreg* comercial da *Toray* denominado *Cetex® TC910* constituído de poliamida 6 (PA6) reforçado com tecido de fibra de carbono tipo *plain weave*.

Análise Termogravimétrica (TGA)

Para verificar a temperatura de decomposição térmica do material, análises de TGA foram realizadas em atmosferas de nitrogênio e de ar sintético com amostras de massa de aproximadamente 13mg. Foi usado cadinho de platina com fluxo de gás de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min em faixa de temperatura de 30°C a 1000°C. As análises foram conduzidas em equipamento *SII Nanotechnology*, modelo 6000 (TG/DTG6200), de acordo com a norma ASTM E2550-21.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para obtenção das temperaturas de fusão e de cristalização, foram realizados ensaios de DSC em modo dinâmico e isotérmico. Nos dois casos, os ensaios foram conduzidos em porta amostra hermético de alumínio, em fluxo de nitrogênio de 40 mL/min e com amostras de massa de aproximadamente 10mg. Para os ensaios dinâmicos foram utilizadas taxas de resfriamento de 2, 5, 10, 20 °C/min. Para os ensaios isotérmicos, as amostras foram mantidas nas temperaturas de 190, 192, 194, 196, 198 °C por uma hora. Os ensaios foram realizados em equipamento *TA Instruments*, série Q20, seguindo norma ASTM D3418-21.

Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Os ensaios de DMA foram realizados em modo flexão (*dual cantilever*), em atmosfera de nitrogênio de 100 mL/min, com amplitude de oscilação de 10 µm, frequência de 1 Hz, taxa de

aquecimento de 3 °C/min e faixa de temperatura de 25 a 150 °C. Os ensaios foram realizados em analisador dinâmico-mecânico da *SII Nanotechnology modelo* DMS 6100, com corpos de prova de (55 x 14 x 2,3)mm segundo a norma ASTM D7028-07.

Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)

Os ensaios de cisalhamento interlaminar foram realizados em equipamento universal de ensaios mecânicos da Shimadzu, modelo AG-X, com 11 corpos de prova com dimensões de (22 x 8 x 3,5) mm, de acordo com norma ASTM D2344. Foi utilizada célula de carga de 50kN e velocidade de 1 mm/min. Todos os equipamentos utilizados para a realização deste trabalho estão disponíveis no Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT) na UNESP, Campus de Guaratinguetá.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TGA

A Figura 1 apresenta os resultados obtidos por ensaio de TGA/DTG do compósito de PA6/fibra de carbono. Verifica-se que a amostra apresenta apenas uma etapa de decomposição térmica (comprovada pela presença de um pico na DTG). O material apresenta estabilidade térmica até 320°C, quando então começa a perder massa. Ao final do processo observa-se um resíduo de 64,5% em massa correspondente a possíveis cinzas da matriz polimérica e ao reforço de fibra de carbono, que não é decomposto em atmosfera de N₂. Já em atmosfera de ar sintético, são observadas pelo menos duas etapas de decomposição termo oxidativa. O primeiro ocorre entre 350 e 466°C, com perda de massa de 31% e o segundo entre 466 e 778°C, com perda de 64%. Com isto observa-se que em um processamento de laminado de fibra de carbono/PA6 não se deve ultrapassar a temperatura de 300°C, para evitar a degradação da matriz polimérica.

DSC

As Figuras 2 e 3(a) apresentam as curvas de DSC referentes ao primeiro e segundo aquecimento, e resfriamento do *semipreg*, respectivamente. A partir destas curvas é possível obter os valores de temperatura de início de fusão e de cristalização (T_i), temperatura de pico (T_p), correspondente ao máximo de fusão e de cristalização, temperatura final (T_f) e entalpias (ΔH) associadas. A Tabela 2 apresenta um resumo dos dados obtidos. Observa-se que a amostra apresenta temperatura de fusão em 223°C, tanto para o primeiro quanto para o segundo aquecimento. Este valor está dentro do valor descrito pela literatura que é de 210-225°C⁽⁵⁾. A cristalinidade do material em relação a cristalinidade teórica (X_c) também foi obtida. O grau de cristalinidade foi determinado de acordo com a Equação A:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_m^\circ(1 - x)} \times 100\% \quad (A)$$

onde: X_c é o grau de cristalinidade; ΔH_c pode ser obtido a partir da área do pico de fusão; ΔH_m[°] é a entalpia de fusão para a PA6 100% cristalino (230 J/g)⁽⁵⁾ e x é a fração mássica das fibras (63%).

Desta forma, observa-se que a PA6 utilizada como matriz polimérica do *semipreg* possui 76% de cristalinidade, considerando-se o primeiro aquecimento sem a destruição de seu histórico térmico.

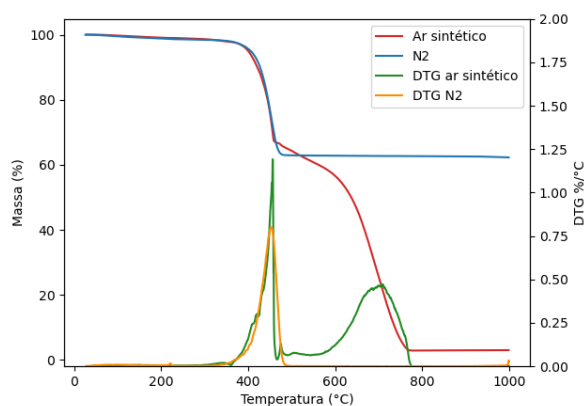


Figura 1 – Curvas de TGA/DTG do compósito PA6/fibra de carbono obtidas em atmosferas de N_2 e *ar sintético*.

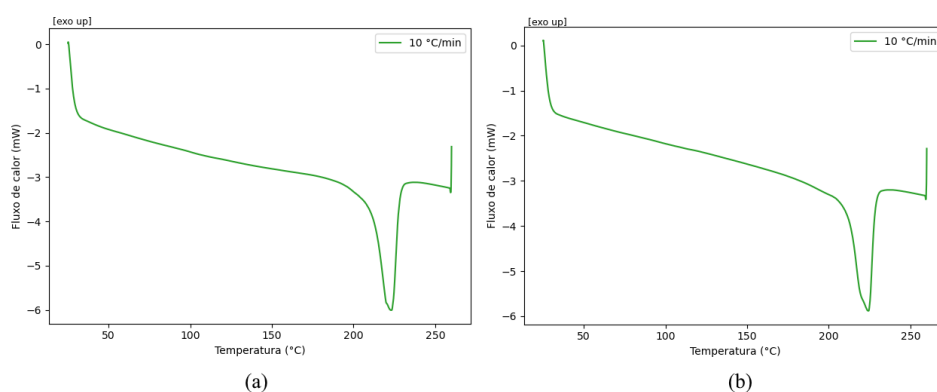


Figura 2: Curva de DSC referentes (a) primeiro aquecimento e (b) e segundo aquecimento da amostra de *semipreg* de PA6/fibra de carbono.

Tabela 2 – Resultados obtidos nas análises de DSC.

	Ti (°C)	Tp (°C)	Tf (°C)	ΔH (J/g)	X _c (%)
1° aquecimento	191	223	235	20,76	76,25
Resfriamento	204	191	144	-21,61	-
2° aquecimento	177	223	236	23,18	73,48

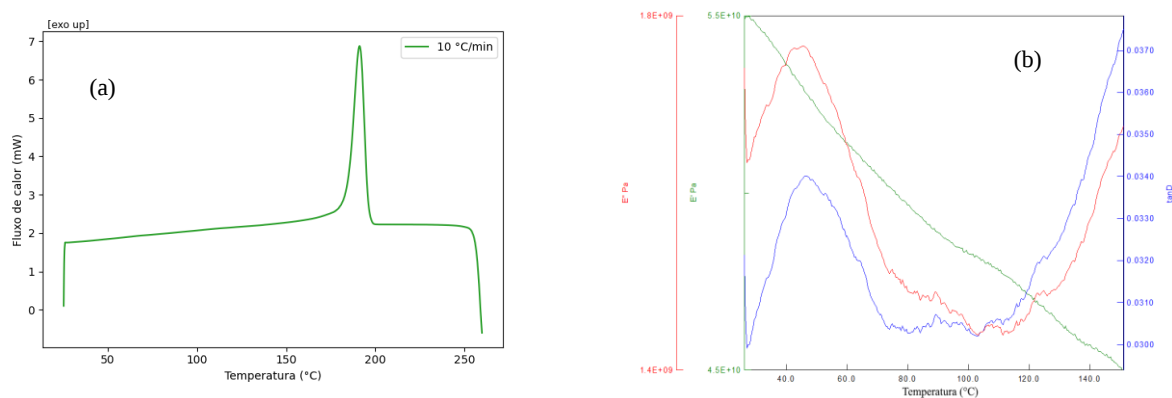


Figura 3: (a) Curva de cristalização não-isotérmica obtida por meio de DSC do *semipreg* de PA6/fibra de carbono e (b) Curvas de DMA obtidas para o laminado de PA6/fibra de carbono

DMA

A Figura 3 (b) apresenta as curvas do módulo de armazenamento (E'), do módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ para ensaio de DMA realizado na amostra de *semipreg* de PA6/fibra de carbono. A partir do pico da curva de $\tan \delta$ foi possível obter o valor de 47 °C para a temperatura de transição vítrea (T_g) do material. Este valor também se encontra dentro da faixa de T_g descrita na literatura para a PA6 que é de 40-87°C⁽⁵⁾.

ILSS

A Figura 4 apresenta a sobreposição das curvas do *semipreg* de PA6/fibra de carbono obtidas nos ensaios de ILSS. O valor médio de resistência ao ILSS foi de $(37,7 \pm 2,8)$ MPa, sendo que este também encontra-se dentro da faixa descrita na literatura $((29-40)\text{MPa})$ ⁽⁶⁾. É possível observar nas curvas um comportamento de crescimento linear e gradual (monotônico) até uma queda após o carregamento atingir o valor máximo, caracterizando falhas por cisalhamento.

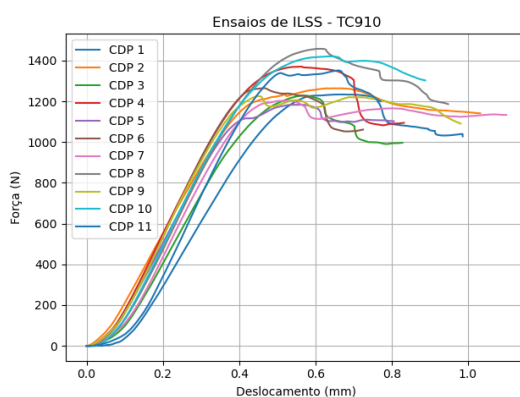


Figura 4: Curvas obtidas a partir dos ensaios de cisalhamento (ILSS) para o *semipreg* de PA6/fibra de carbono.

CONCLUSÕES

A partir das análises de TGA e DSC, foi possível observar que o início de decomposição térmica ocorre em aproximadamente 320°C e que a fusão do material ocorre em 224°C. Desta forma, tais valores indicaram a janela de processamento do *semipreg*, sendo esta entre 230°C (para garantir que toda matriz esteja no estado fundido) e não superior a 300°C, para evitar a degradação do mesmo. O valor de T_g encontrado para o laminado está de acordo com descrição do produto fornecido pelo fabricante. O valor de resistência ao cisalhamento interlaminar também se encontra dentro dos valores encontrados na literatura, indicando que tanto a metodologia de estudo quanto o processamento do material foram bem sucedidos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa ‘Rota 2030’ intitulado “Desenvolvimento de Competências para Projeto e Fabricação de Ferramental para Peças em Compósitos” nº 27194.03.03/2020.01-00 pelo apoio financeiro; ao LEL/IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo); a FIPT (Fundação de Apoio do IPT), a FUNDEP (Fundação de Desenvolvimento da Pesquisa), ao CNPq (304876/2020-8e 306576/2020-1) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

1. Hay HP, Hovorun TP, Berladir K V, Pererva VI, Rudenko SG, Martynov AI. Modern materials for automotive industry. Published online 2017:8-18. doi:10.21272/jes.2017.4(2).f8
2. Ishikawa T, Amaoka K, Masubuchi Y, et al. Overview of automotive structural composites technology developments in Japan. *Compos Sci Technol.* 2018;155:221-246. doi:10.1016/j.compscitech.2017.09.015
3. Faruk O, Tjong J, Sain M. *Lightweight and Sustainable Materials for Automotive Applications.* (Group T& F, ed.). CRC Press; 2017.
4. Patel M, Pardhi B, Chopara S, Pal M. Lightweight Composite Materials for Automotive - A Review. *Concepts J Appl Res.* 2018;3(7):1-9.
5. Khanna YP, Kuhn WP. Measurement of crystalline index in nylons by DSC: Complexities and recommendations. *J Polym Sci Part B Polym Phys.* 1997;35(14):2219-2231. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(199710)35:14<2219::AID-POLB3>3.0.CO;2-R
6. Botelho E. Mechanical behavior of carbon fiber reinforced polyamide composites. *Compos Sci Technol.* 2003;63(13):1843-1855. doi:10.1016/S0266-3538(03)00119-2

CHARACTERIZATION OF CARBON FIBER REINFORCED POLYAMIDE 6 SEMIPREG APPLIED TO THE AUTOMOTIVE INDUSTRY

ABSTRACT

The use of thermoplastic composites to replace traditional metals and other heavier materials is increasing, thanks to the key role these materials play in reducing weight for automotive components. In addition, thermoplastic composites also offer advantages in the production process including the ability to consolidate the many separate steps that would be required with metal into a process with fewer steps, thus maintaining dimensional stability in which parts would have a proper fit whether in hot or cold climates. In addition, thermoplastic composites also offer advantages in the production process including the ability to consolidate the many separate steps that would be required with metal into a process with fewer steps, thus maintaining a dimensional stability in which the parts would fit properly. whether in hot or cold climates. Other benefits include improved overall vehicle quality and manufacturing consistency, corrosion resistance, reduced manufacturing costs, and reduced noise and vibration. Components made from thermoplastic composites with continuous fibers offer good value for money thanks to their ability to be pressed; welded together; easy control/quality assurance and the potential to reprocess the molded component, being able to correct imperfections obtained during its processing. In this way, the present work aims at the thermal and mechanical characterization of a commercial semipreg from Toray known as Cetex TC910 of polyamide 6 reinforced with plain weave carbon fiber fabric. Semipreg were evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TGA) to determine the melting temperature (223°C) and crystallization (191°C) as well as the thermal decomposition temperature (320°C) of material. Furthermore, composites obtained by hot compression molding from semipreg were evaluated by dynamic-mechanical analysis (DMA) ($T_g = 47^\circ\text{C}$) as well as by ILSS (interlaminar shear strength) (37.7 ± 2.8)MPa to know its mechanical properties.

Keywords: Crystallinity, composites, automotive industry, characterization.