

**ESTUDO DA SUPERFÍCIE DE FIBRAS DE CARBONO APÓS
TRATAMENTO DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO
EM PLASMA (3IP)**

Luciano Guimarães Alves

Estudo da Superfície de Fibras de Carbono após Tratamento de Implantação Iônica por
Imersão em Plasma (3IP).

Luciano Guimarães Alves

Estudo da Superfície de Fibras de Carbono após Tratamento de Implantação Iônica por
Imersão em Plasma (3IP).

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Prof. Dra. Leide Lili Gonçalves da Silva Kostov

Co-Orientador: Prof. Dr. Konstantin Gorgiev Kostov

| | |
|-------|---|
| A474e | <p>Alves, Luciano Guimarães Estudo da superfície de fibras de carbono após tratamento de implantação iônica por imersão em plasma (3IP) / Luciano Guimarães Alves – Guaratinguetá, 2014. 71 f : il. Bibliografia: f. 63-66</p> <p>Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2014. Orientadora: Profa. Dra. Leide Lili Gonçalves da Silva Kostov Coorientador: Prof. Dr. Konstantin Geordiev Kostov</p> <p>1. Fibras de carbono 2. Materiais compostos 3. Implantação iônica I. Título</p> <p style="text-align: right;">CDU 549.74</p> |
|-------|---|

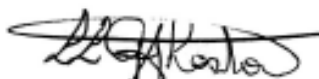
Luciano Guimarães Alves


**ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA MECÂNICA"**

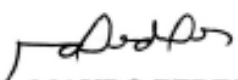
**APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Prof. Dr. WAGNER FORTI
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dra. LEIDE LILI GONÇALVES DA SILVA KOSTOV
Orientadora/ FATEC - PINDAMONHANGABA


Prof. Dr. KONSTANTIN GEORGIEV KOSTOV
Co-Orientador UNESP-FEG


Prof. Dr. MAURO PERES
UNESP-FEG

Novembro 2014

AGRADECIMENTOS

Em primeiro, agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos,

Aos meus orientadores, *Profa. Dra. Leide Lili Gonçalves da Silva Kostov e Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov* pelo incentivo e oportunidade para realização deste trabalho. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível,

Aos meus pais, *Victor e Isabel*, que sempre incentivaram meus estudos e me encorajaram a ir cada vez mais longe,

Ao *Prof. Dr. Mário Ueda* pelo suporte técnico durante os tratamentos das fibras de carbono e por disponibilizar as instalações do Laboratório Associado de Plasma (LAP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de São José dos Campos,

Ao Prof. Dr. András Tóthi da Academia de Ciências Húngara pela atenção e por realizar as análises de Espectroscopia Eletrônica de Raios-X (XPS) nas fibras de carbono,

Aos funcionários da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pelo auxílio durante estes anos do curso de graduação,

Aos funcionários da seção de graduação pela dedicação e alegria no atendimento,

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro durante a execução deste trabalho (2009/18381-5).

“É muito melhor arriscar coisas grandiosas, alcançar triunfos e glórias, mesmo expondo-se a derrota, do que formar fila com os pobres de espírito que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem nessa penumbra cinzenta que não conhece vitória nem derrota”

Theodore Roosevelt

Alves, L.G. **Estudo da Superfície de Fibras de Carbono após Tratamento de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP)**. 2014. 71 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

RESUMO

Neste trabalho, os tratamentos de implantação iônica por imersão em plasma (3IP) de fibras de carbono (FC) foram realizados com o intuito de modificar as propriedades químicas e físicas da superfície das FC para melhorar o desempenho do compósito. As amostras foram imersas no plasma de descarga luminescente de nitrogênio e ar atmosférico e pulsadas a -3,0 kV durante 2, 5, 10 e 15 minutos. Depois dos tratamentos das fibras de carbono, os compósitos FC/Polipropileno (PP) foram produzidos pelo método de prensagem a quente. Após os tratamentos 3IP, as amostras foram caracterizadas por microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e espectroscopia de raios-X (XPS). A morfologia superficial das FC não tratadas apresentou alguns sulcos ao longo das fibras devido ao processo de fabricação. Depois de ambos os tratamentos, estes sulcos se aprofundaram e também algumas partículas não uniformes distribuídas na superfície da FC puderam ser observados. Estas partículas são produtos do ataque superficial da FC durante o tratamento 3IP, que remove a camada de resina epoxy, que recobre as amostras como recebidas. As análises AFM das amostras de FC tratadas com nitrogênio apresentaram um grande aumento de rugosidade (valores de rugosidade média quadrática de aproximadamente seis vezes maior do que a amostra não tratada). Um aumento da rugosidade também foi observado para as amostras tratadas com 3IP de ar atmosférico. Os espectros Raman de todas as amostras apresentaram as bandas características D e G em aproximadamente 1355 e 1582 cm^{-1} , respectivamente. A análise da composição química da superfície obtida por XPS mostrou que nitrogênio e oxigênio são incorporados na superfície. Grupos polares formados na superfície levaram ao aumento da energia superficial das FC. As modificações na rugosidade e oxidação superficial contribuíram para o aumento na adesão da FC à matriz polimérica. Estas características foram confirmadas pelo teste de resistência ao cisalhamento (ILSS), pois houve um aumento em até 94% e 60%, quando foi utilizado plasma de nitrogênio e de ar atmosférico, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Fibras de Carbono (FC), compósitos, implantação iônica por imersão em plasma (3IP) e adesão

Alves, L.G. **Study of Carbon Fiber Surface after Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) Treatment.** 2014. 71 f. Graduate Work (Graduate in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

ABSTRACT

In this work, plasma immersion ion implantation (PIII) treatments of carbon fibers (CFs) were performed in order to induce modifications of chemical and physical properties of the CF surface aimed to improve the performance of thermoplastic composite. The samples to be treated were immersed in nitrogen or air glow discharge plasma and pulsed at -3.0 kV for 2.0, 5.0, 10.0, and 15.0 min. After PIII processing, the specimens were characterized by atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). After CFs treatments, the CF/Polypropylene (PP) composites were produced by hot pressing method. Surface morphology of as-received CFs exhibited some scratches aligned along the fibers due to the fiber manufacturing process. After both treatments, these features became deeper, and also, a number of small particles nonuniformly distributed on the fiber surface can be observed. These particles are product of CF surface sputtering during the PIII treatment, which removes the epoxy layer that covers as-received samples. AFM analyses of CF samples treated with nitrogen depicted a large increase of the surface roughness (*R_{rms}* value approximately six times higher than that of the untreated sample). The increase of the roughness was also observed for samples treated by air PIII. Raman spectra of all samples presented the characteristic D- and G-bands at approximately 1355 and 1582 cm^{-1} , respectively. Analysis of the surface chemical composition provided by the XPS showed that nitrogen and oxygen were incorporated onto the surface. The polar radicals formed on the surface lead to increasing of the CF surface energy. Both the modification of surface roughness and the surface oxidation contributed for the enhancement of CF adhesion to the polymeric matrix. These features were confirmed by ILSS tests because there was an increase of the interfacial shear strength up to 94% for N-treated sample and 60% for air-treated sample.

KEYWORDS: Carbon Fibers (CFs), Composites, Composites, Plasma Immersion Ion implantation (PIII) and Adhesion.

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 09 |
| 1.1 | Pesquisa Bibliográfica (Período 1996 – 2012)..... | 09 |
| 1.2 | Pesquisa Bibliográfica Atualizada (Período 2012 – 2014)..... | 11 |
| 2. | FIBRAS DE CARBONO | 16 |
| 2.1 | Fundamentos Teóricos da Fibra de Carbono..... | 16 |
| 2.2 | Tratamento de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP)..... | 18 |
| 2.3 | Caracterizações da Fibra de Carbono..... | 20 |
| 2.3.1 | Microscopia de Força Atômica (AFM) | 20 |
| 2.3.2 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 21 |
| 2.3.3 | Espectroscopia Raman | 21 |
| 2.3.4 | Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X | 22 |
| 2.4 | MATERIAIS E MÉTODOS (TRATAMENTO DA FIBRA DE CARBONO)..... | 23 |
| 2.4.1 | Materiais | 23 |
| 2.4.2 | Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) | 23 |
| 2.4.3 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 24 |
| 2.4.4 | Microscopia de Força Atômica (AFM) | 25 |
| 2.4.5 | Espectroscopia Raman | 25 |
| 2.5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 26 |
| 2.5.1 | Tratamento com gás nitrogênio | 26 |
| 2.5.1.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 26 |
| 2.5.1.2 | Microscopia de força atômica (AFM)..... | 27 |
| 2.5.1.3 | Espectroscopia Raman..... | 29 |
| 2.5.1.4 | Espectroscopia Eletrônica de Raios-X (XPS)..... | 30 |
| 2.5.2 | Tratamento com plasma de ar atmosférico | 35 |
| 2.5.2.1 | Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)..... | 35 |
| 2.5.2.2 | Microscopia de Força Atômica (AFM)..... | 37 |
| 2.5.2.3 | Espectroscopia Raman..... | 38 |
| 2.5.2.4 | Espectroscopia Foto eletrônica de Raios-X (XPS)..... | 39 |
| 2.6 | CONCLUSÕES..... | 43 |
| 3. | PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS E SUAS CARACTERIZAÇÕES | 44 |
| 3.1 | Fundamentos Teóricos..... | 44 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.1.1 | Matrizes Poliméricas | 44 |
| 3.1.2 | Matrizes poliméricas Termorrígidas | 44 |
| 3.1.3 | Matrizes poliméricas Termoplásticas | 45 |
| 3.1.4 | Polímero Polipropileno (PP) | 46 |
| 3.1.5 | Interfase, Interface e Teorias de Adesão | 47 |
| 3.1.6 | Moldagem por compressão a quente | 49 |
| 3.1.7 | Teste de Cisalhamento Interlaminar | 49 |
| 3.2 | Materiais e Métodos | 50 |
| 3.2.1 | Polímero Polipropileno (PP) | 50 |
| 3.2.2 | Fibras de Carbono | 51 |
| 3.2.3 | Produção do Material Compósito | 51 |
| 3.2.4 | Teste de Cisalhamento Interlaminar | 52 |
| 3.2.5 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 52 |
| 3.3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 53 |
| 3.3.1 | Compósitos produzidos a partir de fibras tratadas por plasma de nitrogênio | 53 |
| 3.3.1.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Compósito..... | 53 |
| 3.3.1.2 | Teste de Cisalhamento Interlaminar – nitrogênio..... | 54 |
| 3.3.1.3 | Análise MEV do Compósito depois do Teste de Cisalhamento – nitrogênio..... | 57 |
| 3.3.2 | Compósitos produzidos a partir de fibras tratadas com plasma de ar atmosférico | 58 |
| 3.3.2.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Compósito - ar atmosférico..... | 58 |
| 3.3.2.2 | Teste de Cisalhamento Interlaminar - ar atmosférico..... | 59 |
| 3.3.2.3 | Análise MEV do Compósito depois do Teste de Cisalhamento - ar atmosférico..... | 60 |
| 4. | CONCLUSÃO FINAL | 62 |
| | REFERÊNCIAS | 63 |
| | APÊNDICE A – Produção Acadêmica | 67 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 Pesquisa Bibliográfica (1996-2012)

Os materiais compósitos começaram a ser utilizados em larga escala durante a 2ª Guerra Mundial (anos 40). A partir de então houve considerável expansão na diversidade de aplicações dos materiais compósitos de alto desempenho, consolidando-se definitivamente na indústria aeronáutica nos anos 60. Recentemente, tem-se desenvolvido e aprimorado os processos de manufatura destes materiais, o que os torna economicamente mais acessíveis para o consumo de bens. Assim, os materiais compostos estão sendo cada vez mais utilizados na produção de matérias esportiva, como, por exemplo, tacos de golfe, bicicletas, varas de pesca, carros esportivos. Além do mais, na indústria aeroespacial, estes materiais constituem componentes da asa e fuselagem de aeronaves, satélite, foguetes e pás de hélices dos motores a jato por possuírem como característica baixa massa específica (0,9 a 1,5 g/cm³) e boa resistência a corrosão [1].

As fibras de carbono são largamente utilizadas como reforço de compósitos de matriz polimérica. Este reforço se destaca por possuir alta rigidez, alta resistência e baixíssimo coeficiente de expansão térmica. Além disto, podem suportar temperatura contínua de trabalho acima de 1300 °C em atmosfera inerte [2].

Materiais obtidos a partir de polímeros termoplásticos vêm sendo cada vez mais utilizados na indústria aeronáutica internacional nos últimos anos. As principais vantagens das matrizes termoplásticas em relação a outros materiais poliméricos são: resistência à fadiga e elevada temperatura de serviço (uso contínuo) quando comparados a outros materiais poliméricos [3-6].

Os compósitos termoplásticos começaram a ser desenvolvidos e utilizados por possuírem características mais desejáveis do que os compósitos termorrígidos tradicionais, tais como: boa resistência à absorção de água, grande deformação antes da fratura final, alta resistência à fratura, boa resistência ao ataque químico e boa estabilidade térmica [7].

Atualmente tem se ampliado a participação dos polímeros termoplásticos na indústria aeronáutica de constituintes de peças internas para peças de maior responsabilidade estrutural [5-6]. Devido a estas vantagens, atualmente, há grandes projetos de aeronaves que utilizam estes materiais, como por exemplo, o Boeing 787. De acordo com informações do fabricante,

esta aeronave possui 50% em massa de materiais compósitos em sua estrutura, o que permite, com outros fatores, economia de 20% de combustível.

A Figura 1 amostra a distribuição de materiais em sua estrutura.

Figura 1: Distribuição de materiais no Boeing 787.



Fonte: ([3], 2012)

Na Figura 1, é interessante notar que os compósitos laminados (região preta) são utilizados em quase toda a fuselagem da aeronave, enquanto que os metais são usados em pouquíssimas regiões.

A maneira de se conseguir uma transferência eficiente de tensões entre a fibra e a matriz é através de ligação química, adesão física e ancoragem mecânica entre a matriz termoplástica e a fibra de carbono [8-9]. Assim, com o propósito de melhorar a transferência de tensões nos compósitos optou-se pelo tratamento por Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) da fibra de carbono, já que através deste tratamento é possível modificar a rugosidade e a composição química da superfície.

Na literatura, se encontra somente um trabalho do nosso grupo [10] utilizando o tratamento 3IP em fibras de carbono, mas, existem trabalhos em que ligas de CoCr são submetidas ao tratamento 3IP para se obter aumento da rugosidade superficial desta liga [11]. Já com materiais carbonosos, encontram-se polímeros PEEK tratados pelo processo 3IP&D

com deposições de filmes de carbono na forma de diamante, com o objetivo de se obter melhores propriedades biológicas do polímero PEEK [12].

Com tratamento de plasma em fibra de carbono encontra-se um trabalho recente, no qual, as fibras de carbono foram submetidas a tratamento a plasma de rádio frequência com gás oxigênio. Os resultados mostram que houve aumento da rugosidade, formação de grupos químicos na superfície de modo que se obtivessem melhoras nas propriedades mecânicas do compósito confeccionado com as fibras de carbono tratadas [13].

Recentemente, tem-se desenvolvido tratamentos em fibras de carbono com plasma frio [14]. Neste trabalho, as fibras de carbono foram tratadas com plasma frio do gás oxigênio puro e mistura de oxigênio (0,5% e 1%) e nitrogênio, os autores mostraram que houve aumento na rugosidade superficial e introdução de grupos polares na superfície das fibras de carbono. Os testes mecânicos revelaram que os compósitos fibra tratada/polietereimida (PEI) apresentaram-se mais resistentes em relação ao compósito feito com fibras não tratadas.

Na literatura, existem alguns trabalhos em que as fibras de carbono foram submetidas a tratamento térmico. As fibras de carbono foram tratadas com temperaturas que variam de 150 a 200 °C, com taxa de aquecimento de 2°C/ min., em atmosfera inerte por duas horas. Os resultados mostram que houve redução dos grupos polares na superfície das fibras de carbono e conseqüentemente, houve redução nas propriedades mecânicas do material compósito de matriz epoxy [15].

1.2 Pesquisa Bibliográfica Atualizada (Período de 2012 – 2014)

Como parte adicional ao trabalho de Iniciação Científica, desenvolvido no período entre 2010 e 2012, esta seção é dedicada a uma pesquisa bibliográfica dos artigos relacionados ao tratamento de fibras de carbono para a produção de compósitos. Esta pesquisa refere-se ao período de março de 2012 até Outubro 2014. Gostaria de ressaltar que até o presente momento, não se encontra na literatura trabalhos sobre implantação iônica por imersão em plasma (3IP) em fibras de carbono exceto um artigo [10] publicado por nosso grupo, como resultado do trabalho desenvolvido durante a Iniciação Científica. Porém, encontram-se trabalhos com outros tipos de plasma e tratamentos químicos, que também produzem resultados positivos.

Em 2012, houve alguns trabalhos sobre fibras de carbono tratadas com plasma. Em um destes trabalhos, as fibras de carbono e a matriz de polipropileno foram tratadas com plasma de gás oxigênio, posteriormente montou-se o compósito com 10% de fibras de carbono. Os resultados AFM mostraram que houve aumento em cerca de 24% na rugosidade das fibras de carbono após o tratamento com plasma. A análise da composição químicos na superfície das fibras de carbono mostrou que houve formação de grupos carboxílicos e hidroxílicos. A formação de grupos químicos e o aumento de rugosidade das fibras de carbono contribuíram para aumentar a resistência tração e flexão do compósito em até 240%. Ao analisar as micrografias eletrônica (MEV) concluiu-se que a matriz foi arrancada das fibras de carbono não tratada por plasma, já o compósito com fibras de carbono tratadas apresentou matriz residual na fibra de carbono, isso mostra a forte interação química e mecânica entre as fibras de carbono tratadas e a matriz de polipropileno [16].

Em 2012, também houve outro estudo em que se tratou as fibras de carbono com aumentos progressivos nas concentrações de KClO_3 , NaCl , KMnO_4 em solução de H_2SO_4 durante 20 minutos de tratamento em 320°C . Após o tratamentos foram realizados testes de XPS, MEV, ângulo de contato dinâmico (DCA) e teste de tração monofilamentar. Os resultados de XPS mostraram que houve aumento no conteúdo de oxigênio na superfície das fibras de carbono de 4.71% para 18.84%, enquanto que através das imagens de MEV pode-se observar que os sulcos se tornaram mais profundos à medida que aumentava a concentração dos sais e ácidos utilizados. Os resultados do DCA sugerem que o aumento da tensão superficial das fibras de carbono deve-se aos componentes polares que foram introduzidos nas fibras de carbono. Após o aumento progressivo da concentração dos oxidantes houve uma redução de até 3.1% na resistência a tração dos monofilamentos [17].

Em 2013, alguns pesquisadores trataram as fibras de carbono com plasma de radio frequência (RF) e depositaram filme polimérico de heptilamina (HA) na superfície das fibras de carbono. O processo de tratamento consiste em três etapas. A primeira é uma limpeza e ativação da superfície com plasma de Ar (Argônio), já a segunda é o tratamento com plasma de oxigênio para introdução de grupos químicos e aumento da rugosidade que proporciona maior adesão entre a fibra de carbono e o filme de HA. Por último, o tratamento fornece um filme HA na superfície das fibras de carbono. Os resultados de XPS mostraram que houve um aumento de cerca de 170% no conteúdo de oxigênio na superfície das fibras de carbono e 7% grupos hidroxila após o tratamento a plasma de Ar e oxigênio. Para as amostras testadas após a polimerização de HA (3a etapa), átomos de nitrogênio foram introduzidos na superfície das fibras de carbono, eles constituíram 8% dos átomos e o conteúdo de oxigênio reduziu em

23%. Isto acontece porque as fibras de carbono estão recobertas pelo filme de HA. As imagens de AFM mostraram que houve aumento na rugosidade após o tratamento com plasma de oxigênio. Após a formação do filme de HA, houve uma redução da rugosidade superficial por conta da formação do filme de HA. Além disto, foi possível mensurar a espessura do filme de HA, que apresentou espessura de 40 nm [18].

Em 2013, houve outro estudo com fibras de carbono tratadas com plasma de ar atmosférico utilizando a Descarga de Barreira Dielétrica (DBD). Após o tratamento ter sido realizado com tempos de tratamento durante 2, 5 e 10 min., efetuou-se as análises de MEV, AFM e XPS nas fibras de carbono. Os resultados do MEV mostraram pequenas partículas sobre a fibra de carbono, provenientes da camada superficial de resina epoxy que foi atacado durante o tratamento. A partir dos resultados do AFM, é possível notar que a rugosidade superficial foi mais do que o dobro em relação à rugosidade das fibras de carbono não tratadas. Os resultados do XPS mostraram que houve aumento na relação O/C em mais de 250% para o tempo de tratamento de 10 min. As fibras de carbono foram usadas para fabricar amostras de compósito, utilizando como matriz o termoplástico polipropileno (PP). Para averiguar a resistência do material, fez-se o teste ILSS. Os resultados do teste ILSS mostraram que houve aumento em até 67% na resistência interlaminar do compósito para o tempo de tratamento de 5 min. Os autores atribuem este comportamento ao aumento de grupos químicos e da rugosidade superficial provocados pelo tratamento de plasma DBD [19].

Em 2014, pesquisadores trataram as fibras de carbono com ácido nítrico a 70% variando o tempo de tratamento de 0 a 160 minutos. Após o tratamento foram feitas caracterizações XPS, MEV e teste de tração. Os resultados do MEV mostraram que independentemente do tempo de tratamento, a maior parte da superfície das fibras de carbono não apresentou defeitos. As poucas falhas observadas provavelmente foram ocasionadas por danos físicos ou irregularidades no material, ficando assim, suscetíveis ao ataque químico. Apesar da superfície não ter apresentado mudanças significativas, o diâmetro das fibras permaneceu aproximadamente constante até 40 minutos de tratamento, após este tempo de exposição ao ácido, o diâmetro diminuiu rapidamente. Para 160 minutos de tratamento, houve redução de 9,1 % no diâmetro das fibras de carbono. A resistência a tração foi crescente, aumentou em 15% até o tempo de 40 minutos, após este tempo há forte redução na resistência por conta da redução do diâmetro das fibras de carbono. Os resultados de XPS revelaram que houve um gradual aumento nos grupos carboxílico e carbonil para as fibras tratadas até 40 minutos. Para tempo de tratamento maior que 40 minutos a concentração destes grupos químicos permaneceu constante [20].

Em 2014, houve outro estudo com fibra de carbono tratada com plasma de argônio com tempos de tratamento de 30 segundos, 1 e 3 minutos e posteriormente com solução de silano por 20 minutos. As fibras de carbono foram secas por 1 hora a 80 °C. Após o tratamento foram feitos testes de tração no monofilamento de fibra de carbono para as fibras tratadas com plasma e com silano separadamente. Os resultados mostraram que houve redução na resistência da fibra de carbono de até 16% para tratamento com plasma durante 3 minutos. Os autores atribuem este resultado ao dano que o tratamento com plasma causa nas fibras de carbono. Já a resistência das fibras de carbono tratadas com silano, não sofreu alteração significativa na resistência mecânica. Para o teste de XPS, os resultados mostraram que a maior concentração de grupos hidroxílicos foi para a amostra tratada com plasma por 1 minuto, porém, houve redução para o tempo de tratamento de 3 minutos. Com os resultados do teste de ILSS das amostras de compósito feito com polipropileno, foi possível concluir que houve aumento de 29,7% na resistência do compósito em relação às fibras não tratadas para o tempo de tratamento com plasma de 3 minutos, este comportamento deve-se a introdução de grupos químicos na superfície das fibras de carbono. Para as amostras de compósitos feitos com fibras tratadas com silano e plasma, o aumento na resistência foi de 48,7% para as amostras tratadas com silano e plasma por 1 minuto, em relação ao compósito feito com fibras não tratadas. Os autores atribuem este resultado aos grupos hidroxílicos que proporcionam melhor adesão entre as fibras de carbono e a matriz de polipropileno [21].

Tendo em vista os estudos dos tratamentos superficiais de fibras de carbono para a obtenção de compósitos realizados por vários autores, conclui-se que tanto os tratamentos químicos como os de plasma favorecem um aumento da rugosidade e a introdução de grupos polares na superfície das fibras de carbono. Estas características também foram observadas neste trabalho. Porém, o tratamento 3IP, além de ter sido eficiente no aumento da resistência mecânica do compósito, continua tendo seu caráter inovador.

Neste trabalho, são apresentados no capítulo 2 aspectos teóricos relevantes das fibras de carbono, do tratamento 3IP e da caracterização destas fibras por AFM, MEV, RAMAN e XPS. Além disto, são apresentados a metodologia e os resultados das caracterizações da fibra de carbono.

No capítulo 3 são mostrados os aspectos teóricos para a produção e caracterização do compósito, tais como, os tipos de matrizes poliméricas, o processo de compressão a quente e o ensaio de cisalhamento interlaminar. Também, são discutidos os resultados de ILSS e MEV dos compósitos obtidos.

No capítulo 4 são apresentadas as conclusões e as referências bibliográficas referente ao período de (1996 – 2012). Finalmente, em anexo, são apresentadas as participações em congressos, assim como o artigo publicado em revista científica internacional.

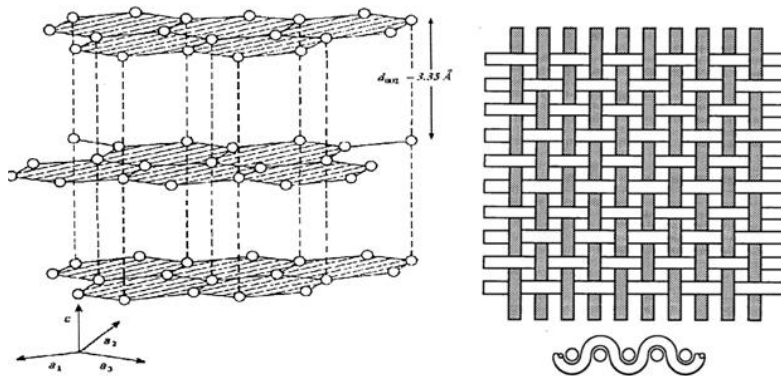
Parte deste trabalho de graduação foi desenvolvida durante a minha iniciação Científica, realizada entre Março de 2010 a Março de 2012 e foi financiada pela FAPESP (2009/18381-5). O projeto de iniciação científica estava inserido em um projeto maior referente à linha de pesquisa Jovem Pesquisador da Fapesp, processo:2007/03714-3.

2 FIBRA DE CARBONO

2.1 Fundamentos Teóricos da Fibra de Carbono

O material estudado é a fibra de carbono, um material com grande potencial, utilizado principalmente, na constituição de materiais compósitos destinados à indústria aeronáutica. É um material, composto por átomos de carbono e produzido em forma de tecido, como mostra a Figura 2, cada “cabo” de fibra indicada na Figura possui três mil mono-filamentos. A fibra possui baixa resistência ao impacto, alta resistência à tração e compressão, alta resistência à temperatura e baixa molhabilidade, esta última característica não é muito importante já que para a produção de material composto com boa resistência é necessário que se tenha pouca umidade na interface fibra/matriz [22].

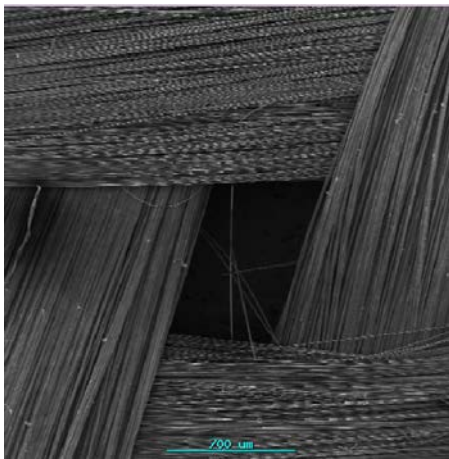
Figura 2 – Esquema de como os átomos de carbono se arranjam na fibra e a forma de como a fibra é produzida.



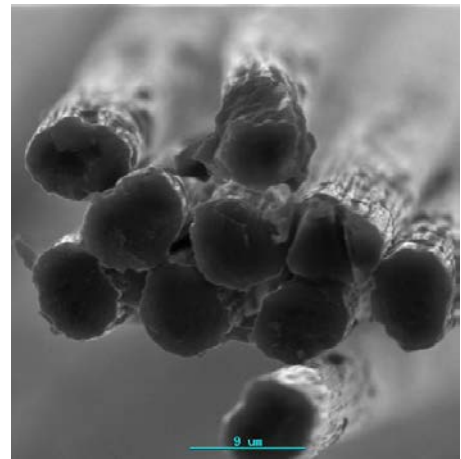
Fonte: [23]

A Figura 3 apresenta as fotos da microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de carbono. Na Figura 3.a. é mostrado o tecido (*plain weave*) com ampliação de 50x e na Figura 3.b. alguns dos três mil monos-filamento (diâmetro médio de 8,0 μm) são mostrados através da imagem da seção transversal obtida por MEV com ampliação de 5000x.

Figura 3: a) Fibra de Carbono com ampliação de 50x ; b) Fibra de Carbono com ampliação de 5000x



a)



b)

Fonte: (Autor, 2010)

As fibras de carbono são comumente produzidas a partir da fibra do polímero chamado poliacrilonitrila (PAN), também conhecido comercialmente como ‘Orlon’. Esta precursora da fibra de carbono possui um conteúdo médio de carbono de 67% em massa e um teor de carbono fixo por volta de 50% em massa [24]. Por ser termoplástico e, portanto fusível [24], a PAN passa por um demorado processo de estabilização oxidativa. Além de contornar esta deficiência, este tratamento é um forte fator que determina a qualidade final da estrutura da fibra de carbono, já que o tratamento oxidativo prepara a estrutura da fibra para suportar as rigorosas temperaturas do processamento de conversão do polímero em fibras de carbono, desta maneira, reduz a possibilidade de sua fusão [23].

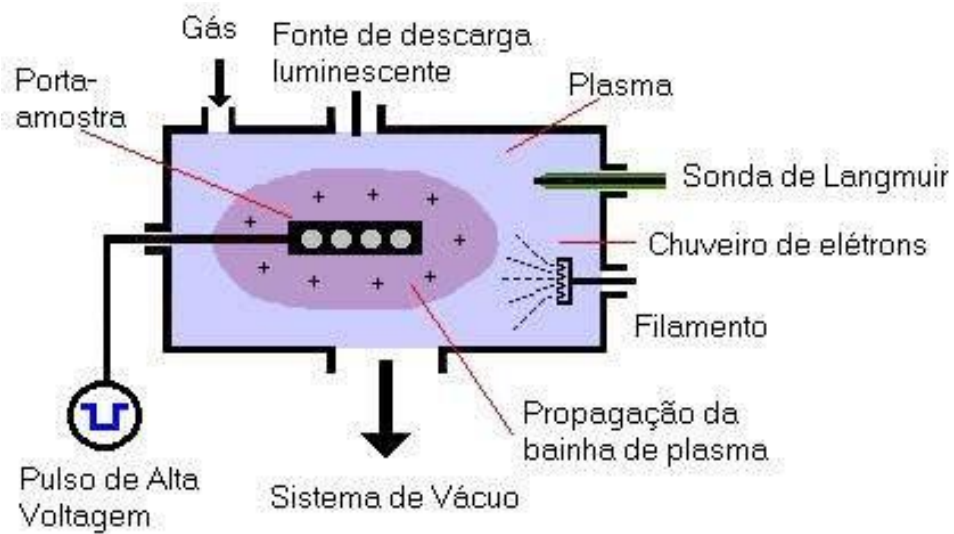
As fibras de carbono como obtidas têm, geralmente, pouca afinidade com as matrizes poliméricas que são amplamente utilizadas para fabricação de materiais compósitos. Com o

objetivo de amenizar esta deficiência, é comum fazer um recobrimento com resina epóxi. Esta resina, também chamada de poliepóxido, é um plástico termo fixo que endurece quando se mistura com um agente catalizador.

2.2 Tratamento de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP)

Este tipo de tratamento, também conhecido como “Plasma Based Ion Implantation (PBII) ou Plasma Ion Implantation (PII)”. Conceitualmente, o sistema 3IP consiste de uma câmara de vácuo com porta-amostras, fonte de plasma e um gerador de pulsos de alta tensão que está esquematizado na Figura 4:

Figura 4. Apresentação esquemática para Implantação Iônica por Imersão em Plasma.



Fonte: Adaptada de [25]

No processo 3IP, o porta-amostras fica imerso no plasma no qual são aplicados pulsos de alta tensão negativa em relação ao potencial de plasma (geralmente próximo ao potencial das paredes da câmara, que aterrada, é igual a zero). A tensão negativa aplicada repele os elétrons do plasma para longe do porta-amostras, enquanto, acelera os íons positivos do plasma são acelerados em direção às amostras, criando uma bainha de plasma ao redor do porta-amostras e implantando os íons. O plasma pode ser gerado por uma variedade de fontes, incluindo, mas não limitando a filamento quente, rádio frequência, ressonância ciclotrônica de

elétrons, magnetron, descarga luminescente [26]. No sistema 3IP utilizado neste trabalho, o plasma é gerado por descarga luminescente. A amplitude de tensão aplicada pode variar entre 1 e 100 KV, dependendo do tipo de aplicação.

Existe outro processo de introdução de nitrogênio que é a implantação iônica convencional por feixe de íons. O quadro 1 abaixo resume as principais vantagens e limitações do processo 3IP se comparado às de feixe de íons [27].

Quadro 1. Comparações entre 3IP e implantação convencional

| Vantagens | Desvantagens |
|---|--|
| Implantação tridimensional das peças sem necessidade de manipulação | Distribuição não homogênea das energias dos íons |
| Tempo de processamento independe do tamanho da área a ser implantada | Não seletividade da carga ou massa dos íons |
| Tratamento em baixa ou alta temperatura | Emissão de elétrons secundários com limitação da eficiência do processo e geração de raios-X |
| Facilidade de tratamento de peças grandes e de geometria complexa | Dificuldade de monitoramento preciso da dose aplicada por unidade de área |
| Processo relativamente simples na construção e é de baixo custo | |
| É possível tratar a superfície do material em baixa, média e alta energia | |
| A camada tratada não é filme, por isso não delamina | |

2.3 CARACTERIZAÇÕES DA FIBRA DE CARBONO

2.3.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

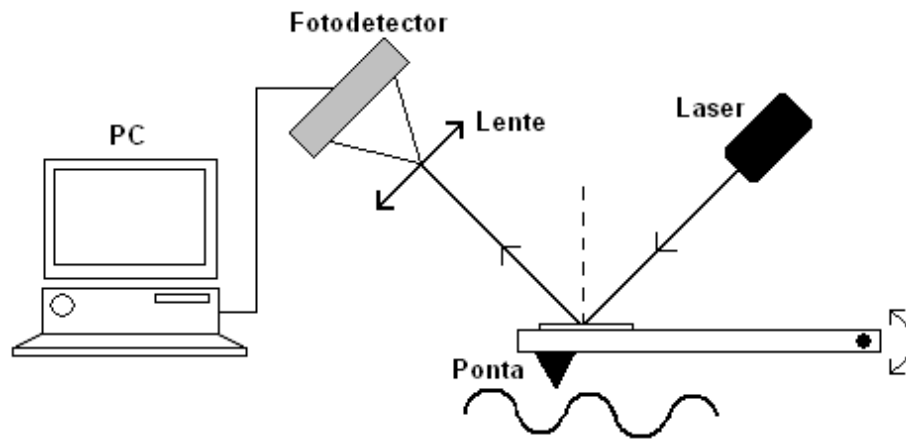
A microscopia de força atômica é utilizada para avaliar a topografia e rugosidade de uma superfície. Esta técnica fundamenta-se no processo de varredura por sonda, permitindo visualizar a topografia tridimensional de uma superfície na escala nanométrica e micrométrica.

O princípio de funcionamento deste aparelho é relativamente simples. Baseia-se em mecanismos mecânicos e óticos. A Figura 5 apresenta um diagrama esquemático de funcionamento de um microscópio de força atômica.

O mecanismo mecânico de uma sonda de um microscópio de força atômica é constituído de uma alavanca (cantiléver) contendo uma ponta de prova muito aguda (<100 angstroms) numa de suas extremidades. Já na parte ótica, na parte superior da haste é colocado um espelho que reflete a luz de um feixe de laser para uma lente.

Quando a agulha é passada pelo material a ser analisado, as interações interatômicas entre a ponta de prova e a superfície da amostra causam a deflexão do cantiléver, que acompanha as variações da topografia da superfície. Um feixe de laser, refletido sobre o cantiléver, incide em um fotodetector (matriz de fotodiodos), cujo sinal de saída é recolhido por um amplificador diferencial, que mede as variações de posição e da intensidade da luz produzidas pelas deflexões do cantilever. Assim os movimentos nanométricos podem ser detectados, gerando sinais elétricos que são armazenados e processados por um computador e convertidos em imagens topográficas, bi ou tridimensionais da superfície do material em resolução atômica [28].

Figura 5: Diagrama esquemático de um microscópio de força atômica.



Fonte: [28]

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A principal função do MEV é produzir uma imagem de aparência tridimensional varrendo a superfície de uma amostra com feixe de elétrons. A forma e o tamanho dos acidentes topográficos na superfície de uma amostra sólida podem ser visualizados com uma resolução e riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançados em um microscópio ótico. Alguns números típicos mostram a vantagem de um MEV, que tem resolução de cerca de 4nm, profundidade de foco de 300 vezes maior do que um microscópio ótico e uma ampliação nominal nos equipamentos mais modernos de até 500.000 vezes [29].

2.3.3 Espectroscopia Raman

Carbonos grafíticos e outros carbonos amorfos apresentando ligações do tipo sp^2 são fortes espalhadores Raman. A espectroscopia Raman é uma ferramenta de análise não destrutiva, que vem ampliando sua utilização na caracterização de diamantes e materiais carbonosos em geral. Este instrumento fornece úteis informações sobre a presença de fases e alterações na estrutura do material em análise. A espectroscopia Raman é capaz de distinguir

zonas com baixa, média e alta organização estrutural em materiais carbonosos. A distinção de maior ou menor ordenamento de planos basais grafiticos é dada por bandas de ordem (banda G) e desordem (banda D) em espectros Raman. As bandas em 1355 e 1582 cm^{-1} , designadas por bandas D e G, respectivamente, são as linhas espectrais mais características do espectro Raman de materiais carbonosos [30].

2.3.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X[30]

A técnica XPS possibilita identificar mudanças de estado químico que ocorrem em uma superfície quando dois ou mais átomos estão combinados. Quando dois átomos estão ligados ocorre transferência eletrônica entre os átomos, um se torna mais negativo e o outro mais positivo. Então ocorrem pequenas mudanças nas energias de ligação de elétrons e conseqüentemente nos picos. Dessa forma, o estado químico dos átomos pode ser determinado no espectro XPS. Basicamente o equipamento XPS funciona da seguinte maneira: as amostras são colocadas numa câmara de alto vácuo e raios-X são incididos sobre elas. Os fotoelétrons ejetados passam por um espectrômetro de massa e são contados em um detector. Obtém-se então, no sistema de aquisição de dados, o espectro estendido (espectro *survey*) que mostra as fotoemissões numa longa faixa de energia, sendo possível identificar qualquer elemento químico (exceto hidrogênio e hélio), então, para determinar os tipos de ligações químicas presentes nas amostras, utiliza-se um espectro de alta resolução e com menor varredura. Isso é feito localizando-se a posição exata de cada pico e utilizando valores tabelados da energia de ligações [30].

Para este trabalho a análise XPS foi utilizada para determinar quantitativamente e qualitativamente as alterações na atividade superficial na fibra de carbono antes e depois de tratadas pelo processo 3IP com plasma do gás nitrogênio e de ar atmosférico. A análise foi realizada no Laboratório do Instituto de Materiais e Química do Meio Ambiente da Academia de Ciências Húngara com o modelo Kratos XSAM 800 espectrômetro.

2.4. MATERIAIS E MÉTODOS (TRATAMENTO DA FIBRA DE CARBONO)

2.4.1 Materiais

As fibras de carbono foram fornecidas pelo grupo de desenvolvimento de materiais compósitos do departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia de Materiais da UNESP de Guaratinguetá - FEG. Estes substratos foram comprados da HEXCEL na forma de tecido *plain weave* contendo 3000 monofilamentos por cabo (código: F3G282(0)-60''-GR), com recobrimento epóxi e de massa específica 1,77 g/cm³.

2.4.2 Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP)

O tratamento 3IP já foi descrito anteriormente na parte de Fundamentos Teóricos, onde foram apresentados os princípios básicos do equipamento e do processo 3IP. Todos os tratamentos foram realizados com a colaboração do Dr. Mário Ueda (chefe do Laboratório Associado de Plasma- LAP-INPE São José dos Campos). As fibras de carbono na forma de tecido *plain weave*, com seção 10x10 cm foi colocado no suporte para o tratamento 3IP como mostrado na Figura 8. O pulsador RUP4, como mostrado na Figura 6, forneceu um pulso de tensão com comprimento de 20µs, frequência de 200 Hz e tensão de 3kV, corrente de implantação foi de 0,2 A. Já as figuras. 7 e 9 mostram a câmara 3IP, onde é possível observar a cor violeta do plasma de nitrogênio (Figura 9), utilizou-se plasma do gás nitrogênio e ar atmosférico, a pressão de trabalho foi de 6.2×10^{-3} mbar.

Figura 6: Pulsador RUP



Figura 7: Câmara 3IP



Figura 8: Amostras no suporte

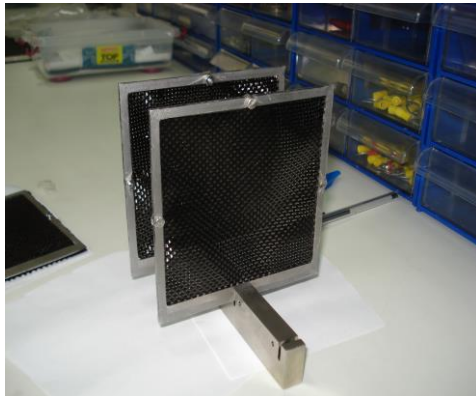


Figura 9: Câmara com plasma



Fonte: (Autor, 2010)

Tendo em vista que todos os outros parâmetros já citados são constantes, foram feitos tratamentos com variação do tempo de 2, 5, 10 e 15 minutos de exposição do material ao plasma. Após os tratamentos, as fibras de carbono foram caracterizadas pelas técnicas AFM, MEV, Espectroscopia Raman e XPS.

2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram feitas com o microscópio da marca JEOL, modelo JSM 5310, localizado no Laboratório Associado de Sensores e

Materiais (LAS), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em São José dos Campos – SP, como mostrado na Figura 10.

Figura 10: Microscópio Eletrônico de Varredura LAS-INPE



Fonte: (Autor, 2010)

2.4.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As análises de AFM deste trabalho foram feitas com o microscópio da marca Veeco, modelo Digital Instrumentos NanoScope V, localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE, em São José dos Campos-SP.

2.4.5 Espectroscopia Raman

Obtivemos os espectros de espalhamento Raman usando o equipamento Figura 11 MicroRaman Sistema 2000 da Renishaw, no laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE- São José dos Campos.

Figura 11. Aparelho de Espectroscopia de Espalhamento Raman, LAS-INPE.



Fonte: (Autor, 2010)

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

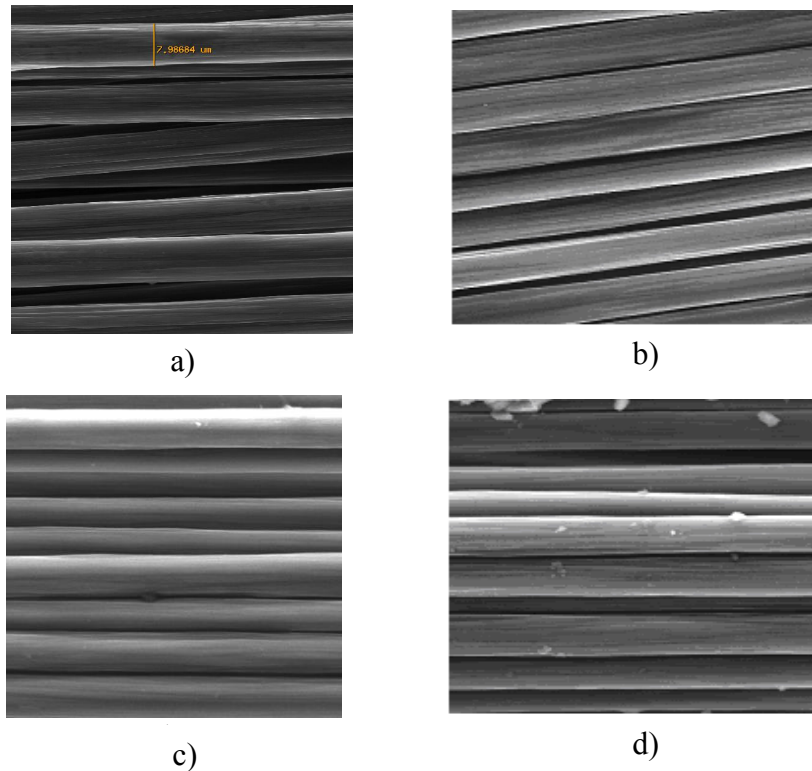
2.5.1 Tratamento com gás nitrogênio

2.5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 12 mostra o aspecto superficial da fibra de carbono, percebe-se que a fibra de carbono não tratada (Figura 12.a) possui pequenos sulcos no sentido axial, isso nos permite dizer que esta é uma característica que a fibra de carbono já possuía antes do tratamento, pois é a fibra como recebida. Nas demais, fotos nota-se que com o aumento do tempo de tratamento de zero até 5 minutos os pequenos vales foram gradualmente se aprofundando, mas, quando a amostra foi exposta em plasma durante 10 minutos (Figura 12.d), observa-se o aparecimento de partículas brancas, que podem ser atribuídas à resina epóxi que recobre a fibra de carbono como recebida. Estas observações estão de acordo com trabalhos de outros

autores [29] que trataram as fibras de carbono através de soluções ácidas e também por plasma de catodo oco.

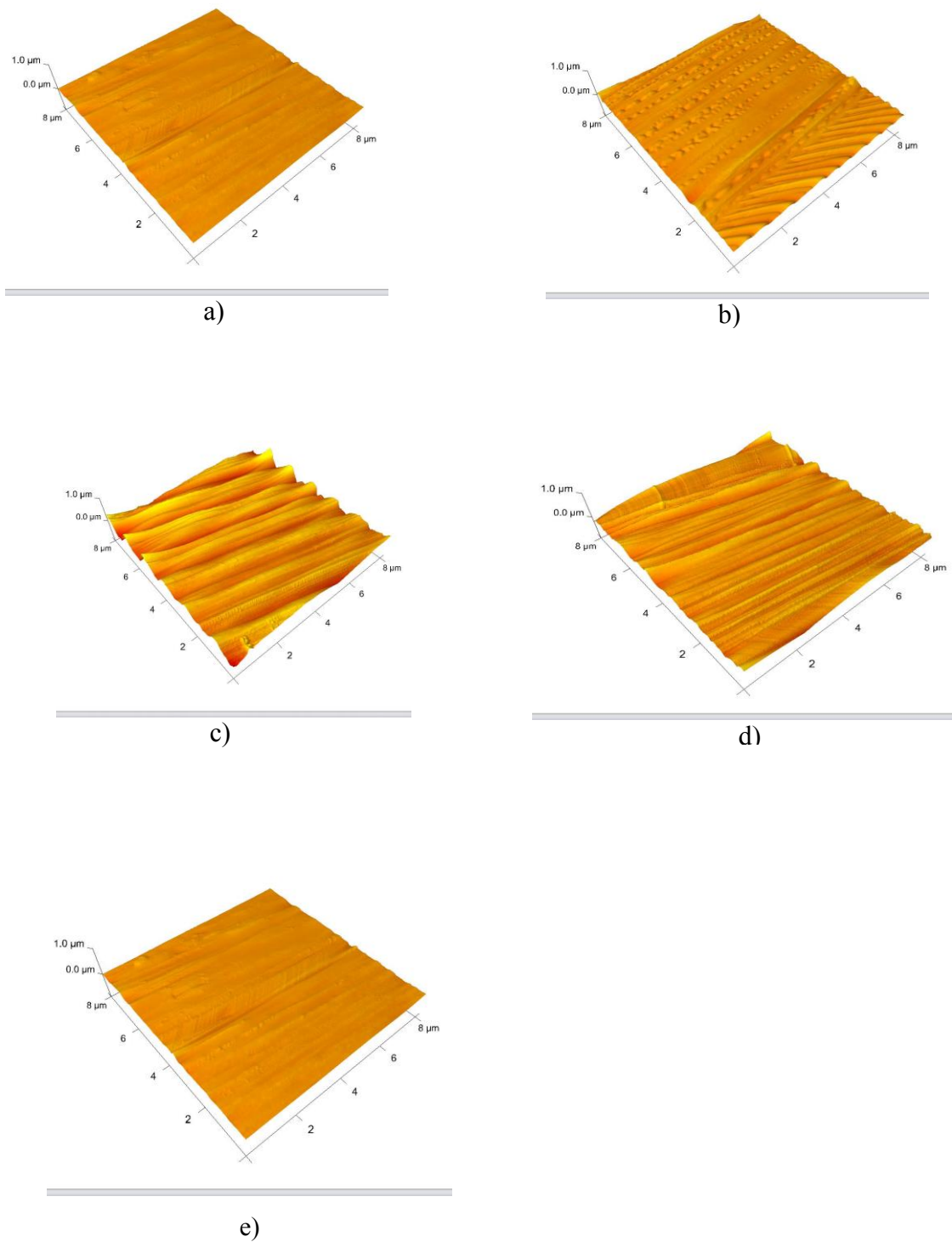
Figura 12. Micrografias (MEV) fibra de carbono: a) Fibra de Carbono não tratada b) Fibra de Carbono 2min. - 2000x c) Fibra de Carbono 5min. - 2000x d) Fibra de Carbono 10min. 2000x



2.5.1.2 Microscopia de força atômica (AFM)

A Figura 13 e a Tabela 1 mostram as imagens e as rugosidades, respectivamente, obtidas da fibra de carbono pela técnica AFM. Ao analisar os dados da rugosidade R_q referente à área de $64\mu\text{m}^2$ na tabela 1, nota-se que para a fibra tratada durante 2min., houve um aumento no valor da rugosidade de cerca de 3 vezes e da tratada durante 5min. de 6,5 vezes em relação a não tratada (14nm). Entretanto, há um limite para esta relação, já que a rugosidade da fibra tratada durante 15 min. diminuiu praticamente para o mesmo valor rugosidade da fibra não tratada. Tal observação deve-se principalmente ao fato do ataque superficial da FC (*sputtering*) predominar sobre a formação da camada nitretada implantada no decorrer do tempo de tratamento.

Figura 13. Micrografias (AFM) fibra de carbono com área de análise de $64 \mu\text{m}^2$: a) Fibra não tratada b) Fibra tratada 2 min. c) Fibra tratada 5 min. d) Fibra tratada 10 min e) Fibra tratada 15 min.



Portanto, de modo geral, a rugosidade é proporcional ao tempo de tratamento, como se pode observar, há aumento dos sulcos presentes nas fotos da Figura 13. Por exemplo, quando se compara as Figura 13.a, referente à imagem da fibra não tratada e a Figura 13.c, que diz respeito à imagem da fibra tratada durante 5 min..Esse aumento de rugosidade também foi observado em outros materiais tratados por 3IP [29]. Ao analisar a micrografia Figura 13.e, para o tempo de tratamento de 15 min. é possível observar que não houve mudanças significativas no relevo da fibra tratada com relação a fibra não tratada.

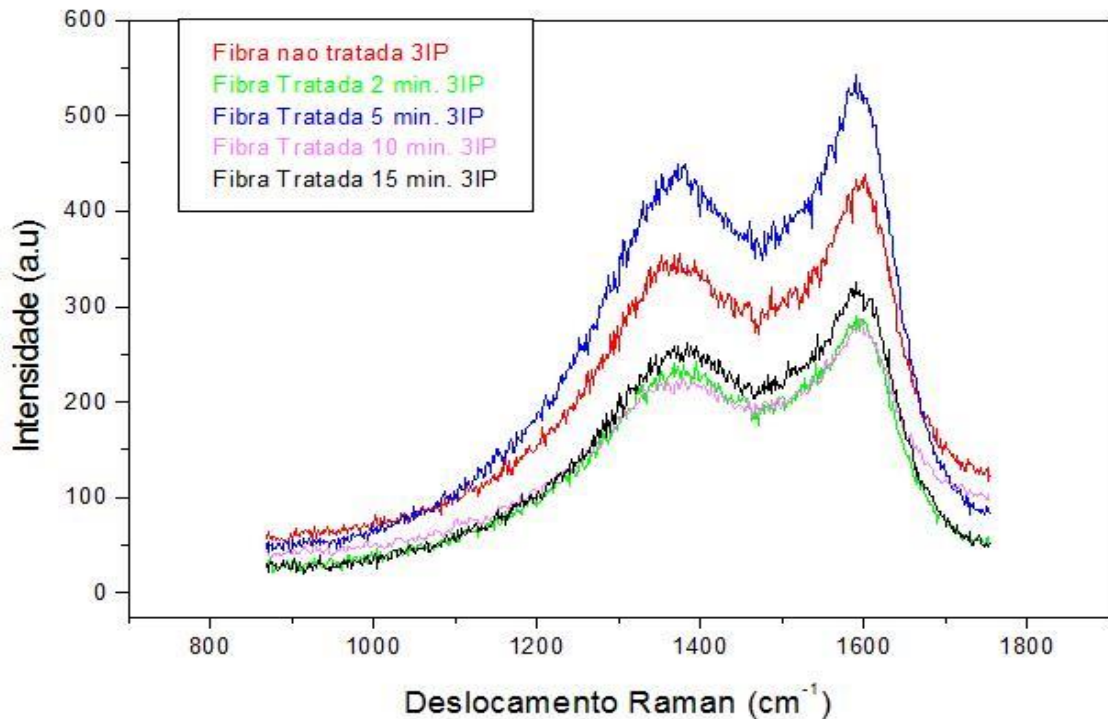
Tab.1 Tabela de Rugosidades quadrática média (Rq) e aritmética (Ra)

| RUGOSIDADE (ÁREA=64 μ m ²) | | |
|--|-------|-------|
| AMOSTRAS | Rq | Ra |
| Não tratada | 14.0 | 10.20 |
| Tratada 2 min. | 25.10 | 18.10 |
| Tratada 5 min. | 90.90 | 72.80 |
| Tratada 10 min. | 46.90 | 35.80 |
| Tratada 15 min. | 14.00 | 9,94 |

2.5.1.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman para as amostras tratadas e não tratadas Figura 14 foram similares, apresentando as bandas D e G características das fibras de carbono em cerca de 1376 cm^{-1} e 1594 cm^{-1} . Houve somente um pequeno deslocamento Raman da fibra tratada em relação à não tratada. Assim, pode-se inferir que não houve mudanças significativas na forma cristalina da fibra de carbono após o tratamento 3IP. Estes resultados estão próximos daqueles apresentados por Burakowski e colaboradores no estudo do tratamento das fibras de carbono por plasma de catodo oco [30].

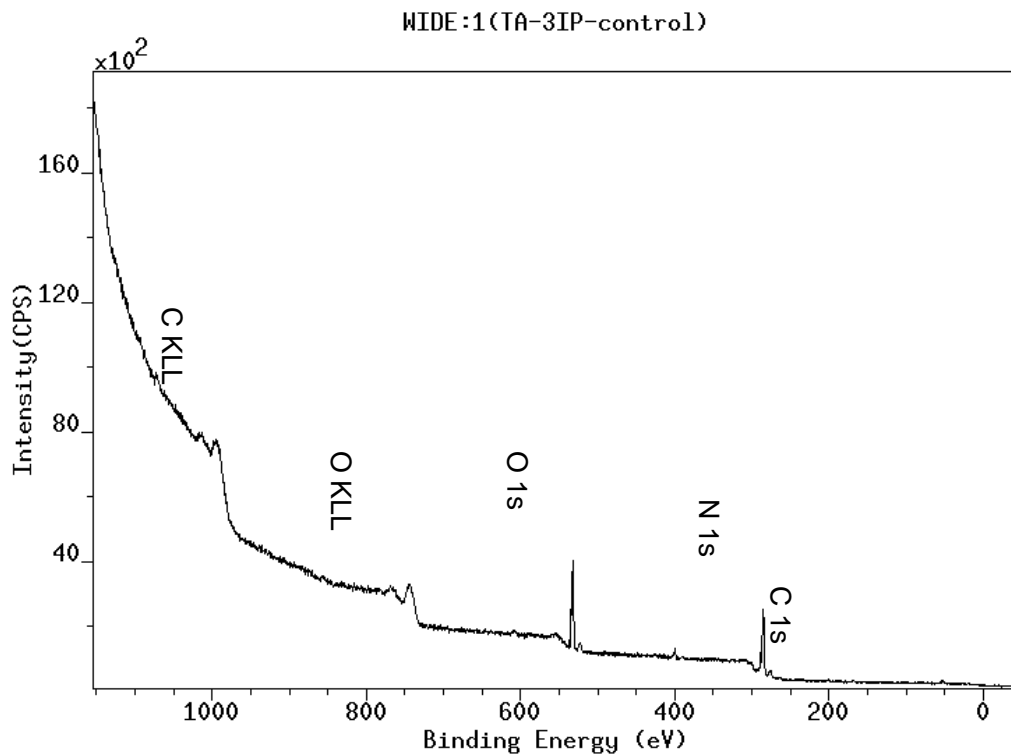
Figura 14: Espectros Raman das fibras de carbono tratadas e não tratadas.



2.5.1.4 Espectroscopia Eletrônica de Raios-X (XPS)

A Figura 15 mostra uma visão geral do espectro da fibra de carbono como recebida e seus componentes, nesta figura nota-se a presença dos elementos C, O e N, através dos picos característicos de C1s, CKLL, O1s, OKLL e N1s respectivamente. É interessante lembrar que o nitrogênio e oxigênio, presentes na fibra de carbono como recebidas, provém do precursor da fibra de carbono (poliacrilonitrila) e da camada epóxi que reveste a fibra de carbono. Além disto, há pequenas quantidades de oxigênio proveniente do ar atmosférico que permanecem na câmara 3IP durante o tratamento das fibras de carbono.

Figura 15: Visualização geral do espectro da fibra de carbono não tratada



Os picos presentes na Figura 15 referem-se à fibra de carbono como recebida, estes picos são ampliados e mostrados na Figura 16a a Figura 16c. Os picos de O 1s, Figura 16.a e N 1s na Figura 16.b apresentam-se de maneira simétrica e com energia de ligação de 532,9 eV e 400,5 eV, respectivamente. O pico C 1s da fibra de carbono não tratada é mostrado detalhadamente na Figura 16.c, neste gráfico o pico de C 1s é decomposto em três componentes: C1 em 285 eV (corresponde a ligação C-C e C-H), C2 com 286,6 eV (ligação C-O e C-N) e C3 em cerca de 289,5 eV (ligação O=C-O).

Figura 16.a Ampliação do pico do O da fibra de carbono não tratada

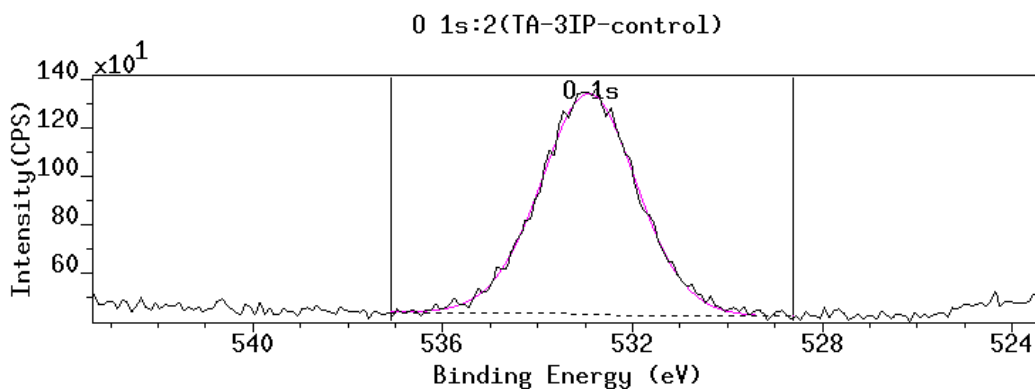


Figura 16.b Ampliação do pico do N da fibra de carbono não tratada

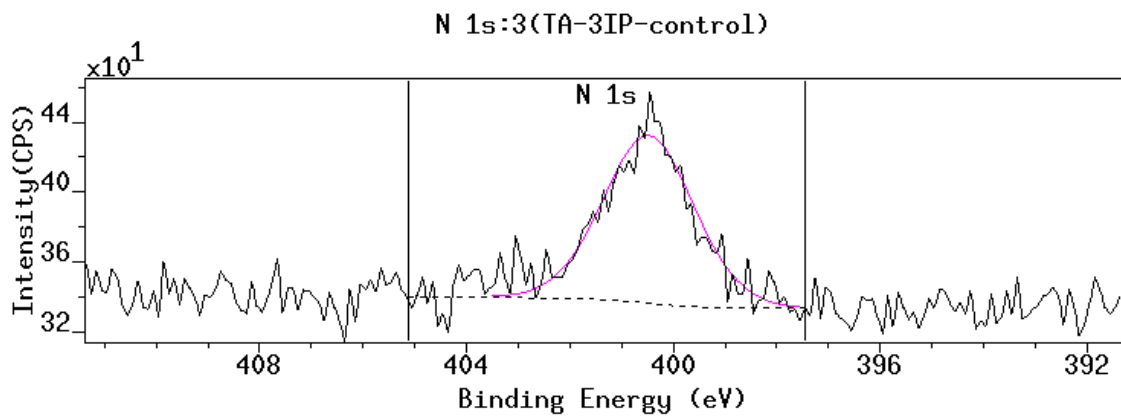
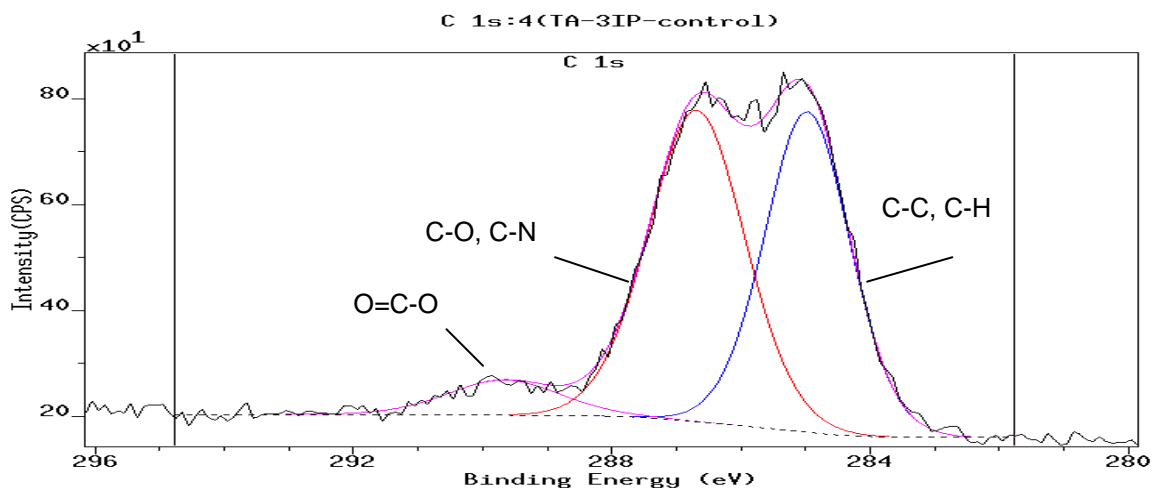


Figura 16.c Ampliação do pico do C da fibra de carbono não tratada



A composição química (% atômica) da superfície das fibras de carbono tratadas por 3IP é mostrada na Figura 17. As proporções em porcentagem para a fibra de carbono como recebida são: C- 66.4 %, O- 29.4 %, N- 4.2 %. Através da Figura 17 é possível notar que com o aumento do tempo de tratamento, o teor C teve um pequeno aumento, em torno de 5%, entretanto, houve um aumento no teor de N de até 50%, mas houve redução no teor de O de até 25%.

A Figura 18 mostra a relação entre estes elementos, por esta figura é possível concluir que houve uma forte redução da relação O/C, leve aumento na proporção de N/C e forte aumento na relação N/O. Estes fatos podem ser explicados pela ocorrência de dois fenômenos característicos durante o processo 3IP, o primeiro diz respeito ao *sputtering* (remoção de

material), que remove a camada epóxi rica em oxigênio, assim, há redução deste elemento na composição da amostra. Já o segundo, diz respeito à implantação de nitrogênio na superfície da amostra.

Figura 17. Composição da superfície por tempo de tratamento.

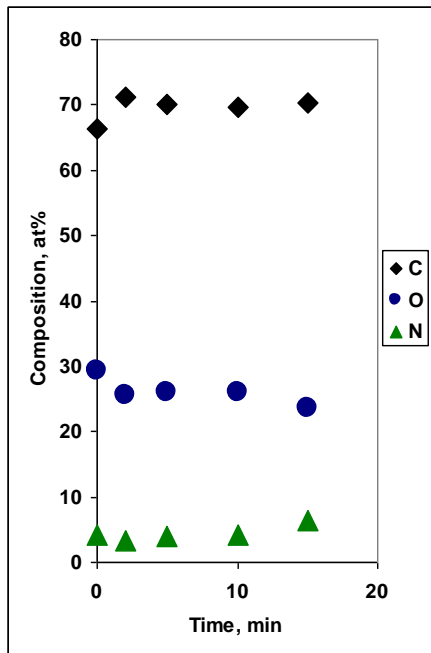
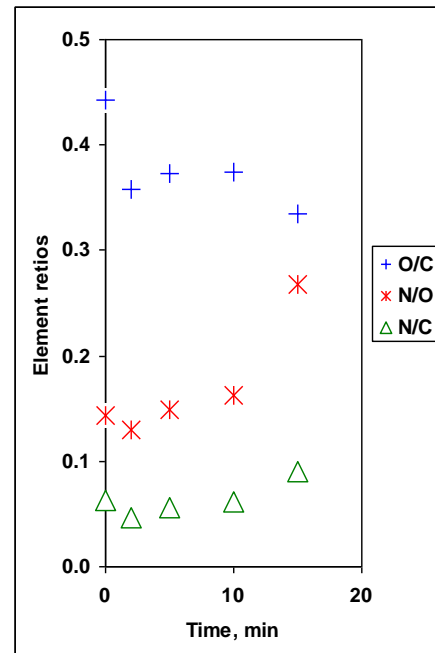


Figura 18. Relação de proporção entre O/C, N/C e N/O.



O detalhamento do pico C 1s apresentado nas Figuras 19 a 22 permitem fazer uma comparação com o correspondente pico da fibra não tratada (Figura 16.c e Figura 17). Por estas figuras percebe-se que houve aumento na intensidade do componente C1.

Figura 19. Deconvolução do pico C 1s da fibra tratada 2 min.

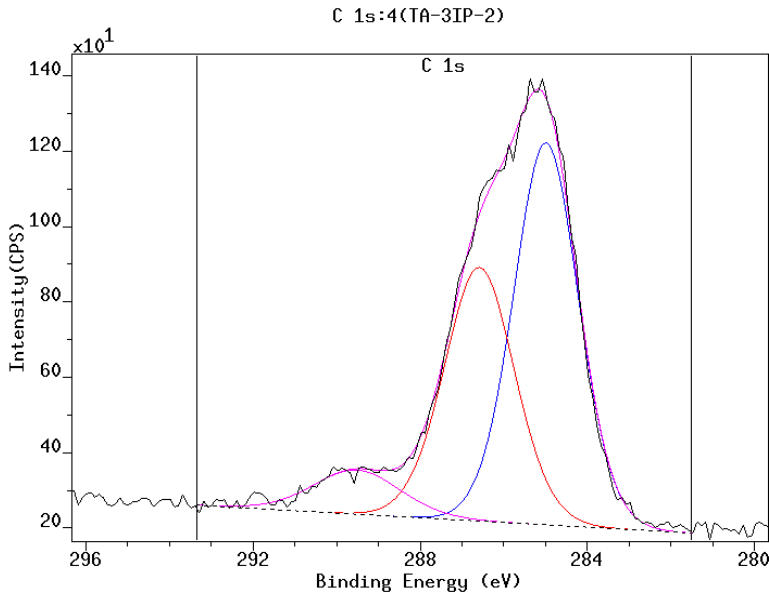


Figura 20. Deconvolução do pico C 1s da fibra tratada 5 min.

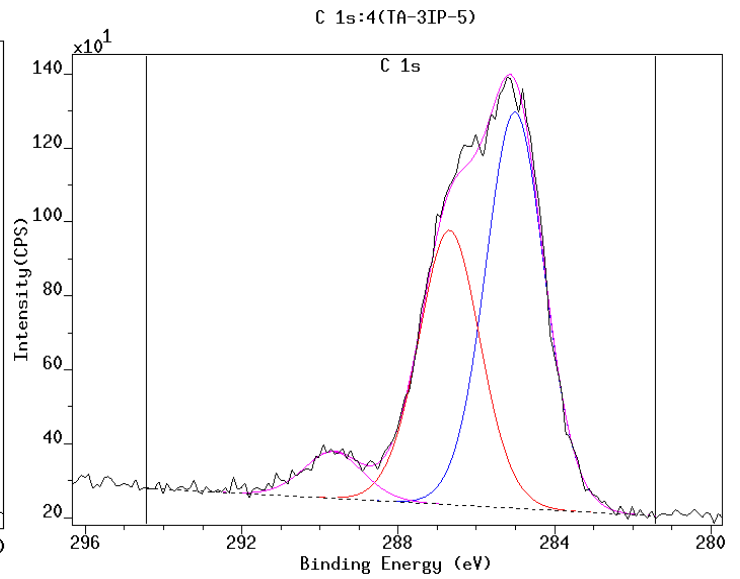


Figura 21. Deconvolução do pico C1s da fibra tratada 10 min.

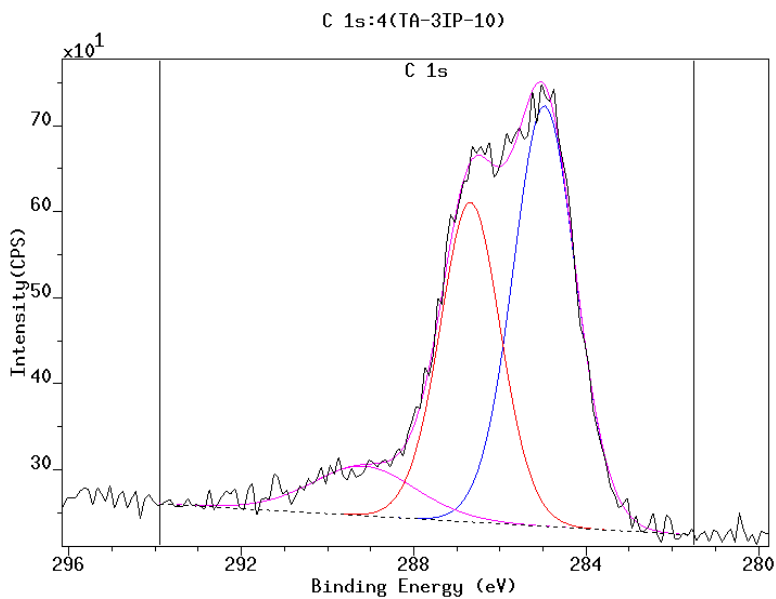
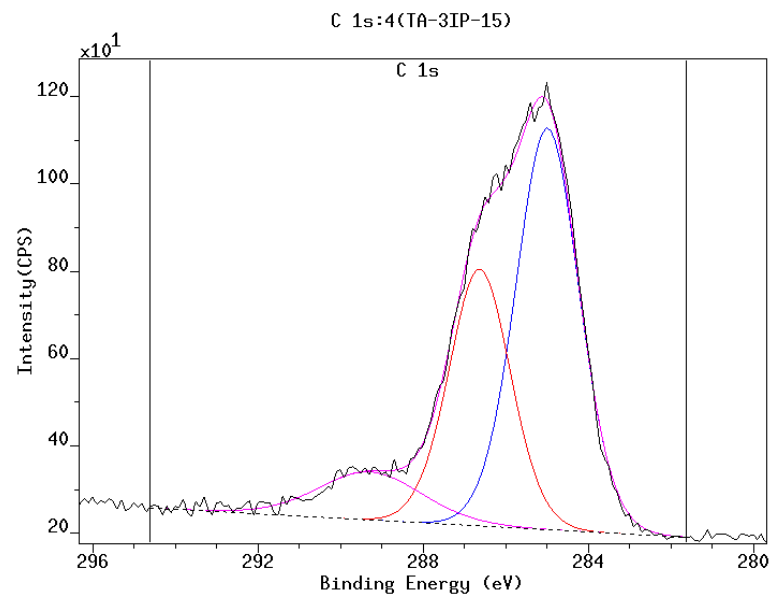
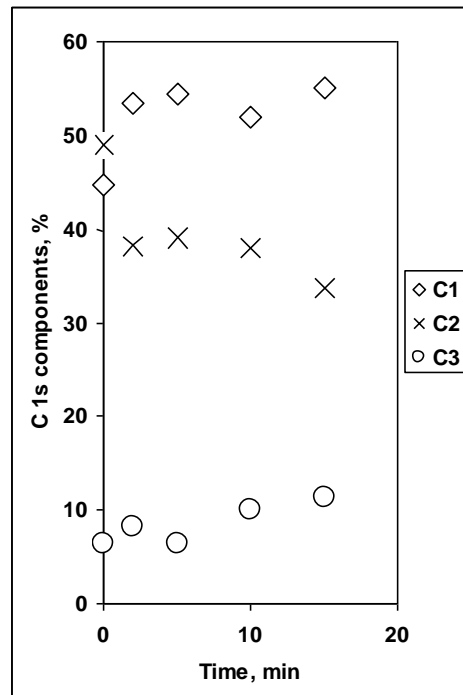


Figura 22. Deconvolução do pico C1s da fibra tratada 15 min.



Ao analisar o percentual dos componentes C1, C2 e C3 na superfície da fibra de carbono, através da Figura 23 percebe-se que houve aumento do componente C1 (ligações C-C e C-H) e C3 (ligação O=C-O) e redução de C2 (ligação C-O e C-N) em função do tempo de tratamento.

Figura 23 Evolução de dos picos C 1s de cada componente vs tempo de tratamento 3IP



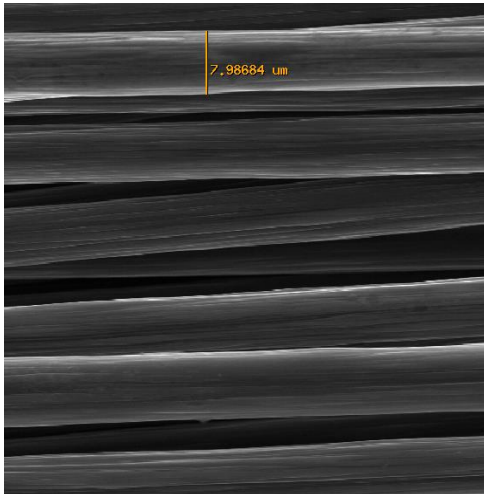
2.5.2 Tratamento com plasma de ar atmosférico

2.5.2.1 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

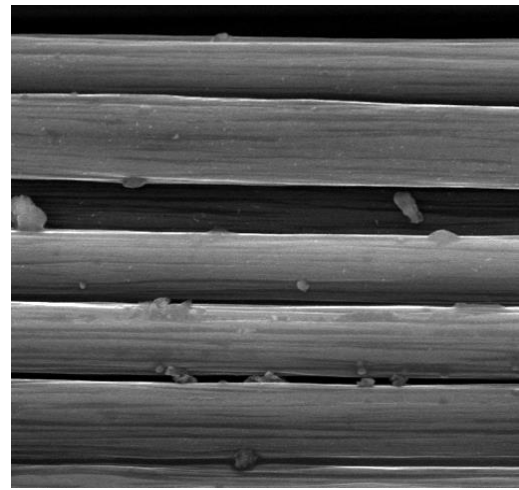
A Figura 24 mostra o aspecto superficial da fibra de carbono, como já observado nas imagens MEV para as fibras de carbono tratadas com plasma de nitrogênio, as fibras de carbono não tratadas (Figura 24. a) possuem pequenos vales no sentido axial, devido a processos de fabricação. De modo geral, foi possível notar pequenas alterações na profundidade dos vales com o aumento do tempo de tratamento. A Figura 24.b mostra a fibra de carbono tratada durante 2 min., nesta micrografia é possível ver que houve aumento da profundidade dos sulcos em relação à fibra não tratada, além disto, nota-se também partículas distribuídas na superfície oriundas da resina epóxi, que recobre a fibra de carbono. Estas observações sugerem um aumento na rugosidade da fibra após o tratamento, que foi confirmado através de análise AFM. É interessante perceber que as partículas não aparecem

com a mesma frequência nas Figuras 24.c e Figura 24.e das fibras tratadas. É válido ressaltar que o tratamento 3IP sobre as fibras de carbono não é homogêneo, produzindo algumas regiões mais lisas e outras mais rugosas contendo as partículas de epóxi.

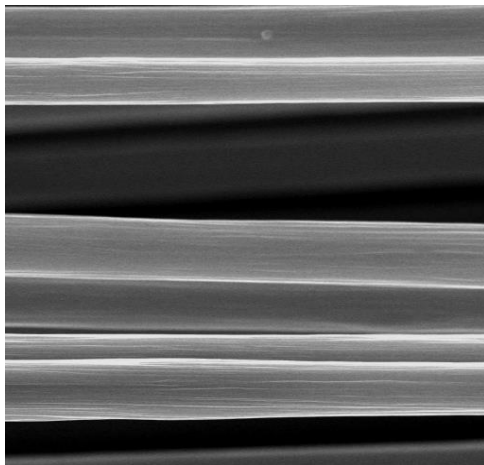
Figura 24. Micrografias (MEV) Fibra de carbono, ampliação de 2000x: a) não tratada b) 2min. c)5min. d) 10min. e) 15min.



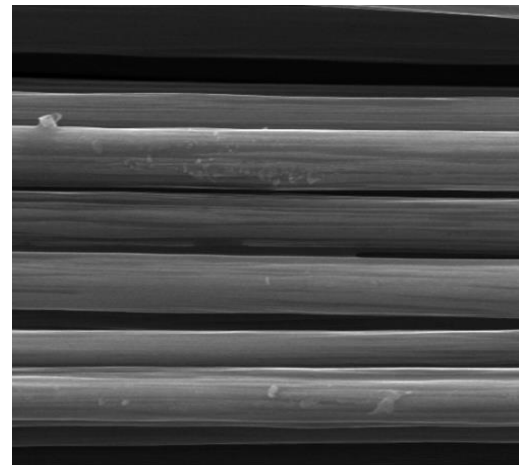
a)



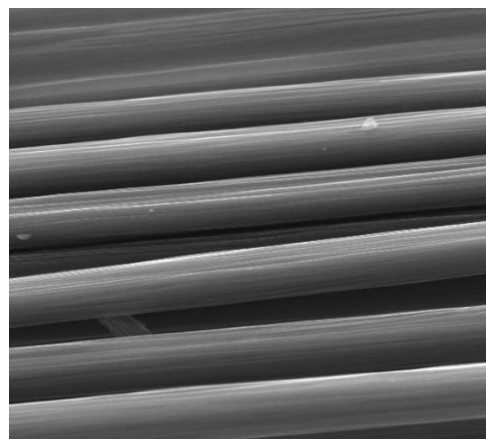
b)



c)



d)



e)

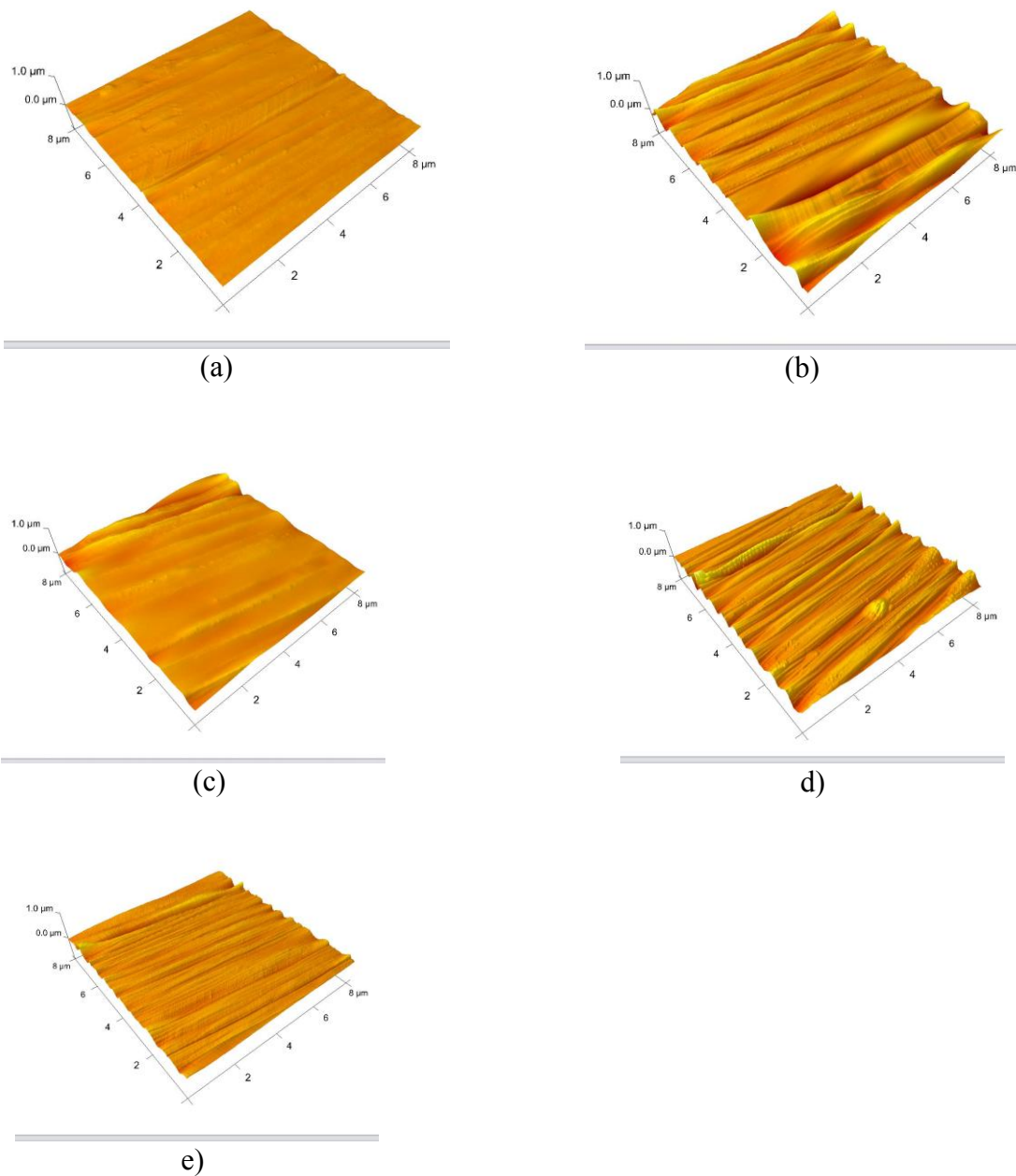
2.5.2.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Tabela 2 mostra os valores das rugosidades obtidas da fibra de carbono tratadas pelo método 3IP com plasma de ar Atmosférico. Através desta tabela, é possível observar que a maior rugosidade obtida foi para o tempo de 2 min. de tratamento, com rugosidade Rq de 76,5 nm, que é cerca de 5,4 vezes maior do que a rugosidade da fibra não tratada (14nm). Para tempos de tratamento superiores a 2 minutos, houve redução do valor de rugosidade de 76,5 nm (2 min.) para 40,5 min. (15 min.). O mesmo comportamento foi observado com os valores de rugosidade Ra. Tal observação deve-se ao sputtering (ataque superficial da fibra), que remove a camada epóxi da fibra de carbono. A Figura 25 mostra as imagens de AFM para as amostras tratadas com plasma de ar atmosférico. Como pode ser visto claramente, ocorre um aumento de rugosidade das amostras tratadas em comparação as não tratadas. Este aumento de rugosidade também ocorreu com o tratamento realizado com plasma do gás nitrogênio.

Tabela 2 Rugosidades da fibra de carbono tratadas com 3IP com plasma de ar atmosférico

| RUGOSIDADE (ÁREA=64µm ²) | | |
|--------------------------------------|-------|-------|
| AMOSTRAS | Rq | Ra |
| Não tratada | 14.0 | 10.20 |
| Tratada 2 min. | 76.50 | 56.80 |
| Tratada 5 min. | 40.30 | 28.70 |
| Tratada 10 min. | 68.50 | 48.50 |
| Tratada 15 min. | 40.50 | 28.6 |

Figura 25. Imagens do AFM das fibras de carbono a) Não Tratada b)2 min. c)5 min.d)10 min. e)15 min.

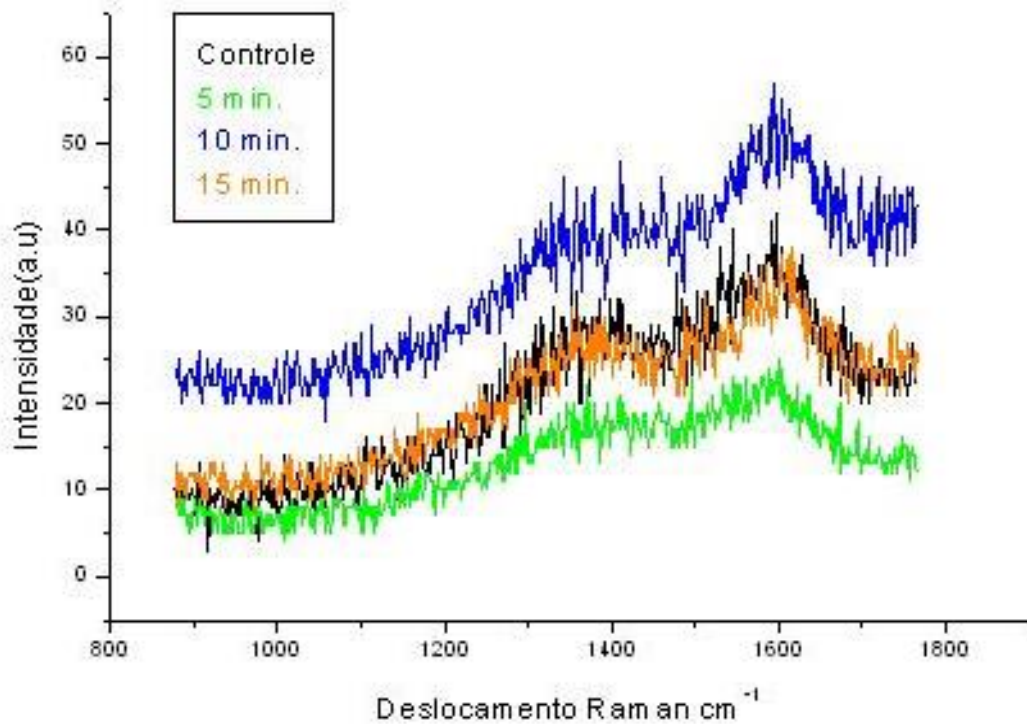


2.5.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman para as amostras tratadas e não tratadas mostrados na Figura 26, foram similares, apresentando as bandas D e G características das fibras de carbono em cerca de 1352 cm^{-1} e 1609 cm^{-1} . Houve somente um pequeno deslocamento Raman da fibra tratada em relação à não tratada. Assim, pode-se dizer que não houve mudanças significativas na

forma cristalina da fibra de carbono após o tratamento 3IP com plasma do ar atmosférico, assim como também foi observado para as fibras de carbono tratadas com plasma de nitrogênio [30].

Figura 26: Espectros Raman das fibras de carbono tratadas e não tratadas.



2.5.2.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

Os detalhes do pico de C 1s das FCs tratadas por 3IP com ar atmosférico são mostrados figuras 27 a 30, nestas Figuras é possível fazer uma comparação com o correspondente pico da fibra não tratada (Figura 15 no item 2.5.1.4) e determinar a composição química da superfície da fibra para cada tratamento. Por estes gráficos percebe-se que houve redução da intensidade relativa do componente C1 (ligação C-C e C-H) de 55% (fibra não tratada) para valores entre 45 e 51% para as fibras tratadas.

Figura 27. Deconvolução do pico C 1s da fibra tratada 2 min.

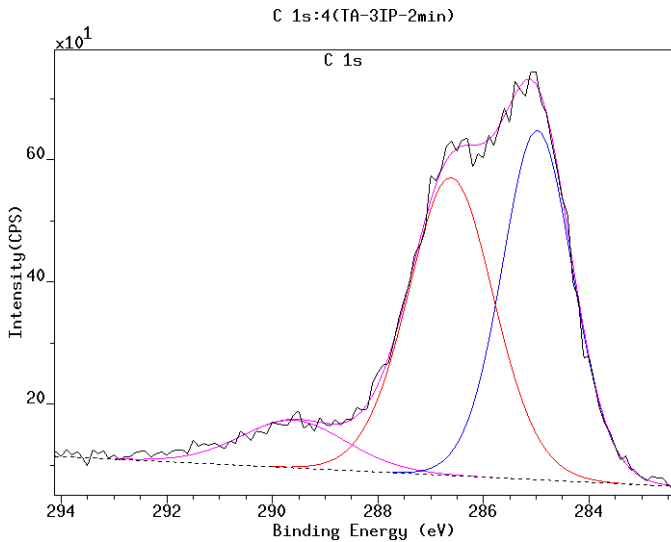


Figura 29. Deconvolução do pico C 1s da fibra tratada 10 min.

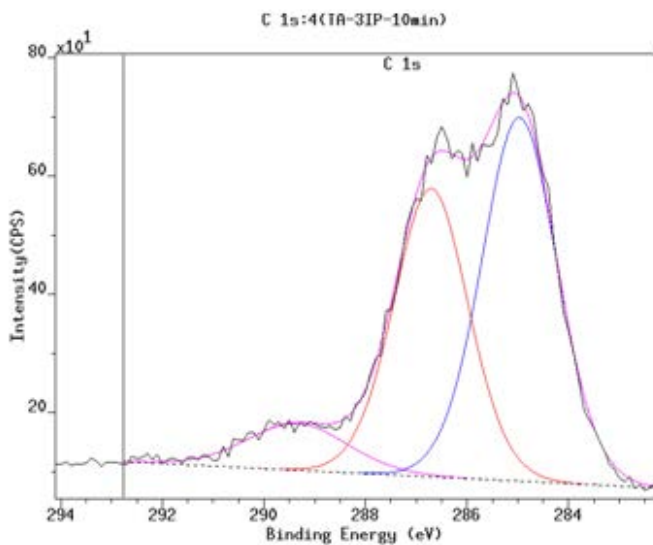


Figura 28. Deconvolução do pico C 1s da fibra tratada 5 min.

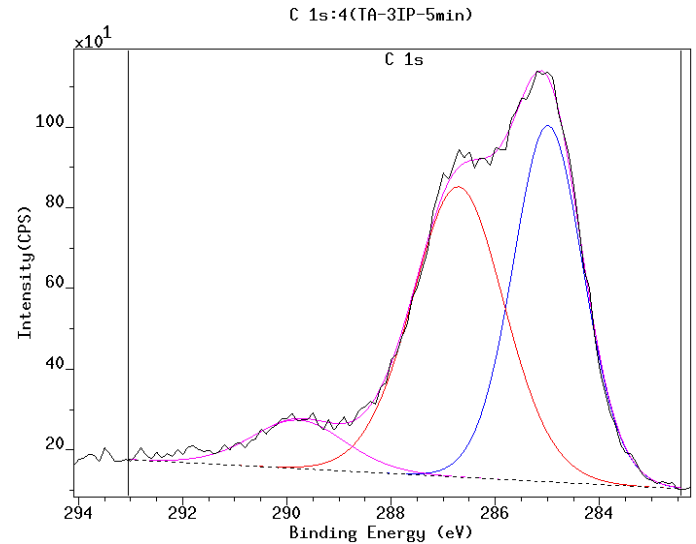
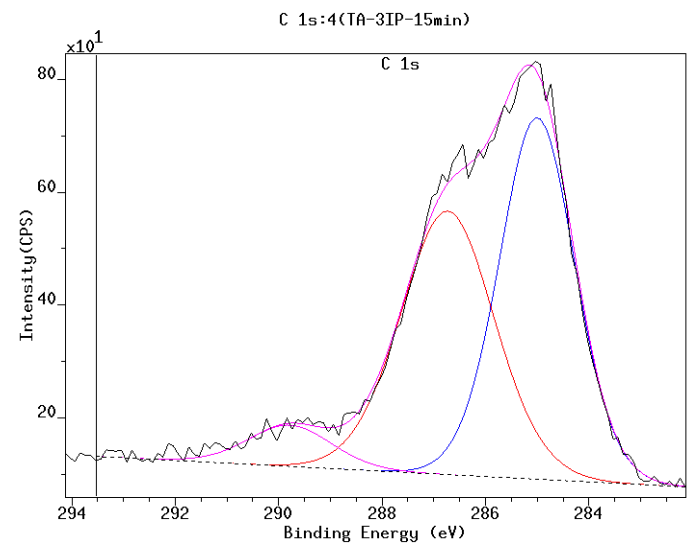


Figura 30. Deconvolução do pico C 1s da fibra tratada 15 min.



A Tabela 3 mostra o percentual atômico dos componentes da superfície das fibras de carbono não tratadas e tratadas por 3IP em ar atmosférico. Os grupos polares contendo oxigênio e nitrogênio nas fibras de carbono não tratadas devem-se ao seu precursor (poliacrilonitrila) e a resina epóxi que recobre as fibras de carbono conforme observado também por outros autores [31].

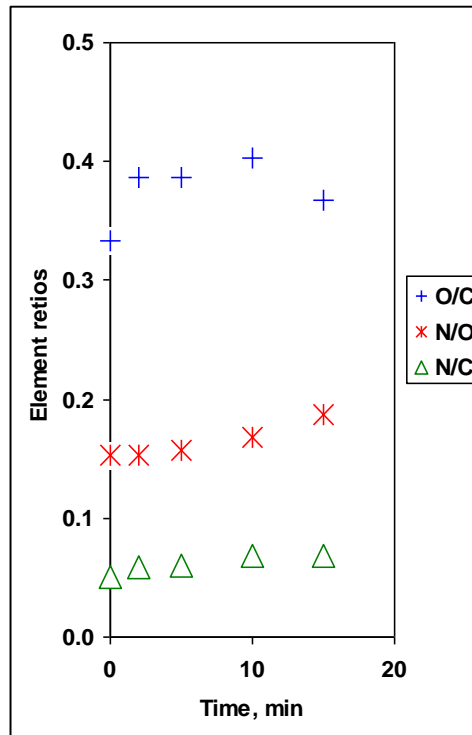
Através destas observações, é possível concluir que para ambos os gases utilizados, o 3IP com oxigênio foi eficaz na alteração química da superfície das fibras de carbono, pois houve introdução de nitrogênio e oxigênio na superfície das fibras de carbono. A Tabela 3 mostra que para as fibras de carbono tratadas com plasma de ar atmosférico houve uma leve diminuição do conteúdo de carbono. Para as fibras de carbono tratadas por 15 minutos, houve um aumento de cerca de 30% na concentração de nitrogênio e 6% na concentração de oxigênio em relação à fibra de carbono não tratada (72,3% de carbono, 3.7% de nitrogênio e 24.1% em oxigênio).

Tabela 3 Composição química da superfície das fibras de carbono

| TRATAMENTO AR-3IP | | | |
|-------------------|----------|----------|----------|
| AMOSTRAS | C (at %) | O (at %) | N (at %) |
| Não tratada | 72.30 | 24.10 | 3.70 |
| Tratada 2 min. | 69.20 | 26.80 | 4.10 |
| Tratada 5 min. | 69.10 | 26.70 | 4.20 |
| Tratada 10 min. | 69.00 | 27.40 | 4.60 |
| Tratada 15 min. | 69.60 | 25.60 | 4.80 |

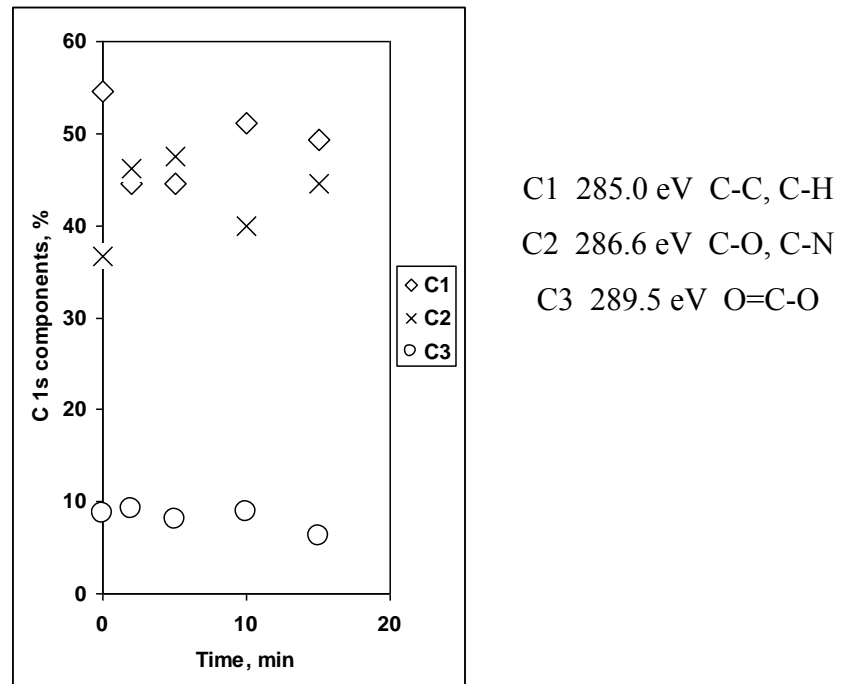
A Figura 31 mostra a composição química da superfície e a proporção entre os elementos nas fibras de carbono tratadas com ar atmosférico. A Figura 31 revela que o tratamento 3IP com plasma de ar atmosférico apresentou uma tendência de aumento nas relações N/O e O/C, este fato é devido ao ar atmosférico conter nitrogênio e oxigênio. Não houve alteração significativa na relação N/C.

Figura 31 Relação de proporção entre O/C, N/C e N/O.



A Figura 32 mostra a deconvolução do pico de C1s para a fibra tratada. Através deste gráfico percebe-se que houve aumento no percentual do componente C2 (C-O e C-N), que era de cerca de 37% para as fibras não tratadas e passou a ficar em torno de 40% a 48% para as fibras tratadas. Houve redução de C3 (O=C-O) e C1 (C-C, C-H).

Figura 32 Evolução das componentes picos C 1s de cada componente em função do tempo de tratamento 3IP



A introdução de grupos polares na superfície da fibra de carbono pode ser benéfica para a interação química entre a fibra de carbono e a matriz polimérica durante a produção dos compósitos, como inferido em [32].

2.6 CONCLUSÕES

Neste capítulo apresentou-se os resultados obtidos através do tratamento 3IP utilizando o plasma de ar atmosférico e nitrogênio com tempos de tratamento de 2, 5, 10 e 15 minutos, utilizando a tensão de 3kV e pressão de 6.2×10^{-3} mbar. Através de resultados das técnicas de caracterização (MEV e AFM) pode-se notar uma modificação superficial da fibra de carbono após o tratamento 3IP. As imagens de AFM mostraram um aumento da rugosidade superficial da fibra de carbono. Os resultados do XPS revelaram que houve alterações químicas na superfície das fibras de carbono tratadas com plasma do gás nitrogênio e ar atmosférico. Os resultados Raman mostraram que não houve alteração significativa na estrutura cristalina da fibra de carbono após o tratamento 3IP.

3. PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS E SUAS CARACTERIZAÇÕES

3.1 Fundamentos Teóricos

3.1.1 Matrizes Poliméricas

São matrizes constituídas de polímeros que podem ser de dois tipos: termoplásticos e termorrígidos, cada uma delas pode ter como reforço diversos tipos de fibras, como por exemplo, fibras de carbono e de vidro [30]. Na formação dos compósitos, as matrizes formam a fase contínua e tem como função aglutinar reforços e distribuir ou transferir carregamentos ou tensões aplicadas ao compósito entre estes reforços [31].

Os problemas associados com a degradação do reforço durante a manufatura são menos significativos para os compósitos com matriz polimérica do que para os compósitos de outros tipos de matrizes (cerâmicas, carbonosas e metálicas). Além disto, os equipamentos necessários para se obter compósitos com matrizes poliméricas geralmente são mais simples. Sendo assim, o desenvolvimento dos compósitos com matrizes poliméricas ocorreu rapidamente e logo se tornaram muito utilizados em aplicações estruturais que necessitam de baixo peso, como por exemplo, na indústria aeroespacial e automotiva [31].

3.1.2 Matrizes poliméricas Termorrígidas

As resinas termorrígidas ou termo fixo são materiais curáveis, ou endurecidos em uma forma permanente por reações químicas irreversíveis, conhecidas como ligações cruzadas. Algumas resinas termorrígidas necessitam de calor para sua cura, enquanto outras são curadas somente com o emprego de catalisadores. No processo de cura, as cadeias lineares são unidas para formar uma estrutura rígida tridimensional. As matrizes termorrígidas mais utilizadas em compósitos são os epóxis, fenólicas e poliésteres [30].

3.1.3 Matrizes poliméricas Termoplásticas

Os polímeros termoplásticos são sólidos a temperatura ambiente. Esses polímeros fundem-se quando aquecidos acima da temperatura de fusão e se solidificam novamente quando são resfriados. Em geral apresentam cadeias longas e lineares ou ramificadas, não possuem ligações cruzadas como os termorrígidos. A Tabela 4 apresenta os principais tipos de polímeros termorrígidos e termoplásticos, com algumas de suas propriedades mais importantes a temperatura ambiente.

Tabela 4: Propriedades mecânicas de alguns polímeros Termoplásticos e termorrígidos [30].

| PROPRIEDADES MECÂNICAS DE MATRIZES POLIMÉRICAS | | | | |
|--|---------------------------------------|-----------------------|----------------------------|---------------|
| | Massa Específica (g/cm ³) | Módulo de Young (GPa) | Resistência a Tração (GPa) | Elongação (%) |
| TERMORRÍGIDOS | | | | |
| Resina epóxi | 1,1 – 1,4 | 3 - 6 | 0,035 – 0,1 | 1 - 6 |
| Poliésteres | 1,2 – 1,5 | 2,0 – 4,5 | 0,04 – 0,09 | 2 |
| TERMOPLÁSTICOS | | | | |
| Nylon 6,6 | 1,14 | 1,4 -2,8 | 0,06 – 0,07 | 40 - 80 |
| Polipropileno (PP) | 0,90 | 1,0 – 1,4 | 0,02 – 0,04 | 300 |
| PEEK | 1,26 – 1,32 | 3,6 | 0,17 | 50 |

Estes dois tipos de matrizes poliméricas apresentam propriedades desejáveis ou não, dependendo da intenção da aplicação. O Quadro 2 mostra as principais características dos polímeros termorrígidos e termoplásticos.

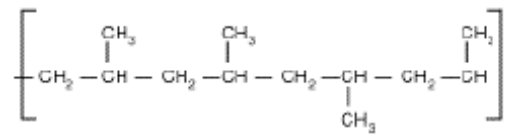
Quadro 2 Principais características dos polímeros Termorrígidos e Termoplásticos

| Termorrígido | Termoplásticos |
|--|--|
| Precisam de calor ou catalisadores para cura | Solidificam-se quando resfriados |
| Podem amolecer a elevadas temperaturas, mas não passam pela fusão já que o aumento da temperatura não leva a fusão do polímero | Fundem-se quando aquecidos acima da temperatura de fusão |
| Não são recicláveis | Podem ser reutilizados, para isto basta aquecê-lo novamente até a temperatura de fusão |

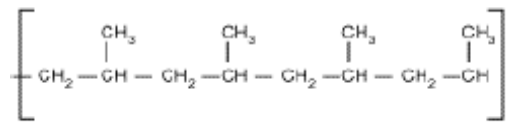
3.1.4 Polímero Polipropileno (PP)

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico produzido pela polimerização do monômero olefínico propileno (ou propeno) na presença de um catalizador. Foi sintetizado pela primeira vez em 1954 e produzido industrialmente a partir de 1959. A fórmula estrutural e o modelo do arranjo espacial dos grupamentos metila unidos a cada segundo carbono na cadeia polimérica podem variar de três maneiras, como mostrado na Figura 33, originando assim, o (a) poli (propileno) atático, (b) isotático (IPP) e o (c) sindiotático (sPP). Quando os radicais de um polímero estão posicionados em um único lado da cadeia principal, o polímero é chamado de isotático e quando estes radicais estão dispostos de maneira alternada, o polímero é chamado de sindiotático, porém, quando estes radicais não seguem nenhuma configuração periódica, o polímero é chamado de atático [31]. Os tipos de polipropileno disponíveis comercialmente são constituídos basicamente de moléculas isotáticas, podendo estar presentes em pequenas quantidades moléculas sindiotáticas.

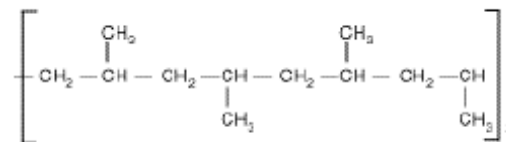
Figura 33 Fórmula estrutural e o modelo do arranjo espacial dos grupamentos metila no polipropileno a)Atático b)Isotático c)Sindiotático



(a)



(b)



(c)

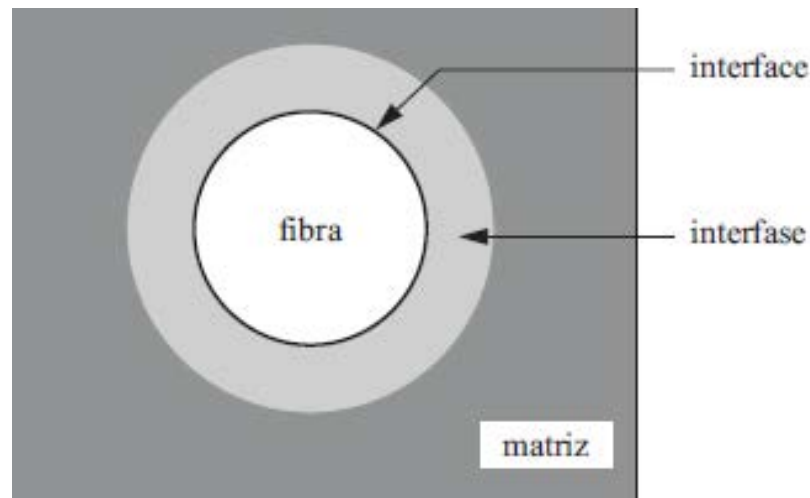
Fonte: [31]

Dentre as inúmeras aplicações do polipropileno em diversas áreas, na indústria automobilística podem-se citar a fabricação de pára-choques de automóveis, carcaça de radiador, peças do painel de instrumentos, e várias peças de acabamento.

3.1.5 Interfase, Interface e Teorias de Adesão

Em compósitos, a interface, interfase, adesão e mecanismo de reforço influenciam as propriedades mecânicas, como resistência à tração e resistência ao impacto, portanto, são considerados fatores importantes. A interface é referida como a ligação considerada de espessura zero entre a superfície da fibra e a matriz. A região de interfase é a área imediatamente adjacente à interface, estendida a uma distância finita na matriz polimérica. A Figura 34 apresenta um diagrama esquemático do conceito de interface e interfase em materiais compósitos [30].

Figura 34 Diagrama esquemático apresentando conceitos de interface e interfase em materiais compósitos.



Fonte: [30]

Existem vários tipos de tratamentos em fibras de carbono para modificar a sua superfície e desta maneira melhorar a adesão entre as fibras de carbono e a matriz e assim aprimorar a resistência do material compósito. A seguir são apresentados alguns destes modelos no que diz respeito à adesão mecânica, ligação química, interdifusão e atração eletrostática[30]:

1-Adesão mecânica: Consiste em um ancoramento mecânico das duas superfícies. Este tipo de adesão é o tipo mais eficaz, quando a força é aplicada paralelamente a interface, aumentando consideravelmente a tensão ao cisalhamento. Em muitos casos, a adesão mecânica não ocorre sem a ajuda de algum outro mecanismo de adesão.

2-Adesão química: A adesão química é formada por adesão entre grupos químicos sobre as superfícies do compósito.

3-Adesão eletrostática: Adesão ocorre entre a matriz e o material de reforço quando as superfícies são carregadas negativa e positivamente. Isto promove uma atração eletrostática entre os componentes do compósito que dependerá da diferença de carga de suas superfícies. Esta interação eletrostática é baixa e é eficaz apenas quando as distâncias são pequenas, na ordem de distâncias interatômicas.

4-Adesão por interdifusão: Os átomos ou moléculas de dois componentes do compósito podem interdifundir na interface para promover a adesão conhecida como interdifusão.

3.1.6 Moldagem por compressão a quente

Os compósitos termoplásticos moldados por compressão a quente podem ser obtidos pelo empilhamento de camadas de fibra/matriz intercaladas. A espessura do material compósito a ser obtido depende no número de camadas empilhadas. O conjunto é colocado na prensa e aquecido até a temperatura de amolecimento do polímero e depois se aplica a pressão desejada. Durante a prensagem do material, algumas bolhas de ar podem ficar no material pronto, formando assim um ponto de concentração de tensão. Uma maneira eficaz de se reduzir este efeito danoso é colocar o compósito envolto em uma bolsa de vácuo durante a prensagem, de modo a reduzir ou eliminar as bolhas de ar que, por ventura, podem permanecer entre as camadas no material [30].

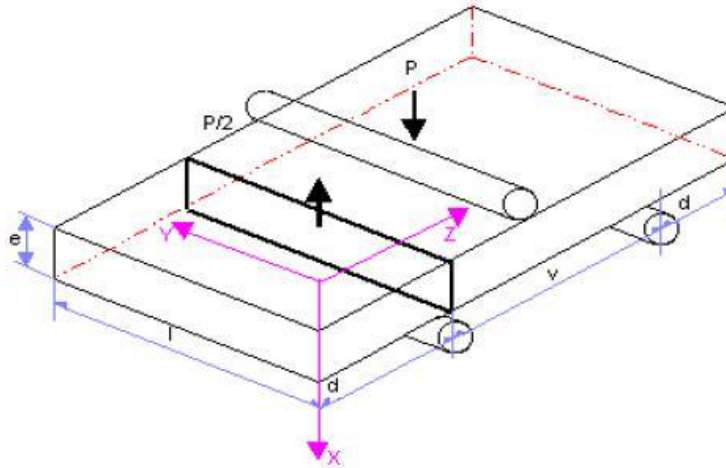
3.1.7 Teste de Cisalhamento Interlaminar

Na medida em que os materiais compósitos foram introduzidos na indústria, foi necessário desenvolver métodos simples e confiáveis a fim de se evitar falhas destes materiais. Sendo assim, o teste de cisalhamento interlaminar é um parâmetro importante quando se deseja utilizar materiais compósitos como componentes estruturais. Entre os testes existentes, os mais utilizados são: o ensaio de cisalhamento em 3 pontos (short beam), cisalhamento em quatro pontos, tração axial de um laminado e o cisalhamentos Iosipescu.

Dentre os testes citados, o mais utilizado é o ensaio de cisalhamento 3 pontos, por ser um ensaio simples e que requer pouco material, se comparado com outras metodologias.

Este ensaio consiste em apoiar o corpo de prova sobre 2 roletes de 3mm de diâmetro cada e separados por uma distancia l (com razão de espessura/vão de 1:4) e submetê-lo a uma força P por um cilindro superior de 6mm como mostrado na Figura 35 [30].

Figura 35: Geometria de fixação e desenho esquemático do corpo de prova para ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar em três pontos “*short beam*”, e =espessura do cdp, l = largura, v =vão, P = carregamento.



Fonte: [30]

Para este relatório utilizou-se o método por três pontos, descrito na norma ASTM D2344, que estabelece para os compósitos reforçados com fibras de carbono, corpos-de-prova de razão vão/espessura igual a 4 e razão comprimento/espessura igual a 6.

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Polímero Polipropileno (PP)

Utilizou-se o polímero termoplástico filme Polipropileno isotático (PP) produzido pela Polibrasil Resinas (código RF6146K). A Tabela 5 mostra as propriedades térmicas do Poli(propileno) fornecida pelo fabricante.

Tabela 5: Propriedades Térmicas do Polipropileno

| PROPRIEDADES TÉRMICAS | |
|-----------------------------------|--------------|
| Temperatura de Fusão | 165 – 175 °C |
| Temperatura de Amolecimento VICAT | 152 °C |

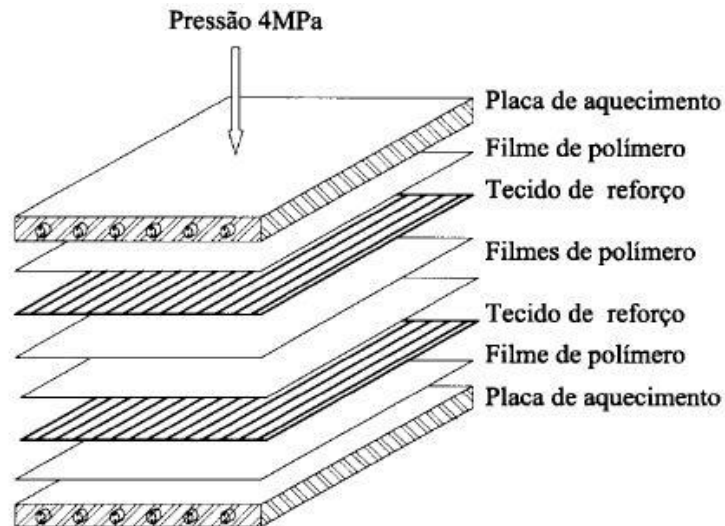
3.2.2 Fibras de Carbono

As fibras de utilizadas para a produção do material compósito foram as mesmas tratadas e caracterizadas nas seções 2 e 3.

3.2.3 Produção do Material Compósito

Para todos os compósitos feitos, utilizou-se o método de compressão a quente, com bolsa de vácuo. Fez-se o empilhamento alternado de uma camada de fibra e duas de matriz, totalizando 15 camadas de fibras de carbono com o objetivo de o material ficar com espessura de aproximadamente 3 mm e possuir proporção de fibra/matriz de aproximadamente 60:40, como mostrado em outros trabalhos [31]. Colocou-se ainda sobre o conjunto uma camada de teflon como desmoldante e armalon para absorver o excesso de matrix. Este conjunto foi colocado em uma bolsa de vácuo (não representada na Figura4) e assim foi feito um vácuo no sistema para se obter um compósito de melhor qualidade depois de sua prensagem. Após colocar o material na prensa junto com a bolsa de vácuo e atingir a temperatura de 205 °C , aplicou-se a pressão de 4 MPa, o material foi mantido nestas condições por 2 horas e depois resfriado naturalmente e ainda sob pressão. Estas condições foram obtidas por outros trabalhos, que também utilizaram o mesmo reforço, matriz e nas mesmas proporções [31]. A Figura 36 mostra a esquematização da montagem do compósito.

Figura 36: Esquematização da montagem do compósito pela técnica de compressão a quente.



Fonte: [31]

3.2.4 Teste de Cisalhamento Interlaminar

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D2344, em uma máquina universal de ensaios SHIMATSU, com célula de carga de 5 toneladas.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O equipamento MEV utilizado foi o mesmo descrito na seção 3.2. O material compósito produzido foi submetido a um processo de metalização, de modo a tornar a superfície do material compósito condutora, permitindo assim, a visualização do material no equipamento. O equipamento utilizado foi Denton Vacuum da marca Desk 2. Os parâmetros utilizados foram: pressão de 50 mTor, corrente de 40 mA, tempo de 120 segundos, espessura da camada de ouro de 10 nm.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.3.1 Compósitos produzidos a partir de fibras tratadas com plasma de nitrogênio

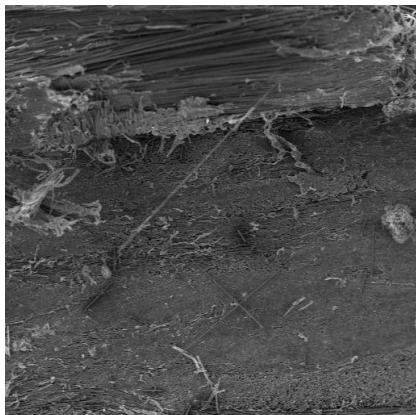
3.3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Compósito

Após o processamento do compósito foram feitas as micrografias MEV da seção transversal dos corpos de prova não cisalhado e cisalhado, fazendo uma comparação das amostras não tratadas e tratadas com plasma do gás nitrogênio.

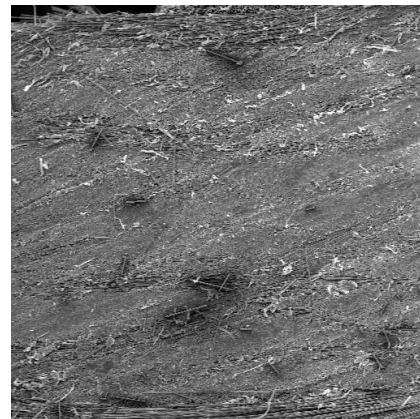
A Figura 37 mostra as micrografias MEV dos compósitos, nestas imagens é possível notar que o compósito produzido possui poucos vazios e está bem compactado. Esta característica é importante para a resistência mecânica do material, uma vez que nestes pontos vazios pode iniciar uma trinca. Isto foi possível, porque o compósito foi produzido com bolsa de vácuo durante a prensagem a quente, o que permite a extração de voláteis, solvente e a obtenção de materiais bem compactados e com espessura uniforme [31].

Figura 37: Micrografias do MEV com (ampliação de 50x) do compósito não cisalhado produzidos com fibras tratadas e não tratadas com plasma de nitrogênio em diferentes tempos

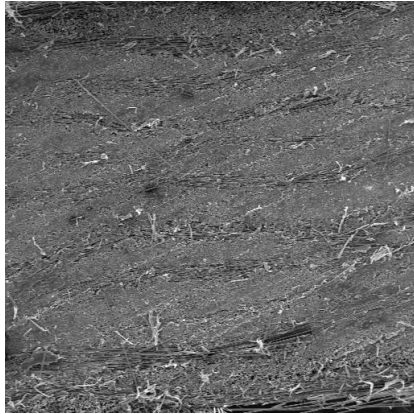
- a) Fibra não tratada Tratadas: b) 2 min c) 5 min
d) 10 min e) 15 min



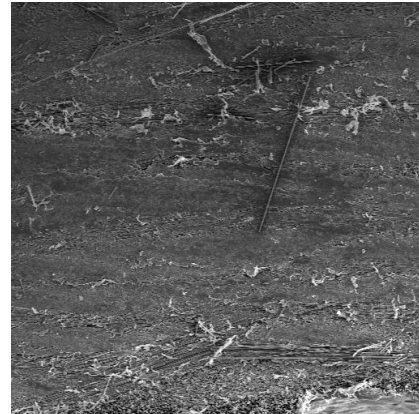
a)



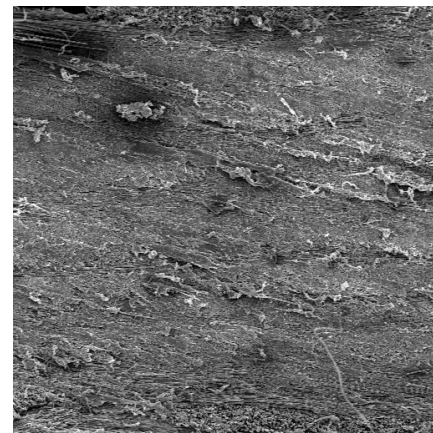
b)



c)



d)



e)

3.3.1.2 Teste de Cisalhamento Interlaminar - nitrogênio

Conforme descrito na seção 3.1.7 o teste de cisalhamento interlaminar de 3 pontos é um teste muito utilizado por ser simples, ou seja, requer pouco material e fornece valores confiáveis, por estes motivos este ensaio foi adotado neste trabalho. Foram utilizados 10 corpos-de-prova com dimensões médias de 18,60x6,10x2,90 mm. (comprimento c , largura l , espessura e).

Através deste ensaio foi possível obter a força máxima que o material suportou em durante o teste. Com estes dados é possível calcular a resistência interlaminar, da Equação 1.

$$R=0,75.F/(l.e)$$

(1)

R= Resistência interlaminar, em MPa

F=Máxima força alcançada no ensaio, em N.

l=largura do corpo-de-prova, em mm.

E=espessura do corpo-de-prova, em mm.

A Tabela 6 mostra os valores obtidos no teste de cisalhamento interlaminar.

Tabela 6: Valores obtidos no teste de cisalhamento interlaminar de amostras tratadas por 3IP de nitrogênio.

| TESTE DE CISALHAMENTO INTERLAMINAR | | | | | |
|------------------------------------|----------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| | Controle [MPa] | 2 min. [MPa] | 5 min. [MPa] | 10 min. [MPa] | 15 min. [MPa] |
| Média | 121,3 | 193,5 | 235,7 | 133,8 | 145,6 |
| Desvio Padrão | 5,2 | 23,4 | 9,2 | 15,6 | 19,4 |

A Figura 38 foi obtida com os valores da Tabela 6. Este gráfico mostra a relação entre resistência ao cisalhamento e o tempo de tratamento, colocou-se também, os valores de rugosidade e composição química da superfície das fibras de carbono (resultados já apresentados).

Através da Figura 38 e da Tabela 6, é possível notar que houve aumento na resistência ao cisalhamento interlaminar para todos os compósitos feitos com fibras de carbono tratadas com plasma do gás nitrogênio em relação ao compósito processado com fibras de carbono como recebida (grupo controle). O maior aumento, foi para o compósito produzido com fibras tratadas por 5 min., que apresentou aumento de cerca de 94% em sua resistência ao cisalhamento interlaminar. No compósito feito com fibras tratadas durante 2 min., este aumento foi de aproximadamente 60%. Já para os compósitos processados com fibras de carbono tratadas durante 10 e 15 min. este aumento não foi significativo.

Para explicar estas observações, é necessário analisar a rugosidade e a composição química superficial das fibras de carbono, pois, de acordo com alguns autores [30] estes parâmetros influenciam fortemente na resistência do compósito. Sendo assim, organizaram-se os dados de composição química (obtidos através do XPS) e os valores de rugosidade (obtidos pelo AFM) da superfície das fibras de carbono na Figura 38.

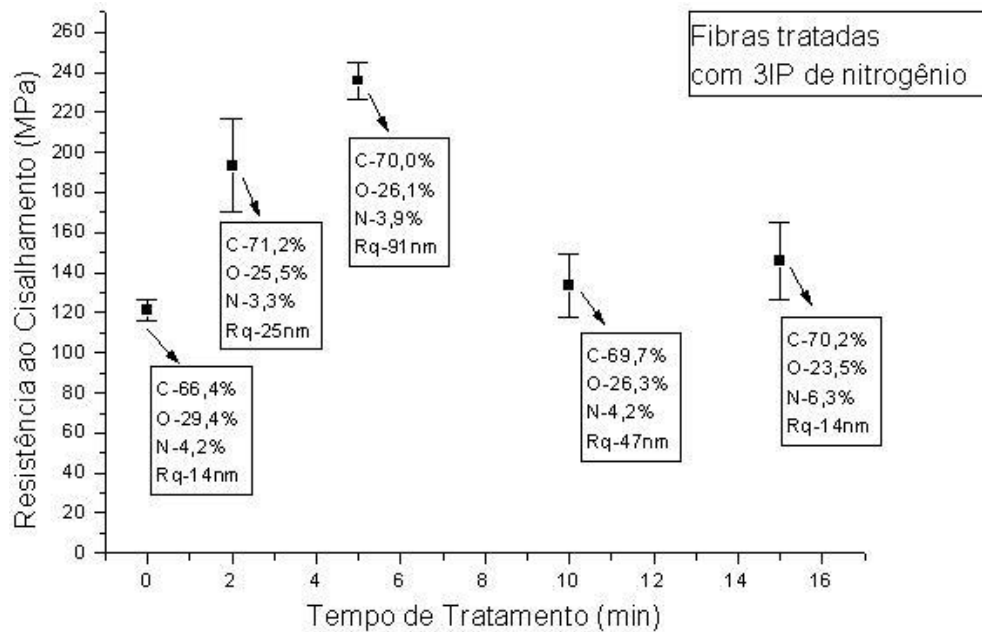


Figura 38: Relação entre Resistência ao Cisalhamento em função Tempo de Tratamento 3IP com gás nitrogênio

Conforme já discutido, compósito com maior valor de resistência ao cisalhamento interlaminar foi a amostra produzida com fibras de carbono tratadas durante 5 min e que apresentaram maior rugosidade superficial (91 nm), mas com conteúdos de N e O moderados. Este fato confirma a influência da rugosidade e da composição química da superfície das fibras de carbono na resistência do compósito.

Já as amostras de compósito produzidas com fibras de carbono tratadas por 2 min. apresentaram maior resistência ao cisalhamento do que as amostras de compósito feitas com fibras de carbono tratadas com plasma durante 10 min., apesar desta última ter alcançado maior valor de rugosidade em relação às primeiras. Esta observação pode ser justificada pelo fato das fibras de carbono tratadas por 10 min. terem sofrido o processo de *sputtering* por mais tempo, assim, as fibras podem ter sido enfraquecidas pela remoção da resina epoxi. Na literatura encontram-se trabalhos [32] que apresentam esta mesma tendência e com resistência máxima ao cisalhamento interlaminar de 78,5 MPa que é 21% maior do que o compósito produzido com fibra não tratada.

A resistência da amostra tratada por 15 min. também apresentou o mesmo comportamento daquela de 10 min. Nota-se, de modo geral, que a composição química das fibras de carbono, foi menos influente na resistência do compósito do que a rugosidade, pois, houve uma melhor ancoragem mecânica na interface fibra/polímero do compósito.

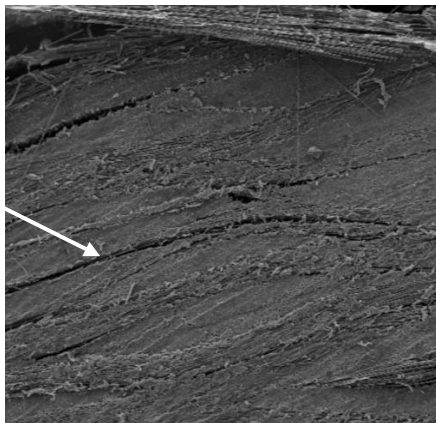
3.3.1.3 Análise MEV do Compósito depois do Teste de Cisalhamento - nitrogênio

Após fazer o teste de cisalhamento interlaminar, foi possível analisar os resultados do MEV das amostras que foram submetidas ao teste. As Figuras de 39a a 39d mostram as micrografias obtidas. Nestas micrografias é possível notar frestas no sentido longitudinal, como indicado pelas setas em branco, esta é uma evidência de que houve cisalhamento interlaminar.

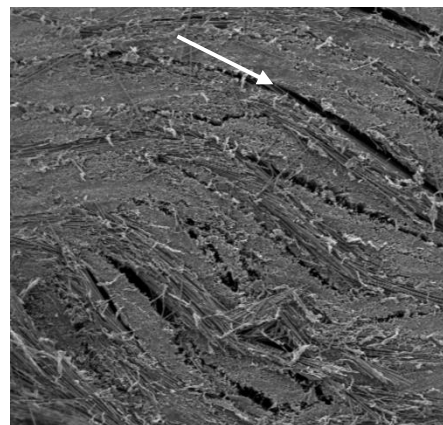
No que diz respeito à comparação de características de cisalhamento entre o compósito feito com fibras sem tratamento e com compósitos feitos com fibras tratadas nos diferentes tempos de tratamento, é possível afirmar que houve alteração na característica do cisalhamento após os testes. Porém como o compósito não é um material homogêneo, não é possível correlacionar estas imagens com os testes de resistência ao cisalhamento interlaminar.

Figura 39: Micrografias do MEV (ampliação de 50x) do compósito cisalhado produzidos com fibras tratadas e não tratadas com plasma de nitrogênio em diferentes tempos

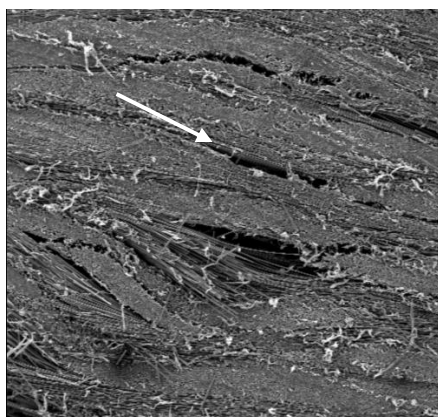
a) Fibra não tratada Tratada: b) 2 min c) 5 min
d) 10 min e) 15 min



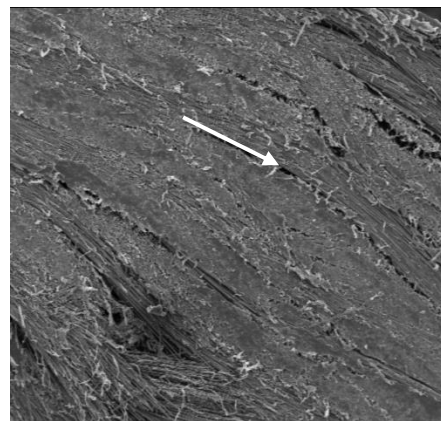
a)



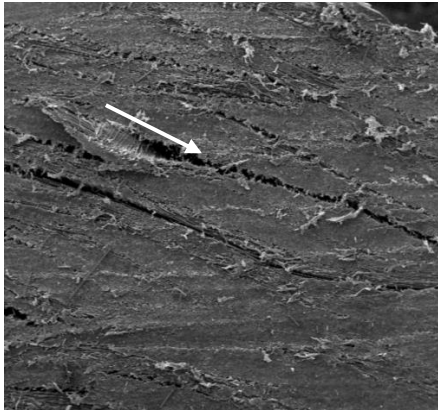
b)



c)



d)



e)

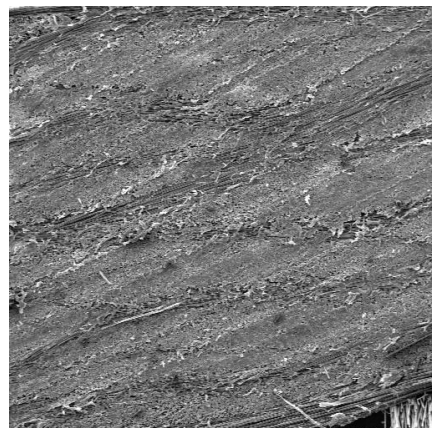
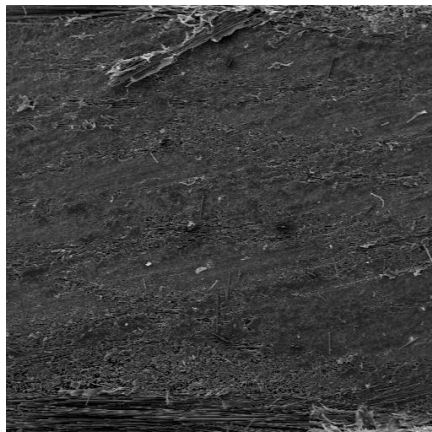
3.3.2 Compósitos produzidos a partir de fibras tratadas com plasma de ar atmosférico

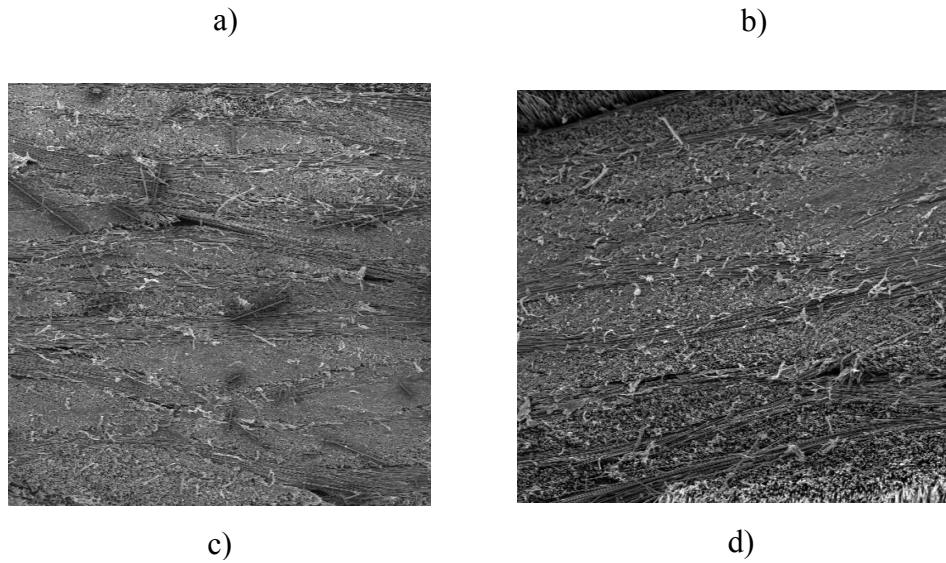
3.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Compósito – ar atmosférico

A Figura 40 mostra as micrografias MEV dos compósitos, nestas imagens é possível notar que o compósito produzido possui poucos vazios e está bem compactado. De acordo com o que foi descrito no item 3.3.1.1.

Figura 40: Micrografias do MEV (ampliação de 50x) do compósito não cisalhado produzidos com fibras tratadas com plasma de AR atmosférico em diferentes tempos

a) Tratada 2 min. b) Tratada 5 min. c) Tratada 10 min. d) Tratada 15 min.

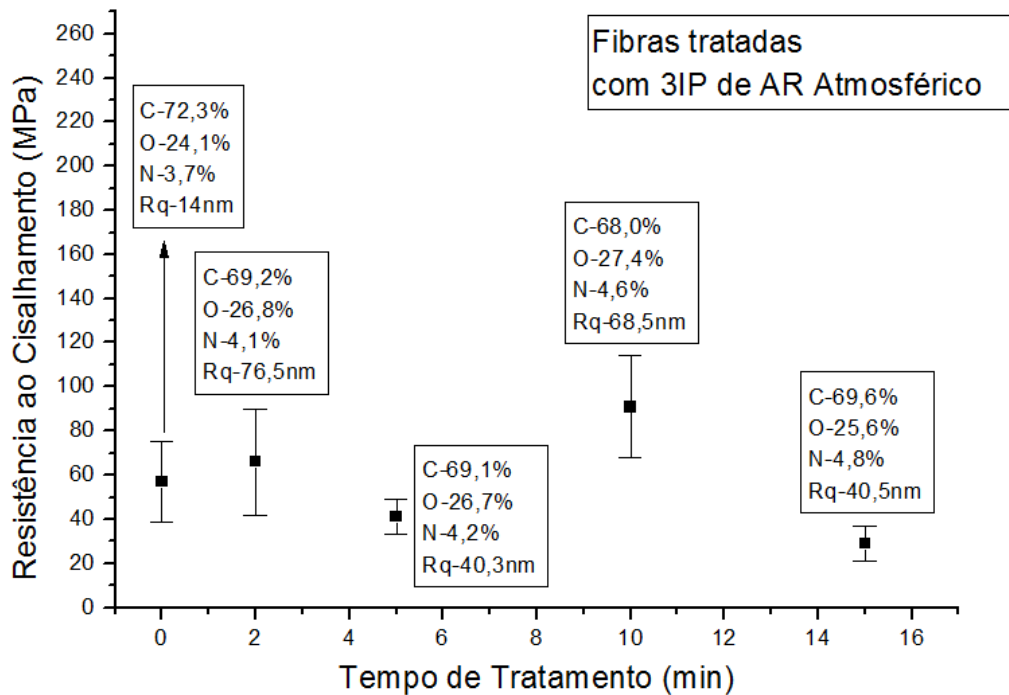




3.3.2.2 Teste de Cisalhamento Interlaminar – ar atmosférico

A Figura 41 mostra os valores obtidos do teste de cisalhamento interlaminar dos compósitos para cada tempo de tratamento. As fibras de carbono foram tratadas com plasma de ar atmosférico. As amostras que resultaram em maiores valores de resistência ao cisalhamento foram as tratadas por 2 e 10 minutos, por se tratarem de fibras de carbono que continham maiores valores de rugosidade. Já a amostra tratada por 15 minutos obteve menor valor de resistência ao cisalhamento devido ao *sputtering* mais intenso que ocorre durante o tratamento 3IP, deixando a fibra menos rugosa, com menor ancoramento. Apesar de ter havido a introdução de grupos polares com O e N na superfície das fibras de carbono tratadas, estes não foram relevantes no resultado final do teste de ILSS.

Figura 41: Relação entre Resistência ao Cisalhamento em função Tempo de Tratamento 3IP de ar atmosférico

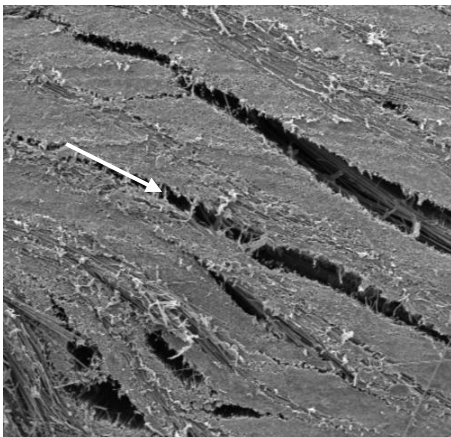


3.3.2.3 Análise MEV do Compósito depois do Teste de Cisalhamento – ar atmosférico

A Figura 42 mostra as micrografias obtidas da análise MEV. Nestas micrografias é possível notar as mesmas características descritas no item 3.3.1.3, isto é, algumas frestas no sentido longitudinal do material (setas). Pode-se perceber frestas mais longas no compósito de fibra de carbono tratado por 2 min., Enquanto que, para as demais imagens de outros tratamentos, o compósito está bem compacto. Devido a heterogeneidade superficial dos compósitos, a correlação das imagens com os testes de ILSS não foi possível. Devido ao término do projeto, não foi possível repetir estes testes.

Figura 42: Micrografias do MEV com ampliação de 50x do compósito cisalhado produzidos com fibras tratadas com plasma de AR atmosférico em diferentes tempos

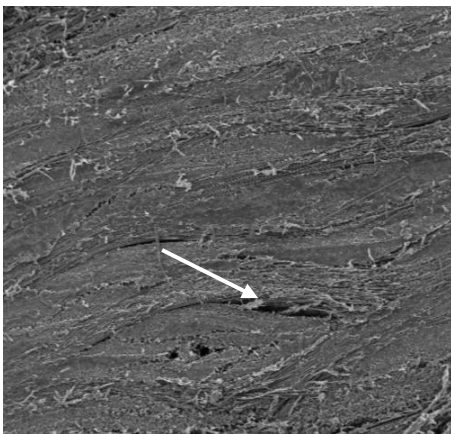
Tratada : a) 2 min b) 5 min c) 10 min d) 15 min



a)



b)



c)



d)

4. Conclusão Final

Neste projeto as fibras de carbono foram tratadas por implantação iônica por imersão em plasma (3IP). Em seguida, as amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman, MEV, AFM e XPS. Após esta etapa, as fibras foram utilizadas na produção de material compósito com matriz termoplástica de polipropileno (PP). O compósito produzido foi submetido ao ensaio de cisalhamento interlaminar. Através dos espectros Raman, pode-se concluir que não houve alterações significativas na estrutura cristalina das fibras de carbono após os tratamentos. A partir de imagens de AFM e MEV, notou-se uma alteração na morfologia superficial das fibras de carbono após o tratamento 3IP, resultando num aumento da rugosidade superficial. Já com os resultados da análise de XPS foi possível notar que houve modificações na composição química superficial das fibras de carbono. O aumento de rugosidade e a introdução de grupos polares na superfície das fibras de carbono refletiram em um aumento na resistência ao cisalhamento interlaminar. Assim, foi possível aumentar a resistência ao cisalhamento interlaminar do compósito em até 94%, ao tratar as fibras com plasma de nitrogênio por 5 minutos, mostrando que o processo 3IP foi eficiente em obter uma interface do compósito mais coesa. Já para os compósitos feitos com fibras de carbono tratadas com ar atmosférico foi possível aumentar a resistência ao cisalhamento interlaminar em até 60%, quando se trata as fibras de carbono por 10 minutos.

REFERÊNCIAS

- [1] HAGE , E. **Desenvolvimento de compósitos e blendas poliméricas**. São Carlos: Universidade. Federal de S. Carlos, 1999. (Apostila).
- [2] Egerton, M., Gruber, M. B. Thermoplastic Filament Winding Demonstrating Economics and Properties Via In-Situ Consolidation, **33rd International SAMPE Symposium**, march/1998, pp. 35-46.
- [3]Boeing, Design Highlights and Advanced Composite Use, Chicago.
<http://www.boeing.com/newairplane/787/design_highlights/#/VisionaryDesign/Composites/AdvancedCompositeUse>, Acesso em: 30 jan. 2012.
- [4] Cocchieri, E.B. **Compósitos Aeronáuticos Processados a partir de Fibras de Carbono Impregnadas com Poliamida 6/6 via Processo de Polimerização Interfacial**. 2002. 271f. Tese (Doutorado em Ciências – Física e Química de Materiais Aeroespaciais) Instituto Tecnológico de Aeronáutica- São José dos Campos, 2002.
- [5] Deans, F. S., Automotive Thermoplastics: Their use and Applications, **32rd International SAMPE Symposium**, april/1987, pp. 570-575.
- [6] Nair, S. V., Wong, S. C., Goettler, L. A., *Journal of Materials Science*, 32, 1997, pp. 5335 –5346.
- [7] HULL D.; CLYNE, T. W. **An introduction to composite materials**. 2nd. Melbourne: Cambridge University Press, 1996.
- [8] Cândido, G. M., Rezende, M. C., Almeida, S. F. M., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, n° 2, 2000.
- [9] ASSOCIATION STANDARDS TESTING MATERIALS. **ASTM STP 1003**. Standard test methods for determining design allowables for fiber reinforced composites. Philadelphia, PA., [19-].
- [10] L. L. G. Silva, L.G. Alves, A. Tóth, M. Ueda, A Study of the Effect of Nitrogen and Air Plasma Immersion Ion Implantation Treatments on the Properties of Carbon Fiber, **IEEE**, v.39, n.11, Nov 2011.
- [11] D. Maniva, J. Lutz, S. Mandl, Sputtering effects during plasma immersion ion implantation of metals, **Surface & Coatings Technology**, v.204, p. 2875-2880, fev. 2010.

- [12] Huaiyu Wang, Ming Xu, Wei Zhang, Dixon T.K. Kwok, Jiang Jiang, Zhengwei Wu, Paul K. Chu, Mechanical and biological characteristics of diamond-like carbon coated poly aryl-ether-ether-ketone, **Biomaterials**, v.31, p.8181-8187, ago 2010.
- [13] Keming Ma, Ping Chen, Baichen Wang, Guiling Cui, Ximeng Xu, A Study of the Effect of Oxygen Plasma Treatment on the Interfacial Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites, **Journal of Applied Polymer Science** v.118, p.1606-1614, Jun 2010.
- [14] Sudhin Tiwari, J. Bijwe, S. Panier. Adhesive wear performance of polyetherimide composites with plasma treated carbon fiber. **Tribology International** 2011; 44:782-788.
- [15] Zhishuang Dai, Baoyan Zhang, Fenghui Shi, Min Li, Zuoguang Zhang, Yizhuo. Effect of heat treatment on carbon fiber surface propierties. **Applied Surface Science** 2011;257:8457-8461.
- [16] E. Samieyan, H. Rahimi, A. Ershad Langroudi. Carbon fiber reinforced polypropylene composites with plasma treated constituent materials. **Plastics, Rubber and Composites**, 2012, 42, 257-263.
- [17] Linghui Meng, Dapeng Fan, Chunhua Zhang, Zaixing Jiang, Yudong Huang. The effect of oxidation treatment by $KClO_3_H_2SO_4$ system on intersurface performance os carbon fibers. **Applied Surface Science**, 2012, 268, 225-230.
- [18] Zhiqiang Chen, Xiujuan J. Daí, Peter R. Lamb, Johan Du Plessis, David Rubin de Celis Leal, Kevin Magniez, Bronwyn L. Fox, Xungai Wang. Coating and Functionalization of Carbon Fibers Using a Three-Step Plasma Treatment. **Plasma Processes and Polymers**, 2013, 10, 1100-1109.
- [19] A. L. Santos, E.C. Botelho, K. G. Kostov, P. A. P. Nascente, L. L. G. da Solva. Atmospheric Plasma Treatment of Carbon Fibers for Enhancement of Their Adhesion Properties. **Transactions on Plasma Science**, 2013, v. 41, n. 2.
- [20] Tye A Langston and Richard D Granata. Influence of nitric acid treatment time on the mechanical and surface properties of high-strength carbon fibers. **Journal of Composite Materials**, 2014, vol 48(3), 259-276.
- [21] Song Hee Han, Hyun Ju Oh, Seong Su Kim. Evaluation of fiber surface treatment on the interfacial behavior of carbon fiber-reinforced polypropylene composites. **Elsevier**, 2014, Part B 60, 98-105.

[22] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Sétima edição LTC- Rio de Janeiro, 2008. 705 p.

[23] AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL. **Engineering plastic**. Metals Park, OH: ASM International, 1998. 833 p. (Engineered Materials Handbook) v.2.

[24] HULL D.; CLYNE, T. W. **An introduction to composite materials**. 2nd. Melbourne: Cambridge University Press, 1996. 344 p.

[25] M. Ueda, P.C. Soares Jr., M.M. Silva, C. Otani, H. Reuther, C.M. Lepienski, J. Otubo. Hybrid processing of Ti-6Al-4V using plasma immersion ion implantation combined with plasma nitriding. **Materials Research**, vol.9, n.1, 2006.

[26] A. Anders, Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition, John Wiley & Sons, INC., New York, p.2 (2000).

[27] SILVA, L.L.G. **Eletrodo em diamante CVD para estudos eletroquímicos**. 2001. 171 f. Dissertação (Doutor em Ciência) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José do Campos, 2001.

[28] SANTOS, D.C.R. **Efeitos da implantação iônica por imersão em plasmas em filmes de hidrocarbonetos polimerizados a plasma**. 2004. 121f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.

[29] LEIDE LILI G. da SILVA; MARIO UEDA, MARIA M. da SILVA, EDUARDO N. CODARO, “Effects of the High Plasma Immersion Ion-Implantation (PPI) of Nitrogen on Hardness, Composition and Corrosion Resistance of Ti-6Al-4V Alloy”, **Brazilian Journal of Physics**, vol.36, n°3B, (2006).

[30] Burakowski L. **Estudo da Interface de Compósitos Termoplásticos Estruturais Processados a Partir de Fibras de Carbono com Superfícies Modificadas**. 2001. 189 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.

[31] Nogueira, C.L. **Obtenção e Caracterização de Compósitos Termoplásticos avançados à base de matrizes de Poli (propileno) reforçadas com Fibra de Carbono**. 2004. 226f. Tese (Doutorado em Ciências – Física e Química de Materiais Aeroespaciais) Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2004.

[32] Jianfei Xie, Danwei Xin, Hongyan Cao, Cuntao Wang, Yi Zhao, Lan Yao, Feng Ji , Yiping Qiu. Improving carbon fiber adhesion to polyimide with atmospheric pressure plasma treatment. **Surface & Coatings Technology** **2011**; 206:191-201.

Apêndice A Produção Acadêmica

1. Congresso SBPMat 2010




2. Jornada de Iniciação Científica FEG-UNESP 2010

CERTIFICADO DA XIII JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS-GRADUAÇÃO



Comissão Organizadora certifica que o(a) aluno(a) **Luciano Guimarães Alves** apresentou seu trabalho na Jornada de Iniciação Científica e Pós-Graduação de 2010, realizada na Universidade Estadual Paulista / UNESP – Campus de Guaratinguetá, de 23 e 24 de Agosto.


Prof. Dr. José Nédilo Carrinho de Castro
Organização do Evento


Prof. Dr. Ângelo Caporali Filho
Vice - Diretor

Realização:



3. Certificado de Apresentação do Pôster no V Congresso Brasileiro de Carbono



4. Certificado de participação no V Congresso Brasileiro de Carbono



5. Certificado de participação no congresso CBRAVIC 2011



6. Certificado de apresentação no congresso CBRAVIC 2011



7. Certificado de apresentação no Congresso de Iniciação Científica da UNESP 2011



8. Artigo publicado em revista internacional - 2011

IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, VOL. 39, NO. 11, NOVEMBER 2011

3067

A Study of the Effect of Nitrogen and Air Plasma Immersion Ion Implantation Treatments on the Properties of Carbon Fiber

Leide Lili G. da Silva, Luciano Guimarães Alves, András Tóth, and Mario Ueda

9. Artigo publicado na ECM15 – Veneza 2012

ECCM15 - 15TH EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, Venice, Italy, 24-28 June 2012

SYNTHESIS OF THERMOPLASTIC COMPOSITES FROM CARBON FIBERS TREATED BY PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION (PIII)

L.L.G. Silva^{1*}, L. G. Alves², A. L. Santos², E.C. Botelho², A. Tóth³, M. Ueda⁴

¹ *Technological Faculty of Pindamonhangaba-FATEC, Rodovia Vereador Abel Fabrício Dias, 4010, Pindamonhangaba, SP, CEP: 12445-010*

² *Faculty of Engineering –FEG, State University of São Paulo –UNESP, Av. Ariberto Pereira Cunha 333, Guaratinguetá, SP, Brazil, CEP: 12516-410*

³ *Institute of Materials and Environmental Chemistry-Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungarian*

⁴ *National Institute for Space Research-INPE, Av. dos Astronautas, 1758, São José dos Campos, SP, CEP: 12227-010, Brazil*

**e-mail address of the corresponding author (leide.lili@feg.unesp.br)*

Keywords: carbon fibers, thermoplastic composites, plasma immersion ion implantation, interlaminar shear strength.

10. Certificado de Apresentação na ECCM15 - Veneza

| | |
|---|---|
| ECCM15 COMPOSITES AT VENICE | 15 TH EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS JUNE 24-28, 2012 VENICE ITALY |
| <i>Certificate of attendance</i> | |
| This is to certify that | |
| LEIDE SILVA | |
| has attended ECCM15 COMPOSITES AT VENICE | |
| the 15th EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS | |
| JUNE 24-28, 2012 VENICE, ITALY | ECCM15 Chairman Martino Quaresima <i>Martino Quaresima</i> |