

COMPORTAMENTO MECÂNICO DE FLEXÃO DE MATERIAIS PULTRUDADOS SOB O EFEITO DE ALTA TEMPERATURA

Daniela Gomes Schmidt, danielaschmidt@petrobras.com.br¹

Carlos Eduardo Reuther de Siqueira, reuther@petrobras.com.br¹

José Roberto M. d'Almeida, dalmeida@puc-rio.br²

¹Petróleo Brasileiro SA-Petrobras, Av. Henrique Valadares, 28-Centro, CEP 20231-030-RJ, Brasil,

²Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro-PUC-RIO, Rua Marquês de São Vicente, 225-Gávea, CEP 22451-900-RJ, Brasil.

Resumo: A utilização de materiais compósitos de matriz polimérica em plataformas de petróleo é impulsionada pela necessidade de aumentar a vida útil dos componentes em ambientes corrosivos, contribuindo para uma menor demanda de manutenção. No entanto, estes materiais têm limitações e a para sua utilização em estruturas como grades de piso para navios e plataformas flutuantes deve-se comprovar a retenção de um nível significativo de integridade mecânica após exposição a temperaturas elevadas. Este estudo tem como objetivo avaliar o comportamento mecânico de dois materiais compósitos após exposição a uma temperatura de 250°C. O primeiro material é um compósito de matriz poliéster e o segundo de resina fenólica. Análise termogravimétrica foi aplicada para avaliar a estabilidade térmica dos materiais. As microestruturas foram caracterizadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Corpos de provas dos materiais como recebido e após degradação térmica foram submetidos a ensaios de flexão em três pontos. Os resultados mostram que o compósito de matriz poliéster perde integridade mecânica com o tempo de exposição ao calor, enquanto que os compostos de resina fenólica mantêm as propriedades. Entretanto, o comportamento mecânico deste compósito fenólico foi prejudicado pela presença de vazios e pela baixa impregnação de resina nas fibras de vidro.

Palavras-chave: compósito, pultrudado, degradação térmica, fenólica, poliéster.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de materiais compósitos, tais como plásticos reforçados com fibra de vidro, apresenta diversas vantagens quando comparadas com os materiais mais tradicionais, como o aço carbono. Materiais compósitos de matriz polimérica exibem, dentre outras características, alta resistência à corrosão e alta relação entre resistência e peso. Desta forma, o uso de compósitos em plataformas de produção e exploração de petróleo tem sido amplamente considerado, devido à possibilidade de ter equipamentos e componentes estruturais, com grande durabilidade mesmo em ambientes agressivos. Destarte, podem-se ter intervalos de manutenção mais longos e menores custos de manutenção destas unidades. Além disso, estruturas mais leves podem ser projetadas, o que é de grande interesse para instalações *offshore* (Botros, et al, 1997).

No entanto, devido a critérios de segurança, o uso de materiais não metálicos em navios e outras embarcações é regulado por Sociedades Classificadoras, que são organizações reconhecidas que atuam como autoridade marítima. Em geral, para a grande maioria das aplicações de perfis estruturais, tais como grades de piso, não existe proibição relativa à utilização de materiais compósitos. Para tal aplicação, as resinas termofixas mais utilizadas como matrizes são a poliéster e a fenólica. Uma das questões avaliadas para a aplicação destas grades de piso em plataformas de petróleo é a integridade do material, quando exposto a uma temperatura alta. Estes compósitos devem ter propriedades de auto extinção e não deve propagar chamas, além de manter um nível significativo de integridade mecânica após exposição a temperaturas elevadas (Gibson et al, 2014).

Uma restrição sobre a utilização de compósitos de matriz polimérica em grades de piso diz respeito ao local de aplicação destes materiais. Materiais metálicos são usualmente requeridos para rotas de fuga e áreas confinadas. Em locais onde grades de piso em compósitos poliméricos são permitidas pode-se requerer um nível de integridade ao fogo mais ou menos severo, dependendo do local de instalação. Para áreas em convés aberto, onde pessoas podem permanecer como um refúgio seguro temporário ou estações de embarque de botes salva-vidas, os critérios de segurança das Sociedades Classificadoras são mais restritivos exigindo grades de piso fabricadas com maior nível de

integridade (L2). Atualmente, este requisito somente é conseguido com a aplicação de resina fenólica. Para localizações menos críticas, a resina poliéster poderia ser utilizada.

Uma das desvantagens de muitos materiais compósitos é o baixo desempenho em condições de elevada temperatura e em exposição ao fogo. Matrizes poliméricas sujeitas à temperatura elevada se decompõem, podendo liberar calor, fumaça e gases tóxicos. Além disso, grande parte dos fragmentos da decomposição térmica desses polímeros são hidrocarbonetos voláteis altamente inflamáveis que, em exposição ao fogo ou à elevada temperatura, pode atuar como fonte de combustível (hidrocarboneto), sustentando o fogo (Moritz e Gibson, 2006). Outra característica fundamental durante o processo de degradação térmica das matrizes poliméricas é a quantidade de fumaça gerada. Com a exposição ao calor, a resina fenólica apresenta uma geração de fumaça muito baixa. Por outro lado, as resinas epóxi e poliéster emitem grandes quantidades de fumaça (Morchat e Hiltz, 1991). Por exemplo, a densidade óptica máxima de fumaça da resina fenólica após 20 minutos de exposição ao calor é em torno de 50, enquanto que valores de até 600 – 700 são medidos para as resinas poliéster e epóxi nas mesmas condições (Brent, 2008).

Ademais, matrizes poliméricas quando aquecidas a temperaturas moderadas (em torno de 100 a 200°C) apresentam perda de propriedade mecânica (Bai e Keller, 2009). Do ponto de vista mecânico, para um material compósito ser considerado resistente à alta temperatura, o mesmo deve apresentar retenção de parte da integridade estrutural após o evento de exposição térmica.

Este estudo tem como objetivo avaliar o comportamento de dois materiais compósitos pultrudados, reforçados por fibra de vidro, tipicamente utilizados para grades de piso, após exposição à alta temperatura. Um dos compósitos apresenta matriz de resina poliéster e o outro de resina fenólica. Os materiais foram caracterizados por análise termogravimétrica para avaliação da estabilidade térmica. As microestruturas foram avaliadas por técnicas de análise digital de imagens. O efeito do tempo de exposição à alta temperatura foi inferido pela variação dos resultados de ensaios de flexão em três pontos dos materiais nas condições de como recebido e após os intervalos de exposição térmica.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais empregados neste trabalho foram cedidos por uma empresa fornecedora de materiais compósitos, localizada no Rio de Janeiro. Este fornecedor produz materiais compósitos de matrizes poliméricas pelo processo de pultrusão, em especial para grades de piso, escadas de marinho, componentes de sistemas de bandejamento elétrico e guarda-corpos, entre outros. O compósito de resina poliéster foi fornecido na forma de perfil quadrado e o de resina fenólica na forma de perfil I. A formulação das resinas é tecnologia proprietária da empresa fornecedora. Os corpos de prova foram preparados na forma de placas retangulares, a partir de cortes nos perfis tipo I e perfis quadrados. Os corpos de prova foram confeccionados de maneira que o comprimento destas placas estivesse alinhado à direção das fibras. Para o compósito em resina fenólica as dimensões médias foram: 90,5mm de comprimento, 19,5mm de largura e 4,2mm de espessura. As dimensões médias dos corpos dos espécimes de compósito isoftálico foram: 135mm de comprimento, 25mm de largura e 4,2mm de espessura. Os comprimentos foram definidos de modo que a razão entre a distância entre os suportes no ensaio de flexão (ou vão, L) e a espessura (h) seja em torno de 16.

Análise termogravimétrica foi realizada para determinar o comportamento térmico dos compósitos em relação à temperatura de degradação dos mesmos. A análise utilizou um equipamento padrão de avaliação térmica (Pyris 1, Perkin Elmer). As amostras foram aquecidas de 30 a 750°C, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto, sob uma atmosfera inerte de nitrogênio e fluxo de gás de 20mL/min. A massa aproximada das amostras ensaiadas foi de 15 miligramas, e pelo menos quatro amostras de cada um dos compósitos foram preparadas na forma de pequenos grãos. Esta maior quantidade de amostras foi necessária, pois quando o compósito é moído, existe a possibilidade de se obter grãos irregulares, devido à diferença de dureza entre a matriz de polímero e as fibras de vidro. Portanto, um valor médio foi utilizado para avaliar se o método de preparação da amostra poderia ser uma fonte de erro na análise.

Microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para avaliação da microestrutura dos compósitos. A preparação das amostras incluiu os procedimentos de corte, lixamento inicial, com lixas de granulação entre 220 e 1200, e embutimento dos materiais compósitos em um pequeno molde com resina epóxi e endurecedor. Após a cura desta resina, as amostras receberam novamente lixamento com lixas de granulação mais fina para acabamento e polimento com pasta diamantada de 5µm e 1µm. MO foi utilizada para observar a distribuição de fibras, assim como verificar a presença de vazios e carga. Um microscópio Zeiss AxioCam® foi utilizado para este fim. A técnica de MEV foi aplicada com o objetivo de quantificar a fração de fibras em cada material. As análises com MEV foram realizadas com equipamento JEOL JSM-6510 LV, após as amostras receberem uma camada ultrafina de ouro, utilizando detectores de elétrons retro espalhados (BSE), com voltagem de 10-15kV. Detectores de raios X característicos (EDS) foram utilizados para atestar a presença de aditivo na resina.

A avaliação das microestruturas utiliza técnicas de processamento digital de imagens, que incluem etapas de pré-processamento, segmentação, pós processamento e obtenção dos parâmetros requeridos. A primeira etapa, de pré-processamento, consiste em uma filtragem para eliminação de ruídos, para obter maior definição e contraste entre a matriz, fibras, vazios e carga. Na etapa de segmentação, a imagem é *binarizada* por uma seleção manual que separa os objetos de interesse (as fibras de vidro) do fundo da imagem. Posteriormente, após um pós-processamento, objetos espúrios são removidos em função do tamanho ou forma. Após as etapas de processamento pode-se medir os objetos de interesse (Paciornik e Maurício, 2004).

De forma a simular a exposição dos materiais a uma elevação de temperatura como em uma região próxima a um incêndio e não sujeito a uma exposição direta à chama, os corpos de prova foram aquecidos em um forno mufla com temperatura controlada. Dos resultados da análise termogravimétrica definiu-se uma temperatura de 250°C e um tempo de exposição de 30 a 120 minutos. O tempo de exposição é uma variável importante do ensaio. A Marinha dos Estados Unidos recomenda que as estruturas de materiais compósitos instaladas em seus navios apresentem retenção de propriedades mecânicas durante ou após um incêndio por um período entre 30 e 60 minutos (Mouritz e Mathys, 2000). Apesar disso, para este estudo optou-se por avaliar os materiais com uma exposição também a um tempo maior, considerando intervalos de 30, 60, 90 e 120 minutos no interior do forno.

Os ensaios de flexão em três pontos foram realizados utilizando uma máquina de ensaio universal, marca MTS, com capacidade de 50kN. A velocidade do ensaio foi de 2mm/min e 25 espécimes de cada compósito foram testados, cinco em cada condição, definidas: como recebido, 30 minutos de exposição, 60 minutos de exposição, 90 minutos de exposição e 120 minutos de exposição.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um resumo dos resultados da análise termogravimétrica é apresentado na Tab. 1. Além da perda de massa, são indicados os valores das temperaturas para 1 e 5% de perda de massa ($T_{1wt\%}$ e $T_{5wt\%}$). A Figura 1 mostra uma comparação entre as curvas obtidas através da TGA para a amostra de material compósito de resina poliéster e as curvas para as amostras do compósito de resina fenólica. Apesar das amostras terem sido fabricadas dos mesmos materiais, a Tab. 1 mostra que existe uma diferença significativa entre os valores encontrados para 1wt% e 5wt% de perda de massa. Este comportamento pode ser explicado pela heterogeneidade dos compósitos, quando amostras de um mesmo material podem ter diferentes frações de fibras e vazios. Assim, para caracterizar termicamente estes materiais foi necessário utilizar um número maior de amostras, como antecipado no procedimento experimental.

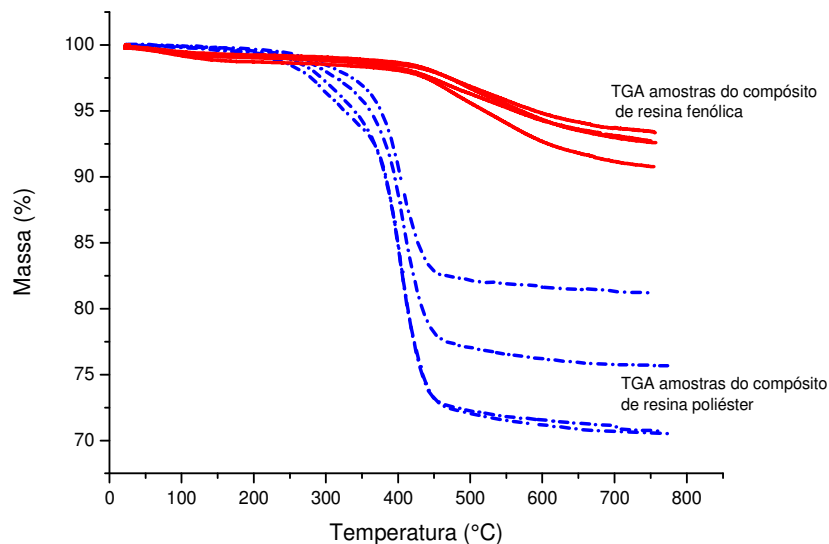


Figura 1. Comparação entre as curvas da análise termogravimétrica para as amostras do compósito de resina fenólica e poliéster.

Tabela 1. Resumo dos resultados análise termogravimétrica.

Compósito	$T_{1wt\%}, ^\circ C$	$T_{5wt\%}, ^\circ C$	Perda de massa a 750°C, %
Matriz Poliéster	$236,9 \pm 29,1$	$338,5 \pm 26,0$	$28,5 \pm 6,0$
Matriz Fenólica	$230,3 \pm 83,0$	$560,7 \pm 29,5$	$7,6 \pm 1,1$

A microestrutura dos materiais é apresentada na Fig. 2. Vazios podem ser observados nos dois materiais, assim como altas frações de fibra. Para o compósito de resina fenólica, a presença de vazios é esperada em função da evolução do vapor de água retido no interior da resina, durante a reação de polimerização (HOU et al, 2006). Além da presença de vazios, áreas com falta de impregnação de resina nas fibras também podem ser observadas.

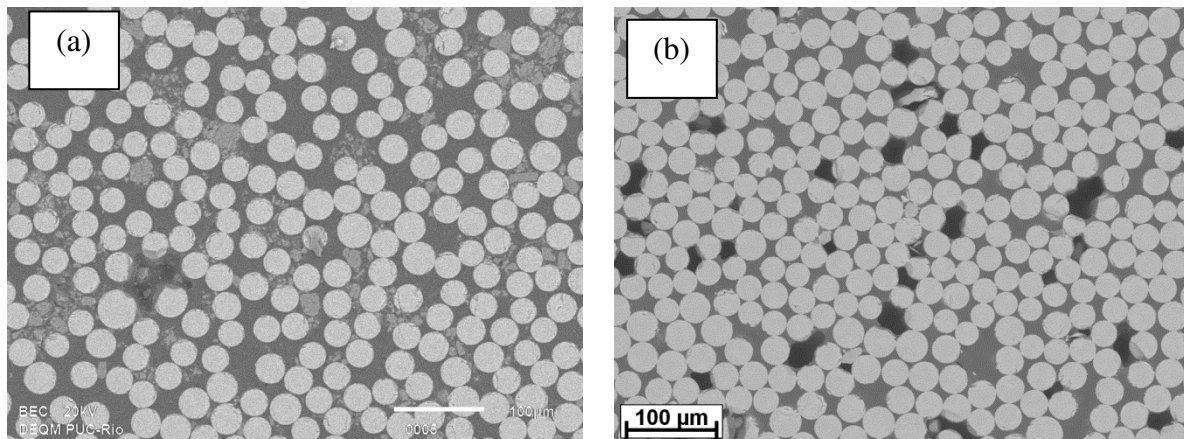


Figura 2. Microestrutura dos compósitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV). (a) Compósito de resina poliéster. (b) Compósito de resina fenólica.

Os resultados dos ensaios de flexão em três pontos para os compósitos na condição como recebido, são apresentados na Fig. 3. Os resultados dos ensaios de flexão dos compósitos após exposição a 250°C são apresentados nas Fig. 4 e Fig. 5 para os compósitos de resina poliéster e fenólica, respectivamente.

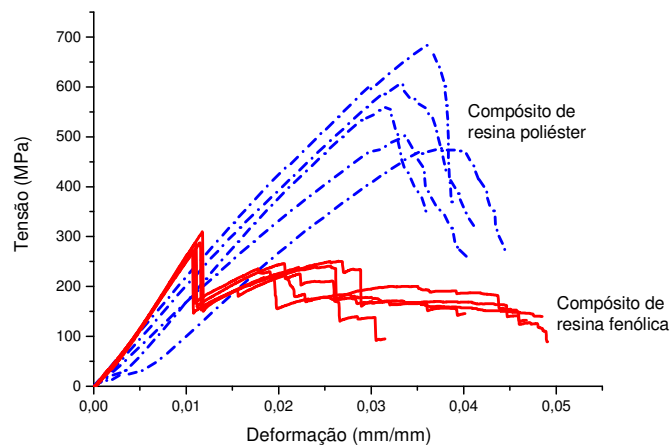


Figura 3. Curvas tensão x deformação para os compósitos na condição como recebido.

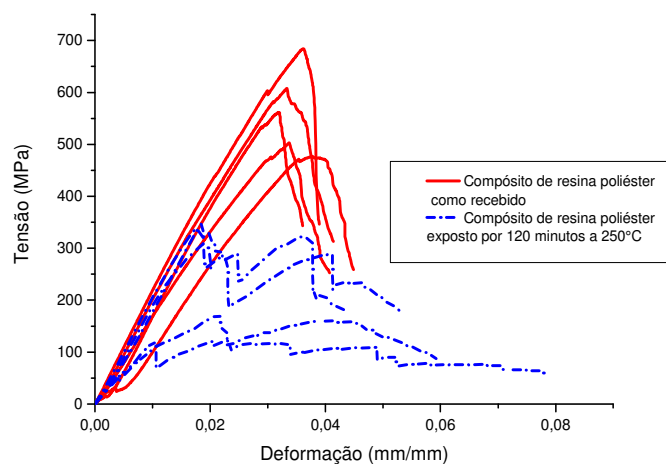


Figura 4. Curvas tensão x deformação para os compósitos de resina poliéster nas condições como recebido e após exposição a 250°C por 120 minutos.

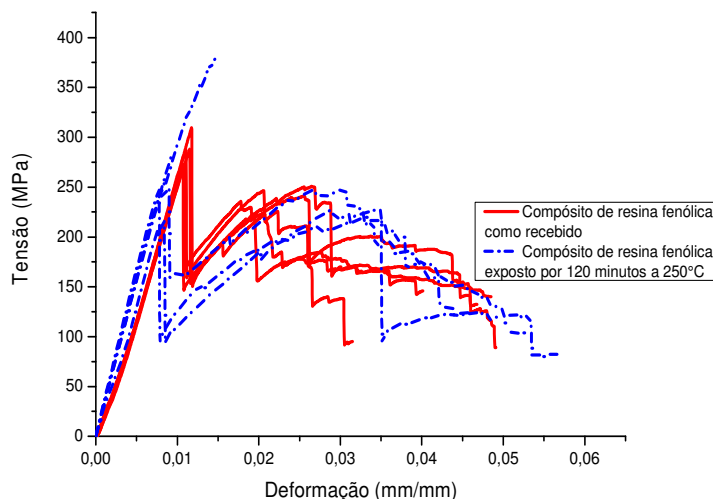


Figura 5: Curvas tensão x deformação para os compósitos de resina fenólica nas condições como recebido e após exposição a 250°C por 120 minutos.

4. CONCLUSÃO

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho mostram que o comportamento geral do compósito de matriz poliéster é atribuído a uma degradação progressiva da resina. Para o compósito de resina fenólica não é observada perda significativa de propriedades em função da temperatura.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pela PETROBRAS e desenvolvido junto com o Departamento de Engenharia Química e Materiais da PUC-RIO.

6. REFERÊNCIAS

- Botros F, Williams J, Coyle E. Application of Composite Materials in Deep Water Offshore Platforms. Proceedings of the 1997 Offshore Technology Conference, Houston-Texas, paper OTC 8500, 1997.
- Gibson AG, Humphrey JK, Di-Modica P, Christke S, Kotsikos G, Holliday R. Post-fire integrity of composite gratings for offshore platforms. Journal of Reinforced Plastics and Composites 2014, Vol. 33(6) 543–555.
- Mouritz AP, Gibson AG, Fire Properties of Polymer Composite Materials. Springer, 2006.
- Morchat RM, Hiltz JA. A TGA study correlating polymer characteristics with smoke and flammability properties of polyester and phenolic resins. Thermoch. Acta 192(1991) 221-231.
- Brent Strong A. Fundamentals of Composites Manufacturing, Second Edition, Society of Manufacturing Engineers, 2008, Dearborn, MI.
- Bai Y, Keller T. Modeling of Strength Degradation for Fiber-reinforced Polymer Composites in Fire. Journal of Composite Materials, Vol. 43, No. 21/2009 2371-2385.
- Paciornik S, Maurício MHP. Digital imaging. In: Vander Voort GF (ed.) ASM Handbook: metallography and microstructures. Materials Park: ASM International, 2004, p. 368-402.
- Mouritz AP, Mathys Z, Mechanical properties of fire-damaged glass-reinforced phenolic composites. Fire and Materials 24, 67-75, 2000.

7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

BEND MECHANICAL BEHAVIOR OF PULTRUDED MATERIALS UNDER THE EFFECT OF HIGH TEMPERATURE

Daniela Gomes Schmidt, danielaschmidt@petrobras.com.br¹

Carlos Eduardo Reuther de Siqueira, reuther@petrobras.com.br¹

José Roberto M. d'Almeida, dalmeida@puc-rio.br²

¹Petroleo Brasileiro SA-Petrobras, Av. Henrique Valadares, 28-Centro, CEP 20231-030-RJ, Brasil,

²Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro-PUC-RIO, Rua Marquês de São Vicente, 225-Gávea, CEP 22451-900-RJ, Brasil.

Abstract. *The use of non-metallic composites at floor gratings in offshore platforms is driven by the need for increased component life in corrosive environments. As a result, these floor gratings contribute to a lower demand for maintenance and greater operational continuity. However, these composite materials have limitations when are exposed to high temperatures. The application of these floor gratings, on ships and floating offshore platforms have the requirement to retain a significant level of mechanical integrity during and after exposure to a fire. In this work, the mechanical behavior of two composites materials after being subject to a temperature rise was evaluated. One composite has an isophthalic polyester resin as matrix and the other used a phenolic resin. Before the mechanical characterization, thermogravimetric analysis was performed to determine the temperatures of beginning of the thermal degradation, and the microstructure of the composites was evaluated by digital image analysis. Flexural properties of two composites were performed by a three-point bending test with 25 specimens of each one. The results show that the isophthalic resin matrix composite lost its mechanical integrity with the time of exposure to temperature, while the phenolic matrix composite maintained their properties. However, the mechanical behavior of this composite was impaired by the presence of a high content of voids and of touching fibers arising from the manufacturing process.*

Keywords: *composite, pultruded, thermal degradation, phenolic, polyester.*