

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**“ESTUDO DA OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE CARBONO PARA
APLICAÇÃO COMO MATERIAL ISOLANTE TÉRMICO DE
SISTEMAS AEROESPACIAIS”**

AUTOR: Gilton Esperidião Ferreira

ORIENTADOR: Prof. Dr. Edison Bittencourt

COORIENTADOR: Dr. Antonio Pascoal Del' Arco Júnior

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo
Março/2002

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIVERSIDADE 3e
CHAMADA T/UNICAMP
F413e
EX
CMRQ BC 48855
16.83710a
REQU R\$ 11,00
DATA 08/05/02
1º CPD

CM00167213-2

IB ID 239258

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

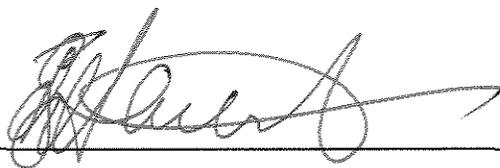
F413e Ferreira, Gilton Esperidião
Estudo da obtenção e caracterização de compósitos
reforçados com fibras de carbono para aplicação como
material isolante térmico de sistemas aeroespaciais /
Gilton Esperidião Ferreira. --Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientadores: Edison Bittencourt e Antonio Pascoal
Del'Arco Júnior.

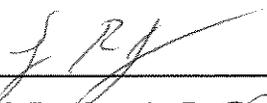
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química

1. Compósitos poliméricos. 2. Carbono. 3. Materiais
isolantes. 4. Oxidação. I. Bittencourt, Edison. II.
Del'Arco Júnior, Antonio Pascoal. III. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.
IV. Título.

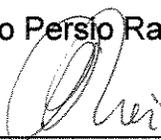
Tese de Doutorado defendida por Gilton Esperidião Ferreira e aprovada em 05 de março de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Edison Bittencourt - Orientador



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Titular



Prof^a. Dr^a. Lúcia Helena Innocentini Mei - Titular



Prof. Dr. Carlos de Moura Neto - Titular

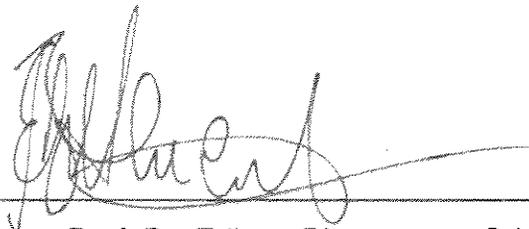


Dr. Francisco Cristovão Lourenço de Melo - Titular

20219451

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Edison Bittencourt', is written over a horizontal line. The signature is fluid and cursive, with a long horizontal stroke extending to the right.

Prof. Dr. Edison Bittencourt - Orientador

AGRADECIMENTOS

Ao Comando da Aeronáutica, ao Centro Técnico Aeroespacial – Instituto de Aeronáutica e Espaço – Divisão de Mecânica - Materiais Compostos, à Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química, por proporcionarem o apoio técnico e financeiro tornando possível a realização deste trabalho.

À Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço, por proporcionar suporte técnico para a obtenção e caracterização dos compósitos utilizados no presente trabalho.

Ao Prof. Dr. Edison Bittencourt, pela orientação, apoio, amizade e incentivo.

Ao Dr. Antonio Pascoal Del'Arco Júnior pela orientação.

Ao Dr. Sergio Rebello Ferreira, irmão e companheiro de mestrado e doutorado, pela amizade, apoio e discussões durante todo este trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos de Moura Neto, meu primeiro mestre do curso de mestrado e amigo, pelo incentivo e apoio para a continuidade deste trabalho de doutorado.

Ao Dr. Francisco Cristovão Lourenço de Mello pela colaboração e discussões dos resultados de caracterização por raios-X e da análise da superfície dos compósitos utilizados.

Ao Prof. Dr. João Sinézio C. Campos, pelo incentivo, discussões e apoio durante o curso de doutorado.

À Prof^a Dra. Lúcia Helena Innocentini Mei, pelo incentivo e amizade demonstrada durante todo o curso de doutorado.

Ao MC. Dalcy Roberto e os Técnicos da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço, Dario Sumizo Yamagishi, José Carlos Troni, José Aparecido dos Santos, Claudemir Patuci, Dimas Fortunato, João Batista Rodrigues e Sargento Jefferson Queiroz.

Ao MC. Rodolfo Padilha pela amizade, discussão e realização dos ensaios de resistência ao impacto dos compósitos.

Ao MC. Mário Lima de Alencastro Graça, à MC. Elizabeth Godoy Cezar Salgado e o Sargento Rogério Duque Gonçalves, pela colaboração e discussões dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

Aos meus pais, Maurílio Ferreira e Luzia Esperidião Ferreira

RESUMO

A alta performance térmica e mecânica dos compósitos de carbono reforçados com fibras de carbono (CRFC) tem contribuído para a utilização destes materiais em sistemas aeroespaciais. Entretanto, devido à susceptibilidade à oxidação a temperaturas superiores a 773 K, estudos de processos e avaliações de materiais como aditivos antioxidantes adicionados nos compósitos têm sido, ao longo dos anos, objetos de estudos.

O Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA) tem desenvolvido estudos visando à utilização de compósitos carbono-carbono como materiais isolantes com o objetivo de tornar reutilizável partes do sistema propulsor utilizado em lançamentos de satélites em órbita terrestre. Como parte destes estudos, o presente trabalho visa obter e caracterizar compósitos carbono-carbono com baixa massa específica aparente e resistência à oxidação até temperaturas de 1273 K.

Para atingir o objetivo principal deste trabalho foram utilizadas técnicas de processo e materiais disponíveis de tal forma que o compósito CRFC obtido apresente uma estrutura interna com porosidade uniforme, características isolantes e resistência à oxidação.

Este trabalho descreve o processo de obtenção, em escala laboratorial, de compósitos carbono-carbono utilizando boro, silício e a mistura destes dois materiais como aditivos antioxidantes, desenvolvido no Centro Técnico Aeroespacial.

Os compósitos obtidos são caracterizados quanto à resistência ao impacto, resistência à oxidação e isolamento térmico dos compósitos obtidos, utilizando-se adaptações de normas específicas de ensaios térmicos e de ensaios ablação.

São, ainda, determinadas as correlações entre as características de resistência ao impacto e resistência à oxidação com a massa específica aparente do compósito visando a utilização como ferramenta de projeto.

PALAVRAS CHAVE: Compósitos, Fibras de carbono, isolantes térmicos, oxidação, ablação.

ABSTRACT

Thermal and mechanical performance of carbon fiber reinforced composites (CRFC) have been contributed to the use of these materials in aerospace systems. However, due to the susceptibility to the oxidation in temperatures higher than 773 K, the materials processes and evaluations as antioxidant additives added in the composites have been, object of studies along the years.

The Institute of Aeronautics and Space (IAE) of the Aerospace Technical Center (CTA) has been developed studies seeking the use of carbon-carbon composites as insulating materials with the aim of being used again as parts of the propeller system used in satellites launching in orbit. As part of these studies, the present work seeks to obtain and to characterize carbon-carbon composites with low apparent specific mass and resistance to oxidation in temperatures up to 1273 K.

To reach the main objective of this work process techniques and available materials were used in such a way that the CRFC composite obtained shows an internal structure with uniform porosity and insulating characteristic and oxidation resistance.

This work describes the obtaining process, in laboratorial scale, of carbon-carbon composites using boron, silicon and a mixture of both materials as antioxidant additives developed in the Aerospace Technical Center.

The composites obtained are characterized as to impact resistance, and to oxidation and thermal isolation resistance of the composites, to which specific standards such as thermal testing and ablation testing were adapted.

In addition, correlations between impact resistance and oxidation resistance with the apparent specific mass of the composite are determined with the purpose to be used as project tool.

KEY WORDS: Composite materials, carbon fibers; thermal insulators, oxidation behavior, ablation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVOS	05
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	07
3.1 INTRODUÇÃO AOS MATERIAIS CARBONOSOS.	07
3.1.1 CARBONO POLIGRANULAR	10
3.1.2 CARBONO VÍTREO	11
3.1.3 PIROCARBONO	11
3.1.4 FIBRAS DE CARBONO	11
3.2 COMPÓSITOS CARBONO-CARBONO	16
3.2.1 SUBSTRATOS DE FIBRAS DE CARBONO	18
3.2.1.1 PRÉ-FORMAS MULTIDIRECIONAIS OBTIDAS POR FIBRAS DESCONTÍNUAS	18
3.2.1.2 PRÉ-FORMAS MULTIDIRECIONAIS OBTIDAS POR TECIDOS	19
3.2.1.3 PRÉ-FORMAS MULTIDIRECIONAIS OBTIDAS A PARTIR DE FIBRAS CONTÍNUAS	21
3.2.1.4 PRÉ-FORMAS MULTIDIRECIONAIS OBTIDAS POR SUBELEMENTOS	25
3.2.2 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS CARBONO-CARBONO .	26
3.2.2.1 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS CARBONO-CARBONO VIA IMPREGNAÇÃO GASOSA	27
3.2.2.2 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS CARBONO-CARBONO VIA IMPREGNAÇÃO LÍQUIDA	28
3.2.2.2.1 RESINAS TERMOFIXAS PRECURSORAS DA MATRIZ DE CARBONO	29
3.2.2.2.2 RESINAS TERMOPLÁSTICAS PRECURSORAS DA MATRIZ DE CARBONO	34
3.2.2.3 PROCESSOS DE IMPREGNAÇÃO/DENSIFICAÇÃO VIA LÍQUIDA	38
4. COMPORTAMENTO OXIDATIVO E CARACTERÍSTICAS TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS CRFC	41
4.1 INTRODUÇÃO	41

5.2.6. DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES NOS COMPÓSITOS	92
5.2.7 DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA APARENTE E FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE FIBRAS	92
5.2.8 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO	93
5.2.9 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO – TESTE DE CHARPY (MODIFICADO)	94
5.2.10 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À ABLAÇÃO	94
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
6.1 ANÁLISE DA ESTRUTURA DA SUPERFÍCIE DOS COMPÓSITOS POR MICROSCOPIA ESTEREOSCÓPICA – POROSIDADE APARENTE	97
6.2 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	101
6.3 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS POR MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA (MOLP)	104
6.4 ENSAIOS DE ABLAÇÃO	107
6.5 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO	116
6.6 INFLUÊNCIA DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE FIBRAS E DOS ADITIVOS ANTIOXIDANTES NA TAXA DE OXIDAÇÃO DOS COMPÓSITOS	121
6.7 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS - X	124
6.8 RESISTÊNCIA À FRATURA DOS COMPÓSITOS COM E SEM ADITIVO ANTIOXIDANTE.	126
6.9 CORRELAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA APARENTE DOS COMPÓSITOS, COM E SEM ADITIVO ANTIOXIDANTE, COM A RESISTÊNCIA AO IMPACTO	129
6.10 CORRELAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA APARENTE DOS COMPÓSITOS, COM E SEM ADITIVO ANTIOXIDANTE, COM A RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO	130
6.11 ANÁLISE DA FRATURA DOS COMPÓSITOS, COM E SEM ADITIVO ANTIOXIDANTE, APÓS ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO	132
7. CONCLUSÕES	139

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Representação do Veículo Lançador de Satélite (VLS) desenvolvido pelo CTA/IAE	02
Figura 3.1	Representação das seções transversais dos diferentes tipos de fibras de carbono disponíveis comercialmente	15
Figura 3.2	Representação das etapas de processo de conversão da PAN em fibra de carbono	15
Figura 3.3	Desenho ilustrativo do processo “spray-up”	19
Figura 3.4	Ilustração do tecido de fibras de carbono tipo tela	20
Figura 3.5	Ilustração do tecido de fibras de carbono tipo sarja	20
Figura 3.6	Ilustração do processo de obtenção de pré-formas multidirecionais a partir de tecidos de fibras de carbono	21
Figura 3.7	Ilustração do processo de tecelagem de fibras na obtenção de pré-formas multidirecionais	22
Figura 3.8	Ilustração da técnica de cadaçamento	23
Figura 3.9	Estruturas obtidas por cadaçamento	24
Figura 3.10	Estrutura ortogonal, a partir de varetas pultrudadas com fibras	26
Figura 3.11	Processos de impregnação via gasosa	28
Figura 3.12	Diferentes tipos de poros: (o) abertos; (c) fechados; (t) de transporte; (b) "cegos"	32
Figura 3.13	Diagrama esquemático da pirólise do piche	36
Figura 3.14	Processo de densificação a baixa pressão	38
Figura 3.15	Ilustração do processo PIC	39
Figura 3.16	Ilustração dos mecanismos de preenchimento de poros num material carbonoso	40
Figura 4.1	Oxidação do compósito CRFC em ar	42
Figura 4.2	Efeito da temperatura do tratamento térmico do compósito na oxidação do CRFC	43

Figura 5.8	Gráfico característico da análise por espectroscopia na região do infravermelho (IR) da resina fenólica Perstorp 3027-U, com a etapa de evaporação	80
Figura 5.9	Gráfico característico da análise por espectroscopia na região do infravermelho (IR) dos vapores da resina fenólica Perstorp 3027-U	80
Figura 5.10	Gráfico característico da análise térmica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) do agente de formação de estrutura celular interna utilizado	82
Figura 5.11	Gráfico característico da análise termogravimétrica (TGA) do agente de formação de estrutura celular interna utilizado	83
Figura 5.12	Micrografia do antioxidante boro amorfo obtido pela técnica de microscopia eletrônica de varredura - MEV	84
Figura 5.13	Interferência de cores obtidas por microscopia óptica de luz polarizada em materiais carbonos	86
Figura 5.14	Esquema do sistema para realização da análise termogravimétrica	88
Figura 5.15	Ilustração de um termograma típico de calorimetria diferencial de varredura (DSC)	91
Figura 5.16	Desenho esquemático do sistema de ensaio de resistência à oxidação	93
Figura 5.17	Ilustração do corpo-de-prova utilizado no ensaio de resistência ao impacto Charpy. Dimensões em milímetros.	94
Figura 5.18	Esquema do sistema de ensaio de resistência à ablação	96
Figura 5.19	Ilustração da chama com as regiões	96
Figura 6.1	Estrutura da superfície da amostra de compósito contendo 10% de fibras de carbono em volume, por microscopia estereoscópica	98
Figura 6.2	Estrutura da superfície da amostra de compósito contendo 20% de fibras de carbono em volume, por microscopia estereoscópica	98
Figura 6.3	Estrutura da superfície da amostra de compósito contendo 30% de fibras de carbono em volume, por microscopia estereoscópica	99
Figura 6.4	Estrutura da superfície da amostra de compósito contendo 70% de fibras de carbono em volume, por microscopia estereoscópica	100

Figura 6.17	Gráfico da Figura 6.16 correspondente aos valores de temperatura com o tempo de exposição da chama para as amostras com o aditivo silício, AS, com fração volumétrica de fibras estudada (10, 20, 30 e 70 %)	113
Figura 6.18	Curvas representativas do comportamento dos valores de temperatura com o tempo de exposição da chama para as amostras com os aditivos silício e boro, SB, com fração volumétrica de fibras de 10, 20, 30 e 70 % e para o cobre eletrolítico	114
Figura 6.19	Gráfico da Figura 6.18 correspondente aos valores de temperatura com o tempo de exposição da chama para as amostras com os aditivos silício e boro, SB, com fração volumétrica de fibras estudada (10, 20, 30 e 70 %)	115
Figura 6.20	Perda de massa por oxidação das amostras sem aditivo de oxidação, A0, com fração volumétrica de fibras de carbono de 10, 20, 30 e 70%	117
Figura 6.21	Perda de massa por oxidação das amostras aditivadas com o antioxidante boro em função da temperatura do ensaio de oxidação, AB, com fração volumétrica de fibras de carbono de 10, 20, 30 e 70%	118
Figura 6.22	Perda de massa por oxidação das amostras aditivadas com o antioxidante silício em função da temperatura do ensaio de oxidação, AS, com fração volumétrica de fibras de carbono de 10, 20, 30 e 70%	119
Figura 6.23	Perda de massa por oxidação das amostras aditivadas com o antioxidante silício em função da temperatura do ensaio de oxidação, SB, com fração volumétrica de fibras de carbono de 10, 20, 30 e 70%	120
Figura 6.24	Perda de massa por oxidação das amostras com e sem aditivo de oxidação com fração volumétrica de fibras de carbono de 10 e 70%	122
Figura 6.25	Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$	123
Figura 6.26	Gráfico da variação da energia livre com a temperatura para o óxido de silício - SiO_2	124
Figura 6.27	Difratograma de raios-X da amostra prova com aditivo boro e fração volumétrica de fibras igual a 20%, AB20	125
Figura 6.28	Difratograma de raios-X da amostra prova com aditivo silício e fração volumétrica de fibras igual a 20%, AS20	125

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1	Origem e propriedades de tipos de carbono monolítico	08
Tabela 3.2	Propriedades típicas de fibras de carbono	14
Tabela 3.3	Rendimentos de carbono de precursores poliméricos	31
Tabela 3.4	Dados de uma destilação típica de alcatrão de hulha	34
Tabela 3.5	Características de diferentes piches utilizados como matriz de carbono de CRFC	35
Tabela 4.1	Índices de resistência ao choque térmico (IRCT)	54
Tabela 5.1	Propriedades da fibra de carbono Hysol-Grafil	75
Tabela 5.2	Características da resina Peracit 3027-U Lote no. 44299	81

1. INTRODUÇÃO

O Centro Técnico Aeroespacial (CTA) é responsável pelo desenvolvimento de veículo propulsor para lançamento de satélite brasileiro (VLS). Este propulsor foi projetado para colocar em órbita circular da Terra, entre 500-700 quilômetros, satélite de até 150 kg para fins científicos, meteorológicos e de sensoriamento remoto. Este veículo consiste de quatro estágios de propulsores com combustível de propelente sólido, tendo 20 metros de comprimento e 20 ton quando de sua decolagem (Figura 1.1).

O VLS é atualmente um propulsor do tipo não recuperável, pois a sua estrutura é projetada para suportar apenas um ciclo de altas temperaturas, suficiente para a colocação do satélite em órbita. Esta estrutura é, portanto, comprometida pelo aquecimento provocado pelo atrito aerodinâmico durante o lançamento e a reentrada na atmosfera. A tendência atual é diminuir os custos pelo desenvolvimento de veículos espaciais que possam ser recuperáveis após a missão espacial, com apenas uma etapa de manutenção entre duas missões.

O compartimento destinado ao satélite (“carga útil”) e ao sistema “inteligente” do propulsor é denominado de cápsula ou coifa. A cápsula consiste de uma estrutura metálica revestida de uma proteção térmica fundamental para que as temperaturas localizadas no propulsor, que são superiores a 1273K, não comprometam o desempenho da carga útil.

A Divisão de Mecânica (AME) e a Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do CTA vêm desenvolvendo materiais isolantes para tornar o propulsor reutilizável em pelo menos oito missões de lançamento de satélites em órbita terrestre. O material que tem se destacado para esta aplicação é um compósito de carbono reforçado com fibras carbono (CRFC) de baixa massa específica (0,8 a 1,1 g/cm³). Esse compósito tem como características as propriedades do carbono tais como: excelente material refratário, estabilidade térmica como sólido, sublima acima de 3000 K, resistente ao choque térmico devido a sua alta condutividade térmica e baixa expansão térmica, tendo como uma grande desvantagem a sensibilidade à oxidação em temperaturas superiores a 723 K. Contam, ainda, com as propriedades mecânicas singulares das fibras de carbono. A baixa massa específica deste compósito oferece duas grandes vantagens: estrutura da cápsula mais leve podendo aumentar o peso de carga útil ou economizar combustível; e

aumento da eficiência do compósito como refratário (FITZER – 1987, HEYM – 1981, FERREIRA – 1992).

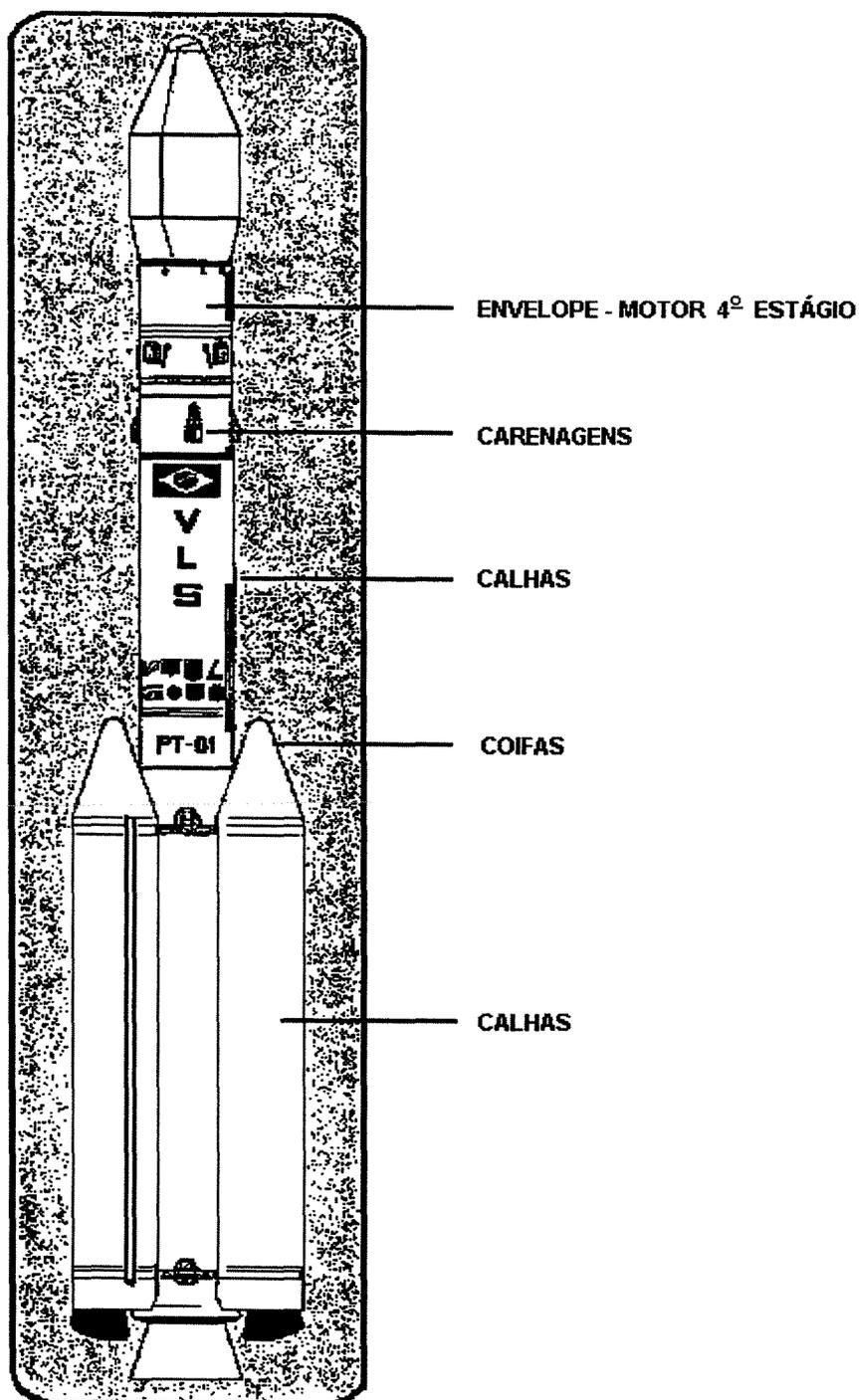


Figura 1.1: Representação do Veículo Lançador de Satélite (VLS) desenvolvido pelo CTA/IAE.

A Divisão de Mecânica (AME) e a Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do CTA vêm desenvolvendo materiais isolantes para tornar o propulsor reutilizável em pelo menos oito missões de lançamento de satélites em órbita terrestre. O material que tem se destacado para esta aplicação é um compósito de carbono reforçado com fibras carbono (CRFC) de baixa massa específica (0,8 a 1,1 g/cm³). Esse compósito tem como características as propriedades do carbono tais como: excelente material refratário, estabilidade térmica como sólido, sublima acima de 3000 K, resistente ao choque térmico devido a sua alta condutividade térmica e baixa expansão térmica, tendo como uma grande desvantagem a sensibilidade à oxidação em temperaturas superiores a 723 K. Contam, ainda, com as propriedades mecânicas singulares das fibras de carbono. A baixa massa específica deste compósito oferece duas grandes vantagens: estrutura da cápsula mais leve podendo aumentar o peso de carga útil ou economizar combustível; e aumento da eficiência do compósito como refratário (FITZER – 1987, HEYM – 1981, FERREIRA – 1992).

A susceptibilidade à oxidação do CRFC pode ser minimizada pela utilização de revestimento de materiais cerâmicos tais como: SiC ou Si₃N₄. Estes recobrimentos cerâmicos são excelentes barreiras primárias contra a oxidação. Ambos são refratários e resistentes à oxidação devido à formação de uma fina camada de SiO₂, que exibe uma pressão de vapor relativamente baixa em temperaturas de 1833 K, e também uma baixa difusividade do oxigênio (FERREIRA – 1994, BAHL – 1986).

Os compósitos de carbono reforçado com fibras de carbono (CRFC) podem ser obtidos utilizando-se diferentes processos e materiais (tipos de fibras e tipos de matriz), de acordo com os requisitos finais da peça.

Além das aplicações como proteções térmicas, bordos de ataque e coifas de veículos espaciais utilizados em missões de re-entrada na atmosfera terrestre, os compósitos carbono-carbono têm sido também utilizados, na área aeroespacial, como insertos de tuberias de propulsores a base de propelentes sólidos, blindagens de recipientes que contém isótopos que são utilizados para gerar energia elétrica e calor nos veículos de re-entrada, discos de freios dos “ônibus espaciais” utilizados nas missões da NASA (National Aeronautics and Space Administration) (MCALLISTER – 1983a).

2. OBJETIVOS

O processamento e a caracterização de compósitos de carbono reforçados com fibras de carbono ainda são assuntos pouco investigados no Brasil. O Instituto de Aeronáutica e Espaço, em um trabalho pioneiro neste País, utilizando técnica de impregnação líquida com resina fenólica, matriz e material impregnante, obteve corpos de prova de carbono-carbono com reforços tridirecionais visando aplicação como insertos de garganta de tuberias de motores propulsores de foguetes (FERREIRA – 1992). Neste trabalho, concluído em 1992, pré-formas ortogonais de fibras de carbono são impregnadas, carbonizadas e submetidas a apenas um ciclo de densificação (reimpregnação e carbonização). Do bloco de material obtido, são confeccionados corpos-de-prova para ensaios de tração e compressão uniaxial e cisalhamento transversal (Iosipescu).

Em 1994, dando continuidade ao primeiro trabalho, os corpos de prova de carbono-carbono tridirecionais são submetidos a repetidos ciclos de densificação com resina fenólica e piche de alcatrão de hulha, e verifica-se o efeito nas propriedades mecânicas, pelos ensaios de resistência em flexão em três e quatro pontos de apoio e levantamento das características de resistência à ablação tais como: velocidade de ablação, índice de isolamento, características pouco divulgadas em razão do caráter estratégico com que estes compósitos são tratados (FERREIRA – 1994).

Paralelamente, outros dois estudos desenvolvidos por PARDINI (PARDINI – 1994) e CAIRO (CAIRO – 1998), fornecem informações com relação ao comportamento oxidativo dos compósitos CRFC.

Este trabalho, como continuidade aos desenvolvidos pelo Centro Técnico Aeroespacial, tem por objetivo principal desenvolver um compósito carbono-carbono multidirecional para aplicação em coifas de proteção da “carga útil” de motor-foguete visando a reutilização, de acordo com as especificações de projeto. Este compósito, por necessidade de projeto, deve ter baixa massa específica e resistência à oxidação até temperaturas próximas de 1273 K.

Para atingir o objetivo principal deste trabalho são utilizadas técnicas de processo e materiais disponíveis de tal forma que o compósito CRFC obtido apresente uma estrutura interna com porosidade uniforme e características isolantes e resistentes à oxidação.

O estudo visa, também, verificar as características de resistência ao impacto, resistência à oxidação e de isolamento térmica dos compósitos obtidos, utilizando-se adaptações de normas específicas de ensaios térmicos e de ensaios ablação, assim como correlacionar estas características com a massa específica aparente para utilização como ferramenta de projeto.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo está dividido em duas seções principais: uma introdução (3.1), onde é dada uma descrição geral dos tipos de materiais carbonosos encontrados na literatura com aplicações e processos de obtenção; e uma seção com ênfase nos compósitos de carbono reforçados com fibras de carbono (3.2). Esta segunda seção consiste de uma introdução; descrição dos tipos de substratos de fibras de carbono, que são obtidos os compósitos carbono-carbono; os processos de impregnação e densificação, normalmente utilizados, assim como os tipos e características dos materiais impregnantes (resinas precursoras).

3.1. INTRODUÇÃO AOS MATERIAIS CARBONOSOS

O carbono, no estado sólido, é o único material que pode ser obtido de modo a apresentar uma ampla variedade de diferentes, e até conflitantes, propriedades e estruturas. Algumas formas de carbono podem ser extremamente resistentes, duras e rígidas, enquanto outras podem ser moles e dúcteis. Muitos tipos de carbono são porosos, exibindo grande área de superfície, enquanto que outros são impermeáveis a líquidos e gases. Essas variações não são obtidas por meio de elementos de ligas como nos metais e sim, resultados de variações na própria microestrutura do carbono tais como: defeitos, arranjos geométricos e teores de fases com ordens de cristalinidade modificadas (FITZER – 1987). A tabela 3.1 mostra as propriedades mecânicas de alguns tipos de carbono especiais, assim como os processos e as matérias-primas para produzi-los (HEYM – 1981). Como pode ser verificado, as fibras de carbono são, entre estes materiais carbonosos, os de maior resistência e módulo de elasticidade.

Tabela 3.1: Origem e Propriedades de Tipos de Carbono Monolíticos (HEYM – 1981).

Material	Pirocarbono	Carbono Poligranular	Carbono Vítreo	Fibra de Carbono
Matéria Prima	Hidrocarboneto	Piche + Coque Granulado	Polímero Reticulado	Fibra Polimérica
Processo	Separação Química de Fase Gasosa		Pirólise	Estabilização, Pirólise
Resistência em Flexão (MPa)	100	10-80	70-150	2000-4000*
Módulo em Flexão (GPa)	25	13	25-30	230-700*
Elongação na Ruptura (%)	0,4	0,08-0,6	0,3-0,6	0,6-1,2*
Massa Específica (g/cm ³)	2,2	1,6-1,85	1,5	1,7-1,9

• Valores obtidos em tração.

A relativa baixa resistência mecânica dos carbonos poligranulares e grafiticos não tem sido uma restrição para muitas aplicações práticas envolvendo altas temperaturas, como em eletrodos de fornos para produção de aços (FITZER – 1987). A primeira aplicação destes materiais carbonosos na indústria aeroespacial foi durante a Segunda Grande Guerra, quando o grafite foi utilizado na fabricação de tubeiras de mísseis balísticos, sendo logo em seguida substituído por carbono pirolítico devido à sua maior resistência mecânica, cerca de cinco vezes superior (BAHL – 1986).

Os compósitos de carbono reforçado com fibras de carbono (CRFC) formam uma categoria de materiais bastante particular. Estes compósitos podem ser classificados, em termos de propriedades mecânicas de materiais carbonosos, entre os materiais grafiticos

sintéticos e os materiais plásticos reforçados com fibras de carbono, possuindo propriedades intermediárias destes dois tipos de materiais (FITZER – 1987).

O primeiro compósito carbono-carbono foi obtido acidentalmente em 1958 no laboratório da Chance Vought Aircraft Company, durante uma análise química para a determinação do teor de fibras de carbono contido num material plástico reforçado (MPRF). Uma das etapas do procedimento consistia em expor a amostra do compósito a atmosfera oxidante e alta temperatura. Porém, por erro do operador a amostra foi tampada em um recipiente e, assim, o material orgânico foi pirolizado ao invés de ser oxidado. O material foi então analisado e considerado promissor como material estrutural a altas temperaturas (BAHL – 1986).

O desenvolvimento dos CRFC é posterior ao dos materiais plásticos reforçados com fibras (MPRF), desenvolvimento motivado por aplicações envolvendo altas temperaturas. A relevância dos compósitos CRFC na engenharia alicerça-se no fato destes materiais manterem, em atmosfera não oxidante, propriedades mecânicas significativamente próximas daquelas apresentadas por MPRF avançados (exemplo: compósito de fibras de carbono/epóxi), mesmo em temperaturas superiores a 2273K. Entretanto, a despeito das inúmeras vantagens inerentes aos compósitos CRFC, ou seja, altas rigidez e resistência, baixa massa específica, inércia química, estabilidade dimensional, estes jamais serão explorados de acordo com o potencial, se questões relacionadas com o processamento, a caracterização e a proteção contra oxidação não forem adequadamente estudadas e otimizadas (MCALLISTER – 1983a).

O custo associado nas etapas de manufatura destes compósitos, isto é, obtenção da pré-forma, impregnação, carbonização, grafitização e ciclos de densificação são altíssimos, tanto por exigirem longos períodos de tempo, como por envolverem temperaturas de processamento de até 2773 K, razão pelas quais serem necessários criteriosos trabalhos experimentais com corpos-de-prova simples (FERREIRA – 1994).

Outro aspecto que cabe ressaltar com respeito aos compósitos carbono-carbono é a grande diferença que, na maioria dos casos, há entre as propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e resistência em tração) e térmicas (coeficiente de dilatação) da matriz e da fibra. Tais diferenças geram tensões térmicas, sobretudo nas interfaces fibra/matriz, durante

as etapas de aquecimento e resfriamento, inerentes aos ciclos de densificação necessários para a obtenção de compósitos CRFC (FERREIRA – 1994).

Os tipos mais importantes de materiais carbonosos, assim como as suas propriedades mecânicas, estão listadas na Tabela 3.1. Pela tabela pode-se verificar que a extensão das aplicações destes materiais é principalmente dependente do tipo de matéria-prima e das condições do processo de conversão em produtos para aplicação na engenharia (HEYM – 1981).

3.1.1. CARBONO POLIGRANULAR

Os materiais carbonosos poligranulares são basicamente utilizados na fabricação de eletrodos para produção de aço e alumínio, ou como material para construção de grandes fornos, equipamentos químicos, reatores nucleares etc. Para a obtenção destes materiais, partículas de coque, com distribuição granulométrica adequada, são misturadas com piche de alcatrão de hulha ou piche de petróleo (combinação de hidrocarbonos de alto teor de aromáticos) que age como ligante. A massa resultante é moldada e o piche convertido em carbono através de aquecimento prolongado até 1273K em atmosfera de nitrogênio (processo de carbonização). Durante esta decomposição térmica, produtos líquidos e gasosos são liberados causando perda de massa e encolhimento volumétrico. Uma vez que este encolhimento volumétrico não compensa completamente a perda de massa, o produto obtido é um carbono poroso que deve ser densificado várias vezes utilizando-se impregnações com piche seguidas de carbonizações, de modo que a sua resistência atinja um nível técnico adequado. O rendimento de coque do piche varia entre 40 a 60 % em massa, podendo ser de até 90%, se o processo de carbonização for sob alta pressão (acima de 68,9 MPa) (MCALLISTER – 1983a). Dependendo da aplicação destes materiais carbonosos, uma outra etapa de processo deve ser utilizada, a grafitização, que é um tratamento térmico em temperaturas entre 2773 e 3273K (DONGES - 1970).

3.1.2. CARBONO VÍTREO

Polímeros de cadeias reticuladas tridimensionalmente ("cross-linked"), quando tratados termicamente, em atmosfera de nitrogênio, até o ponto de decomposição, formam substâncias carbonosas denominadas, devido à aparência e às características de fratura, de carbono vítreo. O carbono vítreo é preparado primeiramente através da policondensação de fenol ou álcool furfúrico com formaldeído. Estes polímeros perdem cerca de 20 a 50 % de massa durante o processo de pirólise. As aplicações do carbono vítreo incluem cadinhos e recipientes para meios agressivos, cadinhos para fusão e vaporização de metais, protetores de termopares e implantes médicos (FITZER – 1971, FITZER – 1978).

3.1.3. PIROCARBONO

O pirocarbono é obtido por processo de separação química em fase gasosa. Uma mistura de hidrocarbonetos ao entrar em contato com uma superfície aquecida, em atmosfera de nitrogênio, decompõe-se em carbono e hidrogênio, e o carbono formado é então depositado nesta superfície. Este processo é utilizado em escala industrial para revestir partículas de combustível para reatores nucleares. Os "jet pipes" de motor-foguetes são revestidos com discos de pirocarbonos (KOTLENSKY – 1973).

3.1.4. FIBRAS DE CARBONO

As fibras de carbono são consideradas como um grupo especial de materiais carbonosos, devido às características de forma física e de estrutura especial da matéria-prima utilizada, que lhes conferem alta resistência em tração e alto módulo de elasticidade

na direção longitudinal, e baixa resistência e baixo módulo na direção perpendicular ao eixo da fibra (DA SILVA – 1991).

Em contraste com a dependência da resistência com a direção, no caso das fibras de carbono, as propriedades do carbono vítreo são isotrópicas; as propriedades do carbono poligranular podem ser, de acordo com a matéria-prima e condições de pirólise, dependentes ou não da direção, e o pirocarbono também apresenta propriedades isotrópicas ou altamente dependentes da direção, de acordo com as condições de separação. Estas dependências das propriedades com as direções estão intimamente ligadas com a variação da estrutura dos materiais carbonosos e é a base para a compreensão do processo que se inicia durante o tratamento térmico da matriz de carbono na obtenção de compósitos de carbono-carbono (FITZER – 1985).

O primeiro registro técnico de obtenção de fibras de carbono foi feito em 1878 por Thomas Edison, que converteu fibras de algodão e posteriormente de bambu, em fibras de carbono, com o objetivo de utilizá-las como filamentos incandescentes de lâmpadas elétricas. Em 1910, as indústrias de materiais elétricos substituíram as fibras de carbono por filamentos de tungstênio, sepultando, na época, o interesse no desenvolvimento destes materiais carbonosos (DELMONT – 1987).

O interesse nas fibras de carbono é renovado na década de 50, com o advento da propulsão a jato, que proporciona desenvolvimento de aeronaves mais velozes e maiores. Testes em laboratórios revelaram que "whiskers" de grafite apresentam valores de resistência de 20 GPa e de módulo de elasticidade de 1000 GPa, os quais são, significativamente, superiores às propriedades em tração de materiais estruturais convencionais como aço, alumínio e titânio (SAVAGE – 1993).

As primeiras fibras de carbono produzidas em escala comercial são desenvolvidas pela Union Carbide Company, utilizando o mesmo processo desenvolvido por Thomas Edson, só que utilizando fibras de "rayon" como material precursor. São inicialmente desenvolvidos dois tipos de fibras codificadas como VIB, com temperatura de tratamento térmico final de 1273 K, e WIB que, após a carbonização é submetida a um pós-tratamento térmico em temperaturas superiores a 2473K. Durante a década de 60, pesquisadores da Union Carbide demonstram que é possível obter fibras de carbono com alto módulo de

elasticidade (com valores de até 700 GPa) por meio de processo final de estiramento das fibras a quente (temperaturas superiores a 2473K) (SAVAGE – 1993).

Paralelo ao trabalho realizado pela Union Carbide, Shindo e colaboradores, pesquisam o polímero poliacrilonitrila (PAN), como possível material precursor de fibras de carbono. A importância da PAN precursora aumenta com os trabalhos realizados por pesquisadores britânicos, principalmente Watt e Johnson, que obtêm fibras de carbono de alta resistência à tração, oxidando inicialmente a PAN sob tensão, sem a necessidade da etapa de estiramento a quente realizada com o precursor rayon (DEL'ARCO JÚNIOR – 1992).

As indústrias de fibras de carbono utilizam, atualmente, três tipos de materiais precursores de fibras de carbono: rayon, PAN e piche, tanto o isotrópico quanto o de mesofase. Os precursores rayon e piche isotrópico são usados na produção de fibras de baixo módulo de elasticidade (até 60 GPa), podendo ser utilizados para fibras de carbono de módulo superiores, porém, por processo altamente dispendioso, que é o estiramento a altas temperaturas. As fibras de carbono de módulo superior são normalmente obtidas com PAN ou mesofase de piche como precursores (SAVAGE – 1993). A representação das seções transversais dos diferentes tipos de fibras de carbono está ilustrada na Figura 3.1 (MCALLISTER – 1983a).

Os tipos de fibras de carbono que são normalmente utilizados em aplicações espaciais são as obtidas a partir do processo de oxidação/carbonização da poliacrilonitrila (PAN). As fibras de carbono a partir de PAN dependem da sistemática utilizada durante as várias etapas de conversão do precursor (PAN). A primeira etapa do processo é o pré-estiramento da PAN para obter uma orientação da cadeia carbônica. Nesta etapa, o precursor é tratado termicamente a 453 K e submetido a tensão constante, não ocorrendo transformações químicas, mas somente alinhamento das cadeias. A segunda etapa é a pré-estabilização, onde as cadeias carbônicas abertas e já alinhadas iniciam a formação de cadeias aneladas, sendo o nitrogênio da PAN um dos componentes dos anéis. A temperatura é próxima dos 503 K e a massa específica do material aumenta em até 10%. A terceira fase do tratamento térmico é denominada de estabilização ou oxidação, e é realizada entre 533 e 573 K, com o material anelado reagindo com o oxigênio alterando sua composição química, mantendo, no entanto, os anéis. A segunda etapa, junto com a terceira é, por convenção, denominada de etapa de estabilização oxidativa, e o material obtido

denominado de PAN oxidada ou PANOX. A última etapa da conversão da PAN em fibra de carbono é a carbonização que ocorre em temperaturas superiores aos 1273 K em atmosfera inerte de nitrogênio, com a eliminação dos elementos químicos, restando, basicamente, o elemento carbono (FITZER – 1985). A Figura 3.2 ilustra as etapas de processo de conversão da PAN em fibra de carbono (DELMONT – 1987).

A Tabela 3.2 mostra as propriedades típicas de fibras de carbono, na forma cabos entre 1.000 e 10.000 filamentos. Como pode ser observado, existe uma grande variação nas propriedades, dependendo do tipo de precursor da fibra de carbono. Esta grande variação de propriedades é utilizada para a diversificação das características desejadas no compósito final.

Tabela 3.2: Propriedades típicas de fibras de carbono (MCALLISTER – 1983a)

Tipo de precursor	Rayon		PAN		Piche
	Baixo	Alto	Tipo 1	Tipo 2	
Propriedades	Módulo	Módulo	(alto módulo)	(alta resist.)	
Resistência à tração (GPa)	0,62	2,2	2,4	3,1	2,1
Módulo em tração (GPa)	41	393	390	230	380
Massa específica (g/cm ³)	1,53	1,66	1,81	1,73	2,0
Diâmetro do filamento (µm)	8,5	6,5	6,5	7	10
Elongação na ruptura (%)	1,5	0,6	0,6	1,3	0,5
Recuperação elástica (%)	100	100	100	100	100
Teor de carbono (%)	98,8	99,9	99+	92	99+
Área superficial (m ² /g)	<4	1	1	1	1
Condutividade térmica (W/mK)	38	122	70	21	100
Resistividade térmica (µohm.m)	2	-	9,5	18	7,5
Expansão térmica longitudinal a 21 °C (10 ⁻⁶ /K)	---	---	-0,7	-0,5	-0,9
Calor específico a 21 °C (J/kgK)	---	---	925	950	925

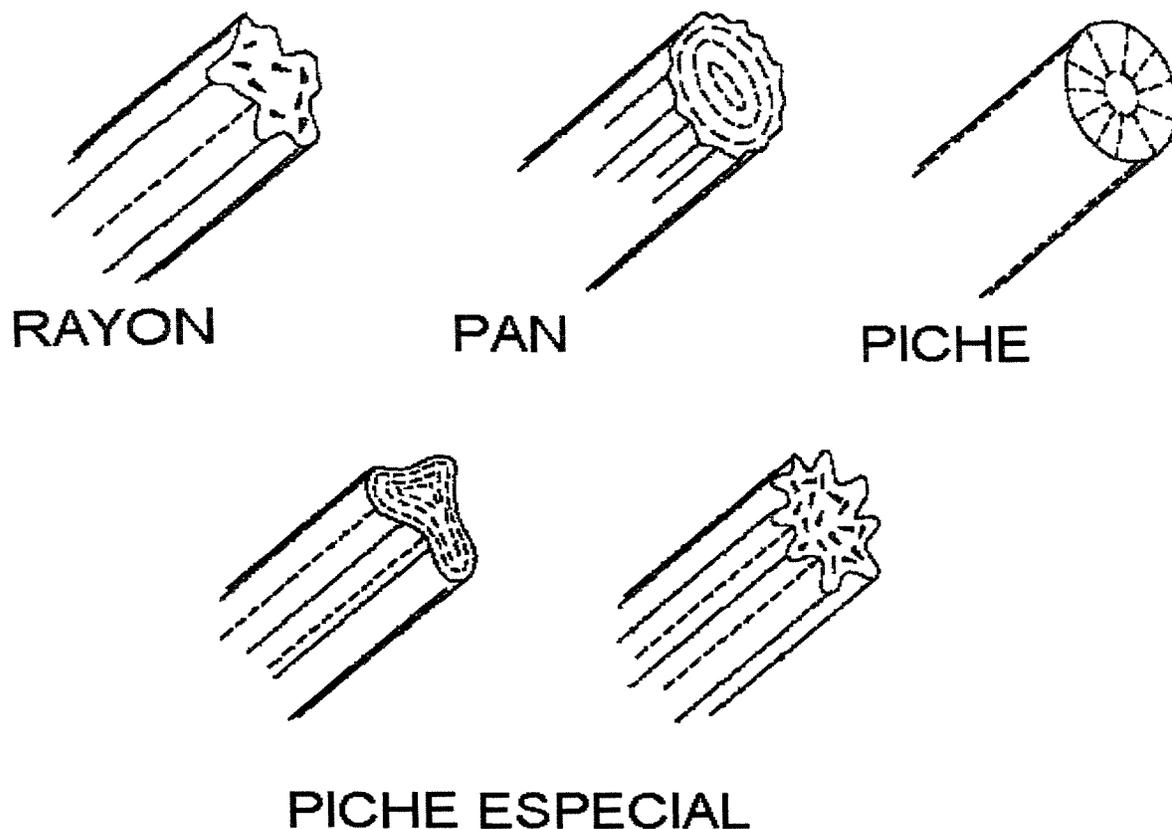


Figura 3.1: Representação das seções transversais dos diferentes tipos de fibras de carbono disponíveis comercialmente (BAHL – 1986).

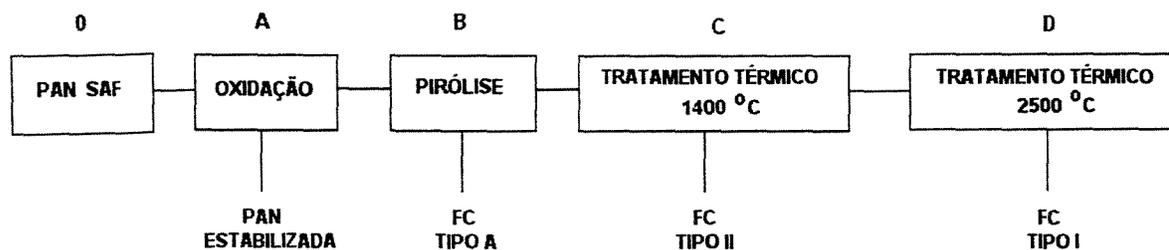


Figura 3.2: Representação das etapas de processo de conversão da PAN em fibra de carbono (BAHL – 1986).

3.2 COMPÓSITOS CARBONO-CARBONO

Os compósitos de carbono reforçados com fibras de carbono (CRFC) são materiais obtidos através da combinação de diferentes tipos de materiais carbonosos. Assim, a seleção do tipo de material carbonoso determinará o processo adequado para a sua transformação em CRFC, assim como as suas propriedades finais (MCALLISTER – 1983a).

O desenvolvimento da tecnologia de obtenção de compósitos de carbono/carbono foi inicialmente muito lento. Entretanto, no final da década de 60, estes materiais são extensivamente estudados e desenvolvidos em centros de pesquisas nos Estados Unidos da América e Europa, principalmente para aplicações militares tais como: inserto de garganta de tubeira e ogivas de mísseis balísticos. Os primeiros CRFC são obtidos utilizando-se como reforços tecidos de fibras de carbono, obtidas a partir de rayon, impregnadas com resina fenólica de alto rendimento em carbono, por meio de técnicas de moldagem de plástico, com subsequente carbonização em atmosfera de nitrogênio (FERREIRA – 1992).

Atualmente, com o desenvolvimento de técnicas de tecelagem de fibras de carbono como: agulhamento de feltros e tecidos, multicamadas de tecidos, tecelagem em três direções, e urdidura de tecidos, aliadas ao desenvolvimento de técnicas de impregnação tais como: via líquida, via gasosa, e combinação de ambas, proporcionam CRFC de alta performance uni-, bi-, ou multidirecionais, adequados a diferentes tipos de aplicação (FITZER – 1987, BAHL – 1986).

A maioria dos componentes de materiais compósitos utilizados nas indústrias aeronáutica, naval e automobilística é dimensionada para trabalhar em faixas de temperatura com amplitude da ordem de algumas dezenas de graus celsius. Além do mais, constitui-se tipicamente de estruturas tipo viga, placa ou casca de espessura reduzida, em relação às demais dimensões da peça (por exemplo, longarinas, nervuras, carenagens, tubos e revestimentos de superfícies de controle) (NETO – 1991), cujos regimes de carregamento mecânico (isto é, estados planos de tensões contidos nas camadas de reforço) permitem o uso de reforços unidirecionais ou bidirecionais, através de tecidos ou de "tapes". Os reforços ficam contidos em camadas (normalmente associados com o plano (X-Y))

mutuamente paralelas, denominadas lâminas, e são orientados em direções estabelecidas durante o projeto das mesmas. Estes compósitos (uni ou bidirecionais) apresentam propriedades mecânicas satisfatórias nas direções dos reforços (restritas a um único plano (X-Y) ou superfície). Entretanto, as propriedades na direção (Z), não reforçada, bem como as dos planos (X-Z) e (Y-Z), são dominadas pela matriz, sendo bem inferiores em relação àquelas onde há reforço. Este problema é crítico, tanto em aplicações que envolvem carregamentos termomecânicos de elevada magnitude, como em componentes utilizados para reentradas na atmosfera e em motores de foguetes, como nos casos em que laminados espessos são utilizados. Em tais situações, adicionalmente às tensões no plano das lâminas (σ_x , σ_y , τ_{xy}), surgem tensões de cisalhamento interlaminares (τ_{xz} , τ_{yz}) e tensões normais (σ_z) ao longo da espessura do laminado (isto é, perpendiculares aos planos (X-Y) das lâminas). Neste caso, os esforços relativos às tensões τ_{xz} , τ_{yz} , σ_z têm de ser suportados principalmente pela matriz do laminado, que possui resistência e rigidez bem inferiores, em relação às fibras. O resultado de um excessivo carregamento em planos não reforçados é a delaminação das camadas constituintes, seguido de falha em regiões do laminado. A solução óbvia deste problema é então adicionar reforços de fibras na terceira direção, criando um sistema de coordenadas de reforços (x, y, z). Em certos casos, há registros na literatura de compósitos carbono-carbono reforçados em quatro ou mais direções (NETO – 1991, MIDDLETON – 1990).

A maior vantagem dos compósitos carbono-carbono multidirecionais está na liberdade de orientar tipos e quantidades de fibras para atender aos carregamentos de projeto do componente estrutural final. As desvantagens da tecnologia de fabricação são: o custo de fabricação das pré-formas e dificuldades de impregnação da matriz entre os arranjos multidirecionais de fibras.

3.2.1. SUBSTRATOS DE FIBRAS DE CARBONO

Os substratos de fibras de carbono são pré-formas utilizadas como suporte para a impregnação via líquida e/ou gasosa da matriz de carbono. Os tipos de pré-formas e os seus processos de obtenção, normalmente utilizados na indústria, são aqui discutidos.

3.2.1.1. PRÉ-FORMAS MULTIDIRECIONAIS OBTIDAS POR FIBRAS DESCONTÍNUAS

Fibras de carbono curtas, geralmente com comprimento entre 6 a 13 mm, são os tipos de reforços mais baratos e assim amplamente utilizados em compósitos obtidos por moldagem (DEL'ARCO JÚNIOR – 1997).

As fibras de carbono curtas são utilizadas para a obtenção de uma pré-forma de feltro ou de manta. Estas pré-formas são impregnadas via líquida, com posterior carbonização e/ou via gasosa para obtenção de CRFC, para aplicação em sistemas de freios de aeronaves e automobilísticos (SAVAGE – 1993). A figura 3.3 ilustra o processo denominado “spray-up”, onde as fibras de carbono são picadas, em tamanhos pré-estabelecidos e, então, depositados em molde utilizando-se uma pistola contendo resina, matriz precursora e os aditivos.

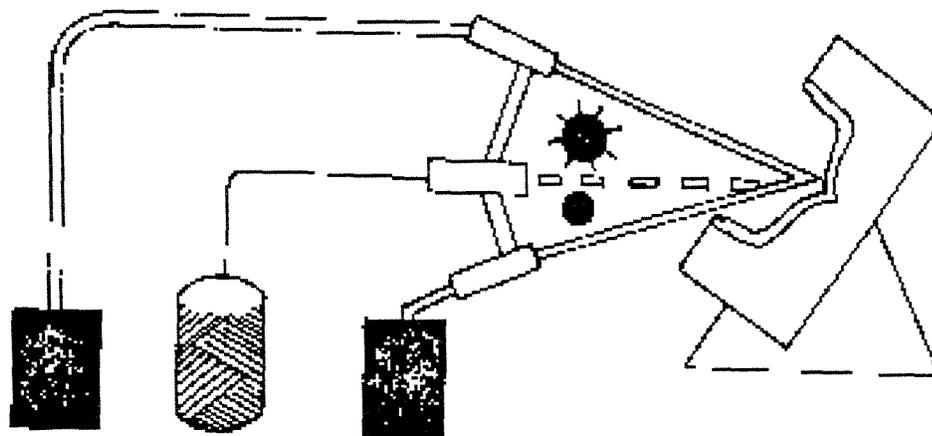


Figura 3.3: Desenho ilustrativo do processo “spray-up” (SCHWARTZ – 1983).

3.2.1.2. PRÉ-FORMAS MULTIDIRECIONAIS OBTIDAS POR TECIDOS

Os três motivos principais para a utilização de tecidos na fabricação de estruturas de carbono/carbono são: (i) facilidade de conformação em geometrias complexas; (ii) redução no custo de fabricação; e (iii) maior resistência a danos de fabricação (MCALLISTER – 1983a).

Existem basicamente dois tipos de tecidos utilizados em compósitos: tela (Figura 3.4) e sarja (Figura 3.5).

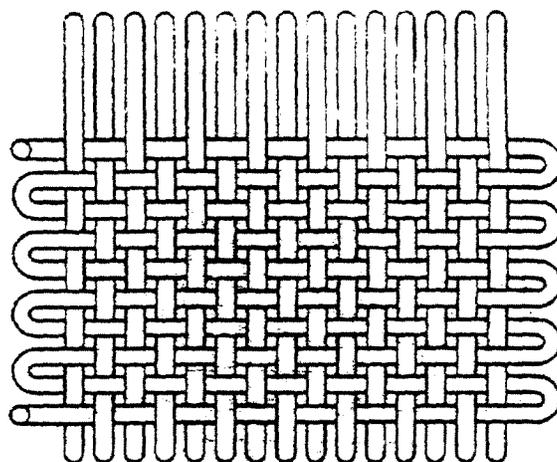


Figura 3.4: Ilustração do tecido de fibras de carbono tipo tela (MCALLISTER – 1983a).

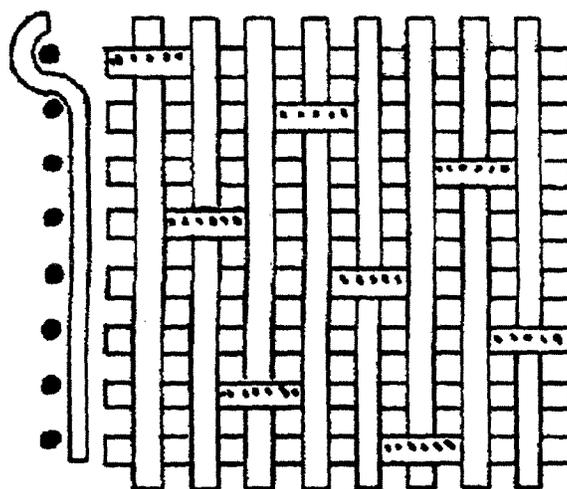


Figura 3.5: Ilustração do tecido de fibras de carbono tipo sarja (MCALLISTER – 1983a).

As pré-formas, a partir de tecidos, podem ser obtidas por meio de uma técnica simples, que consiste na superposição de camadas destes (empilhamento), sobre cilindros metálicos dispostos conforme ilustra a Figura 3.6. Após o empilhamento, os cilindros são substituídos por fibras contínuas ou varetas de compósitos carbono/carbono unidirecionais (FERREIRA – 1994).

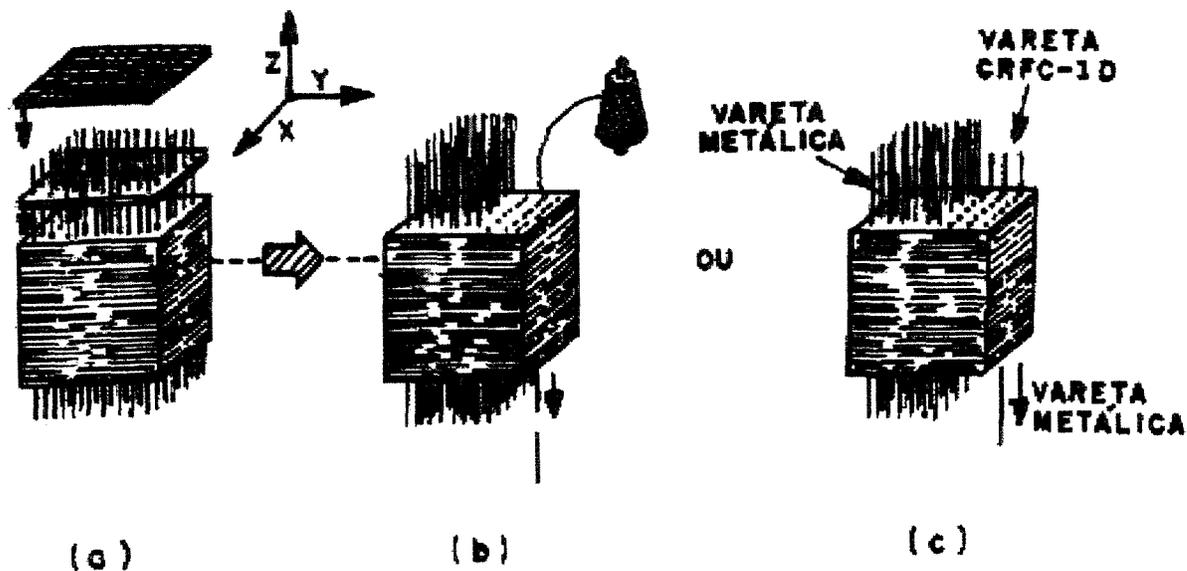


Figura 3.6: Ilustração do processo de obtenção de pré-formas multidirecionais a partir de tecidos de fibras de carbono (MCALLISTER – 1983a).

3.2.1.3. PRÉ-FORMAS MULTIDIRECIONAIS OBTIDAS A PARTIR DE FIBRAS CONTÍNUAS

Pré-formas podem ser obtidas por intermédio de processo de tecelagem de fibras de carbono contínuas, conforme ilustra a Figura 3.7. Esta técnica consiste na orientação em linha reta, sem entrelaçamento, de fibras de carbono nas direções desejadas.

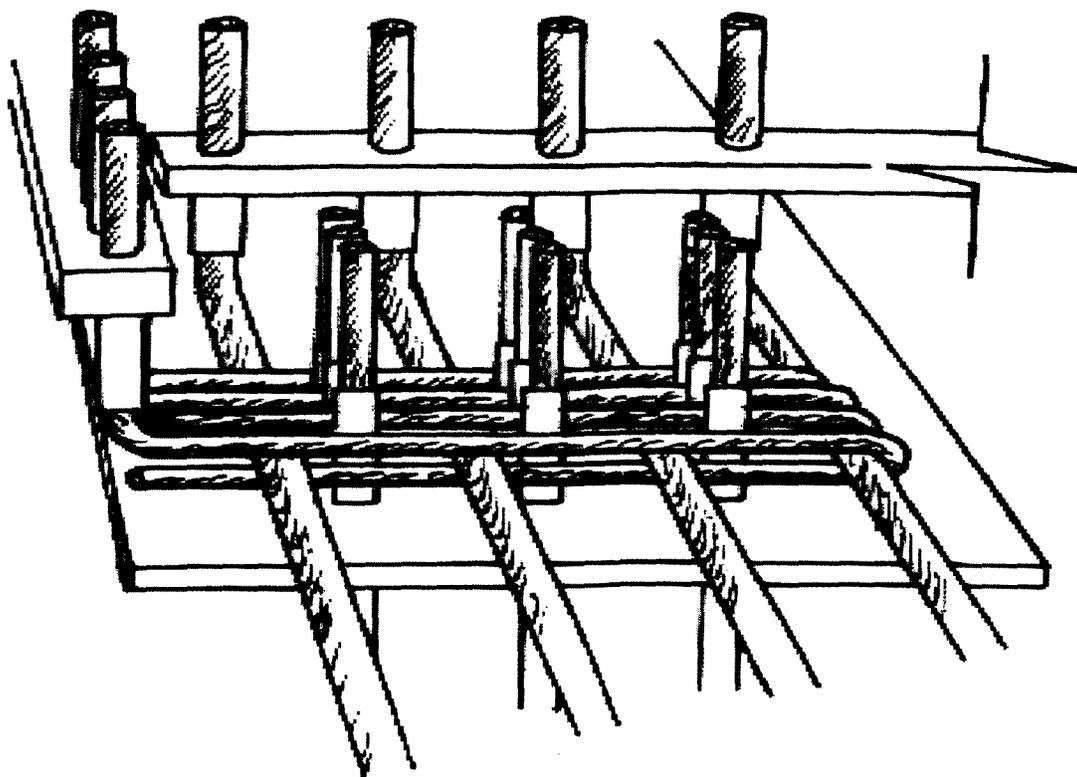


Figura 3.7: Ilustração do processo de tecelagem de fibras na obtenção de pré-formas multidirecionais (MCALLISTER – 1983a).

Esta técnica de tecelagem de fibras permite uma grande variedade no posicionamento de reforços, por exemplo, uma estrutura ortogonal (isto é, bloco com arestas mutuamente perpendiculares), e pode ser reforçada de três até onze direções, baseados em princípios de geometria. Esta técnica permite, ainda, a obtenção de pré-formas com geometrias mais complexas que a ortogonal, tais como: cilíndrica, tronco de cone e cilindros com calota hemisférica (MCALLISTER – 1983a).

Outro processo de tecelagem utilizado para obtenção de pré-formas é a técnica de cadaçamento de fibras de carbono contínuas, que é ilustrado na Figura 3.8. O cadaçamento é um processo têxtil conhecido pela sua simplicidade e consiste em dois ou mais sistemas de cabos de fibras que, entrelaçados em direções oblíquas, formam uma estrutura integrada. Esta técnica difere, em relação ao uso de tecidos, no método de introdução das fibras e do modo pelo qual os cabos são interlaçados (KO – 1989).

A aplicação deste processo de cadarçamento na obtenção de compósitos iniciou-se no fim da década de 70 e, atualmente, com a sofisticação do auxílio de computadores tem sido possível a sua utilização na confecção de pré-formas multidirecionais de fibras de carbono de geometrias complexas, como ilustra a Figura 3.9 (SAVAGE – 1993).

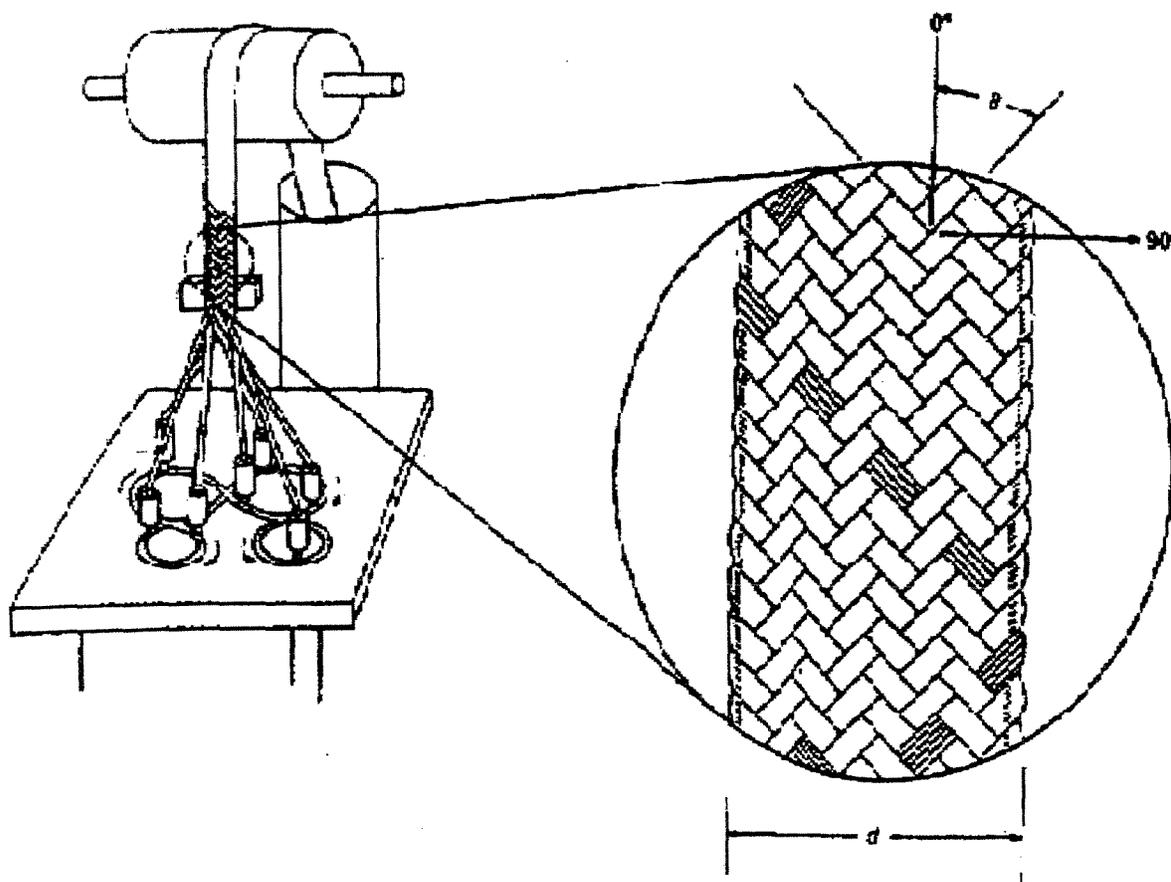


Figura 3.8: Ilustração da técnica de cadarçamento (KO – 1989).

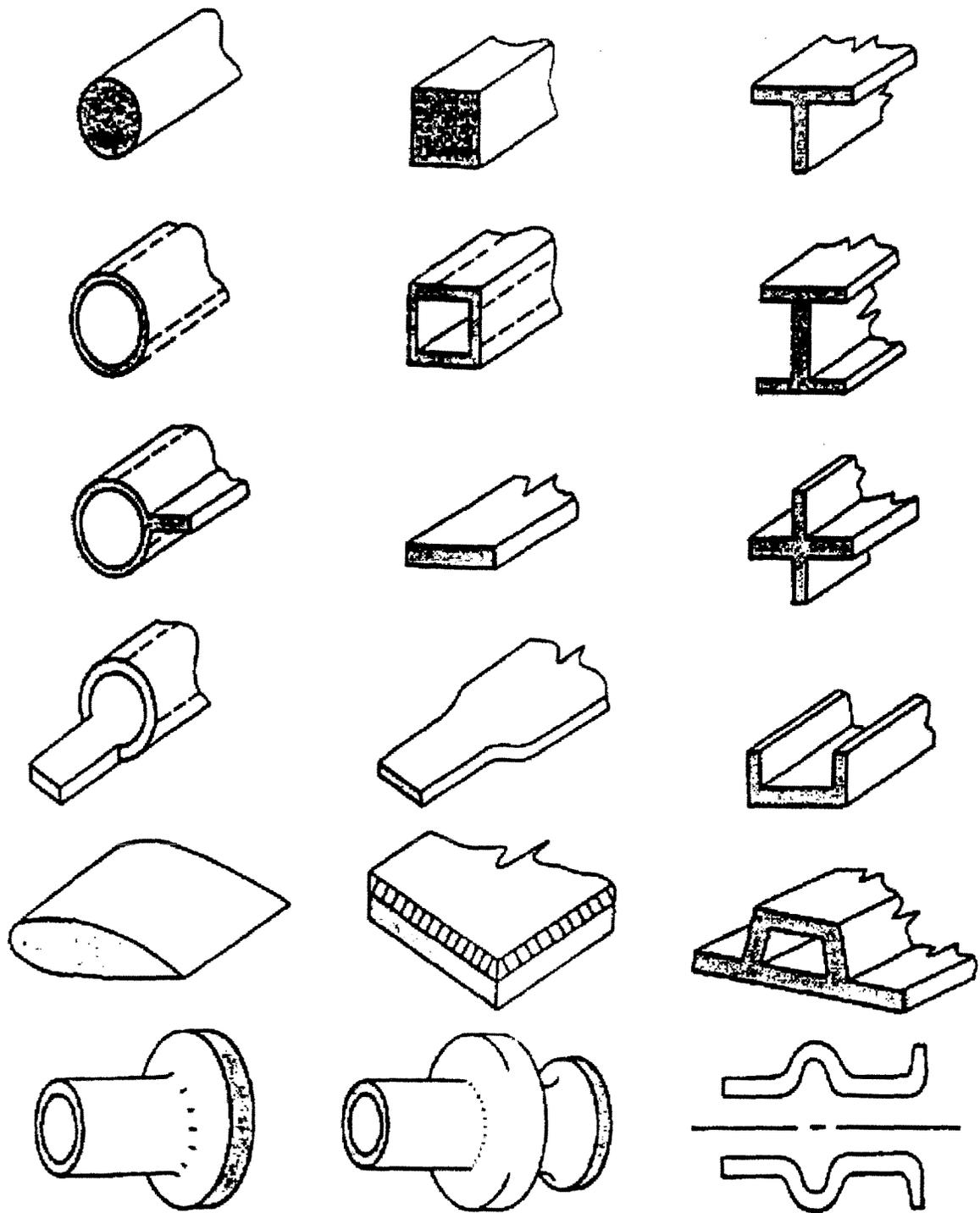


Figura 3.9: Estruturas obtidas por cadaçamento (SAVAGE – 1993).

3.2.1.4. PRÉ-FORMAS MULTIDIRECIONAIS OBTIDAS POR SUBELEMENTOS

Pré-formas multidirecionais podem também ser obtidas sem a utilização de técnicas de tecelagem e/ou utilização de tecidos. Um processo bastante utilizado é por meio da montagem de subelementos na estrutura planejada. Estes subelementos são normalmente obtidos através de um processo conhecido na indústria de plástico reforçado. No caso de estruturas ortogonais, os subelementos são cilindros de compósitos unidirecionais obtidos por processo de pultrusão (Figura 3.10). Nas estruturas cilíndricas, os subelementos são "tapes" de fibras impregnadas com resinas (geralmente resinas fenólicas) denominadas "pré-pregs" obtidos por processo de bobinagem de fibras (MCALLISTER – 1983a).

Segundo o exposto neste capítulo, verifica-se que é possível obter-se uma grande variedade de tipos de pré-formas de fibras de carbono por intermédio de várias técnicas. A possibilidade de poder alterar as propriedades das pré-formas pela variação das técnicas empregadas e da seleção do tipo de precursor é considerável, principalmente em função da enorme gama de tipos de fibras de carbono, permitindo que o reforço seja dimensionado às necessidades de projeto do carbono/carbono final. Efeitos similares são encontrados quando a matriz de carbono é introduzida na pré-forma. Portanto, o compósito carbono/carbono não é um material singular, e sim uma "família" ou classe de materiais, cujas propriedades podem ser modificadas dependendo de como e de que são feitos.

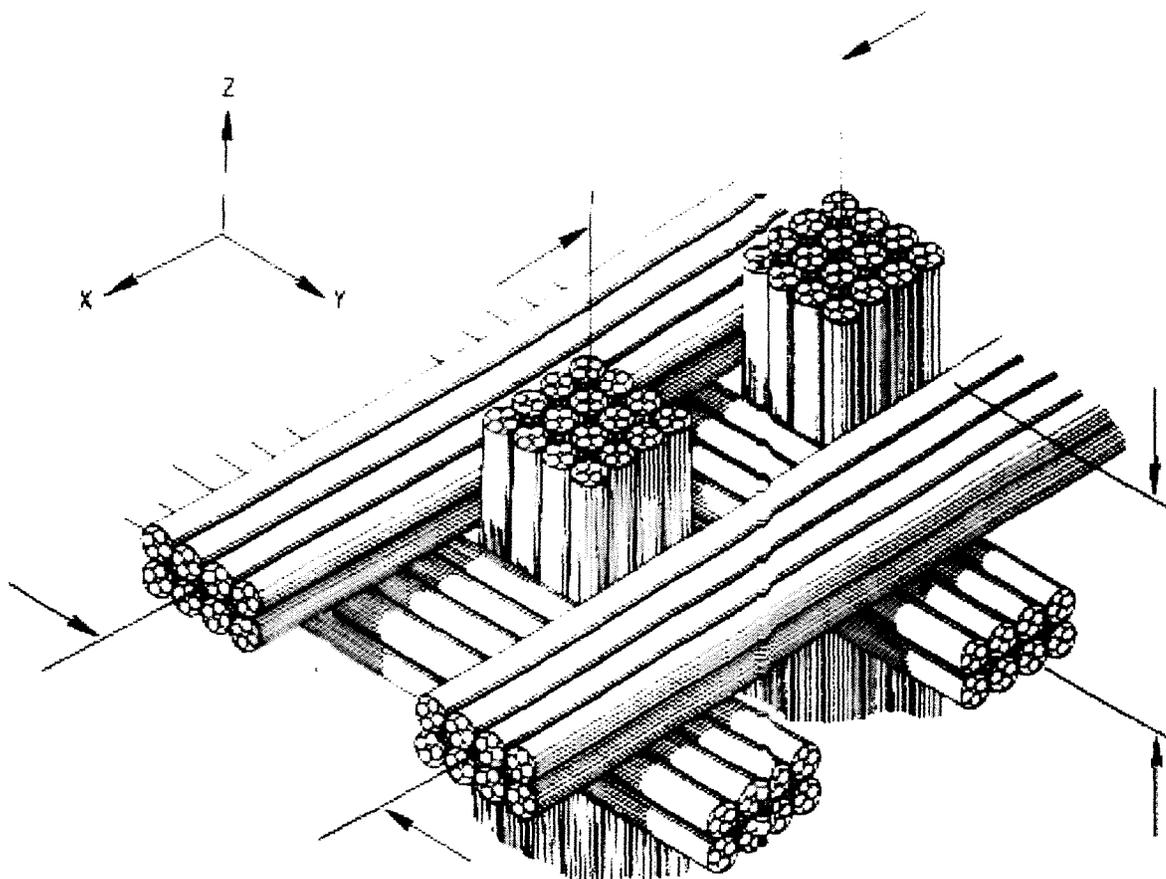


Figura 3.10: Estrutura ortogonal, a partir de varetas pultrudadas com fibras de carbono (MCALLISTER – 1983a).

3.2.2. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS CARBONO-CARBONO

Como discutido anteriormente, as pré-formas de fibras de carbono constituem-se em substratos para a formação da matriz de carbono através de um processo denominado de densificação. As técnicas normalmente utilizadas são: (i) impregnação via líquida, seguida de carbonização; (ii) impregnação via gasosa; e (iii) combinação de ambos processos.

3.2.2.1. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS CARBONO-CARBONO VIA IMPREGNAÇÃO GASOSA

Técnicas de deposição química de vapor (CVD - "chemical vapour deposition") têm sido empregadas para impregnação/densificação de pré-formas de fibras de carbono na obtenção de compósitos carbono-carbono. CVD é um processo no qual um produto sólido proveniente da decomposição ou reação de espécies gasosas nucleia e cresce num substrato previamente aquecido (MARINKOVIC – 1991).

Na obtenção de CRFC, o processo CVD consiste basicamente do craqueamento de carbono, proveniente de um hidrocarboneto gasoso, tal como o metano, e a sua deposição no substrato de fibras de carbono (pré-forma) através de três técnicas básicas: (i) por isoterma, onde o carbono ativo é depositado no substrato previamente aquecido em forno de indução; (ii) por gradiente térmico, onde a deposição se inicia na superfície externa do substrato, que é a parte mais quente, progredindo radialmente; e (iii) por gradiente de pressão, onde os gases são forçados, por um diferencial de pressão, através dos poros do substrato (MCALLISTER – 1983a). A Figura 3.11 ilustra os três processos de impregnação via gasosa (FITZER – 1971).

Uma das maiores desvantagens desta técnica de impregnação/densificação na obtenção de CRFC é o alto custo, devido ao consumo de energia elétrica, uma vez que é um processo extremamente lento (normalmente superior a um mês contínuo, dependendo das características finais do compósito) e ocorre a temperaturas acima de 1273K (SAVAGE – 1993).

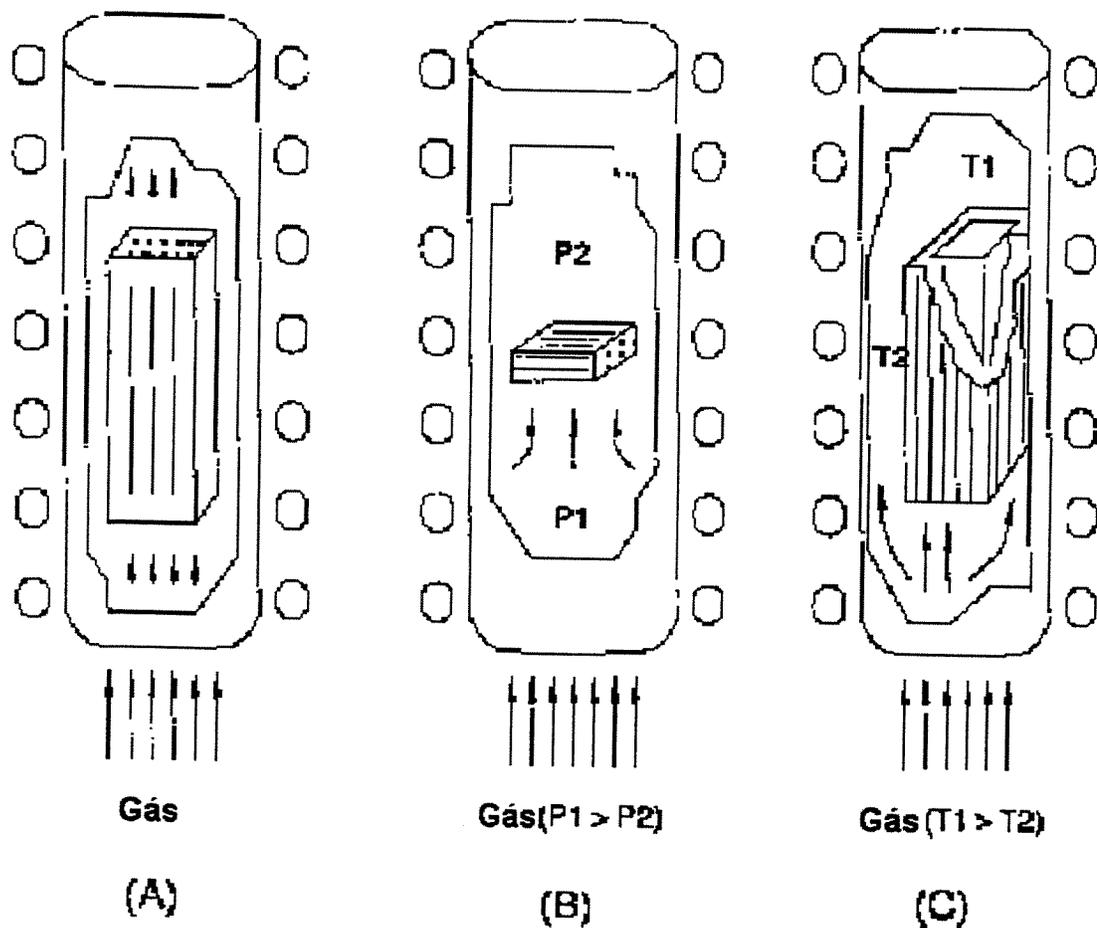


Figura 3.11: Processos de impregnação via gasosa (FITZER – 1971)

3.2.2.2. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS CARBONO-CARBONO VIA IMPREGNAÇÃO LÍQUIDA

As técnicas de impregnação via líquida de pré-formas são basicamente as mesmas utilizadas na indústria de plásticos reforçados, e dependem do tipo de resina precursora da matriz de carbono, isto é, resina termofixa ou termoplástica.

3.2.2.2.1. RESINAS TERMOFIXAS PRECURSORAS DA MATRIZ DE CARBONO

Resinas termofixas são utilizadas como matriz precursora de carbono-carbono, devido à sua relativa facilidade de impregnação das fibras de carbono, e sua ampla base tecnológica de dados oriundos da indústria de compósitos convencionais (também denominados de compósitos verdes). Neste caso, as etapas de impregnação/carbonização são extremamente flexíveis. Estruturas de compósitos de grandes dimensões e geometrias complexas podem ser fabricadas através de processos conhecidos tais como: bobinagem de fibras, pré-impregnados, RTM ("Resin Transfer Moulding"), pultrusão etc. Em geral, resinas termofixas polimerizam a baixa temperatura (menor que 523K) formando um sólido amorfo de estrutura reticulada tridimensionalmente (FERREIRA – 1994).

Quando as resinas termofixas são tratadas termicamente, em atmosfera de nitrogênio, duas possíveis reações podem ocorrer: as cadeias poliméricas podem degradar-se em pequenas moléculas que serão emanadas como gases, deixando pouco ou nenhum resíduo de carbono; ou as cadeias de carbono-carbono permanecem intactas, enquanto que os heteroátomos são liberados, ocorrendo então a coalescência das cadeias de carbono. Assim, as condições do tratamento térmico de transformação do polímero termofixo em matriz de carbono (isto é, a etapa de carbonização) devem ser minuciosamente controladas, de modo que o rendimento de carbono final seja o máximo possível (entre 50-60% em massa) (MCALLISTER – 1983b).

O produto deste processo de pirólise é um material carbonoso amorfo de estrutura isotrópica denominado de carbono vítreo, devido ao seu brilho e característica de fratura similar ao vidro, com massa específica em torno de 1,50-1,60 g/cm³ (FITZER – 1984).

O número de polímeros termofixos impregnantes que podem ser utilizados no processo de manufatura de compósitos carbono-carbono é praticamente ilimitado. Entretanto, quando todos os requisitos de processos e propriedades são considerados, a seleção da matriz precursora de carbono é reduzida para um número relativamente pequeno de materiais poliméricos. Na seleção da matriz precursora, as seguintes características devem ser consideradas: (i) viscosidade; (ii) condições de cura; (iii) compatibilidade, em

termos de impregnação e adesão, com as fibras de carbono; (iv) rendimento de carbono; (v) encolhimento volumétrico durante a carbonização; e (vi) microestrutura da matriz de carbono resultante (MCALLISTER – 1983a).

O rendimento de carbono da matriz precursora é o pré-requisito mais importante para a obtenção de um eficiente compósito carbono-carbono. Porém, este rendimento em carbono não pode ser estimado teoricamente. Polímeros de cadeias longas podem se decompor em produtos gasosos não deixando nenhum resíduo de carbono (por exemplo, polietileno) (MADORSKY – 1953). A Tabela 3.3 (MACKAY – 1969) mostra que o rendimento de carbono não parece ser influenciado pelo tipo de polímero (isto é, termoplástico ou termofixo), mas pela sua capacidade de ciclização, fusão do anel ou coalescência das cadeias no início da carbonização. Em geral, os polímeros devem ter um alto grau de aromaticidade ou estruturas similares ao anel benzênico e alto peso molecular. Deverão, ainda, não ter mais que um átomo de carbono entre os anéis aromáticos (pois favorecerá a cisão neste ponto e, por conseguinte, produzirá fragmentos voláteis). O nitrogênio, se presente na molécula do polímero, não deverá estar na parte linear e sim na estrutura do anel. Assim, poucos polímeros apresentam rendimento de carbono, na pirólise, acima de 40%, tornando a seleção da matriz precursora de carbono bastante limitada (SAVAGE – 1993).

Além do alto rendimento de carbono e facilidade de impregnação das fibras de carbono, a matriz precursora para ser adequada deve ainda preencher a mais três requisitos: (i) o encolhimento volumétrico da matriz durante a carbonização não deve danificar as fibras de carbono da pré-forma; (ii) os poros formados durante a pirólise do polímero, deverão ser do tipo aberto e acessíveis, para facilitar as subseqüentes impregnações necessárias, aumentando a massa específica do compósito e, assim, melhorando as propriedades mecânicas; e (iii) a temperatura de transição vítrea do polímero (T_g) não deverá ser muito abaixo da temperatura inicial das reações de decomposição/carbonização, senão o material, ao carbonizar-se, formará um composto de alta viscosidade que, com a evolução dos gases resultantes da pirólise, dará origem a uma estrutura extremamente porosa (tipo espuma de poliuretano expandida) (SAVAGE – 1993).

Tabela 3.3: Rendimentos de carbono de precursores poliméricos (MACKAY – 1969)

Precursor	Rendimento de carbono (%)
Fenólicas	50-55
Furanas	50-60
Poliestireno oxidado	55
Álcool polivinílico	50
Poliacrilonitrila	44
Celulose	20
Poliimididas	60
Polibenzilimidazol	73
Polifenileno	85
Epóxi	05
Poliestireno	05
Polimetilmetacrilato	05

O encolhimento volumétrico de resinas termofixas pode causar trincas na matriz que, por conseguinte, danificam as fibras de carbono durante o processo de fabricação do CRFC. As fibras, por terem sido submetidas a este ciclo de carbonização durante o seu processo de obtenção, não sofrem tal encolhimento; porém, quando a pré-forma é multidirecional, este efeito é minimizado, provavelmente pela ausência de planos não reforçados, e assim, não comprometendo a integridade estrutural do compósito (MCALLISTER – 1983a).

A microestrutura de carbonos vítreos é dominada por poros de diferentes tipos e trincas, devido ao encolhimento durante a pirólise (FITZER – 1972). A porosidade é resultado da volatilização de pequenas moléculas e de heteroátomos durante o processo de transformação da matriz polimérica em carbono. A carbonização é geralmente realizada até 1273K com a matriz de carbono ainda retendo um certo percentual de hidrogênio residual, podendo diminuir para cerca de 0,1% com a elevação da temperatura de tratamento entre 1623 e 1673 K. Um posterior tratamento térmico acima de 2273K (grafitização) induz encolhimento volumétrico à matriz, que aumenta a massa específica e a eficiência de

devido ao aparecimento de novas trincas (HISHIYAMA – 1974, KIMURA – 1986). O mecanismo do processo de grafitação de matriz de carbono, a partir de polímeros termofixos, e a microestrutura obtida não são ainda completamente compreendidos. Portanto, compósitos carbono-carbono são freqüentemente obtidos sem a completa explicação acerca das alterações físicas e estruturais que ocorrem durante o seu processamento (SAVAGE – 1993).

Para uma melhor compreensão dos tipos de poros ou vazios que podem ser formados na estrutura de um carbono vítreo, durante o seu processo de fabricação, estão ilustrados, na Figura 3.12, os diferentes tipos de porosidades existentes num sólido poroso. Os poros de materiais carbonosos podem também ser classificados pela dimensão dos poros, segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (SING – 1985) em: (i) microporos para tamanho de poros menores que 2nm; (ii) mesoporos, para tamanho entre 2 e 50 nm; e (iii) macroporos, para maior que 50 nm (MCENANEY – 1989).

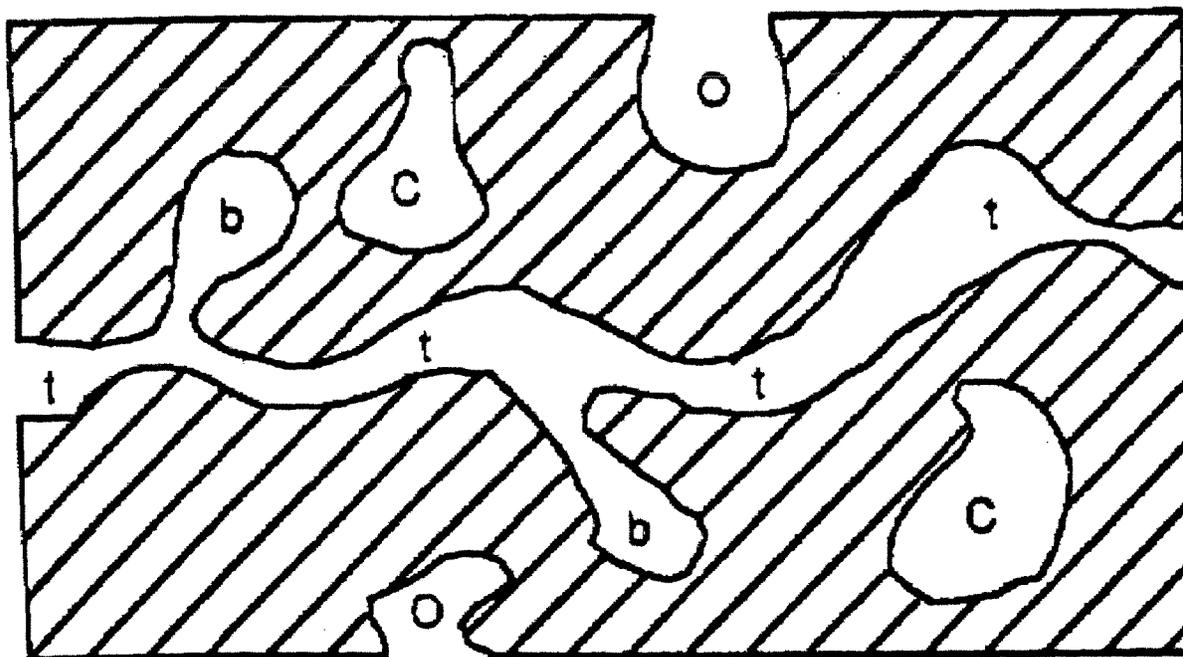


Figura 3.12: Diferentes tipos de poros: (o) abertos; (c) fechados; (t) de transporte; (b) "cegos" (MC ENANEY – 1989).

Dentre as resinas termofixas utilizadas como matriz de carbono em compósito carbono-carbono, as do tipo fenólica são as que têm sido mais amplamente estudadas.

Resinas fenólicas são polímeros constituídos de grupos fenólicos interligados através de, por exemplo, pontes de metileno, obtidos pela reação de condensação entre fenol e formaldeído, por dois métodos básicos de produção: (i) processo envolvendo um único estágio, onde o fenol e formaldeído reagem, por catálise alcalina (hidróxido de sódio ou de amônia), numa razão estequiométrica de fenol/formaldeído menor que 1 (um); e (ii) processo envolvendo dois estágios, onde o fenol e formaldeído, numa razão estequiométrica maior que 1, reagem na presença de catalisador ácido (MANO – 1985).

No processo de um único estágio, podem-se obter dois tipos de resina fenólica, dependendo do momento de interrupção da reação de polimerização: tipo resol, que é um polímero linear de baixo peso molecular e solúvel em soluções alcalinas; e do tipo resitol, cuja cadeia polimérica é relativamente maior que a do resol, com algumas ligações cruzadas, insolúvel em soluções alcalinas. Ambas as resinas, resol e resitol, são curadas através de aquecimento formando uma estrutura tridimensional, reticulada, infusível e insolúvel. No processo de dois estágios, a resina fenólica obtida é denominada de novolaca, e é curada pela adição de hexametileno tetramina e aquecimento (MANO – 1985, KNOP – 1985).

O mecanismo de reações que ocorre durante a carbonização das resinas fenólicas é extremamente complexo. Entretanto, Fitzer e colaboradores (FITZER – 1969) sugeriram que o tratamento térmico destas resinas poderia ser processado através das seguintes etapas: (i) polimerização da resina entre 373 e 573K, formando polímeros de cadeias longas altamente reticulados; (ii) degradação oxidativa e a emissão destes produtos, na forma de água e de monóxido e dióxido de carbono, acima de 573K; e (iii) início do rearranjo da estrutura para uma forma aromática altamente insaturada, capaz de formar uma rede aromática reticulada.

Durante tratamento térmico até 2773K, as resinas fenólicas apresentam, até a temperatura de 773K, encolhimento volumétrico em torno de 40% devido à remoção de água, e, entre 873-973K uma contração de aproximadamente 10%. Este encolhimento volumétrico da resina fenólica pode ser reduzido através da adição de grafite natural micronizado (MCALLISTER – 1983a).

3.2.2.2.2. RESINAS TERMOPLÁSTICAS PRECURSORAS DA MATRIZ DE CARBONO

A utilização de piche como matriz de carbono em compósitos carbono-carbono é uma extensão da tecnologia usada no processo industrial de produção de eletrodos de grafite, que dispõe de uma ampla base de dados abrangendo: impregnação, carbonização e grafitização, tanto do piche de alcatrão de hulha como do piche de petróleo. O piche tem também despertado o interesse como matriz de CRFC devido ao seu baixo ponto de amolecimento, baixa viscosidade do fundido, alto rendimento de carbono, e a forma estrutural grafitica, após tratamento térmico acima de 2573K (BAHL – 1991, RAND – 1989).

O piche usado como impregnante de CRFC é uma mistura refinada de oligômeros de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, cujo comportamento é termoplástico. Tal matéria-prima é obtida a partir da hulha ou do petróleo (KOCHLING – 1982).

O alcatrão de hulha é um subproduto proveniente da preparação de coque metalúrgico. O piche é o resíduo obtido na destilação do alcatrão de hulha, pela remoção das frações pesadas de óleos (cresóis ou antracenos), consistindo de uma mistura complexa de vários compostos orgânicos. Sendo assim, a sua composição precisa e propriedades variam de acordo com a fonte do alcatrão e o método de remoção das frações de baixos e altos pesos moleculares (OTANI – 1991). A tabela 3.4 mostra dados das frações obtidas numa destilação típica de alcatrão de hulha.

Tabela 3.4: Dados de uma destilação típica de alcatrão de hulha (RAND – 1989).

Produto	Faixa de ebulição (K)	Massa (%)
Óleos leves	Abaixo de 473	1
Naftalenos	473-503	12
Cresóis	503-573	6
Antracenos	Acima de 573	20
Piche	Resíduo	61

O piche de petróleo é o resíduo pesado (subproduto) obtido do processo de craqueamento catalítico do óleo cru de petróleo. Assim como o piche de alcatrão de hulha, as características químicas e físicas do piche de petróleo são dependentes do processo e condições empregadas durante a sua produção (tratamento térmico, vácuo, oxidação, destilação simples) (RAND – 1989).

A Tabela 3.5 mostra características tais como: ponto de amolecimento, rendimento de carbono a 823K, teor de aromáticos e razão carbono/hidrogênio (C/H), de piches típicos utilizados como matriz de carbono de CRFC, a partir de diferentes processos de obtenção (RAND – 1989).

Os piches precursores de matriz de carbono-carbono são normalmente caracterizados quimicamente através do fracionamento pelos seguintes solventes: (i) frações insolúveis em quinoleína ou piridina são compostos de alto peso molecular e impurezas sólidas conhecidas como componente C₁, QI ou resina alfa; (ii) frações insolúveis em benzeno ou tolueno que são solúveis em quinoleína (ou piridina), conhecidas como componente C₂ ou resina beta; e (iii) frações insolúveis em éter de petróleo ou n-hexano, mas solúvel em benzeno (ou tolueno), são denominadas de resinóides, enquanto que o material solúvel é a fração cristalóide (SAVAGE – 1993).

Tabela 3.5: Características de diferentes piches utilizados como matriz de carbono de CRFC (RAND – 1989).

Propriedade	Piche de petróleo		Piche de alcatrão	
	1	2	1	2
Ponto de Amolecimento (°C)	117	110	101	113
Rendimento de Carbono a 550°C (%)	54	56	57	60
Teor de Aromático (%)	82	80	89	88
Razão C/H	1,44	1,57	1,777	1,76

O mecanismo de carbonização do piche, representado esquematicamente na Figura 3.13, envolve cinco processos representativos que podem ocorrer paralelamente durante o tratamento térmico: (i) quebra das ligações C-H e C-C para a formação de radicais livres; (ii) rearranjo molecular; (iii) polimerização térmica; (iv) condensação dos grupos aromáticos; e (v) eliminação das cadeias laterais e hidrogênios (SAVAGE – 1993).

A mais significativa característica da pirólise do piche é a formação de uma fase de cristal líquida antes da formação do carbono. Acima de 673K, esferas, inicialmente com diâmetro em torno de 0,1 μm , são observadas no piche líquido. Estas esferas possuem uma estrutura com alto grau de orientação das camadas e são denominadas de mesofase do piche. Com o prosseguimento do tratamento térmico, estas esferas coalescem, solidificam e formam grandes regiões de estrutura rearranjada em forma de lamelas que favorecem a formação de estruturas gráficas quando tratadas termicamente acima de 2773K (MCALLISTER – 1983a).

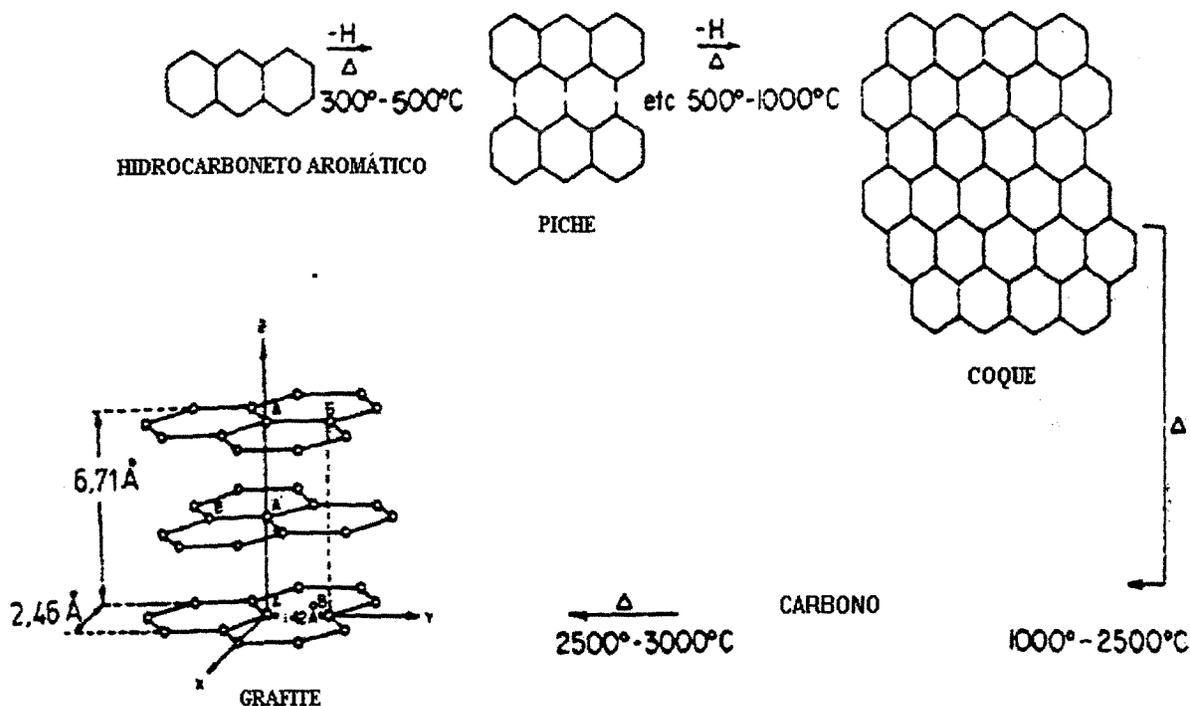


Figura 3.13: Diagrama esquemático da pirólise do piche (SAVAGE – 1993).

O rendimento em carbono de piches depende da matéria-prima precursora e das condições do processo de pirólise tais como: taxa de aquecimento, aplicação de pressão e a utilização de aditivos. Estas variáveis de processo podem restringir a evolução de voláteis, durante a carbonização, permitindo, assim, que as espécies não volatilizadas participem do crescimento aromático e da polimerização e, por conseguinte, aumentando o rendimento de carbono (SAVAGE – 1993).

Pesquisadores (SAVAGE – 1993, MCENANEY – 1989, INAGAKI – 1989) relacionaram teoricamente o rendimento de carbono do piche com os rendimentos de seus constituintes, baseado na lei das misturas, segundo a seguinte equação:

$$r = QI \times 0,95 + (BI-QI) \times 0,85 + BS \times K; \quad (3.1)$$

onde:

r : rendimento de carbono do piche;

QI : fração insolúvel em quinoleína;

BI : fração insolúvel em benzeno;

BS : fração solúvel em benzeno; e

K : fator dependente do ponto de amolecimento do piche cujo valor varia de 0,30 a 0,55.

Em resumo, as seguintes características devem ser levadas em consideração na seleção do piche como matriz precursora de compósito carbono-carbono: (i) rendimento de carbono à pressão atmosférica de 50% (em massa) e quando carbonizada sob pressão resulta em rendimentos superiores (por exemplo, carbonização com pressão de 100 MPa resulta em até 90% de rendimento); (ii) microestrutura grafítica; e (iii) massa específica da matriz de carbono de até 2,0g/cm³.

3.2.2.3. PROCESSOS DE IMPREGNAÇÃO/DENSIFICAÇÃO VIA LÍQUIDA

O processo de impregnação/densificação mais comumente utilizado na obtenção de CRFC é geralmente conduzido à pressão próxima da atmosférica ou pressão reduzida. A pré-forma de fibras de carbono é impregnada com resina termofixa ou piche fundido, sob vácuo e, em alguns casos, é aplicada pressão para garantir a penetração do material impregnante na estrutura. Após a impregnação, o composto é carbonizado em atmosfera de nitrogênio em temperaturas entre 923-1373K. Dependendo dos requisitos de projeto, é então tratado termicamente acima de 2873K, em atmosfera de argônio (etapa de grafitização). Este ciclo de densificação é repetido várias vezes até que a massa específica do composto atinja o valor máximo limitado pelo processo. A Figura 3.14 ilustra o processo de densificação a baixa pressão (MCALLISTER – 1993a).

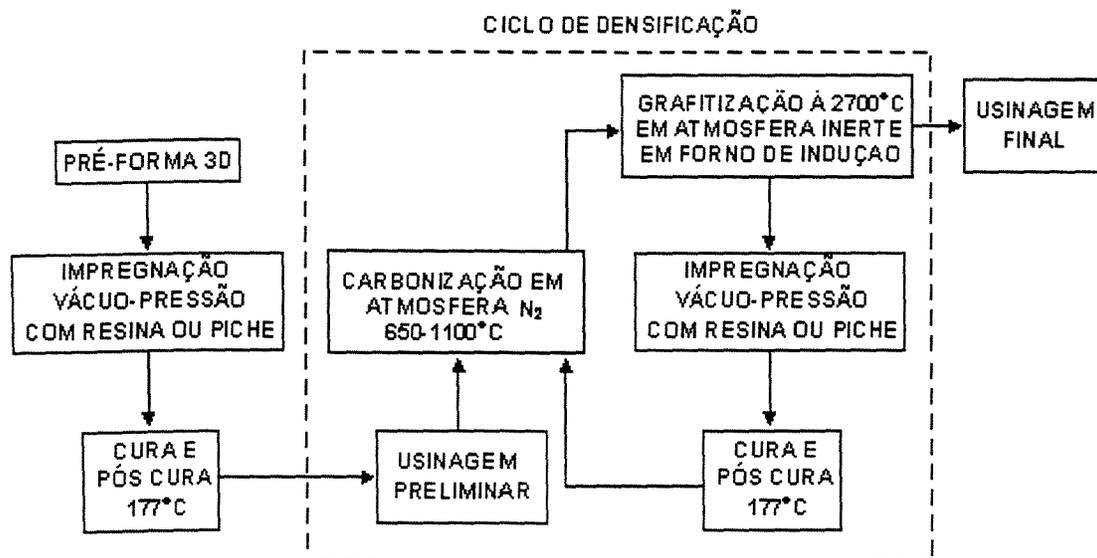


Figura 3.14: Processo de densificação a baixa pressão (MCALLISTER – 1993a).

Outro processo de impregnação/densificação líquida de CRFC é através da aplicação de alta pressão isostática por gás inerte, de modo a efetivamente impregnar e densificar o composto, durante as etapas de fusão e carbonização com piche (PIC,

impregnação/carbonização sob pressão) (BURNS – 1976). Esta técnica, ilustrada na Figura 3.15, decorre do fato de que o piche carbonizado sob alta pressão (100 MPa) pode atingir um rendimento de carbono de até 90% (BURNS – 1976). Neste processo, o piche contido em um recipiente é fundido sob vácuo numa temperatura de 523K, enquanto que a pré-forma de fibras de carbono, envolvida por um envelope metálico de paredes finas, é mantido sob vácuo na mesma temperatura do piche, em um recipiente adjacente. O piche fundido é, então, transferido para o recipiente que contém a pré-forma através de um duto que interliga os recipientes, com aplicação de uma pressão positiva de nitrogênio. Após a impregnação, o envelope metálico contendo a pré-forma é selado sob vácuo com uma tampa metálica e levado a uma prensa isostática a quente, onde a temperatura é elevada para a faixa entre 823 e 923K, enquanto que a pressão aplicada é mantida entre 6,84 e 103,4 MPa por cerca de 24 horas. Após esta etapa, a pré-forma impregnada/carbonizada é retirada do envelope metálico e submetida ao processo de grafitização (tratamento térmico a temperaturas superiores a 2573K), em forno com atmosfera de argônio, numa taxa de aquecimento controlada. O processo é repetido até que a massa específica máxima do compósito seja atingida (MCALLISTER – 1983c, GRAY – 1990).

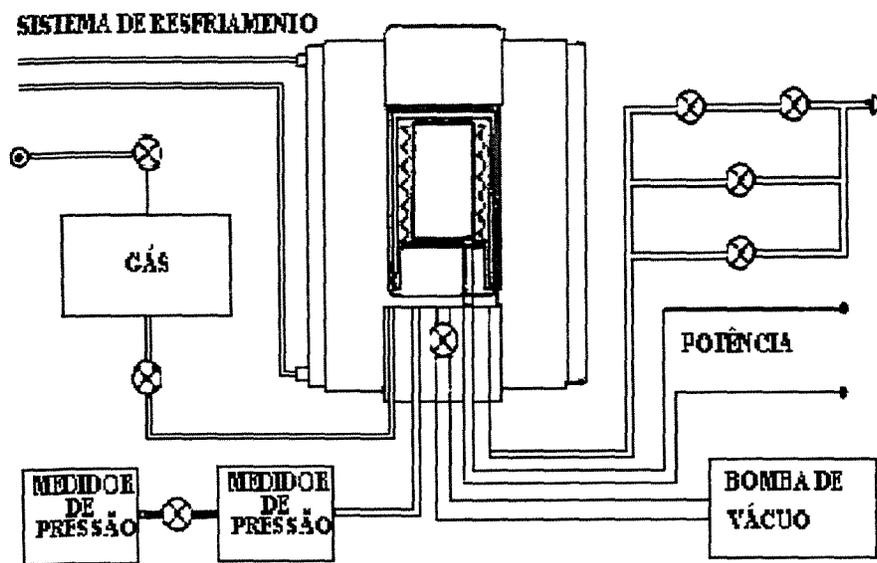


Figura 3.15: Ilustração do processo PIC (MCALLISTER – 1983c).

A Figura 3.16 mostra a representação esquemática do mecanismo de preenchimento de poros para três técnicas de densificação de compósitos carbono-carbono (por piche, resina e carbono pirolítico) (MCALLISTER – 1983a).

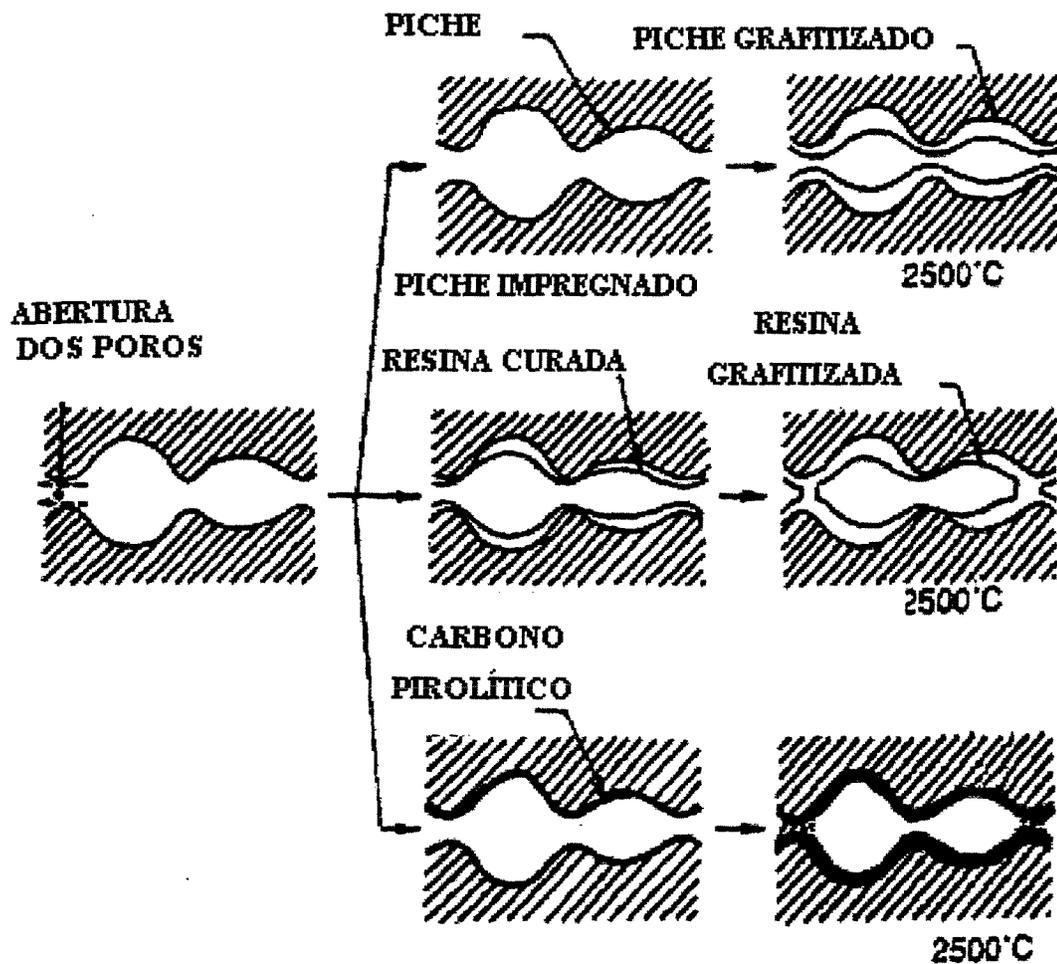


Figura 3.16: Ilustração dos mecanismos de preenchimento de poros num material carbonoso (MCALLISTER – 1983a).

4. COMPORTAMENTO OXIDATIVO E CARACTERÍSTICAS TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS CRFC

Este capítulo descreve a teoria e o comportamento quanto à oxidação dos compósitos de carbono reforçados com fibras de carbono, abrangendo uma introdução, aspectos da oxidação dos materiais carbonosos como reações, mecanismos e equações que governam este fenômeno e a influência nas propriedades mecânicas dos CRFC. Aborda, ainda, os tipos de materiais cerâmicos, normalmente, utilizados como agentes inibidores de oxidação de CRFC a os processos mais utilizados na sua obtenção.

4.1 INTRODUÇÃO

Como mencionado anteriormente, no capítulo 1, o carbono é um excelente material refratário, entretanto com uma grande desvantagem que é a sensibilidade à oxidação em temperaturas superiores a 723K. Portanto, as excelentes características de desempenho dos compósitos de carbono reforçados com fibras de carbono (CRFC) como peças estruturais em veículos espaciais de reentrada na órbita terrestre, são comprometidas se estes materiais não estiverem protegidos contra a oxidação. Assim, este assunto tem sido objeto de vários estudos visando solucionar e/ou minimizar este fenômeno de deterioração.

4.2 OXIDAÇÃO DO COMPÓSITO.

A seguinte reação ocorre quando o compósito CRFC é utilizado em temperaturas superiores a 723K em atmosfera oxidante:



A reação da equação (4.1) tem uma grande força motriz, mesmo a pressões parciais de oxigênio muito baixas, em consequência do alto valor negativo da energia livre de Gibbs. A taxa de oxidação é então controlada, não pela reação química em si, mas preferencialmente pelo transporte de espécies gasosas para e da região de reação (LYNCH - 1972).

O comportamento à oxidação do CRFC entre 923 e 1123K foi estudada por Kimura e Yasuda, usando uma termobalança. A Figura 4.1 mostra a relação entre a percentagem de perda de massa e o tempo em diferentes temperaturas para a oxidação do compósito HTT 3073K com 67% em peso de fibras. A taxa de oxidação aumenta com a temperatura, mas decresce com o tempo (HISHIYAMA – 1974).

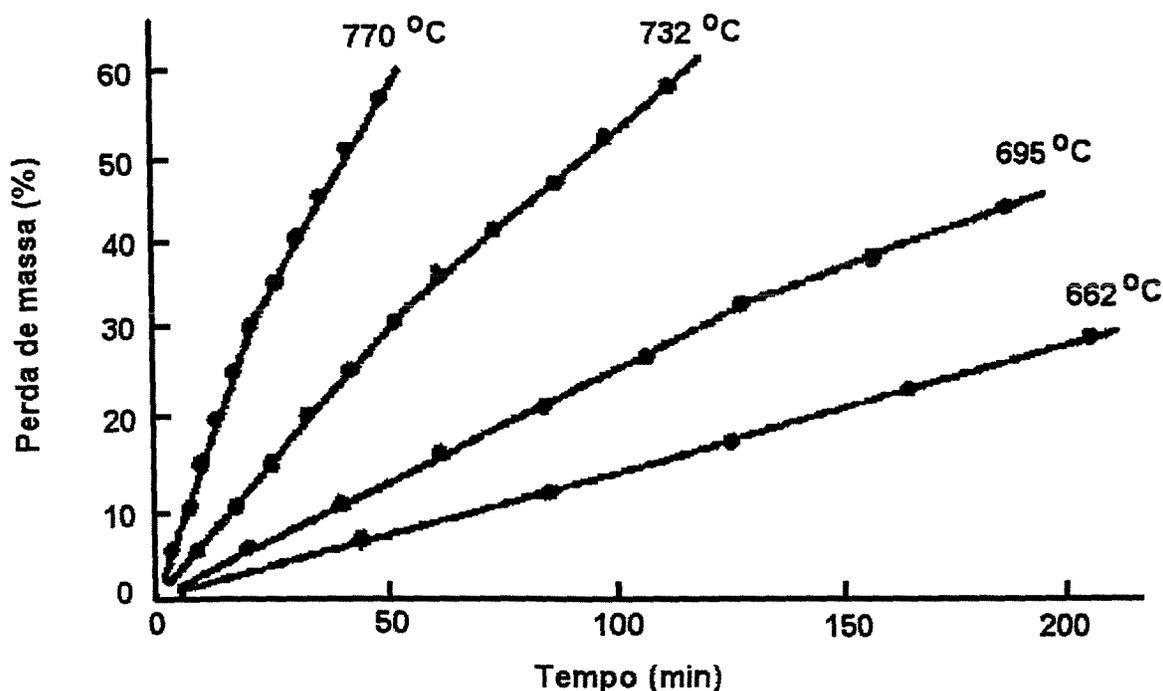


Figura 4.1: Oxidação do compósito CRFC em ar (HISHIYAMA – 1974).

A Figura 4.2 mostra o efeito da temperatura do tratamento térmico do CRFC na taxa de oxidação. A taxa de oxidação é definida pela inclinação das curvas de tratamento

térmico, e aumenta com o tempo. Pode-se observar que a taxa decresce com o aumento de temperatura, a despeito da mais alta temperatura de oxidação (LYNCH – 1972).

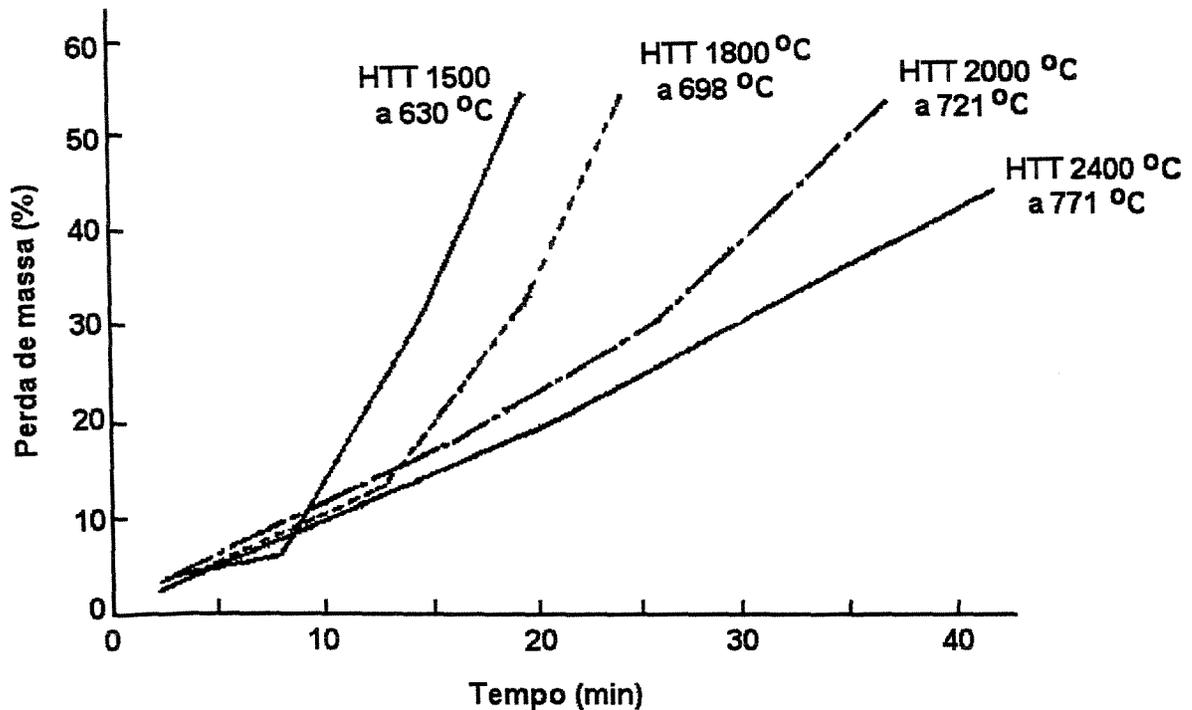


Figura 4.2: Efeito da temperatura do tratamento térmico do compósito na oxidação do CRFC (HISHIYAMA – 1974).

A reação de oxidação entre o carbono e um gás pode ser controlada por uma ou mais das seguintes etapas:

- a) transporte de massa, por difusão, de moléculas de gás reagente da fase gasosa para a superfície do carbono;
- b) adsorção de reagentes na superfície;
- c) ocorrência de rearranjos químicos (reações) na superfície móvel e formação de produtos adsorvidos;

- d) liberação (“desorption”) de produtos adsorvidos; e
- e) transporte de massa por difusão de produtos gasosos para fora da superfície do carbono (CHANG – 1979, WALKER - 1959, MARSH – 1989).

A etapa (c) envolve diversos processos sendo o mais lento o determinante da cinética de reação, isto é, a etapa controladora da taxa de reação. Esta etapa controladora depende de parâmetros de processo de fabricação: temperatura; pressão; e tamanho de partículas, e características do carbono: porosidade; sítios ativos de reação; e impurezas catalisadoras. Para compósitos de carbono reforçados com fibras de carbono as variáveis são: condições de temperatura e pressão na carbonização e/ou grafitação; matérias primas utilizadas; porosidade da matriz de carbono; tipo de fibra e matriz; interface fibra/matriz; e da temperatura a qual o compósito é submetido (CHANG – 1979, MARSH – 1989).

Nos compósitos CRFC, onde a porosidade é relativamente alta, as reações de oxidação ocorrem, preferencialmente, nos sítios ativos ou nos sítios favoráveis. Geralmente, estes sítios são: (i) carbonos localizados à margem da estrutura, conforme pode ser observado na ilustração da Figura 4.3, ou defeitos; (ii) heteroátomos; e (iii) impurezas inorgânicas. A molécula gasosa é adsorvida e reage formando um produto intermediário que, por conseguinte, desprende-se como produtos gasosos gerando mais sítios livres. Este processo, ilustrado na Figura 4.4, pode correr segundo dois mecanismos: via um único sítio ou duplo sítio (MARSH – 1989).

São as seguintes as reações que podem ocorrer no mecanismo via um único sítio:



onde C(O) indica um sítio de carbono com oxigênio atômico adsorvido e C_f um sítio de carbono livre.

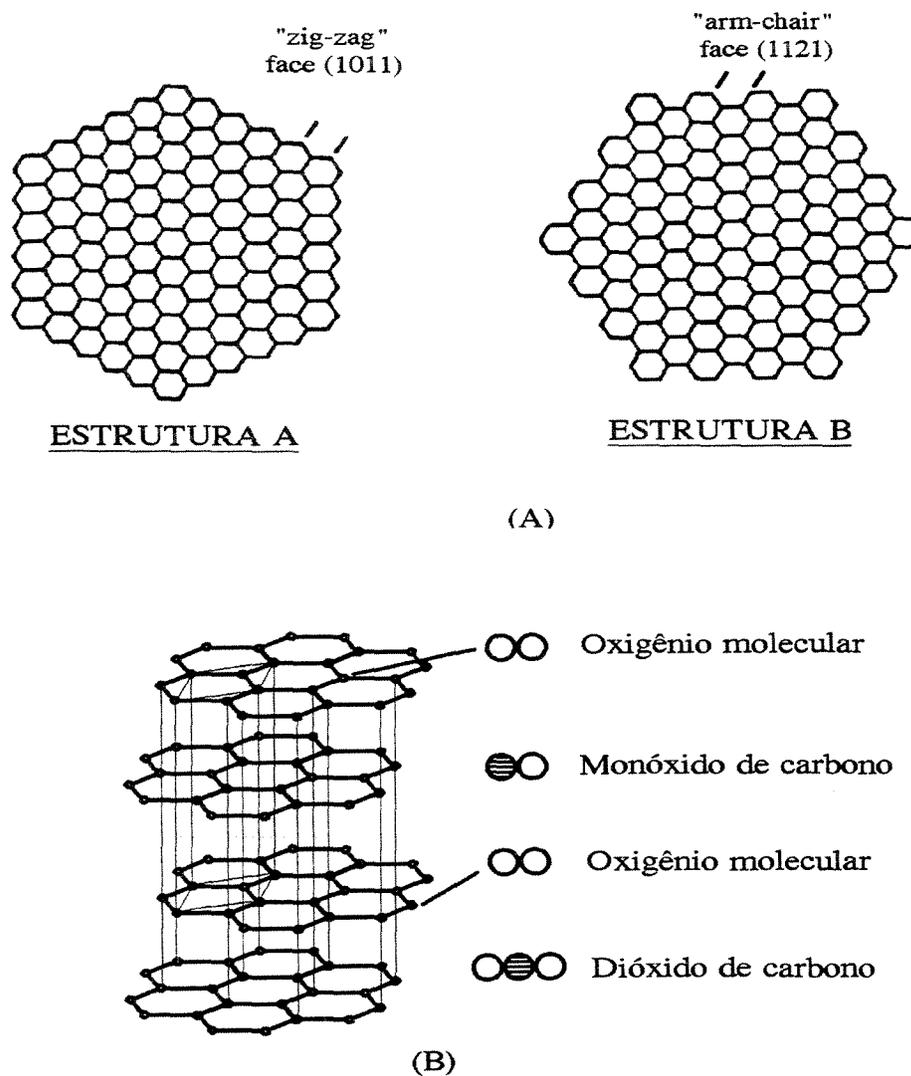


Figura 4.3: (a) Representações das estruturas poliaromáticas típicas do carbono (b) diagrama ilustrativo do modelo da reação das moléculas de oxigênio na estrutura de carbono (MARSH – 1989).

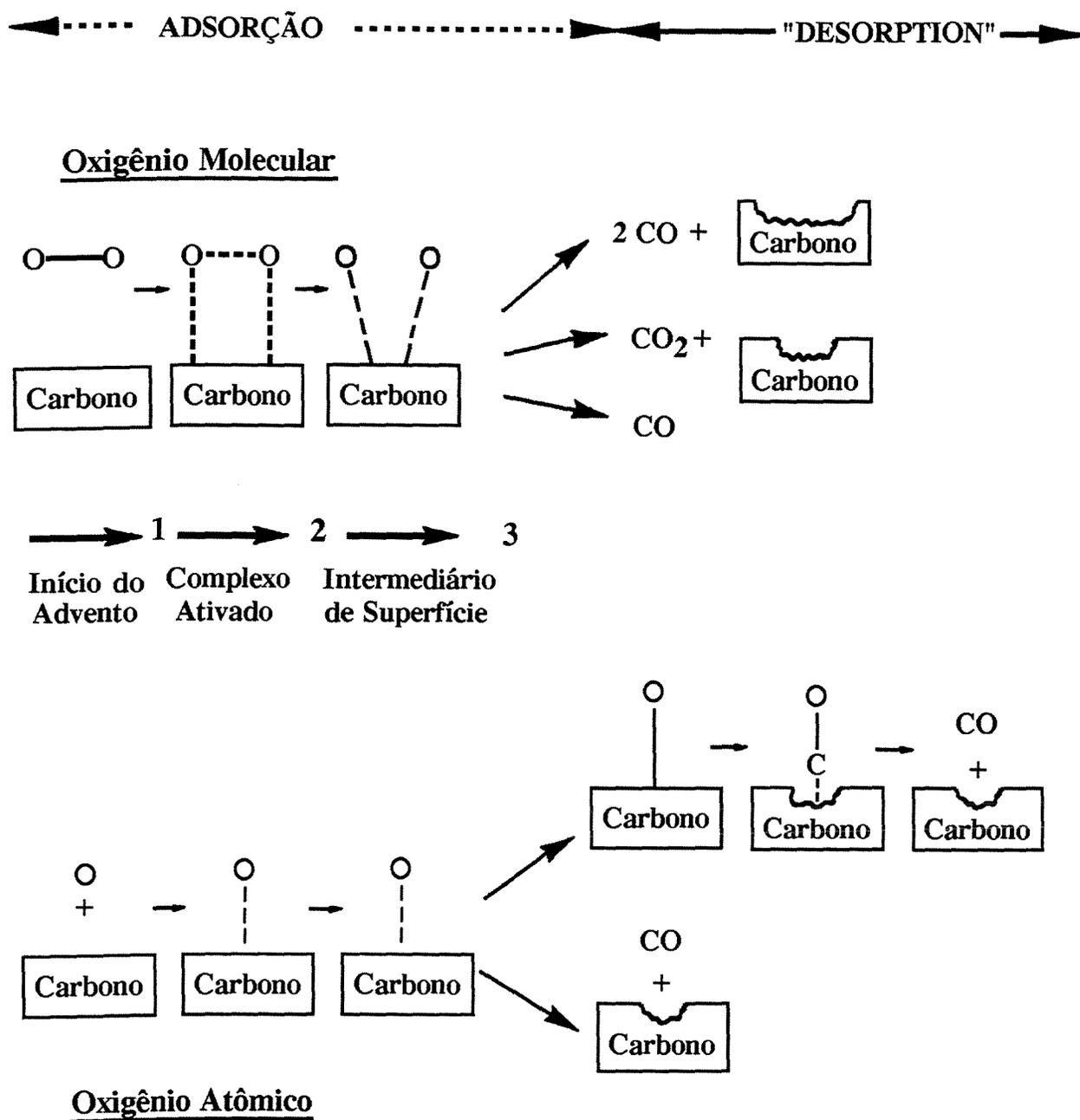
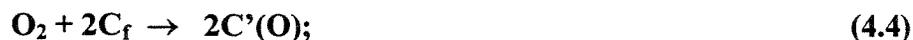


Figura 4.4: Representação esquemática dos eventos que podem ocorrer durante a oxidação do carbono (MARSH - 1989).

No mecanismo duplo, que requer dois sítios ativos livres, podem ocorrer as seguintes reações:



A variação da taxa de oxidação dos materiais carbonosos com a temperatura pode ser, idealmente, representada por três diferentes zonas num gráfico de Arrhenius, como mostrado na Figura 4.5. Na região de baixas temperaturas, abaixo de 873 K, zona I, a taxa de reação é controlada somente pela reatividade química do carbono. Sítios altamente ativados, como por exemplo, a presença de impurezas catalisadoras da reação ou de defeitos estruturais, influencia a taxa de oxidação e o ataque da microestrutura é altamente seletivo, ocorrendo o desprendimento do óxido da superfície da estrutura carbônica em CO e CO₂. A energia de ativação observada E_a é igual a energia pertinente à reação de gaseificação, E_t . Na zona II, faixa das temperaturas intermediárias, entre 873 e 1173 K, as concentrações das espécies reagentes decrescem gradualmente no interior do poro como resultado do aumento da cinética e conseqüente aumento da concentração de produtos. Nesta região, a liberação de produtos de oxidação produz defeitos na matriz carbonosa (CASTRO – 1991, MCKEE – 1986) e a taxa de reação é, provavelmente, controlada pela difusão do gás reagente da superfície externa para os sítios reativos na superfície interna dos poros e pela reação química nos sítios ativos. A energia de ativação aparente E_a é, aproximadamente, metade da energia de ativação E_t . Na zona III, altas temperaturas, acima 1173 K, as espécies reagentes são exauridas na superfície externa devido à mais rápida reação de gaseificação. O esgotamento das espécies reagentes leva o mecanismo de difusão, transporte de massa por difusão de moléculas de gás reagente ou produtos de reação através da camada limite entre a superfície externa do sólido e o fluxo de gás (CAIRO – 1998, GEE – 1991, MCKEE – 1986), a controlar a oxidação nestas temperaturas. Como a difusão gasosa geralmente possui baixa energia de ativação, a energia de ativação aparente E_a do composto CRFC na zona III pode chegar a 1/10 (a décimo parte) da E_t . O ataque nesta região não é seletivo e confinado à oxidação superficial (PARDINI – 1994, CHANG – 1970, WALKER – 1959).

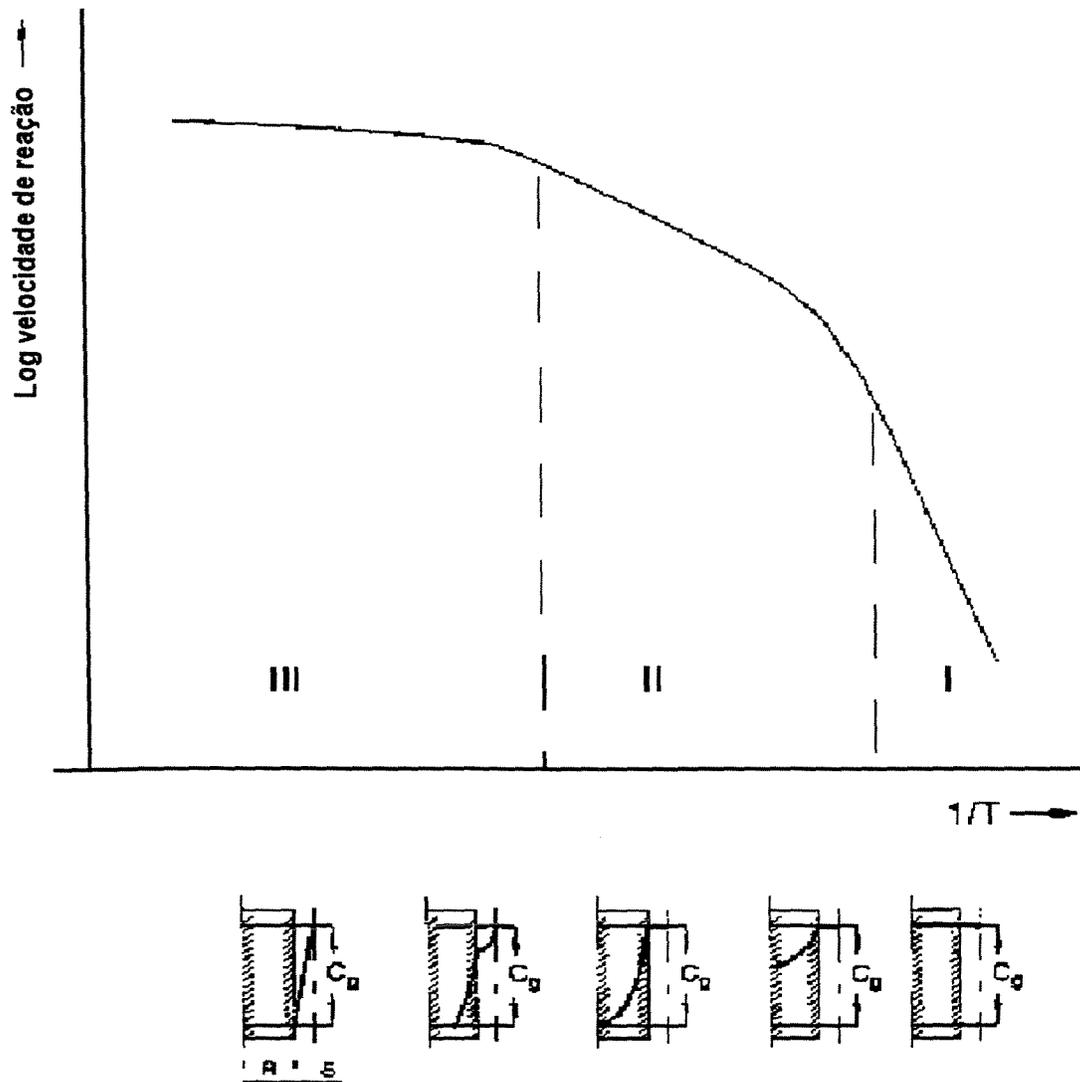


Figura 4.5: Representação das três zonas de mudança na taxa de reação do carbono poroso com a temperatura (WALKER - 1959).

A taxa de reação dw/dt pode ser expressa de acordo com as equações (4.8) e (4.9):

$$\frac{dW}{dt} = \frac{R}{n} K_s S_v C_r^m \phi + C_r^m K_{sf} ; e \quad (4.8)$$

$$\frac{dW}{dt} = \frac{(C_g - C_r)}{\delta} D_f ; \quad (4.9)$$

onde R é a dimensão da amostra, isto é: espessura para o caso de amostra plana e raio para amostra cilíndrica ou esférica; n é um valor que varia de acordo com a geometria da amostra, isto é: para amostra plana $n = 1$, para cilíndrica, $n = 2$ e para esférica, $n = 3$; K_s é a taxa constante por unidade de superfície reativa; S_v superfície interna específica expressa por unidade de volume; C_r a concentração do gás reagente na superfície externa; m ordem de reação; ϕ módulo Thiele, definido como raio da taxa de reação atual por aquele que poderia ocorrer se a concentração do gás reagente fosse uniforme através do material; f é a rugosidade da superfície externa; C_g é a concentração do gás reagente no fluxo de gás; e D_f o coeficiente de difusão do reagente através da camada limite de espessura S . O primeiro termo da equação (4.8) representa a reação que ocorre no interior do sólido, enquanto o segundo termo descreve a reação que ocorre na superfície exposta exterior (CAIRO – 1998, FISCHBACH – 1977).

A Figura 4.6 mostra a perda de massa devido à oxidação de diferentes tipos de compósitos carbono-carbono em ar a 923 K. A taxa de oxidação do compósito CRFC com matriz isotrópica é mais rápida do que o com matriz de grafitizada. A oxidação inicia em regiões de mais alta energia, que se manifestam com a presença de quantidades maiores de sítios ativos e porosidades na interface matriz/fibra e segue para regiões da matriz de carbono opticamente anisotrópica, região vítrea opticamente isotrópica, superfície lateral da fibra, final da fibra e, finalmente, para interior da fibra. Observações microscópicas indicam que a oxidação é controlada pelos defeitos estruturais ou pelo acúmulo de tensões dentro da matriz como consequência da retração durante a carbonização. Como regra geral a taxa de oxidação é maior com o aumento de temperatura de operação e menor com o aumento da temperatura de tratamento final do compósito. Esta última observação é interpretada como sendo devida à redução do grau de impurezas retidas, relaxação das tensões de carbonização e redução dos sítios ativos de borda pelo tratamento térmico, a despeito do aumento dos poros abertos. A área superficial S_v aumenta com a oxidação do compósito como consequência direta da oxidação preferencial da matriz. A taxa de oxidação, conseqüentemente, acelera em relação ao tempo na zona onde a reação química é a etapa controladora do processo (CAIRO – 1998, FISCHBACH – 1977).

Por outro lado, a equação (4.9) mostra que a zona onde a difusão é a etapa controladora, a área superficial não afeta a taxa de reação. Os parâmetros C_g , C_r , D_f e δ

não são relacionados com a área superficial e podem ser considerados. Assim, integrando a equação (4.9) tem-se:

$$W = \frac{(C_g - C_r)}{\delta} D_f t . \quad (4.10)$$

A equação (4.10) indica que a perda de massa na oxidação é diretamente proporcional ao tempo e, portanto, pode ser representada por uma curva linear, conforme ilustra a Figura 4.7. Pode-se, observando a Figura 4.7, verificar que a taxa de oxidação mantém-se praticamente constante com o tempo (CAIRO – 1998, EDWARDS – 1989).

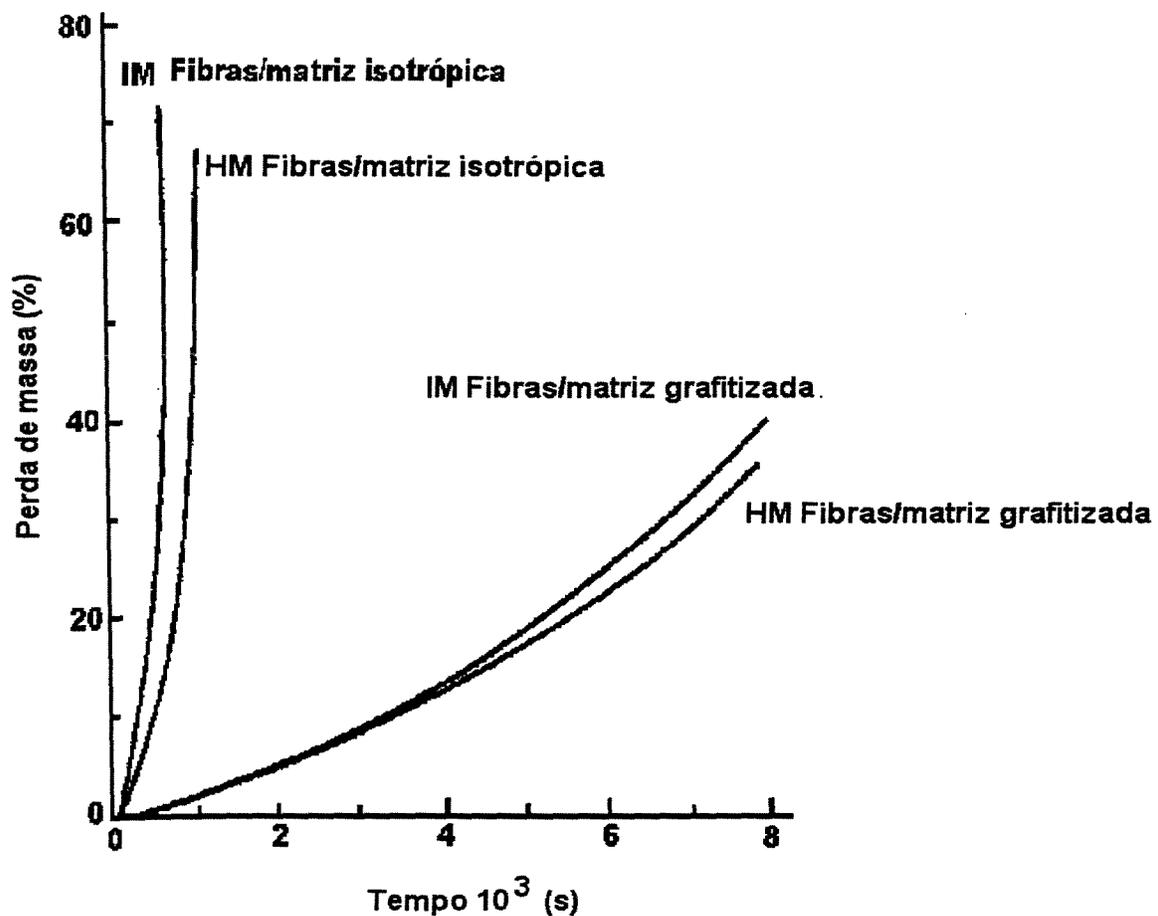


Figura 4.6: Comportamento a oxidação isotérmica de CRFC em ar a 923K (FISCHBACH – 1977)

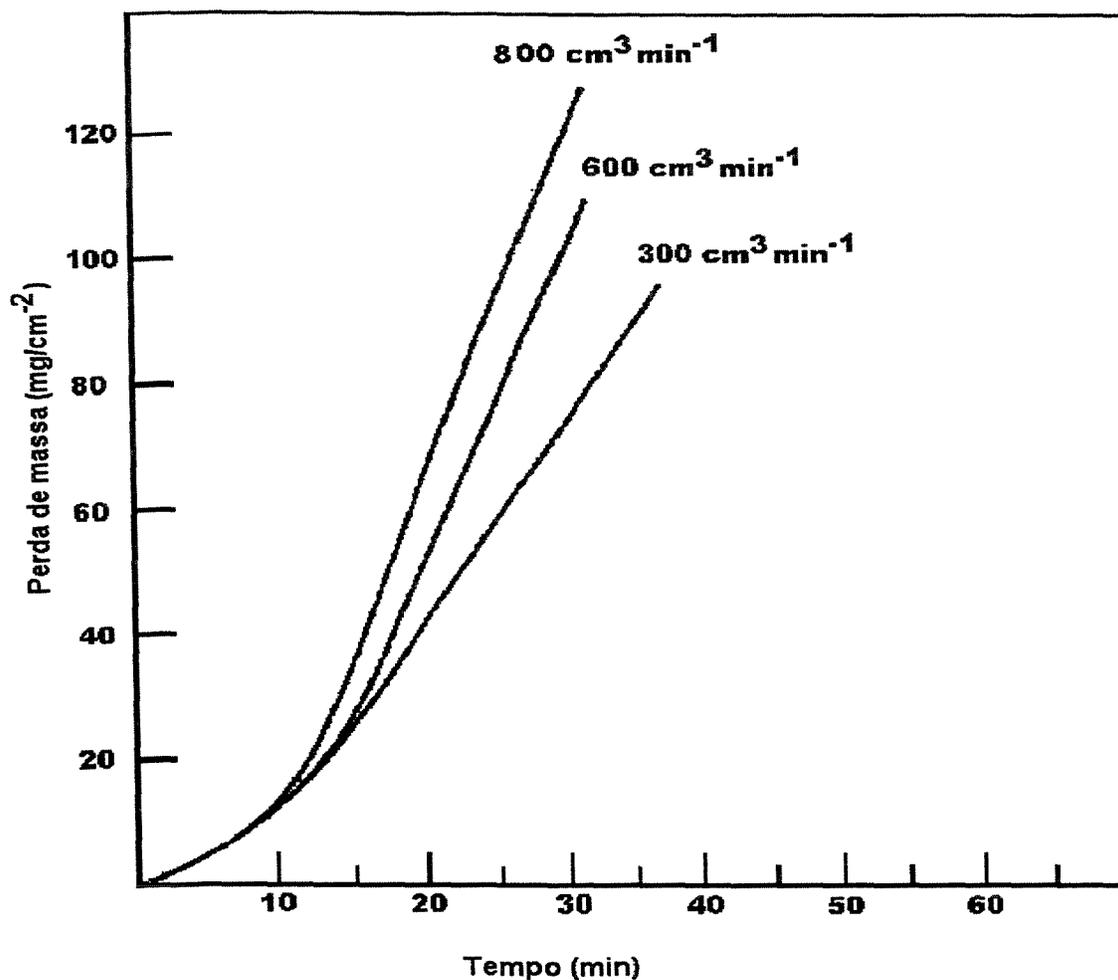


Figura 4.7: Oxidação do CRFC e o efeito do fluxo de ar na taxa de oxidação a 1073K (HAN – 1987).

Embora os pesquisadores acreditem que a oxidação dos compósitos CRFC em ar seja controlada pela reação química em baixas temperaturas e por transporte de gases em temperaturas mais alta, o ponto crítico que separa as duas etapas controladoras não é bem definido. Com isto tem-se dois problemas sérios: primeiramente, a superfície de reação varia com o tempo, tornando difícil expressar a taxa de reação como uma simples função do tempo, temperatura e área superficial macroscópica do compósito; e em segundo lugar, poros abertos e microtrincas são gerados durante o processo de oxidação. Sendo, assim, é

impreciso expressar a taxa de transporte de espécie gasosa como uma função simples da porosidade inicial do compósito (CAIRO – 1998).

4.3. PROPRIEDADES TÉRMICAS E ELÉTRICAS DOS CRFC

Devido à anisotropia apresentada pelas fibras de carbono, as propriedades térmicas dos compósitos carbono-carbono diferem das do grafite. Entre 293 e 673K, as fibras de carbono apresentam coeficiente de expansão térmico negativo na direção axial e isto, também, se mantêm no compósito. Em temperaturas mais altas, o coeficiente de expansão na direção da fibra tem um pequeno valor positivo, entre $1-2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, e na direção radial pode chegar a $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (CAIRO – 1998).

A condutividade térmica do CRFC decresce com o aumento da temperatura. Valores típicos encontrados para o CRFC-3D são $100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ na temperatura ambiente, $50 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 1273K, e $40 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 2273K. De modo similar, a condutividade elétrica decresce com o aumento da temperatura. O mecanismo de condução elétrica do carbono não é o mesmo dos metais, assim o comportamento desses materiais são diferentes.

Outras propriedades que são similares às do grafite incluem: alto calor de sublimação, alta entalpia, e o calor específico que também é alto quando comparado aos metais. Estas propriedades são importantes quando é necessário à absorção de uma grande quantidade de calor sem que ocorra a perda das propriedades estruturais. A taxa na qual o calor pode ser absorvido ou removido do material sem causar a falha mecânica é importante em aplicações onde o rápido aquecimento e resfriamento são necessários, como em aplicações aeroespaciais. Essa propriedade é quantificada pelo parâmetro denominado Índice de Resistência ao Choque Térmico (IRCT) definido pela equação:

$$\text{IRCT} = K\sigma/\alpha E , \quad (4.11)$$

onde K = condutividade térmica, σ = resistência à tração, α = coeficiente de expansão térmica e E = módulo de Young. A Figura 4.8 mostra o comportamento do coeficiente de

expansão térmica com a temperatura de compósitos CRFC-2D e do grafite ATJ (HUETTNER – 1990).

Valores típicos para o CRFC-2D, grafite e aço, mostrados na Tabela 4.1, exemplificam como a combinação das propriedades é responsável pelo desempenho superior do CRFC em situações onde é exposto a altas taxas de calor (THOMAS – 1993).

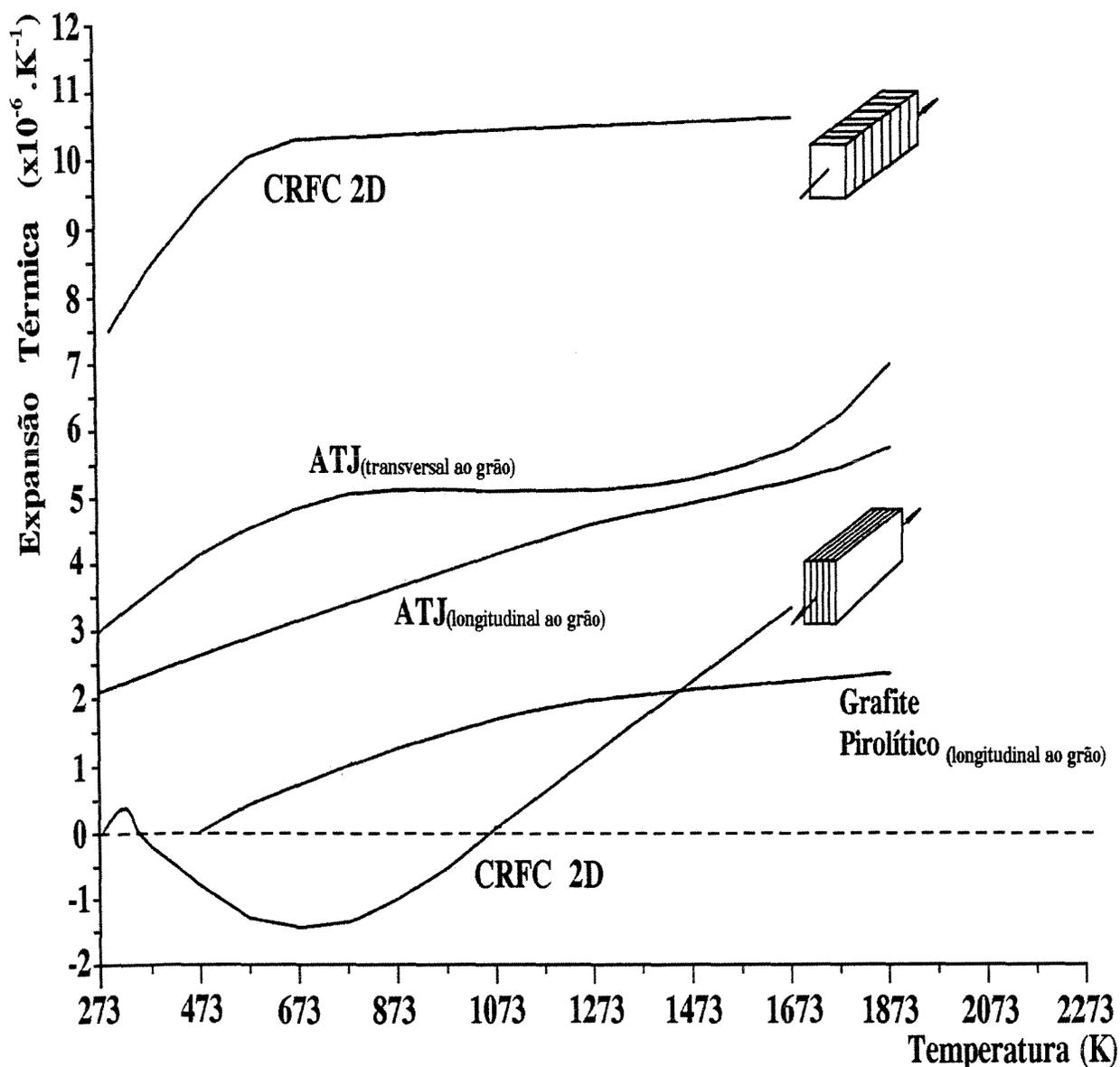


Figura 4.8: Gráfico dos valores do coeficiente de expansão térmica com a temperatura

para o CRFC 2D (até 1673K) e do grafite ATJ (HUETTNER – 1990).

Tabela 4.1: Índices de resistência ao choque térmico (IRCT) (THOMAS – 1993).

PROPRIEDADES	CRFC-2D	GRAFITE	AÇO
K, $Wm^{-1}K^{-1}$	80	100	40
σ, MPa	400	35	900
α, $\times 10^{-6} K^{-1}$	1	2	12
E, GPa	90	10	200
IRCT, kWm^{-1}	355	175	15
IRCT relativo ao aço	24	12	1

4.4. EFEITO DA OXIDAÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO CRFC

As propriedades mecânicas de um compósito CRFC são afetadas drasticamente quando exposto à oxidação ao ar. A Figura 4.9 ilustra o efeito da oxidação em ar a 873K na resistência a flexão de um CRFC reforçado bidirecionalmente. Observa-se que os valores do módulo de elasticidade e da resistência à flexão são reduzidos em 30 e 50%, respectivamente, para uma perda de peso de 10% (CROCKER – 1991).

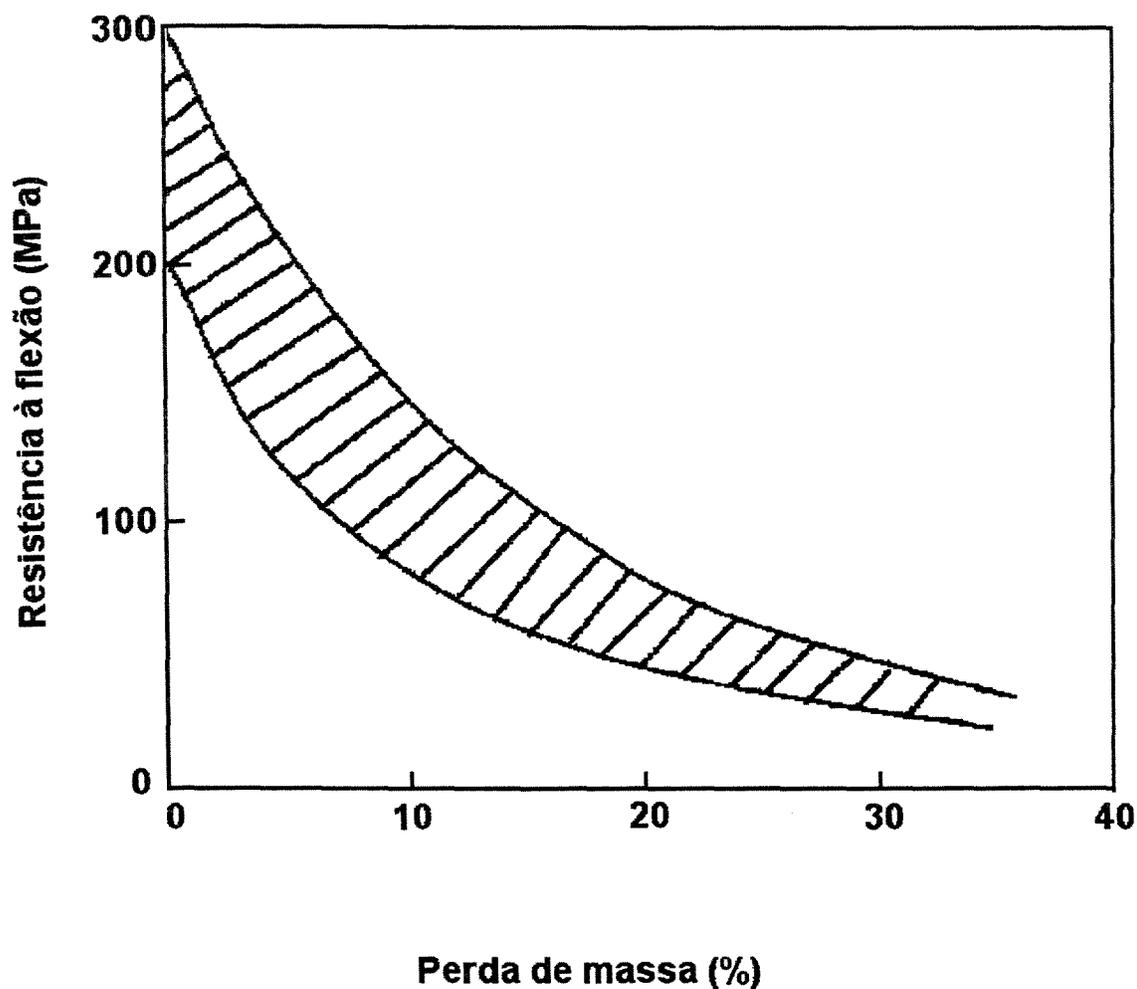


Figura 4.9: Efeito da oxidação em ar à 873K na resistência em flexão do CRFC (CROCKER – 1991).

Zhao e colaboradores (ZHAO- 1985), verificaram que as propriedades mecânicas de resistência e módulo em flexão e de energia e rigidez de fratura de compósitos CRFC reforçados, semi-aleatoriamente, com fibras de carbono picadas quando sob oxidação ao ar à 873K, para uma perda de massa de 20%, foram reduzidas, respectivamente, para 75, 64, 57 e 61%. A Figura 4.10 ilustra o efeito da oxidação em ar a 873K nas propriedades destes compósitos CRFC.

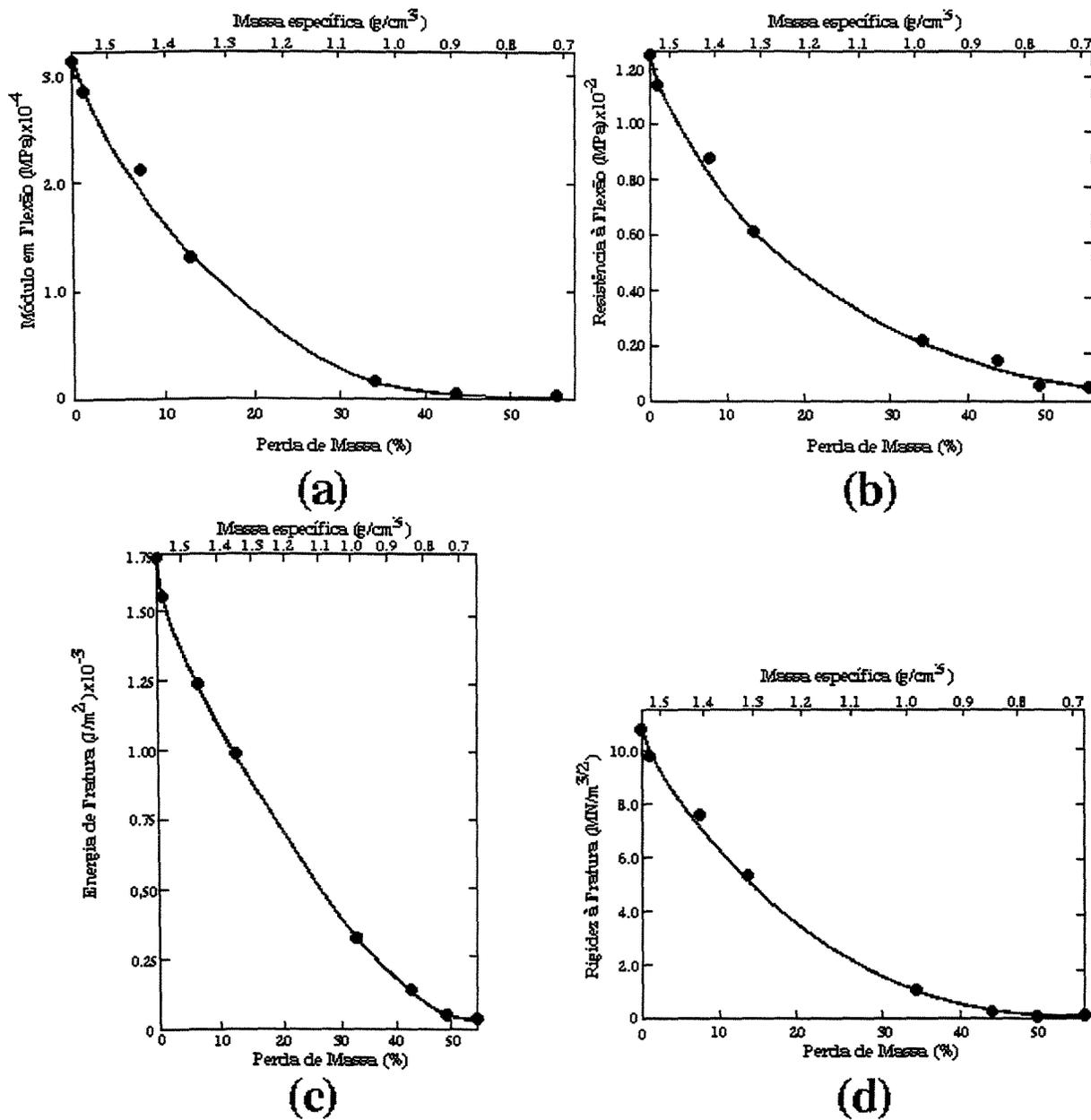


Figura 4.10: Efeito da oxidação no: (a) módulo em flexão; (b) resistência à flexão; (c) energia de fratura; e (d) rigidez à fratura nos CRFC semi-aleatório (ZHAO – 1985).

4.5. PRINCÍPIOS DA PROTEÇÃO ANTIOXIDANTE DO COMPÓSITO CRFC

Os primeiros estudos de proteção antioxidante de compósitos carbono-carbono foram realizados no início da década de 70 em decorrência, principalmente, do desenvolvimento de materiais para serem utilizados como proteção térmica do projeto norte americano “Shuttle Orbiter” (STRIFE – 1988, SHEEHAM – 1989).

O desenvolvimento de uma eficiente proteção oxidativa é crucial para o aproveitamento completo do potencial que um compósito CRFC pode oferecer. Geralmente, a prevenção de contato entre o compósito e o oxidante é obtida pelo recobrimento ou selagem da estrutura com materiais refratários que atuam como barreiras de difusão para o gás oxidante, isto é, a finalidade básica da proteção é que o sistema de recobrimento isole o material base do ambiente oxidante. Este sistema deve ter pelo menos um componente que atue como uma barreira eficiente para o oxigênio. Esta barreira deve exibir uma baixa permeabilidade ao oxigênio e encapsular o carbono com poucos ou nenhuns defeitos pelo qual a espécie oxidante possa penetrar. Adicionalmente, deve possuir baixa volatilidade para prevenir a excessiva ablação. Uma boa aderência ao substrato deve ser obtida sem excessiva penetração do mesmo. A camada interna do sistema deve impedir a difusão do carbono para que não ocorra a redução carbotérmica dos óxidos da camada externa. Finalmente, todas as interfaces devem exibir compatibilidade química e mecânica. Para o desenvolvimento de sistema de proteção antioxidante de CRFC, deve-se, então, considerar os fatores da Figura 4.11 (PARDINI- 1994, CAIRO - 1998, LYNCH – 1972).

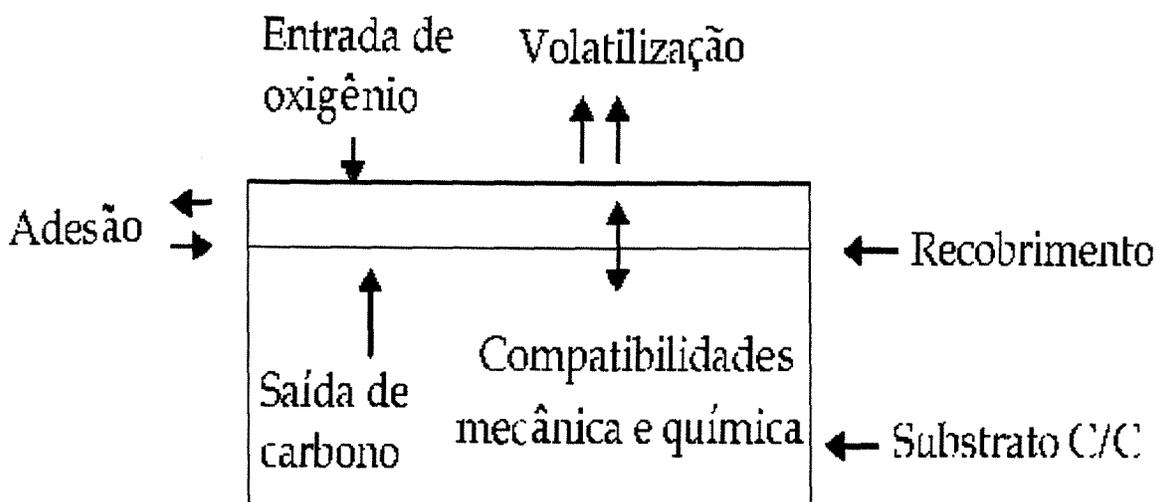


Figura 4.11: Considerações para projeto de proteção antioxidante de CRFC (LYNCH – 1972).

Um fator importante a ser considerado durante o projeto de proteção antioxidante do compósito, principalmente, quando este é de aplicação estrutural, é a compatibilidade mecânica entre os componentes, isto é, deve-se evitar a possibilidade de delaminação da camada proteção. Pela Figura 4.12 que mostra as características de expansão térmica de alguns refratários cerâmicos pode-se selecionar materiais candidatos ao recobrimento do compósito. Considerando que o compósito carbono-carbono tem coeficiente de expansão consideravelmente menor do que qualquer material cerâmico, o recobrimento aplicado conterà microtrincas uma vez que o processo de formação do recobrimento é realizado em altas temperaturas (PARDINI – 1994, LYNCH – 1972).

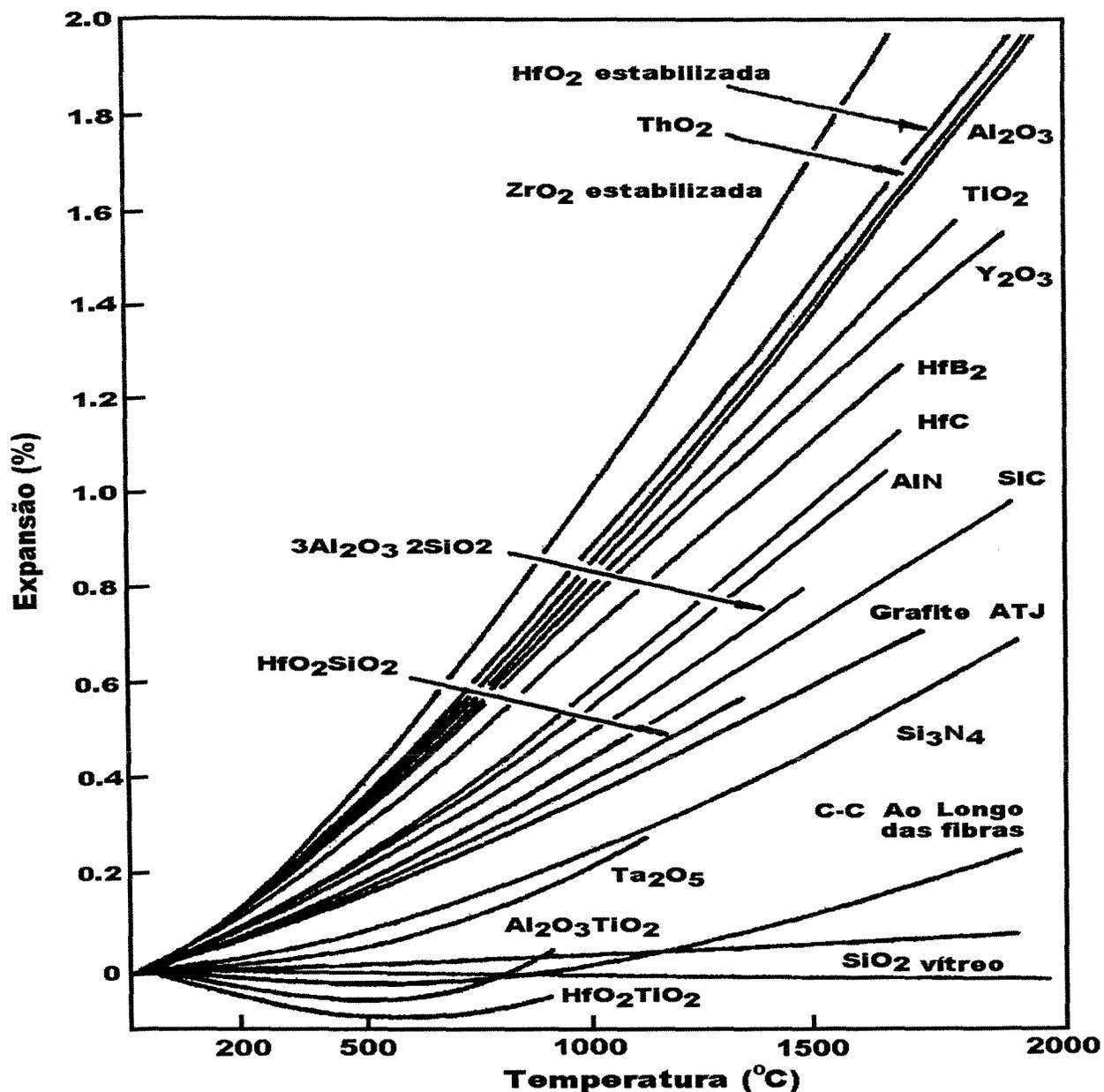


Figura 4.12: Expansão térmica de alguns materiais refratários (GRAY – 1990).

O início da reação de oxidação do composto carbono-carbono ocorre próximo a 643K, podendo ser impedida até 873K pela modificação da matriz. Segundo Strife (STRIFE – 1988), a faixa de proteção intrínseca do recobrimento pode ser definida pela temperatura na qual as microtrincas começam a ocorrer na estrutura do composto até a temperatura limite na qual o material será utilizado. Nesta faixa, as trincas são

mecanicamente fechadas e seladas pelos produtos da oxidação. Microtrincas no recobrimento primário sempre existem devido às diferenças nos coeficientes de expansão térmica. A solução para este problema tem sido a aplicação de selantes vítreos. A relação entre os requisitos de proteção e desempenho do sistema antioxidante, segundo Strife, está ilustrada na Figura 4.13 (CAIRO – 1998, STRIFE – 1988).

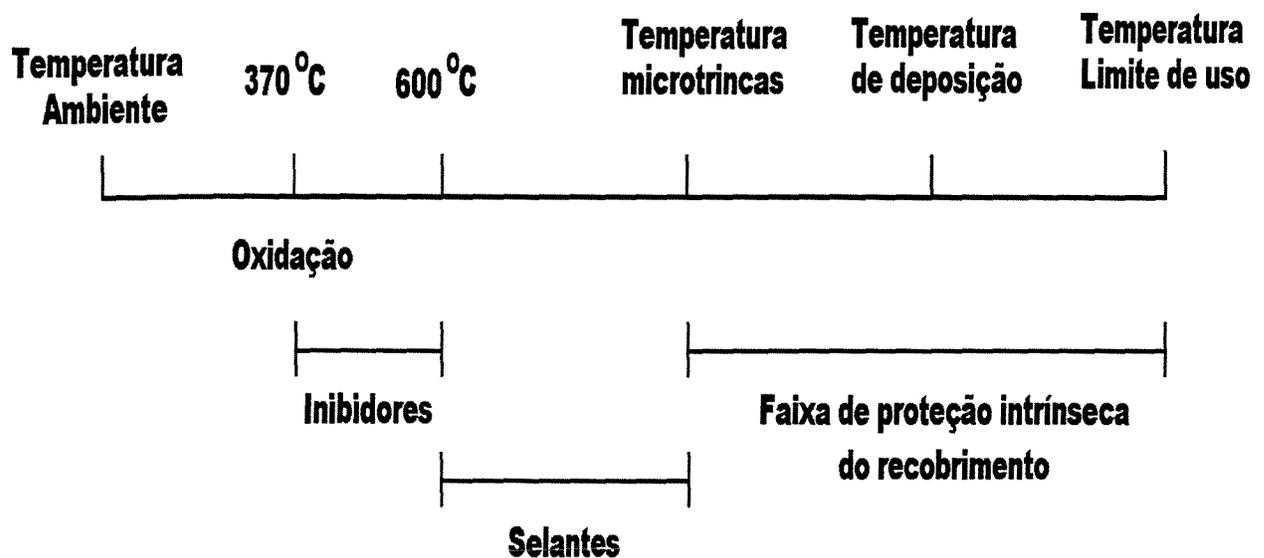


Figura 4.13: Comportamento do sistema de proteção antioxidante (STRIFE – 1988).

A cinética de oxidação de alguns materiais refratários que, normalmente, são utilizados como agente formador de barreira primária de oxigênio, pode ser comparada pela Figura 4.14. A cinética de crescimento do óxido é consideravelmente mais lenta para as cerâmicas à base de silício em comparação com aquelas de alumínio, háfnio ou zircônio. As cerâmicas à base de silício mostram melhor compatibilidade de expansão térmica com o compósito carbono-carbono e taxas de oxidação mais baixas. A sílica amorfa formada durante a oxidação tem a mais baixa difusividade ao oxigênio. Portanto, filmes finos destes materiais podem ser utilizados para a proteção sem que ocorra a total conversão do recobrimento cerâmico ou descolamento do óxido. Estes materiais apresentam limitações

de aplicação em altas temperaturas, 1973K, devido à dissociação da sílica e em baixas temperaturas por causa da alta viscosidade do vidro da sílica que não desenvolve a fluidez necessária para escoar e selar definitivamente as trincas (COSTELLO – 1986).

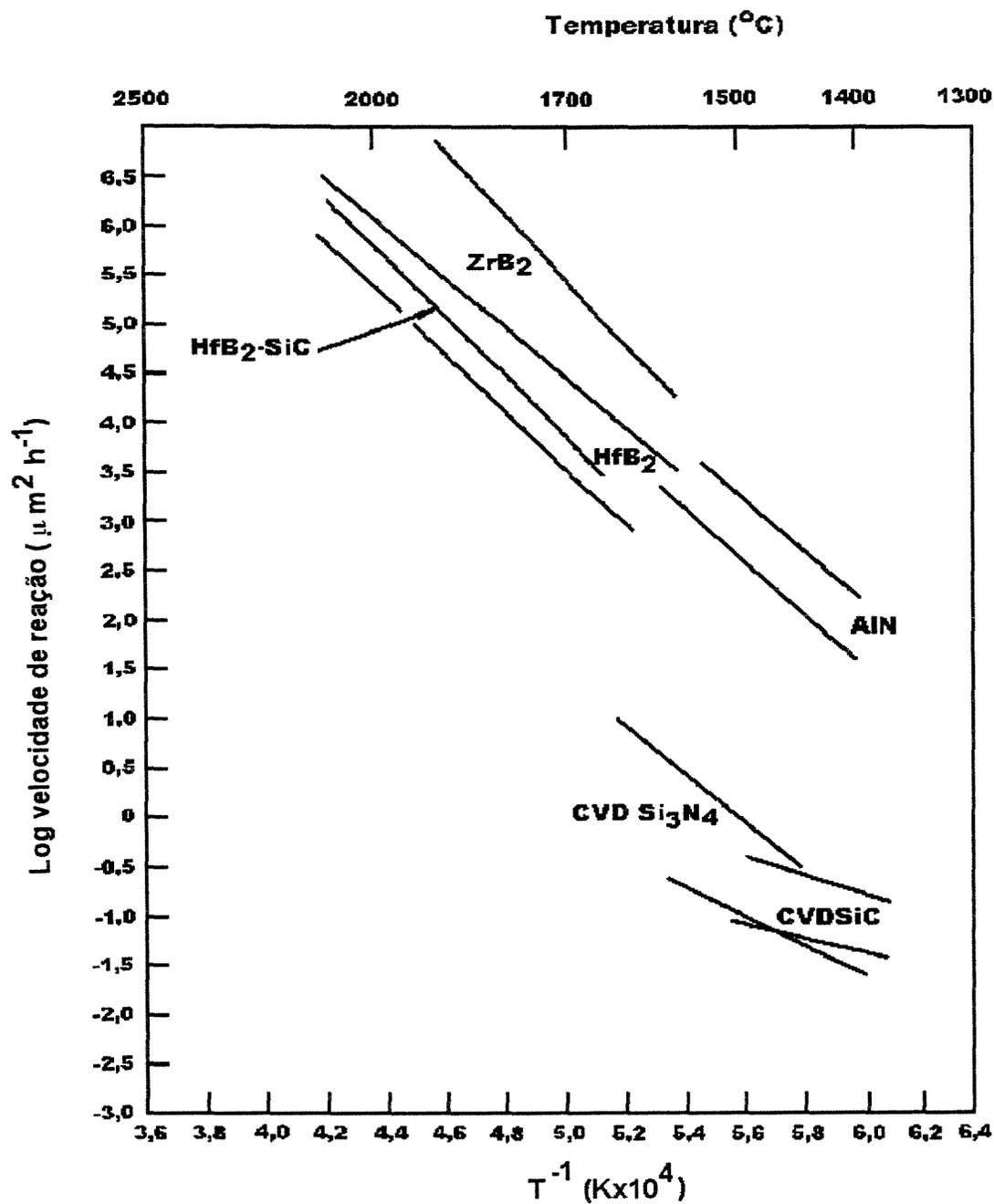


Figura 4.14: Oxidação dos refratários cerâmicos (COSTELLO – 1986).

4.6. PROTEÇÃO INTERNA DE COMPÓSITOS CRFC

Materiais carbonosos podem ser modificados internamente com o objetivo de melhorar a resistência a oxidação pela remoção direta e/ou desativação de impurezas catalíticas, incorporação de inibidores de oxidação, e/ou substituição parcial do material precursor da matriz carbonosa por uma de maior resistência (CASTRO - 1991, MCKEE - 1991).

Melhoria na resistência a oxidação em CRFC tem sido obtida pela dispersão de compostos de boro, silício, fósforo e boro metálico, na forma de pó, entre as camadas de reforço (MCKEE - 1986). Outra técnica que tem apresentado bons resultados como proteção interna, consiste no recobrimento das fibras de carbono com boratos, tais como: borato de amônio. O tratamento térmico a 773K em ar promove a formação de uma camada vítrea de boro sobre estas fibras, que ao serem submetidos a 1273K em ar apresenta uma perda de massa inferior a 1% (MCKEE - 1988).

A inibição interna quanto à oxidação de compósitos CRFC pode ser obtida, basicamente, pelos seguintes processos: impregnação líquida do compósito; aditivação do material precursor da matriz de carbono; e deposição química via vapor (CAIRO - 1998).

4.6.1 MÉTODO DE INIBIÇÃO POR IMPREGNAÇÃO LÍQUIDA DA MATRIZ CARBONOSA

Este método de inibição interna consiste na impregnação do substrato poroso com organometálicos, soluções de sais metálicos ou suspensões coloidais. A secagem, gelificação e conversão química formam camadas de sólido na superfície interna que podem ser decompostos pelo aquecimento para formar o recobrimento cerâmico (MCKEE - 1986, MCKEE - 1987). CRFC impregnado com solução de ácido ortobórico em etanol e, subsequente tratamento a 973K por uma hora em nitrogênio, mostrou que para quantidades abaixo de 2%, em massa, de óxido de boro, este tende a segregar nos poros bloqueando os sítios ativos e, acima de 2% forma uma camada protetora de vidro óxido de boro que atua como uma barreira de difusão ao oxidante (EHRBURGER - 1986).

A vantagem desta técnica de inibição interna está na possibilidade de recobrimento em regiões mais susceptíveis ao ataque por oxidação. Como desvantagem há o alto custo devido aos múltiplos ciclos de impregnação e subseqüentes tratamentos térmicos necessários, para produzir uma camada de espessura efetiva do óxido inibidor.

4.6.2 MÉTODO DE INIBIÇÃO POR ADITIVAÇÃO DO MATERIAL PRECURSOR DA MATRIZ CARBONOSA

Este processo de inibição interna do compósito CRFC consiste na adição de elementos ou compostos, na forma de pó, na resina ou piche precursores da matriz carbonosa. A inibição oxidativa é mais efetiva quando se forma uma camada de vidro de baixa viscosidade.

Compósitos obtidos com a adição de partículas de boreto de zircônio, boro ou carbeto de boro, como inibidores de oxidação, mostram que, entre 873 e 1273K, a taxa de oxidação é reduzida devido ao espalhamento do vidro de boro dentro do compósito. O vidro de boro formado pela oxidação da matriz recobre as fibras de carbono, preenche os poros e isola as regiões atacadas evitando, assim, oxidação catastrófica (MCKEE – 1988).

A vantagem deste método de inibição de CRFC está no aumento da quantidade de material protetor formado devido à penetração de oxigênio. A desvantagem está na segregação das partículas entre as camadas de reforço de carbono e a possibilidade das partículas danificarem mecanicamente as fibras durante o processo de consolidação (CAIRO – 1998, THOMAS – 1993, WU – 1991).

4.6.3 MÉTODO DE INIBIÇÃO POR IMPREGNAÇÃO GASOSA – CVD.

Neste processo de inibição interna de CRFC, o material impregnante na forma gasosa, geralmente à base de Si ou Ti, é difundido pelo interior do compósito onde ocorre a decomposição ou reação dos gases para formar um sólido que é depositado nas paredes dos poros e fibras. Assim, a matriz de carbono é parcialmente substituída por SiC ou TiC. A

adição de 20%, em volume, de SiC na matriz carbonosa reduz a perda de massa em ar à 1773K por um fator de 12. Entretanto, o TiC não tem esta mesma eficiência de inibição, devido ao fato de formar uma barreira antioxidante de TiO₂ mais permeável ao oxigênio que a de SiO₂ (PARDINI – 1994, HATTA – 1999).

Este método de inibição tem como ponto favorável o processo CVD que tem sido amplamente estudado como processo de densificação de CRFC. Entretanto, deve-se considerar o alto custo e insalubridade dos reagentes, processos de períodos longos.

4.6.4 EFEITO DOS INIBIDORES DE OXIDAÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS CRFC

Estudos mostram que compósitos CRFC aditivados com óxido de boro podem apresentar um aumento na massa específica de até 20% e melhoria das seguintes propriedades: dureza; resistência em flexão; e resistência à compressão de 90%, 33% e 130%, respectivamente, em decorrência da redução dos tamanhos de poros iniciadores de falhas e pela presença de uma fase frágil de B₂O₃ (SOGABE – 1997).

Aumento nos valores de resistência em flexão de CRFC tem, também, sido obtido utilizando-se o processo de impregnação de tecidos de carbono (reforço do compósito) com suspensão de B₄C em álcool etílico (entre 11 a 15% em massa de B₄C), seguido de tratamento térmico, entre 2273 e 2473K, e, posterior densificação por CVI. Os valores de resistência em flexão são maiores para os CRFC tratados a 2473K, devido à maior difusão do boro no carbono (SOGABE – 1996).

A incorporação de SiC nos poros da matriz carbonosa por processo de impregnação via gasosa em CRFC aumenta os valores de resistência à compressão, resistência ao cisalhamento interlaminar e módulo de elasticidade por fatores de 2 a até 4,5 devido à quase eliminação da porosidade aberta residual do compósito pela substituição parcial da matriz carbonosa por SiC (RAGAN – 1992).

A infiltração de polímeros carbosilanos em compósitos CRFC aumenta significativamente a sua resistência ao cisalhamento interlaminar. Para quantidades de inibidor entre 10 e 13% em peso tem-se aumento na faixa entre 80 a 130% (WALKER – 1993).

4.7. PROTEÇÃO EXTERNA (RECOBRIMENTO)

Esta técnica de inibição, recobrimento ou proteção externa com material cerâmico é utilizada para compósitos CRFC de aplicações em temperaturas acima de 1273K. Todos os métodos de inibição de compósitos, internos e externos, utilizam materiais cerâmicos como barreira primária de oxigênio (CASTRO – 1991, STRIFE – 1988, SHEEHAM – 1989). Quanto maiores as temperaturas de utilização do compósito, maiores considerações devem ser feitas a respeito da interação física, química e mecânica entre o substrato e o recobrimento. Assim, um fator importante que surge deve ser considerado é o baixo coeficiente de expansão térmica (α) do CRFC, que na direção da fibra está entre 1 e $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. No compósito bidirecional este valor pode chegar a $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ na direção perpendicular ao plano de reforço, conforme pode ser verificado na Figura 4.8. Da Figura 4.12, pode-se observar que, com exceção da sílica ($\alpha = 0,65 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), todos os outros materiais refratários que podem ser utilizados como recobrimento possuem coeficientes maiores que o do CRFC. Entretanto, a sílica não pode ser utilizada diretamente no carbono porque reage quimicamente para formar monóxido de carbono, segundo a equação (PARDINI – 1994, CAIRO – 1998, STRIFE – 1988):



Depois da sílica, os melhores materiais são o Si_3N_4 ($\alpha = 3,00 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), e o SiC ($\alpha = 5,00 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) com coeficientes de 5 a 10 vezes maiores do que os valores, normalmente, encontrados para compósitos CRFC. Assim, por conta desta diferença, tensões de tração são desenvolvidas no recobrimento formando trincas. Outro fator a ser considerado é a eficiência da barreira ao oxigênio desenvolvida pelo recobrimento. Alguns materiais cerâmicos, como a sílica e a alumina, possuem baixa permeabilidade ao oxigênio, enquanto o TiO_2 é praticamente poroso ao oxigênio. Uma complicação adicional acontece por causa da interação entre o carbono e outros cerâmicos, na faixa de temperaturas entre 1273 e 2073K formando carbetos e gases como o monóxido de carbono, segundo a equação:



A integridade do recobrimento pode ser afetada pela presença de fases menos estáveis quando as condições são modificadas, causando uma fragilidade localizada na interface carbono/recobrimento, segundo a equação:



Portanto, depois destas considerações, verifica-se que os materiais mais promissores, para serem utilizados como recobrimento, são o SiC e Si₃N₄. Ambos são quimicamente compatíveis com o carbono e em ambientes oxidantes formam uma fina camada de sílica com baixa permeabilidade ao oxigênio (CAIRO – 1998).

4.7.1 RECOBRIMENTOS CERÂMICOS PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS

Os recobrimentos cerâmicos à base de SiC e Si₃N₄ são os mais utilizados como barreiras primárias na proteção oxidante, em temperaturas de 2023K, de compósitos CRFC. Os cerâmicos atuais apresentam a melhor compatibilidade de expansão térmica com os compósitos. São materiais de custo não proibitivo, e formam uma fina camada refratária de SiO₂ de baixa permeabilidade ao oxigênio (MCKEE – 1988). A técnica de inibição de materiais carbonosos com SiC é anterior ao desenvolvimento dos compósitos CRFC, foi patenteado em 1934 por Johnson e, portanto, desde então, os benefícios da formação da camada protetora de SiC é reconhecidos (CASTRO – 1991, WU – 1991).

Pela Figura 4.12, pode-se observar que os valores dos coeficientes de expansão térmicos dos refratários Si₃N₄ são menores que os do SiC. Entretanto, a temperatura limite de utilização destes refratários nas condições de oxidação é praticamente a mesma. Esta temperatura limite é indicada pela reação química entre o material refratário, utilizada no recobrimento, e a sílica, que formam voláteis e provocam erosões na camada protetora, conforme a equação:



Devido às diferenças de valores de expansão térmica entre o recobrimento cerâmico primário e o substrato de carbono os ciclos térmicos desenvolvidos provocam trincas no

recobrimento. Este efeito é normalmente minimizado utilizando-se selantes que devem ser quimicamente compatíveis com o recobrimento primário, ter molhabilidade e viscosidade suficientes para promover a formação de camadas aderentes contínuas e ter baixa volatilidade, evitando erosão excessiva. Este tipo de recobrimento é denominado de recobrimento cerâmico secundário (GEE – 1991, FISCHBACH – 1977, SHEEHAM - 1987).

Entre os primeiros cerâmicos desenvolvidos como inibidores de oxidação, interna e externa, de compósitos CRFC destacam-se os vidros de boro. A característica de molhabilidade do B_2O_3 em cerâmicos SiC e Si_3N_4 , e a de fluir nas trincas do recobrimento tornam-o excelente selante de recobrimento primário (STRIFE – 1988). A oxidação da camada interna do recobrimento pelos gases oxidantes, que penetram através das trincas, resulta em uma camada de vidro de B_2O_3 que preenche o volume das trincas em decorrência da rápida oxidação e aumento de volume, quando da conversão para óxido. Por exemplo: a transformação do B_4C em B_2O_3 resulta em um aumento de até 250% (HAN – 1987, COSTELLO – 1986).

Algumas considerações devem ser feitas quando da utilização de vidro de boro em compósitos CRFC: (i) ocorrência de descamação do recobrimento devido às tensões térmicas, corrosão química do recobrimento primário pelo selante de vidro de B_2O_3 ; (ii) a sensibilidade à umidade do vidro de B_2O_3 ; e (iii) a alta volatilidade do vidro de boro a 1373K (PARDINI – 1994, STRIFE – 1988, SHEEHAM – 1989).

Os problemas de descamação podem ser minimizados pelo aumento da adesão entre o recobrimento e o substrato, pela utilização de uma camada de recobrimento com espessura mais fina possível e pela diminuição das diferenças entre os coeficientes de expansão térmica entre o recobrimento e o substrato. O coeficiente de expansão térmica do SiC pode ser reduzido pela dispersão de partículas de baixa expansão como SiO_2 e BN ou por aplicação de camada com transitório de composição (PARDINI – 1994, SAVAGE – 1993, EHRBURGER – 1986).

A volatilização dos sistemas à base de vidro de boro pode ser reduzida pela adição de 25 mol % de óxido refratário (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 , HfO_2). A sensibilidade à umidade pode ser reduzida pela adição de LiO_2 (WESTWOOD - 1996).

No início da década de 90, CASTRO (CASTRO – 1991), desenvolveu um sistema de inibição à oxidação para compósitos CRFC aplicando multicamadas de recobrimentos cerâmicos à base de vidro de sílica modificado (SiO_2 - TiO_2 e SiO_2 - Al_2O_3 - LiO_2) utilizando

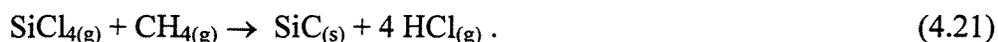
método sol-gel. Estes sistemas selantes mostraram baixa permeabilidade à difusão do oxigênio, faixa de fusão entre 773 a 883K (quando inicia a oxidação do substrato de carbono), inércia à reação com o carbono, volatilização acima da temperatura de utilização, e coeficiente de expansão térmica compatível com o carbono (PARDINI – 1994).

Para compósitos CRFC cuja temperatura de operação for superior à 2023K, os sistemas de proteção à oxidação utilizam metais nobres tais como: irídio, ródio, rutênio e compostos intermetálicos ou cerâmicos altamente refratários. O irídio, por exemplo, tem ponto de fusão de 2713K, baixa permeabilidade ao oxigênio até a temperatura de 2373K e compatibilidade com o carbono até 2553K (SHEEHAM – 1989). As desvantagens destes materiais estão no alto custo, erosão devido à formação de óxidos voláteis, adesão fraca ao carbono e coeficiente de expansão térmica diferente dos CRFC (MCKEE – 1991).

4.7.2 PROCESSOS DE FORMAÇÃO DO RECOBRIMENTO

Entre os métodos descritos na literatura para a obtenção do recobrimento de cerâmicos, os mais utilizados são: deposição química via vapor (CVD); reação química via vapor (CVR) ou cementação (“Pack Process”); e pirólise (PARDINI – 1994, CAIRO – 1998).

No processo químico por deposição via vapor (CVD) os gases ou líquidos vaporizados reagem em um forno ou reatores especiais, em temperaturas entre 1773 e 2073K, produzindo o cerâmico. No caso de recobrimento de SiC, os gases, normalmente organosilanos, metano, propano, tetracloreto de silício e dimetildiclorosilano, reagem sobre o substrato de carbono segundo a equação (WEISS – 1973):



As características da camada de recobrimento, ou seja, composição, espessura, uniformidade e estrutura estão relacionadas com os parâmetros experimentais tais como: temperatura, pressão, razão de fluxo de gás, diluição dos reagentes em gás inerte carreador, método de aquecimento do substrato e configuração do equipamento (PARDINI – 1994).

O processo químico por reação via vapor (CVR) ou cementação (“Pack Process”) consiste em converter a superfície externa do material carbonoso em SiC, pela reação da superfície com vapor de SiO. Uma mistura de pós, contendo: alumina 10%, silício 30% e carbetto de silício 60%, é compactada ao redor da peça de CRFC a ser recoberta (CAIRO - 1998). O material é, então, levado a um forno, para um ciclo de 16 horas, que inclui a secagem a 473K e formação da camada de recobrimento a 1973K em atmosfera de argônio. A camada refratária de SiC é, em seguida, impregnada com tetraetilortosilicato (TEOS) que, após a cura, forma resíduo de SiO₂ sobre o recobrimento e no interior das trincas. Este ciclo de impregnação é repetido por mais cinco ciclos, em vácuo, e curada a 588K, aumentando assim a densidade de SiO₂ na superfície dos poros e fissuras (CAIRO – 1998, RUMMLER – 1983).

SHUFORD (SHUFORD - 1984) modificou o processo de cementação utilizando como composição para a formação da camada protetora básica 25-40% de silício, 50-70% de carbetto de silício e 15% de boro e uma pequena percentagem de óxido de magnésio. O substrato e a mistura são tratados a temperaturas mais altas do que no processo inicial, entre 2019 e 2116K, em atmosfera inerte, por um período de quatro e sete horas, formando um recobrimento primário com espessura entre 125-750 micrometros (CAIRO – 1998).

Normalmente, em aplicações onde o substrato recoberto é submetido a ciclos de temperatura menores que 1643K, utiliza-se TEOS como impregnante seguido de cinco aplicações de uma suspensão de silicato alcalino e carbetto de silício (1:1 em peso) ou uma solução de fosfato monoalumínio, contendo alumina e carbetto de silício. Este substrato, quando submetido a temperaturas de 811K em ar por 30 horas, apresenta uma variação de massa por área superficial de $8,6 \times 10^{-3}$ kg/m², e a 1616K, nas mesmas condições de tempo e atmosfera, a variação é de $1,7 \times 10^{-2}$ kg/ m² (PARDINI – 1994, CAIRO – 1998).

No processo de cementação, PATTEN (PATTEN – 1986) adiciona ao material de recobrimento obtido pelo procedimento descrito por SHUFORD (SHUFORD – 1984) uma camada de óxidos de cálcio, háfnio, magnésio, cério e mistura deles, com espessura entre 50-130 micrometros que podem ser aplicadas por “plasma spray” ou outro método qualquer. HOLZ (HOLZ – 1985) deposita termoquimicamente uma camada de uma liga de silício na forma de carbetto de silício, nitreto de silício, oxinitreto de silício ou SIALON na superfície do compósito CRFC. O tamanho de grão, excepcionalmente fino, é empregado para obtenção de um mosaico de trincas, minimizando a largura das trincas (CAIRO –

Apesar deste processo de recobrimento ser amplamente utilizado industrialmente, pouca referência é encontrada na literatura quanto às reações que ocorrem, da liberação dos gases reagentes à superfície do carbono, e informações a respeito da composição química da camada formada.

A vantagem da técnica de conversão da superfície em relação ao processo de recobrimento por deposição química é que não ocorre o problema de descolamento da superfície do substrato devido à diferença dos coeficientes de expansão térmica. Diversas são as tentativas para minimizar os efeitos do descolamento e do aparecimento das trincas na camada protetora. O conceito básico é a deposição de camadas de diferentes composições e coeficientes de expansão térmica intermediários, entre a superfície do compósito e a camada externa de SiC (GUO – 1995, MORIMOTO – 1995, WEI – 1994). Outras variações utilizam camadas de recobrimento de composição mista, incluindo componentes formadores de vidros de baixa viscosidade, visando a melhoria da proteção da camada em mais baixas temperaturas pela selagem de trincas e imperfeições (BUCHANAM – 1995, CHOU – 1990, FERGUS – 1995, KOBAYASHI – 1995, YAMAMOTO – 1995).

Todas as variações citadas fazem uso de técnicas de impregnação química ou impregnação/pintura da superfície com suspensões contendo os elementos básicos: Si, B, Zr, e posteriormente tratamento térmico para a reação com a superfície.

O processo de recobrimento por pirólise consiste na utilização de polímeros, policarbossilanos, como precursores. Primeiramente, o material é pirolizado entre 573 e 773K, para retirada do material orgânico volátil, deixando apenas resíduos de carbono e sílica e, então, aquecido entre 1273 e 1473K para formar β -SiC (WALKER – 1993, WYNNE – 1984, WONG 1986).

5. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo descreve o processo de obtenção dos compósitos CRFC, os materiais, com as respectivas características fornecidas pelos fabricantes e/ou determinadas neste estudo, e os métodos de caracterização utilizados na execução do presente trabalho.

5.1. PROCESSO E MATERIAIS

5.1.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

Para este estudo foram produzidos corpos-de-prova de CRFC de dimensões de 75x40x55, milímetros, utilizando-se duas formulações básicas consistindo dos seguintes componentes: (i) fibras de carbono HT Hysol-Grafil, com tratamento superficial, tendo como material precursor a poliacrilonitrila, como reforço; (ii) resina fenólica Perstorp 3027-U comercializada pela Peracit, como matriz; e (iii) agentes de formação de estrutura celular interna (grânulos de fécula de mandioca) disponíveis comercialmente. O fluxograma do processo de obtenção dos compósitos está ilustrado na Figura 5.1.

As pré-formas para a obtenção dos substratos de fibras de carbono são obtidas de acordo com o processo descrito no item 3.2.1.1, isto é, as fibras de carbono são picadas, com aproximadamente 19 milímetros de comprimento, utilizando-se uma pistola de corte, similar à ilustrada na Figura 3.3.

.Para a obtenção do compósito “verde” (denominação do compósito após etapa de polimerização), é utilizado o processo de impregnação via líquida, descrito no item 3.2.2.2, utilizando-se como matriz precursora a resina termofixa fenólica. Os materiais, fibras de carbono picadas e o agente de formação de estrutura celular interna são dispostos, aleatoriamente, no molde de conformação. Após esta etapa, a resina fenólica, com ou sem o aditivo antioxidante, é misturada, no próprio molde, completando o volume desejado. O molde com o material é levado a uma estufa a vácuo para a etapa de polimerização. O ciclo

de cura, realizado de acordo com as especificações do fabricante da resina fenólica (PARDINI – 1990), está ilustrado na Figura 5.2.

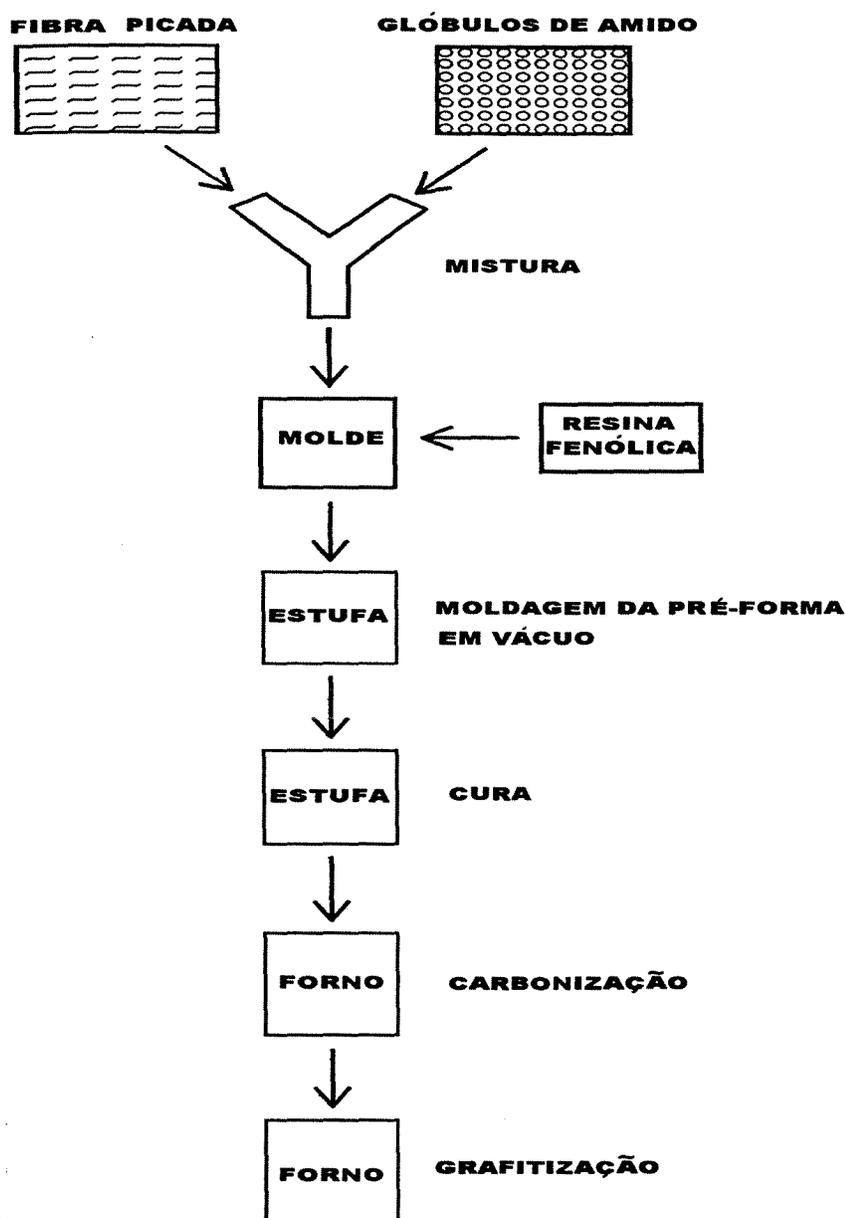


Figura 5.1: Fluxograma do processo de obtenção dos compósitos.

A etapa seguinte de fabricação é a carbonização ou pirólise do compósito “verde”, ou seja, tratamento térmico até 1373 K, em atmosfera de nitrogênio, com taxa de

aquecimento de acordo com descrito por PARDINI (PARDINI – 1994). O material é mantido com patamar de 1 hora em 1273K e resfriado no próprio forno. A Figura 5.3 ilustra as condições utilizadas na etapa de carbonização.

O método de proteção antioxidante do compósito utilizado neste trabalho é o de proteção interna, descrito no item 4.6.1, isto é, inibição por impregnação líquida do substrato (fibras picadas de carbono) com a resina fenólica misturada com o aditivo boro amorfo, sílica e mistura de boro com sílica.

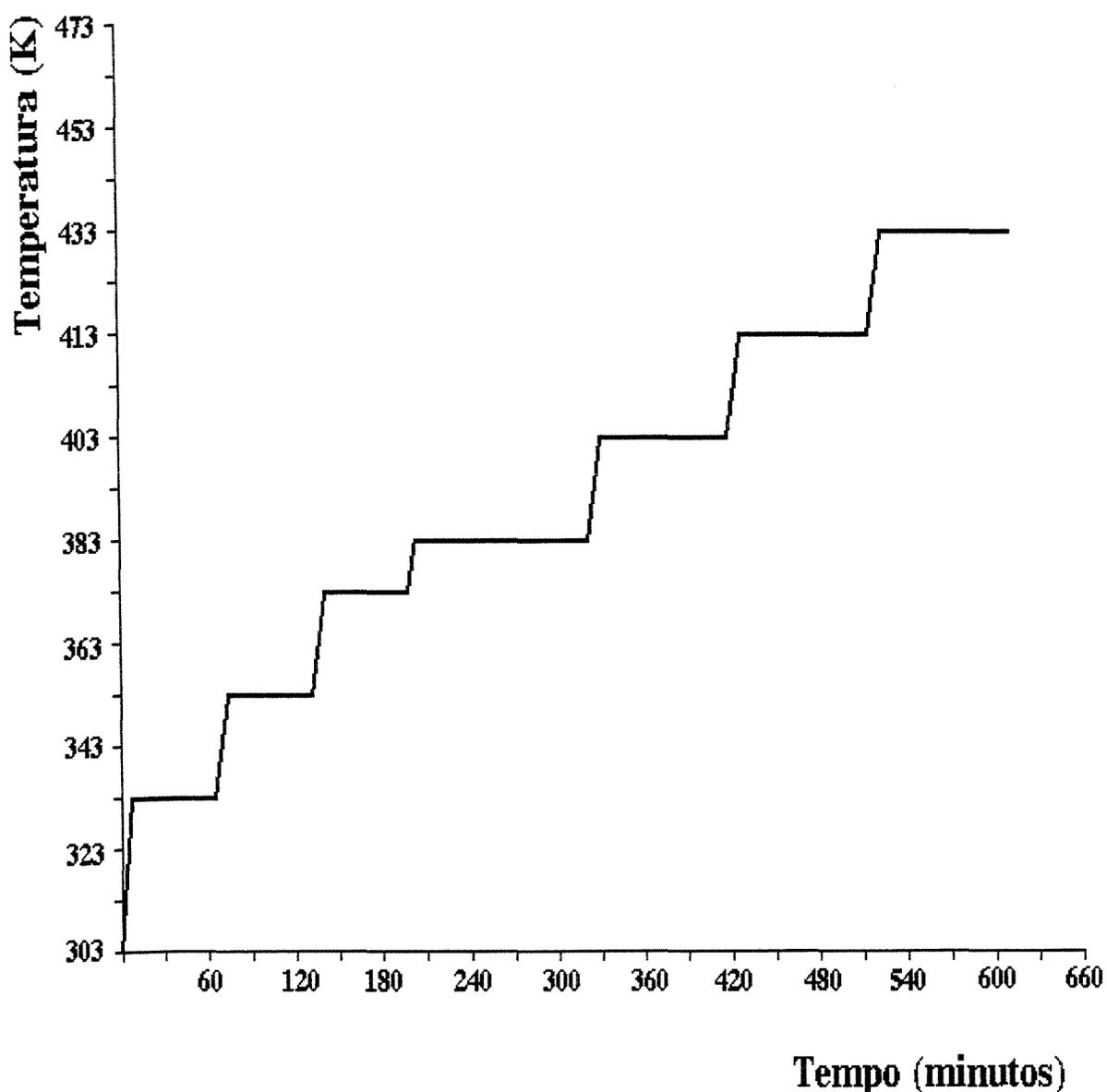


Figura 5.2: Ciclo de cura utilizado para a obtenção dos compósitos "verdes" (PARDINI – 1990).

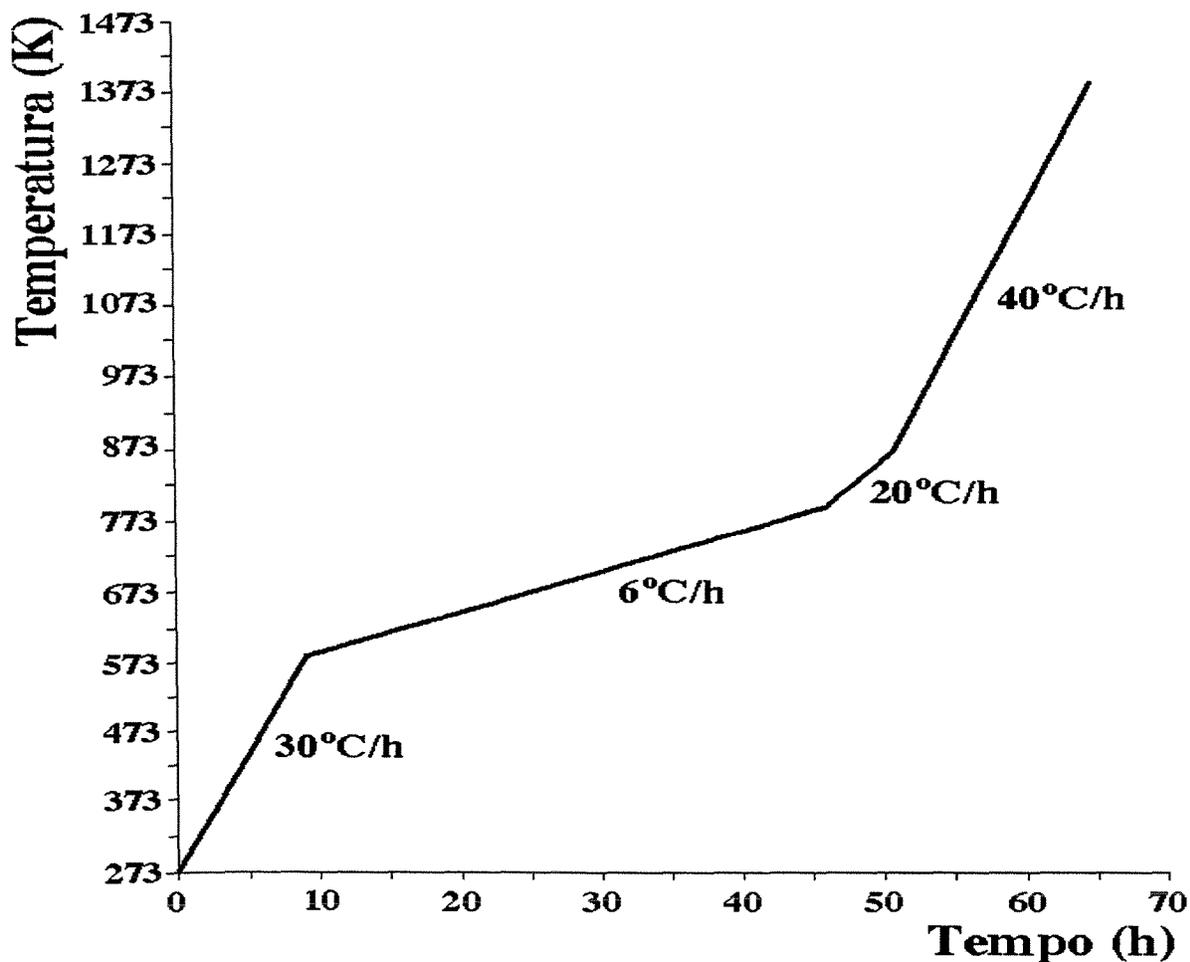


Figura 5.3: Ciclo térmico do processo de carbonização utilizado para a obtenção dos compósitos CRFC (PARDINI 1994).

5.1.2 CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS UTILIZADOS

5.1.2.1 Fibra de carbono

A fibra de carbono utilizada neste estudo é a comercial Hysol-Grafil, do tipo HT (alta resistência à tração), com tratamento superficial específico para resinas epóxi,

fornecida na forma de filamentos contínuos (“roving”), com 6000 filamentos, cujas características mecânicas estão na Tabela 5.1.

A Figura 5.4 mostra o difratograma de raios-x de amostra de fibras de carbono utilizada no presente trabalho. O pico (002) refere-se ao espaçamento entre as lamelas de grafite da estrutura (Figura 4.3^a) e o pico (100) é relativo ao espaçamento entre os átomos de carbono dentro da camada de grafite [Figura 4.3b (JOHNSON – 1989)].

Tabela 5.1: Propriedades da fibra de carbono Hysol-Grafil (PARDINI – 1990).

Tensão de ruptura (σ_r), GPa	4,42 ± 0,78
Módulo de Young (E), GPa	233,31 ± 37,30
Elongação (ϵ), %	1,91 ± 0,34
Densidade volumétrica (ρ), g/cm ³	1,86

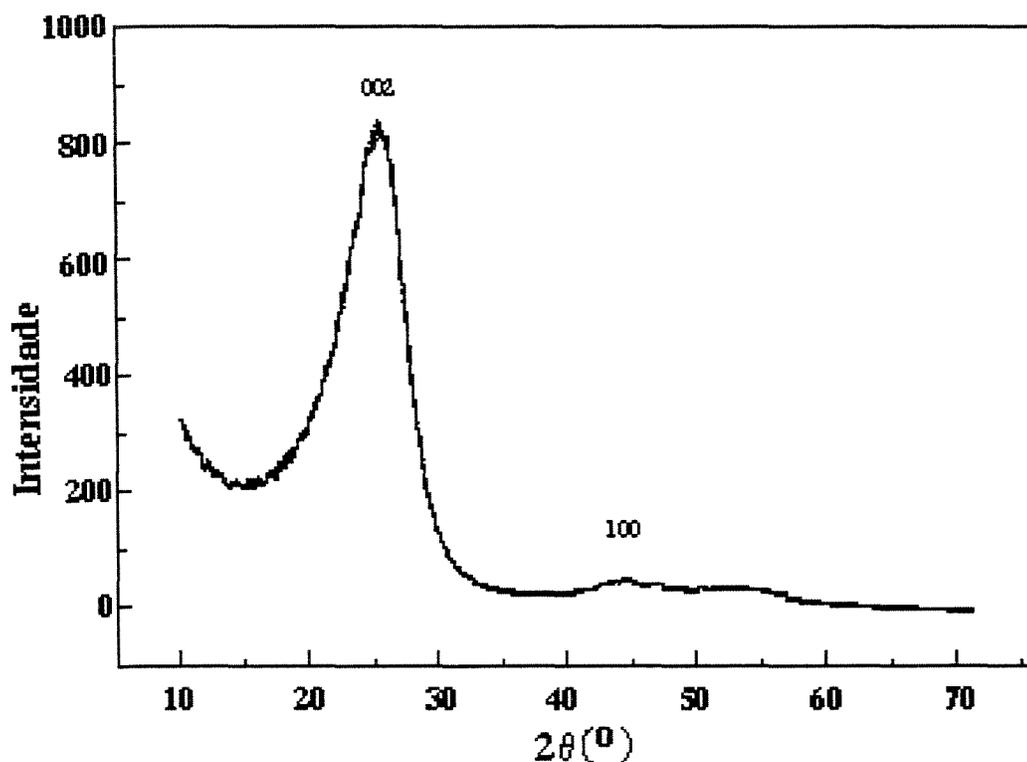


Figura 5.4: Difratograma de raios-x das amostras de fibras de carbono utilizadas.

5.1.2.2 Resina Fenólica

A resina fenólica utilizada como matriz precursora de carbono dos compósitos é a comercializada pela Peracit, denominada Perstorp 3027-U. Esta resina é composta por uma mistura de dois tipos de resinas fenólicas: tipo resol e tipo novolaca, na proporção, em massa, de 50%.

As características da resina quanto à perda de massa com a temperatura utilizando-se a técnica de análise termogravimétrica (TGA), com ensaio a partir da temperatura ambiente até 973K a uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio, podem ser observadas na Figura 5.5.

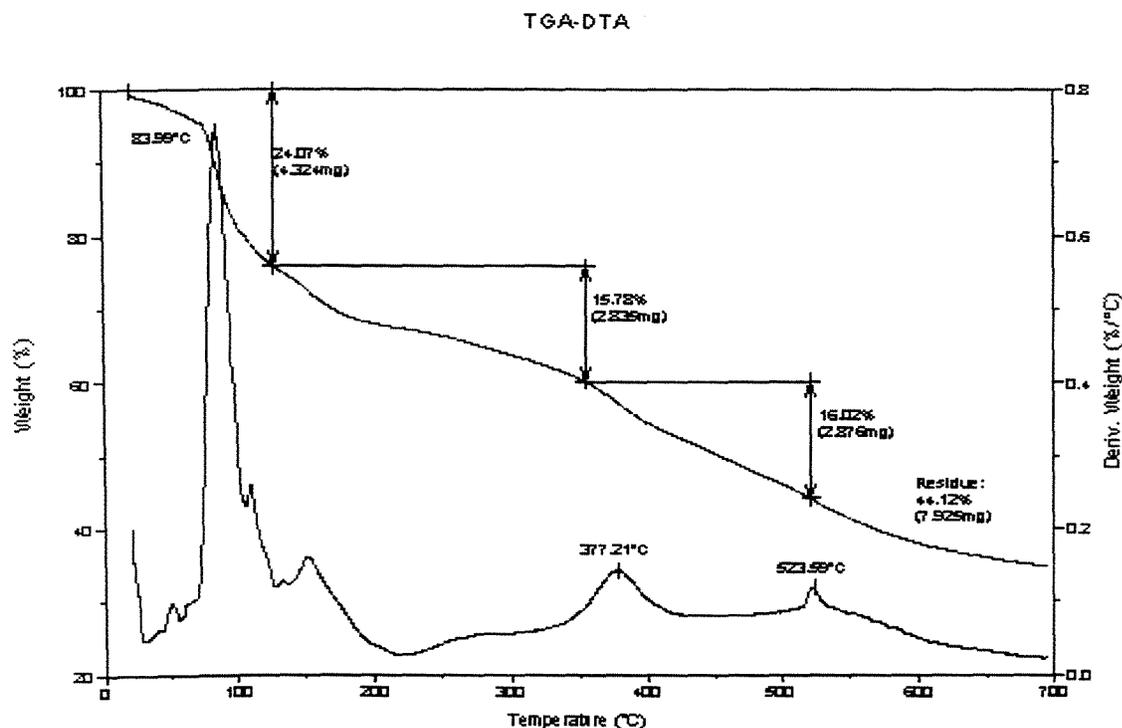


Figura 5.5: Gráfico característico da análise termogravimétrica da resina fenólica resol/novolaca Perstorp 3027-U (LOURENÇO – 1999).

O termograma, ilustrado na Figura 5.5, mostra a existência das três regiões distintas, típicas das resinas fenólicas, que ocorrem durante o tratamento térmico da resina até 973K. A primeira região está entre 293 e 373K, onde ocorrem mudanças físicas do material com início da eliminação de componentes gasosos, tais como: água, monômeros residuais, fenol e formaldeído, e apresenta uma perda de massa de 24,07%. A partir de 383K, inicia-se o ciclo de cura ou reticulação propriamente dita, que são alterações químicas e físicas da resina, pela formação de ligações cruzadas e ocorre desprendimento de quantidade maior de componentes gasosos. O ciclo de cura completa-se em torno de 453K, embora reações secundárias ainda possam ocorrer até 523K. No final desta segunda região há uma perda de massa total de 39,85%. A partir de 623K, inicia-se a degradação oxidativa e a destilação de produtos: água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, gás metano, fenóis, cresóis e chilenos promovendo o início da etapa de carbonização ou pirólise, onde são eliminados, praticamente, todos os componentes que não sejam carbono, existentes na resina. No final do ensaio, em 973K, há um teor de carbono residual de 44,12% (FERREIRA – 1992, LOURENÇO – 1999, KIMURA – 1986, HALO - Informe Técnico – 1986).

As características de cura da resina, utilizando-se a técnica de análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC), estão ilustradas na Figura 5.6. O ensaio é conduzido com a amostra sendo submetida a partir da temperatura ambiente até 673K a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Observa-se, pelo termograma, a variação do fluxo de calor da amostra próximo à temperatura de 458K, indicando a transição endotérmica decorrente da reação de cura da resina (AGNELLI – 1984).

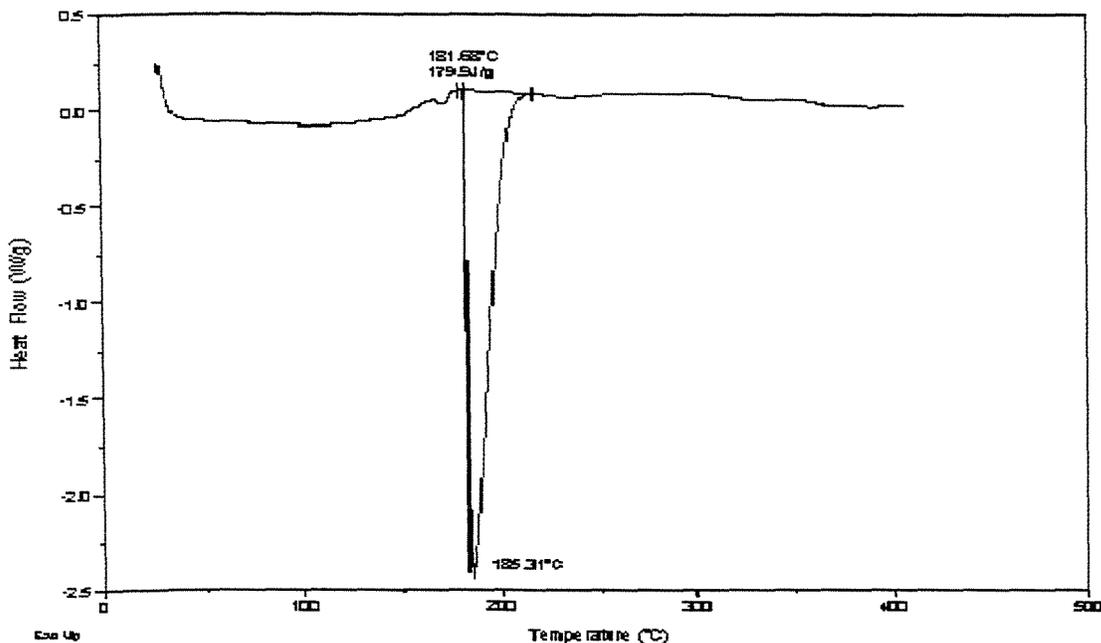


Figura 5.6: Gráfico característico da análise térmica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) da resina fenólica resol/novolaca Perstorp 3027-U (LOURENÇO - 1999).

A resina fenólica Peracit 3027-U é também caracterizada pela técnica de espectroscopia no infravermelho (IR) com transformada de Fourier (FTIR). As análises das amostras de resina são realizadas com e sem a extração de solvente. A técnica utilizada e o processo de vaporização estão descritos mais adiante neste capítulo. As Figuras 5.7 e 5.8 representam, respectivamente, as análises das amostras sem e com a etapa de evaporação de solvente. Como pode ser observado nos espectros, as principais absorções e suas prováveis atribuições estão em torno de: 3341 cm^{-1} , grupo OH fenólico e alcoólico; 1610 , 1596 e 1511 cm^{-1} , grupo C=C aromático; 1237 cm^{-1} , grupo C-O aromático; 1046 e 1014 cm^{-1} , grupos éter; e 757 e 692 cm^{-1} , grupo CH aromático. Estas absorções por suas posições e formas são típicas de resinas fenólicas (TAKAHASHI – 1999, KRAUSE – 1983).

Uma porção da amostra de resina é aquecida e os vapores emanados são condensados e analisados por FTIR. A Figura 5.9 indica as principais absorções observadas neste espectro e as suas prováveis atribuições são: 3392 cm^{-1} , grupo OH alcoólico; 2947 , 2835 e 1450 cm^{-1} , grupos CH_3 e CH_2 ; 1656 cm^{-1} , região de formação de grupos OH de água; e 1113 e 1029 cm^{-1} , grupo C-O de álcool primário. Estas absorções por suas posições e formas sugerem a presença de álcool primário do tipo etanol e de água (TAKAHASHI – 1999).

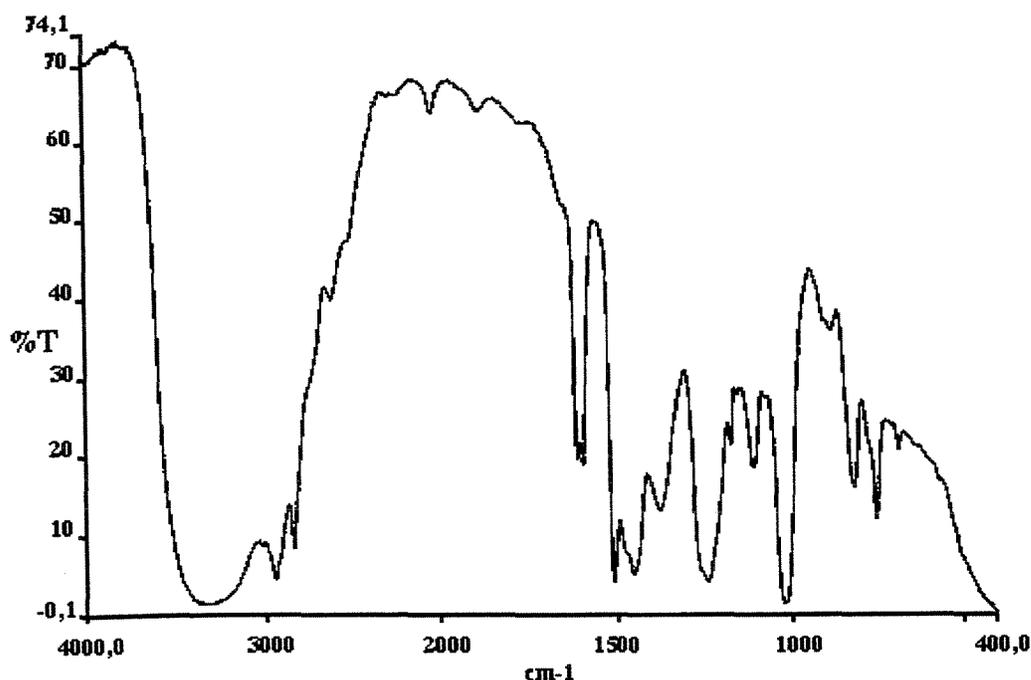


Figura 5.7: Gráfico característico da análise por espectroscopia na região do infravermelho (IR) da resina fenólica Perstorp 3027-U, sem a etapa de evaporação (TAKAHASHI – 1999).

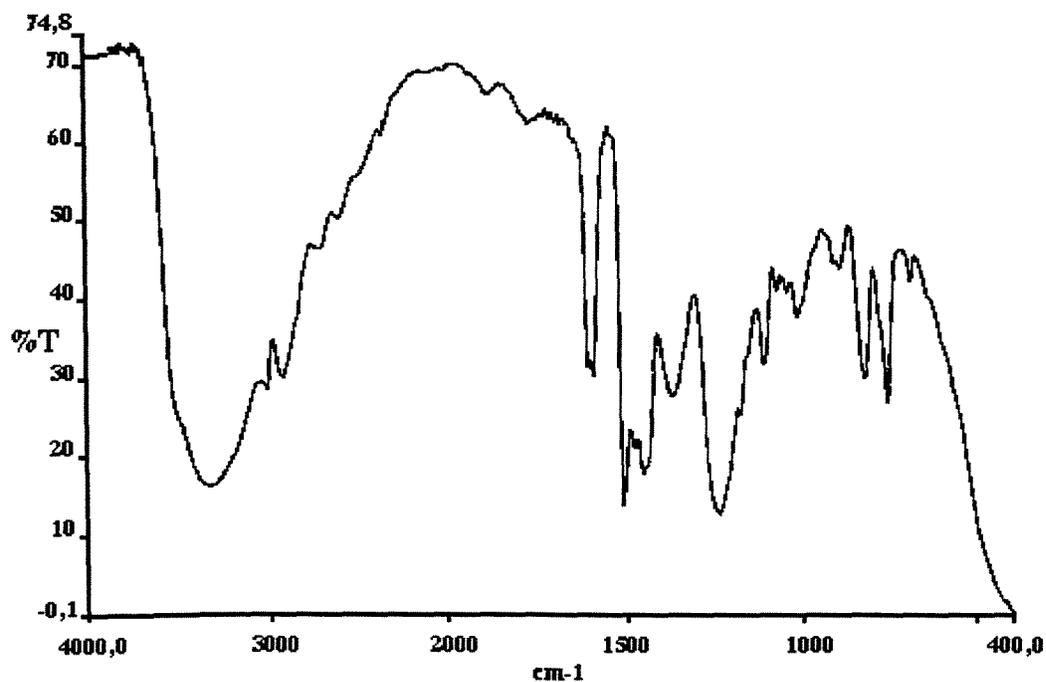


Figura 5.8: Gráfico característico da análise por espectroscopia na região do infravermelho (IR) da resina fenólica Perstorp 3027-U, com a etapa de evaporação (TAKAHASHI – 1999).

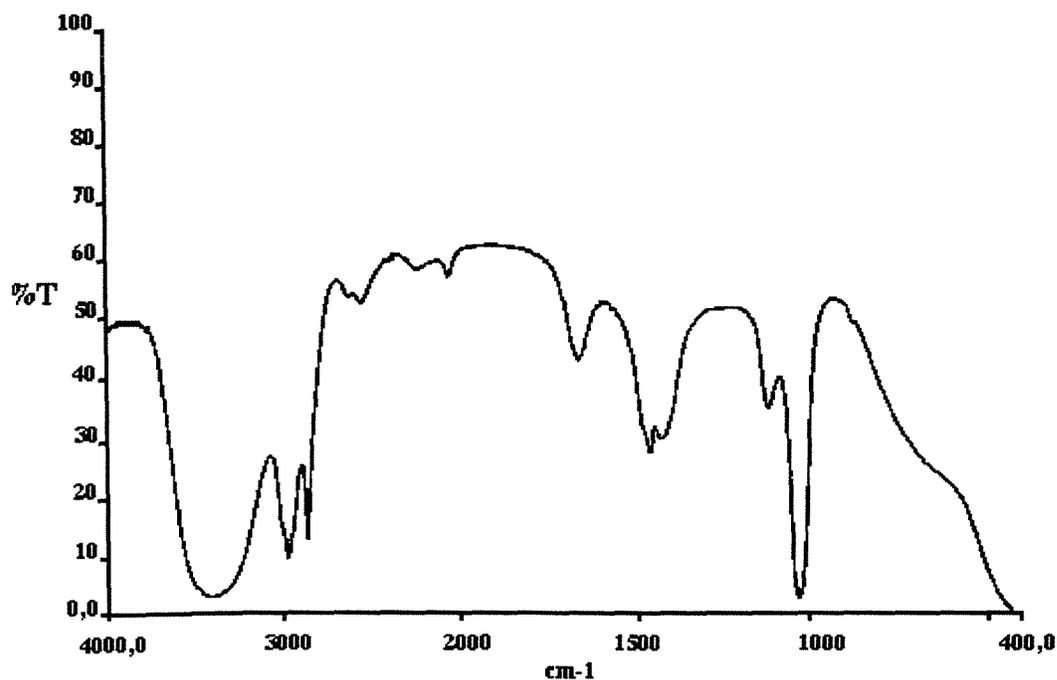


Figura 5.9: Gráfico característico da análise por espectroscopia na região do infravermelho (IR) dos vapores da resina fenólica Perstorp 3027-U (TAKAHASHI – 1999).

Algumas características da resina fenólica Peracit 3027-U fornecida pelo fabricante está na Tabela 5.2 (LAUDO DE ANÁLISE PERACIT– 1999).

Tabela 5.2: Características da resina Peracit 3027-U Lote no. 44299 (LAUDO DE ANÁLISE – 1999)

ANÁLISE	RESULTADOS	ESPECIFICAÇÃO
Viscosidade à 25°C	210 cps	200 a 300 cps
Fenol livre	3,80 %	3,5 a 4,5 %
Gel time automático	12 min	10 a 13 min
Sólidos	64,25 %	60 a 65 %
pH	7,97	7,5 a 8,5

5.1.2.3. Agentes de Formação de Estrutura Celular Interna

A seleção preliminar do agente de formação de estrutura celular interna do compósito, é feita a partir dos seguintes materiais: esferas de polipropileno expandido, “isopor”, de 3 milímetros de diâmetro e grânulos de fécula de mandioca. O critério utilizado nesta seleção é constatar se, após processo de obtenção, o material final apresenta características de manuseio, além da manutenção das formas geométricas desejadas. Assim, as esferas de polipropileno são descartadas, pois o compósito formado apresenta estrutura celular interna irregular e aleatoriamente distribuídas enquanto que a estrutura formada no compósito utilizando-se a fécula é regular e uniformemente distribuída, além de apresentar resistência adequado para as etapas subseqüentes de processo.

O agente de formação de estrutura celular interna utilizado, grânulos de fécula de mandioca, encontra-se disponível comercialmente, e possui 3 a 4 milímetros de diâmetro médio. A caracterização dos grânulos de fécula de mandioca é realizada utilizando-se as técnicas de análises térmicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimétrica (TGA), e que se encontram descritas mais adiante neste capítulo.

A Figura 5.10 apresenta o gráfico característico do agente formador de estrutura celular interna utilizado, grânulos de fécula de mandioca. O termograma mostra uma

transição endotérmica em 370K de temperatura, indicando a perda de água do material e uma transição decorrente da degradação do material acima da temperatura de 573K.

Na Figura 5.11 pode-se observar o gráfico do comportamento do material utilizado como agente formador de estrutura celular, com a temperatura obtido pela análise termogravimétrica. Até cerca de 373 K, ocorre a perda de massa de 16,8 %, decorrente da evaporação de água e, em torno da temperatura de 576K, ocorre a decomposição do material. O resíduo após o tratamento térmico de 973K em atmosfera de nitrogênio é cerca de 16,24%.

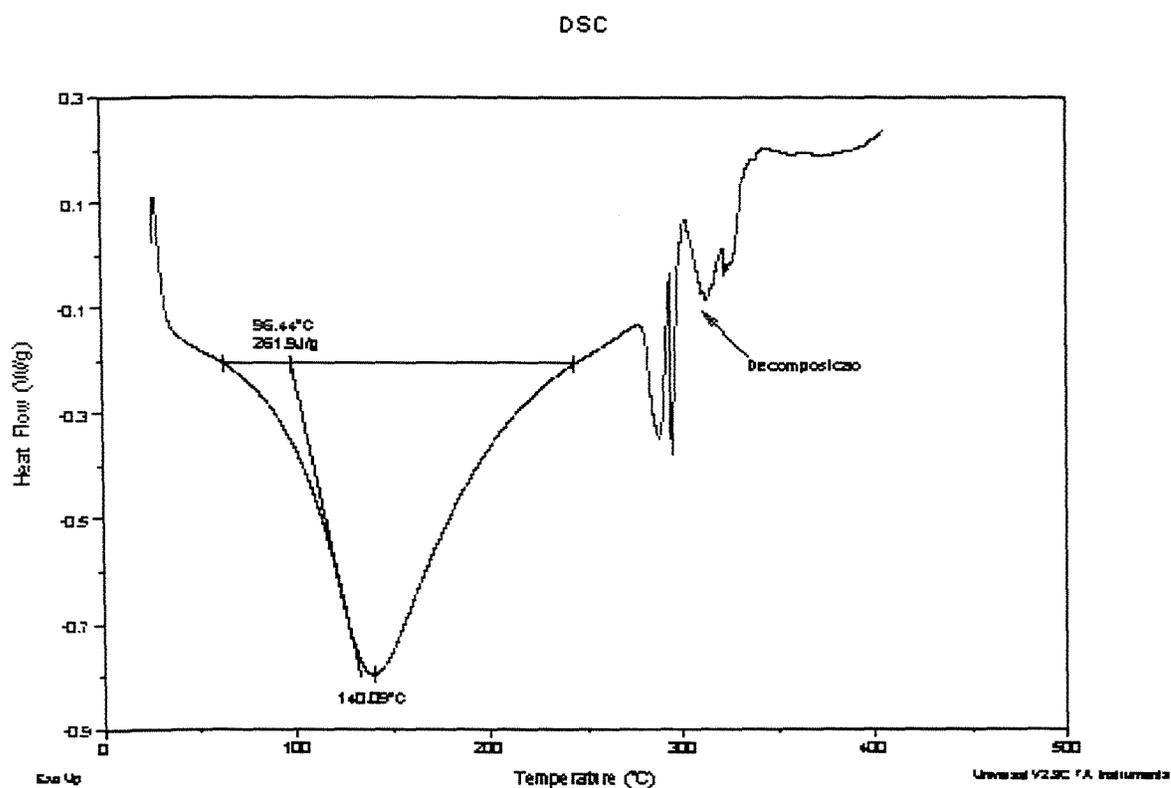


Figura 5.10: Gráfico característico da análise térmica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) do agente de formação de estrutura celular interna utilizado.

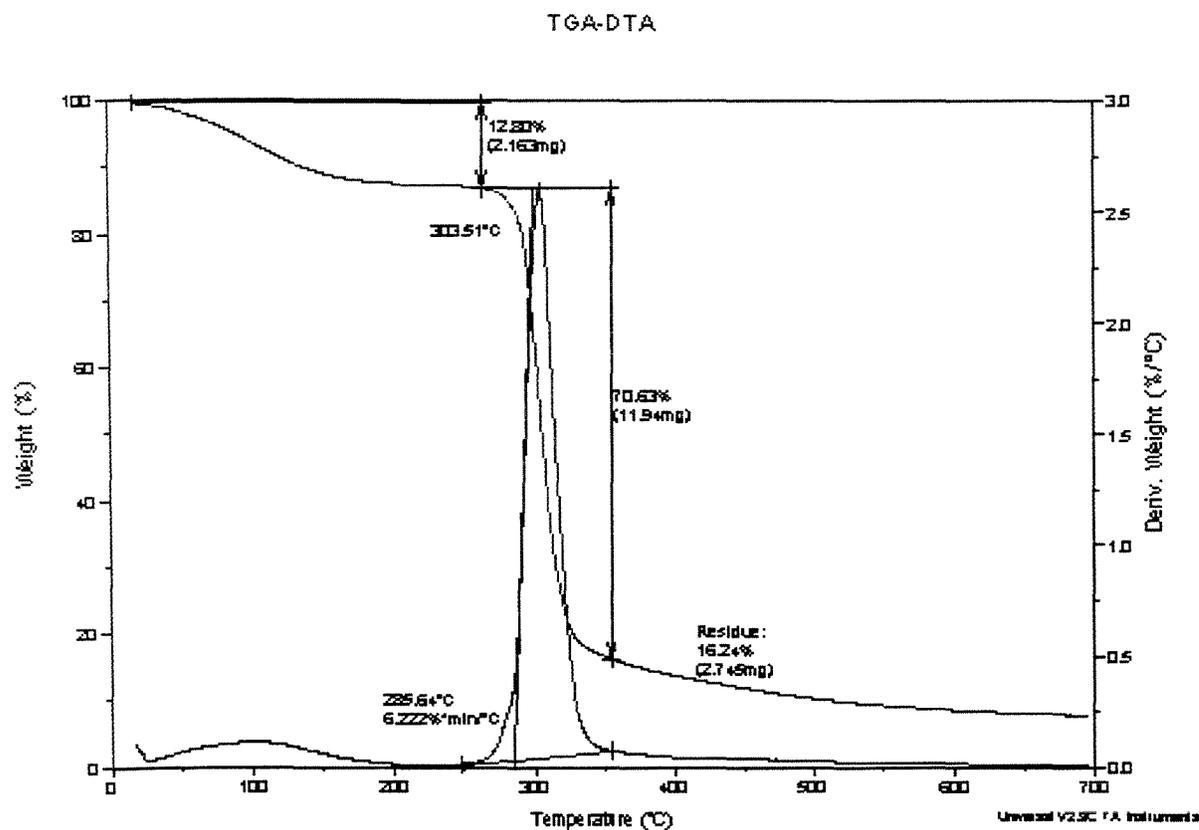


Figura 5.11: Gráfico característico da análise termogravimétrica (TGA) do agente de formação de estrutura celular interna utilizado.

5.1.2.4. Agentes antioxidantes

Em algumas formulações, boro amorfo é adicionado à resina, como agente antioxidante do compósito, comercializado pela Starck GmbH & Co., na proporção de 10%, em massa, em relação a resina. Este aditivo apresenta tamanho médio de partícula de 0,88 μm , área superficial de 12,97 m^2/g e 96,37 % de pureza, com as seguintes impurezas principais: B-H₂O-solúvel 0,14%; Mg 0,48 %; O 1,8 %; N 0,25 %, umidade de 0,27% e

insolúveis em H_2O_2 0,59% (CAIRO – 1998). Este agente antioxidante é selecionado a partir de estudos com inibidores de oxidação de compósitos carbono-carbono realizados por CAIRO (CAIRO - 1998) que conclui que este material, entre os estudados, quando adicionado na resina precursora da matriz de carbono apresenta melhor comportamento inibidor de oxidação em compósitos CRFC, sendo a ação inibidora deste agente pela diminuição da taxa de reação de oxidação na zona II, da Figura 4.5. A micrografia do antioxidante boro amorfo, obtido pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), está ilustrada na Figura 5.12.

Outro agente de antioxidante utilizado é o silício com as seguintes características: 99,90% de pureza; 10 μm de tamanho de partícula médio, determinado por MEV, e com as seguintes impurezas principais: C máx. 0,2 e O máx. 0,18.

Finalmente, é utilizada mistura de boro com silício como agente antioxidante dos compósitos carbono-carbono estudados.

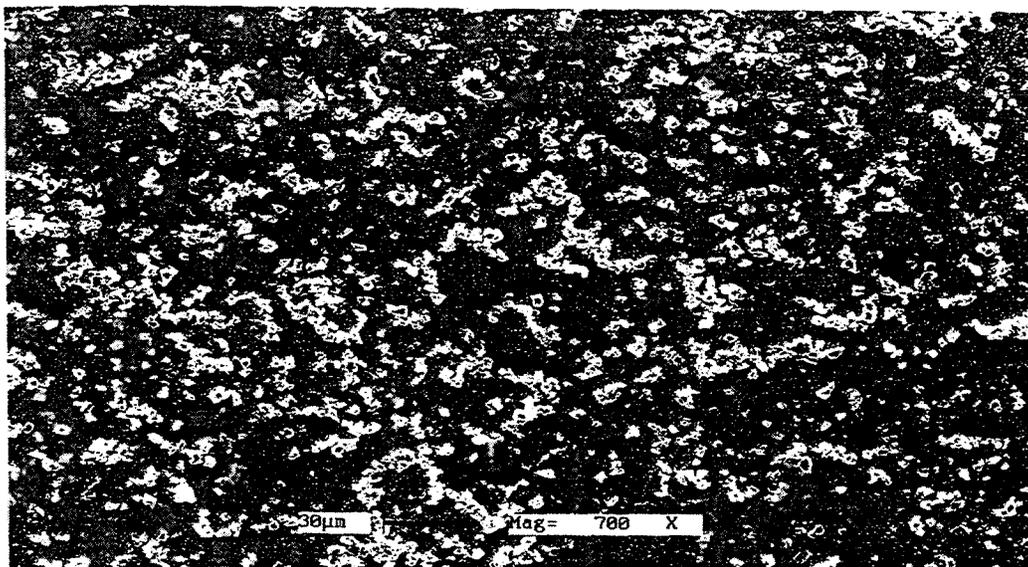


Figura 5.12: Micrografia do antioxidante boro amorfo obtido pela técnica de microscopia eletrônica de varredura - MEV (CAIRO – 1998).

5.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Para o desenvolvimento deste trabalho, são utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: microscopia óptica com luz polarizada; microscopia eletrônica de varredura (MEV); microscopia estereoscópica, análise termogravimétrica (TGA); calorimetria diferencial de varredura (DSC); difração de raios-x, espectroscopia na região de infravermelho, determinação de massa específica aparente e fração volumétrica de fibras; ensaio de resistência ao impacto; ensaio de resistência à oxidação; ensaio de resistência à ablação.

5.2.1. MICROSCOPIA ÓPTICA COM LUZ POLARIZADA

As microestruturas das amostras de compósito obtidas são analisadas por microscopia óptica com luz polarizada - MOLP. As amostras são preparadas por técnicas metalográficas, utilizando pasta de diamante e de alumina no polimento da seção transversal do corpo-de-prova embutido em resina.

A técnica de microscopia óptica com luz polarizada pode ser usada para identificar regiões com forte orientação do plano basal. O ângulo formado com o plano basal com o sistema óptico determina a cor observada. Quando o plano basal é paralelo ao sistema óptico a cor é rosa (Figura 5.13). Se o plano basal forma um ângulo com o sistema óptico, a cor será azul ou amarela. Rotacionando a região azul em 90°, obtém-se o amarelo. As cores amarelas e azuis são indicativas das extremidades prismáticas expostas na superfície. A coloração púrpura é indicativa do plano basal, ou seja, a superfície do plano de lamela de carbono está paralela ou perpendicular ao plano da superfície polida (KOCHLING – 1982).

Os microscópios de luz polarizada possuem sempre dois filtros de polarização (polarizador e analisador) e os sistemas de lentes devem estar livres de tensões e, assim, livres de birrefringência inerente. O polarizador, que está situado entre a fonte de luz e o condensador, polariza linearmente a luz. A direção das oscilações transmitidas pelo analisador, situado entre a objetiva e a ocular, faz, preferencialmente, ângulo reto com o

polarizador. A amostra é posicionada de tal modo que os índices principais de refração estejam a 45° e 135° com o polarizador. A luz incidente, linearmente polarizada, é dividida em duas ondas polarizadas de amplitudes iguais, paralela às direções dos índices principais de refração; essas duas ondas atravessam a amostra com diferentes velocidades. Após, elas se combinam para formar, principalmente, uma onda polarizada elipticamente; somente a porção polarizada paralela ao analisador é transmitida (KÄMPF – 1986).

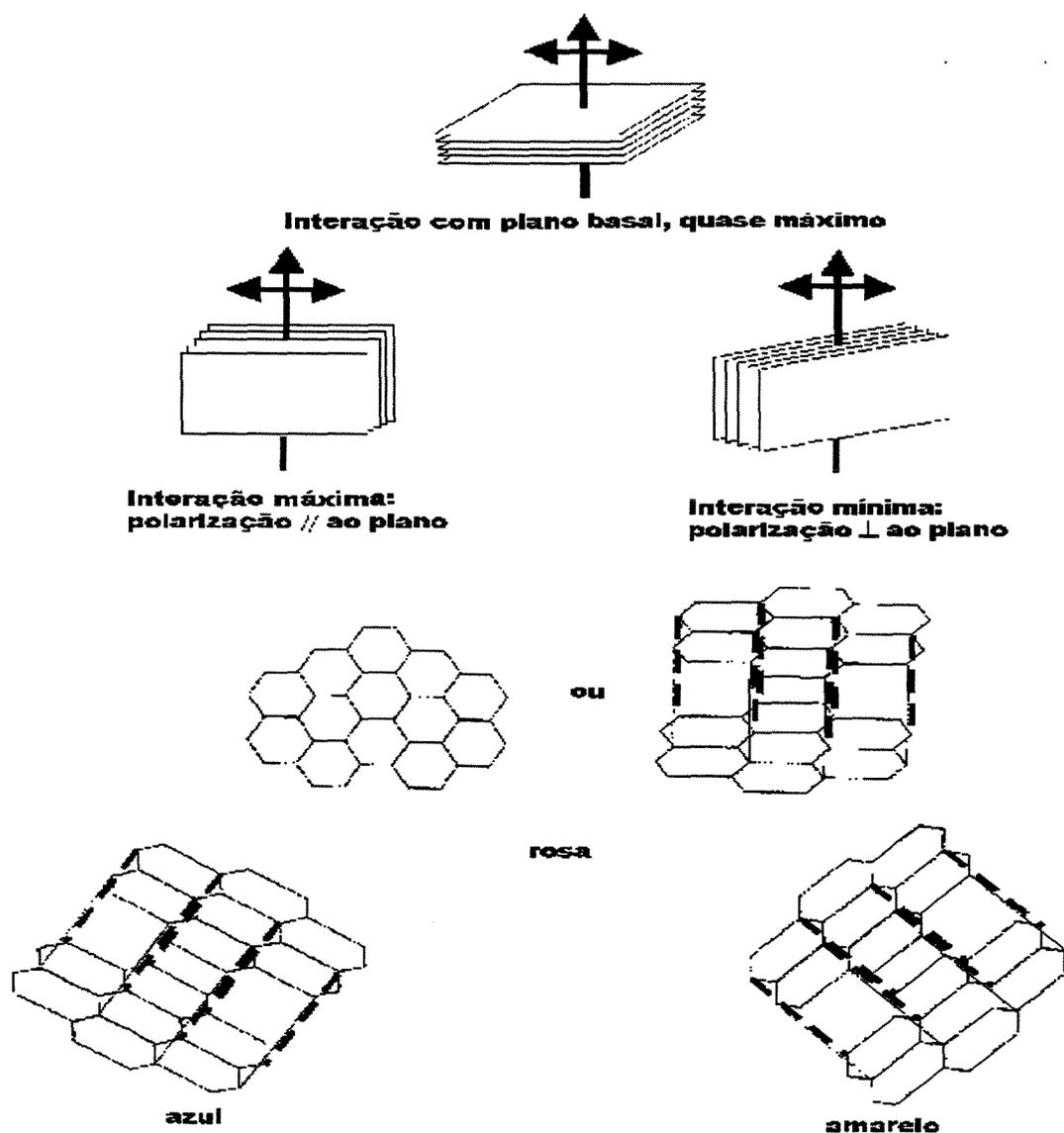


Figura 5.13: Interferência de cores obtidas por microscopia óptica de luz polarizada em materiais carbonos (SAVAGE – 1993).

5.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As microestruturas dos compósitos após os ensaios, as observações das estruturas e interfaces nos CRFC e o mapeamento de partículas inibidoras de oxidação são realizados utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), aparelho Leo mod. 435 Vpi com EDS (energia dispersiva de raios-x) da Oxford mod. 7059 acoplado. A análise química da superfície do compósito é realizada por EDS, sendo as amostras preparadas de acordo com os procedimentos metalográficos utilizando-se pasta de diamante no polimento final.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) apresenta características especiais para a análise de superfícies em geral. A princípio, ele pode ser considerado análogo ao microscópio óptico de luz refletida (microscópio metalográfico), sendo que a fonte de radiação usada para a formação da imagem é diferente. Enquanto a imagem no microscópio (MO) é formada pela luz refletida, no MEV ela é formada com a utilização de elétrons. A diferença dos comprimentos de ondas entre essas duas radiações, os elétrons possuem comprimento de onda bem menor que o da luz, dão ao MEV algumas vantagens quanto à resolução e aumento e profundidade de campo (GRAÇA – 1997).

5.2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (TGA) é o método utilizado para a caracterização da resina fenólica resol Peracit 3025-U e dos grânulos de fécula de mandioca, utilizados como agentes de formação de estrutura celular interna, e investigações do comportamento da perda de massa do CRFC durante o processo de obtenção. Os ensaios são realizados nos laboratórios do Departamento de Tecnologia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. A figura 5.14 mostra o desenho esquemático do equipamento para análise termogravimétrica.

A perda de massa dos CRFC é determinada em percentagem de massa inicial e a taxa de reação (DTG), derivada da curva de perda de massa, em percentagem de perda de

massa por minuto. Os corpos-de-prova são previamente secos a 393K em atmosfera de nitrogênio dentro da câmara, resfriados até a temperatura ambiente e, então, aquecidas até 1273K ao ar com taxa de aquecimento de 10°C/minuto (CAIRO – 1998).

A TGA é uma técnica da qual a perda de massa de uma determinada amostra é medida continuamente em relação ao aumento da temperatura a uma taxa constante. Pode também ser medida como função do tempo à temperatura constante.

A análise termogravimétrica é muito utilizada em aplicações como: estudo de estabilidade térmica e decomposição em diferentes atmosferas; reações do estado sólido; determinação de misturas, voláteis e resíduos; calor latente de evaporação e sublimação; degradação oxidativa; desidratação e higroscopicidade; extensão de cura em polímeros por condensação; composição de polímeros carregados e materiais compostos; e identificação por termogramas característicos (AGNELLI – 1984).

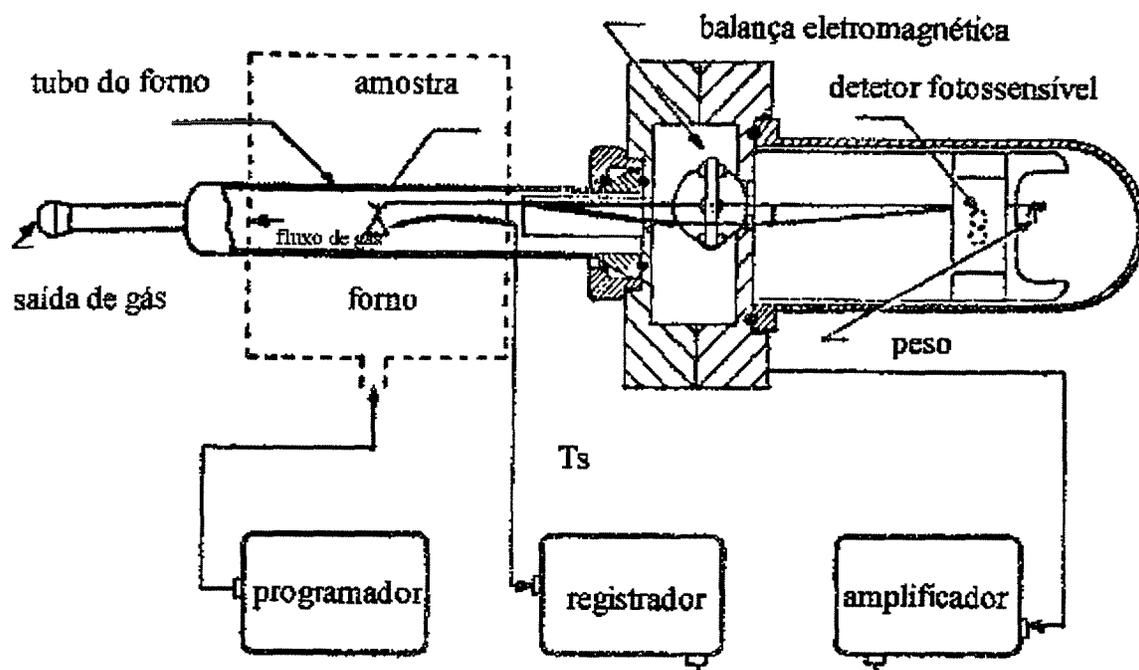


Figura 5.14: Esquema do sistema para a realização da análise termogravimétrica

5.2.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) tem como princípio a avaliação das mudanças entálpicas que ocorrem em um material. A amostra é submetida a um programa de aquecimento pré-determinado, juntamente com uma substância inerte como referência, podendo-se, assim, avaliar a transição vítrea (T_g) e de ciclização. Basicamente, o ensaio mede a ocorrência de reações endotérmicas ou exotérmicas alterando a relação de energia entre a amostra e a referência.

Esta técnica é normalmente empregada como método de análise térmica quantitativa. O analisador térmico registra, no termograma, a variação do fluxo de calor associado a uma mudança térmica da amostra, em função da temperatura. Segundo o princípio da técnica de DSC, a amostra analisada é aquecida juntamente com uma referência (ou padrão) inerte. Para anular a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, os analisadores térmicos possuem dispositivos de compensação para o fornecimento diferencial de uma quantidade de calor, dentro do programa de gradiente de temperatura estabelecido na análise térmica. Este fluxo diferencial de calor é registrado no termograma, em função da faixa de temperaturas em que houve a mudança térmica na amostra. No termograma, a área que poderá resultar desta mudança térmica é diretamente proporcional à entalpia (quantidade de calor por unidade de massa) da transição ou da reação apresentada pela amostra (DEL'ARCO JÚNIOR - 1997, KÄMPF – 1986).

A Figura 5.15 apresenta a ilustração de um termograma típico de DSC. A partir dos termogramas de DSC, pode-se calcular as áreas correspondentes aos traçados de transições particulares, sabendo-se que tais áreas permitem a medida direta da entalpia associada a cada uma destas transições. Nestes termogramas de DSC, registra-se o fluxo diferencial de calor para as transições ou reações exotérmicas (acompanhadas por liberação de calor, onde se compensam as maiores temperaturas da amostra em relação às temperaturas da referência) e para as transições ou reações endotérmicas (acompanhadas por absorção de calor, onde se compensam as menores temperaturas da amostra em relação às temperaturas de referência). O ponto de fusão cristalino (T_m), que é uma transição endotérmica de primeira ordem, sob o aspecto termodinâmico, envolvendo uma mudança de estado

associado às regiões cristalinas do polímero, aparece no termograma como um pico endotérmico. Já a temperatura de transição vítrea (T_g), que está associada à região amorfa do polímero, e que é uma transição termodinâmica de segunda ordem (com variação nas derivadas de variáveis termodinâmicas primárias), aparece no termograma como uma mudança de inclinação da linha base. A determinação do valor de T_g , dentro do deslocamento endotérmico produzido pela transição vítrea no termograma, é freqüentemente efetuada a partir de métodos de extrapolação das inclinações da linha base para pontos extremos desta transição (KÄMPF – 1986).

As principais aplicações da técnica DSC na caracterização de polímeros são: as determinações das transições térmicas T_g e T_m ; a determinação da percentagem ou grau de cristalinidade de termoplásticos; avaliação da cinética da cristalização de termoplásticos; acompanhamento de reações de cura de termofixos, incluindo a determinação do grau de cura de termofixos a partir de correlações com os valores de T_g ; determinação do calor específico (AGNELLI – 1984).

Esta técnica termoanalítica é mais um método utilizado para a caracterização da resina fenólica resol Peracit 3025-U e dos grânulos de fécula de mandioca, utilizadas, respectivamente, como matriz e como agente de formação de estrutura celular interna. Os ensaios são realizados nos laboratórios do Departamento de Tecnologia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. A taxa de aquecimento utilizada é de 10°C/minuto.

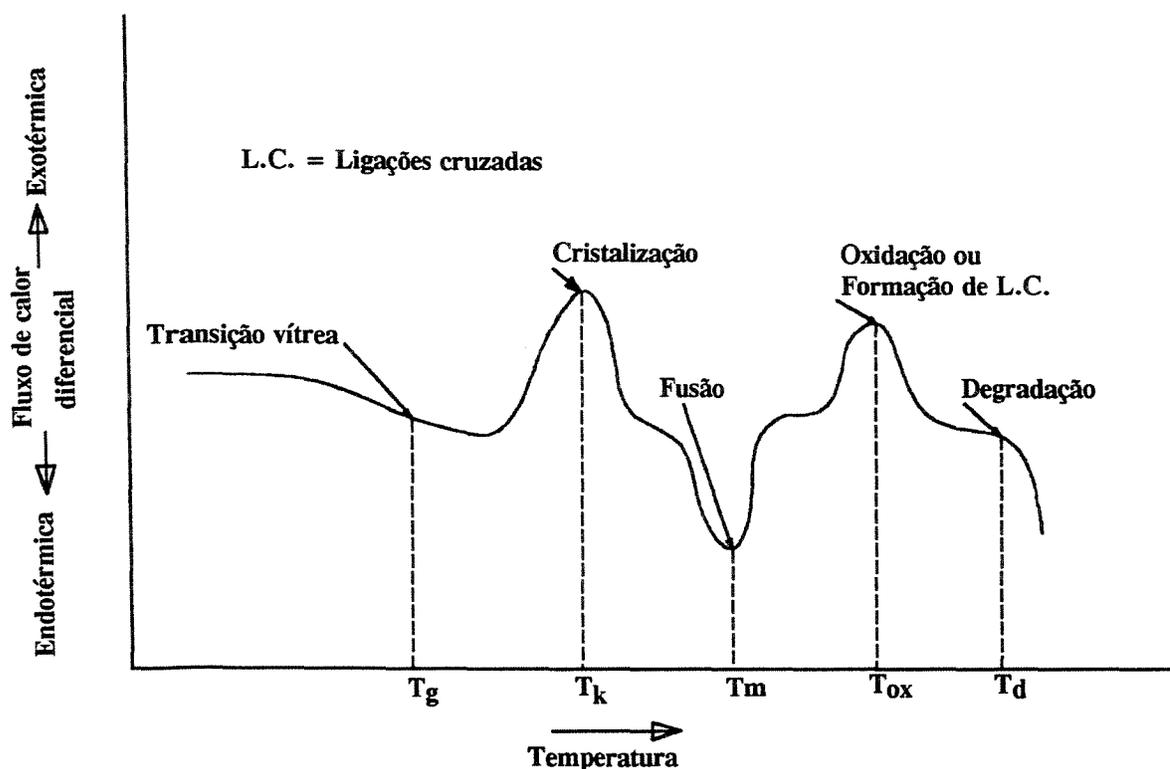


Figura 5.15: Ilustração de um termograma típico de calorimetria diferencial de varredura - DSC (AGNELLI – 1984)

5.2.5. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As amostras de resina fenólica Peracit 3027-U são analisadas utilizando-se um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), marca Perkin-Elmer, modelo 1750, da Divisão de Química do Instituto de Aeronáutica e Espaço.

As amostras de resinas são analisadas como recebidas sem tratamento e após evaporação de solvente em estufa a 60°C, por meio da técnica de filme líquido (DUTRA – 1997). Foi feita a condensação de vapores do solvente contido na amostra e análise pela técnica de filme líquido (IR/FL/L).

Os espectros de FTIR obtidos foram interpretados com base na posição, forma e intensidade das principais absorções observadas, com auxílio de tabelas de absorção de

grupos funcionais e espectros disponíveis na literatura (TAKAHASHI – 1999, KRAUSE – 1983, URBANSKI – 1978, SMITH – 1979).

5.2.6. DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES NOS COMPÓSITOS

As análises dos elementos químicos presentes nos compósitos, antes e após a oxidação, são realizadas pelo método de difração de raios-X, utilizando radiação Cu K α e varrendo as amostras de 0 a 70° com velocidade de 1°/minuto. Estes ensaios são realizados na Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço.

5.2.7. DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA APARENTE E FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE FIBRAS

A massa específica aparente dos compósitos é determinada utilizando-se a norma ASTM C20-87.

A fração volumétrica de fibras de carbono para cada compósito é determinada segundo a seguinte equação:

$$v_f = \frac{m_f \cdot \rho_c}{m_c \cdot \rho_f}, \quad (14)$$

onde v_f é a fração volumétrica de fibras do compósito; m_f a massa de fibras utilizada na formulação; ρ_f a massa específica da fibra de carbono, dado fornecido pelo fabricante; m_c a massa do compósito e ρ_c a massa específica do compósito, determinada previamente (JONES – 1975).

5.2.8. ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO

O ensaio de resistência à oxidação utilizado trata-se de um método comparativo. Amostras de compósitos com, aproximadamente, 21 cm^3 , são dispostas, presas em um fio de metálico Kantal, em um forno vertical elétrico Cobel, acoplado a um controlador de temperatura Engro série 6000, com temperatura nominal de 1300°C por 15 minutos, conforme ilustra a Figura 5.16. As perdas de massa observadas após o ensaio nas temperaturas 650 , 850 e 1050°C , são determinadas em balança semianalítica Metler 440.

Algumas amostras dos compósitos carbono-carbono, com e sem aditivos antioxidantes, são avaliadas, também, quanto ao desempenho de resistência à oxidação, próximo da temperatura operacional de projeto, isto é 1100°C .

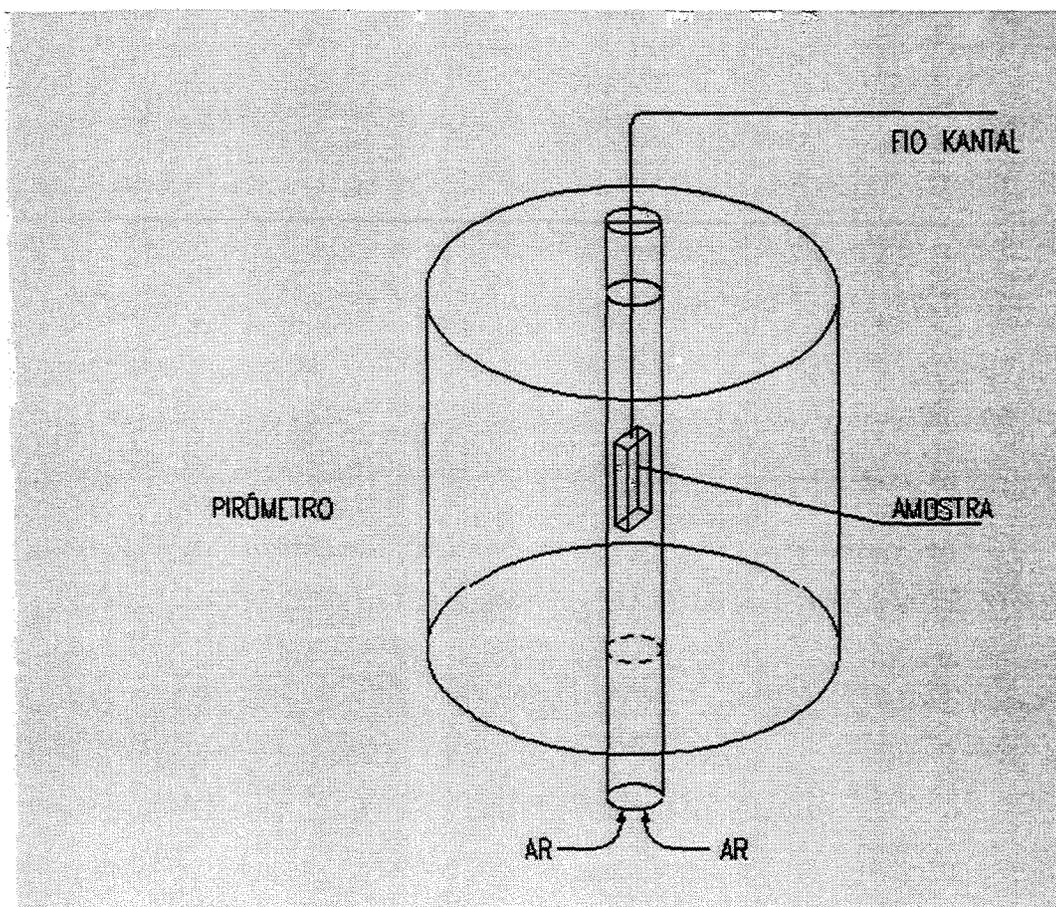


Figura 5.16: Desenho esquemático do sistema de ensaio de resistência à oxidação.

5.2.9. ENSAIOS DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO – TESTE DE CHARPY (MODIFICADO)

O ensaio de resistência ao impacto é utilizado para determinar a capacidade de um determinado material ou componente de resistir choques. O ensaio de impacto utilizado neste estudo é o Charpy (viga simples), sendo que os corpos-de-prova, por apresentarem alta porosidade, não possuem o entalhe na região central, característico deste ensaio. Este entalhe produz uma concentração de tensão que minimiza a deformação plástica do material. A quantidade medida é a energia necessária para que ocorra a fratura. Os resultados são registradas para efeito apenas de comparação entre os compósitos e não para determinação da energia de fratura característica (WALRATH – 1979).

As condições dos ensaios dos compósitos estão em concordância com o método B (Charpy) da norma ASTM D 256 – 1987. As dimensões dos corpos-de-prova estão ilustradas na Figura 5.17. Os testes são realizados na Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço.



Figura 5.17: Ilustração do corpo-de-prova utilizado no ensaio de resistência ao impacto Charpy. Dimensões em milímetros (ASTM D 256 – 1987).

5.2.10 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À ABLAÇÃO

O ensaio de resistência à ablação tem por finalidade testar e selecionar materiais que possam "resistir" à solicitação pelo fluxo de gases quentes, gerados durante a combustão de

propelentes em motores-foguete, ou do próprio atrito no caso de reentrada na atmosfera, como em tubeiras e isolamentos térmicos, assim como para controle de qualidade destes materiais.

Para a realização deste ensaio é utilizado a norma ASTM E 285 – 1980. Faz-se necessário ressaltar que este ensaio exige modificações, para adequá-lo às condições de materiais e equipamentos existentes no mercado nacional, como o bico queimador de gases e dimensões do corpo de prova. No entanto, estas modificações são previstas na própria norma, uma vez que as condições para qualquer problema específico de proteção térmica para altas temperaturas em motores-foguete deverá ser peculiar para cada aplicação particular (FERREIRA – 1994, ASTM E 285 – 1980). A Figura 5.18 ilustra o sistema de ensaio de resistência à ablação.

A temperatura da chama utilizada no ensaio é aproximadamente de 1373K, e determinada por pirômetro óptico Pyro modelo 95-A. Esta temperatura refere-se à leitura da chama primária do maçarico. A Figura 5.19 mostra a ilustração da chama.

O equipamento para o teste é basicamente formado por um anteparo de grafite vazado, que dá sustentação necessária ao corpo-de-prova à frente da chama durante o ensaio. O bico queimador dos gases (acetileno e oxigênio) é disposto a uma distância de 6,4 mm do corpo-de-prova. Atrás do anteparo de grafite, em contato com o corpo-de-prova, fica disposto um termopar chromel-alumel que é conectado a um registrador gráfico, para registrar a variação de temperatura durante o tempo de exposição da amostra.

As dimensões dos corpos-de-prova para este ensaio são de 75 x 40 com 30 de espessura, em milímetros.

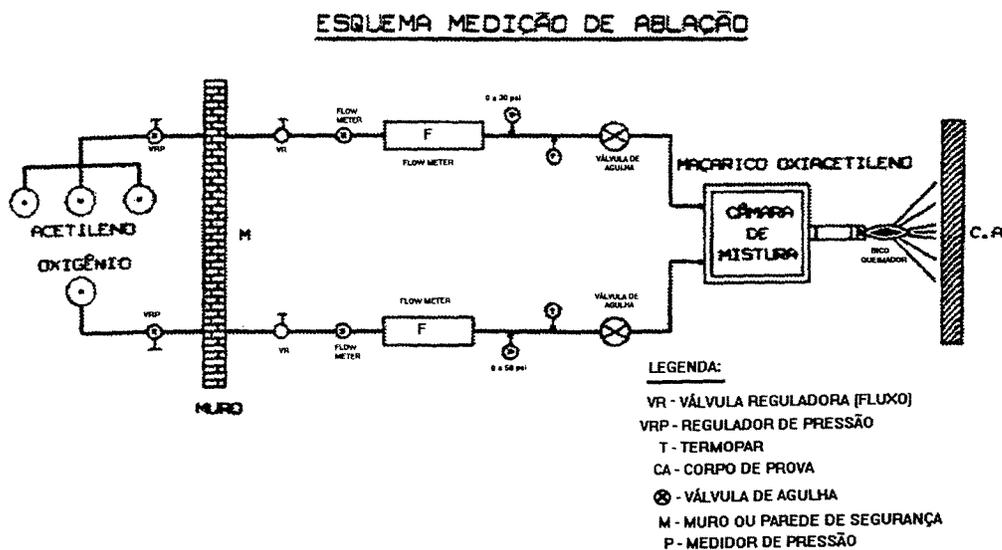


Figura 5.18: Esquema do sistema de ensaio de resistência à ablação (FERREIRA – 1994).

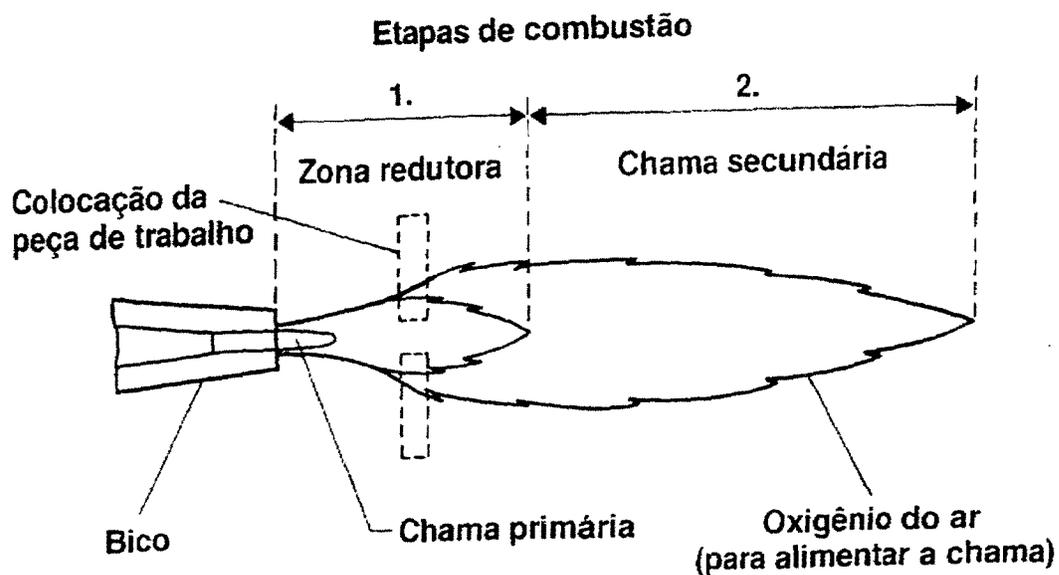


Figura 5.19: Ilustração da chama com as regiões (FERREIRA – 1994).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo descreve os resultados das análises por microscopia estereoscópica, porosidade aparente, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), resistência à ablação, resistência à oxidação, difração de raios-X obtidos com as amostras de compósito carbono-carbono estudadas com e sem aditivos antioxidantes.

6.1 ANÁLISE DA ESTRUTURA DA SUPERFÍCIE DOS COMPÓSITOS POR MICROSCOPIA ESTEREOSCÓPICA – POROSIDADE APARENTE

Após etapa de carbonização são retiradas amostras dos compósitos para análise da estrutura da superfície, utilizando a técnica de microscopia estereoscópica, descrita no Capítulo 5 - Materiais e Métodos, formada pela adição de agente formador de estrutura celular interna, e comparadas com a amostra utilizada com 70% de fibras.

A porosidade aparente de cada amostra analisada é determinada utilizando-se o método de Arquimedes, descrito no Capítulo 5 - Materiais e Métodos, e de acordo com a ASTM C 20-87. A seqüência de Figuras 6.1 a 6.5 ilustra os aspectos das superfícies das amostras estudadas.

A Figura 6.1 mostra a micrografia da amostra do compósito contendo 10% de fibras de carbono (vf), em volume. Observa-se uma distribuição uniforme dos vazios formados ao longo da superfície interna da amostra e que as dimensões dos vazios são aproximadas, mostrando que, durante a etapa de polimerização, ocorre pouca coalescência. A porosidade aparente é de, aproximadamente, 68% e, corresponde à grande quantidade de vazios formados em razão da quantidade de fibras de carbono, 10% em volume.

A Figura 6.2, que representa o aspecto da superfície da amostra com 20% de fibras de carbono, em volume, mostra uma distribuição dos vazios formados, menos uniforme que a amostra com 10% de fibras. A Figura mostra, também, que as dimensões dos vazios são maiores que as apresentadas nas amostras com 10% indicando uma coalescência dos vazios

durante o processo de obtenção. A porosidade aparente determinada é de, aproximadamente, 62%, isto é, cerca de 91% do valor da porosidade aparente determinada para a amostra com 10% de fibras.

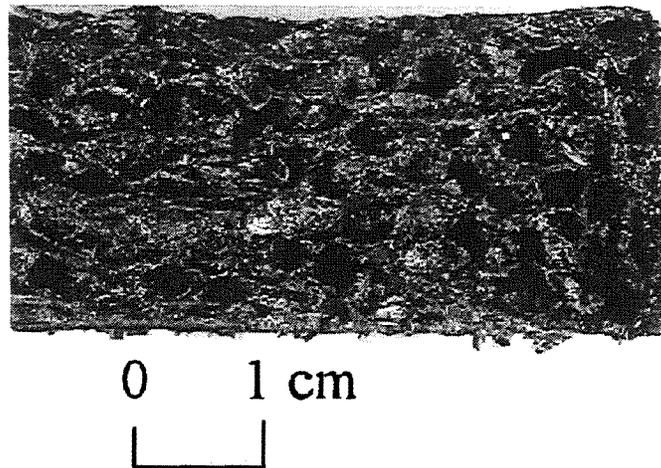


Figura 6.1: Estrutura da superfície da amostra de compósito contendo 10% de fibras de carbono, em volume, por microscopia estereoscópica.

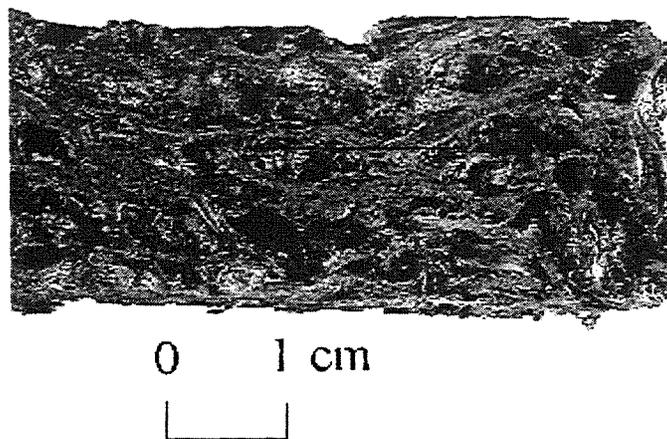


Figura 6.2: Estrutura da superfície da amostra de compósito contendo 20% de fibras de carbono, em volume, por microscopia estereoscópica.

Observando a Figura 6.3, representativa da superfície interna da amostra com fração volumétrica de fibras de 30%, verifica-se que a distribuição dos vazios ao longo da superfície não é tão uniforme quanto a apresentada nas amostras anteriores, isto é, com v_f de 10% e 20%. Observa-se, também, que pelas dimensões dos vazios ocorre pouca coalescência, provavelmente em razão do aumento da fração volumétrica de fibras de carbono. A porosidade aparente determinada é de, aproximadamente, 54%, que corresponde a 79% do valor da porosidade aparente da amostra com $v_f=10\%$.

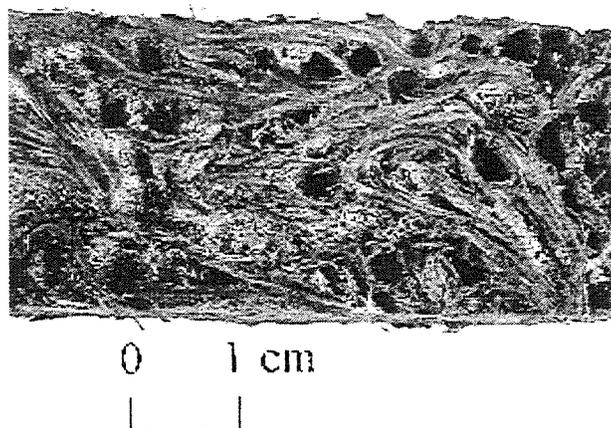


Figura 6.3: Estrutura da superfície da amostra de compósito contendo 30% de fibras de carbono, em volume, por microscopia estereoscópica.

A Figura 6.4 mostra o aspecto da superfície da amostra prova contendo 70% de fibras de carbono, em volume. Observam-se, macroscopicamente, trincas ao longo da superfície da amostra e vazios dispersos na amostra formados durante o processo de polimerização e carbonização em virtude da característica de encolhimento volumétrico da matriz de resina e da quantidade de fibras de carbono utilizada como reforço. A porosidade aparente determinada de 23 % corresponde a 34% do valor obtido para a amostra com v_f de 10%. Entretanto, microscopicamente, as amostras com 70% de fibras apresentam uma distribuição uniforme de poros na superfície interna em virtude da eliminação dos gases

provenientes da cura da resina e da ausência do agente de formação de estrutura celular, como pode ser observado na Figura 6.5, obtida pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

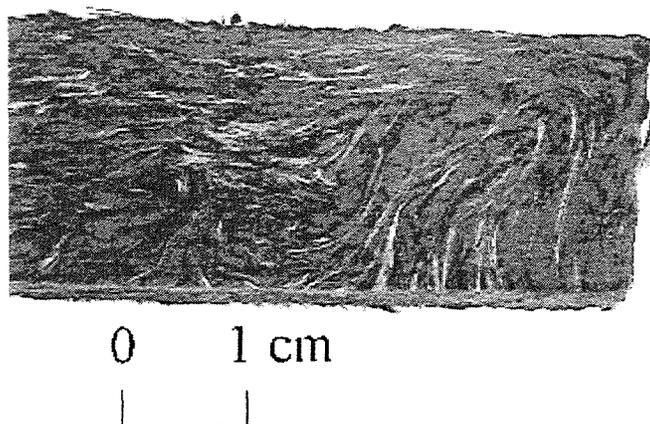


Figura 6.4: Estrutura da superfície da amostra de compósito contendo 70% de fibras de carbono, em volume, por microscopia estereoscópica.

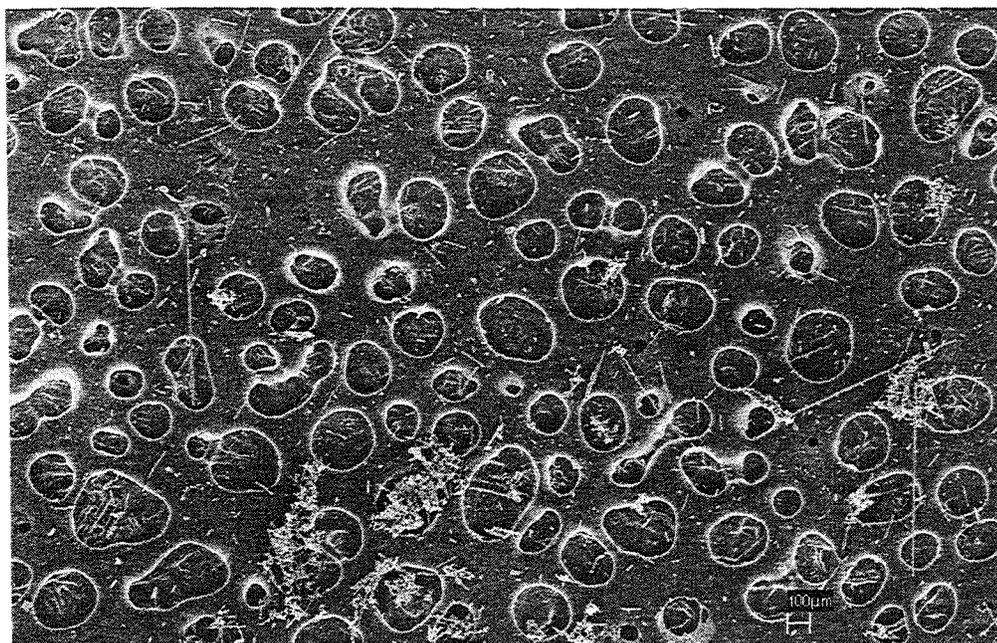


Figura 6.5: Micrografia da superfície da amostra de compósito contendo 70% de fibras de carbono, em volume, por microscopia eletrônica de varredura - MEV.

6.2 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As propriedades térmicas e mecânicas são influenciadas pelo tamanho, quantidade distribuição e orientação e tipo de poros e trincas presentes na estrutura do compósito (PARDINI – 1994). As microestruturas dos compósitos estudados, determinadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 5 - “Materiais e Métodos”, estão mostradas na seqüência das Figuras 6.6 a 6.9.

As Figuras 6.6 e 6.7 mostram, respectivamente, regiões das amostras de compósito denominadas AB 10 e AB 20, isto é: amostras com 10% e 20%, em volume, de FC e com aditivo boro. Pode-se observar a distribuição dos macroporos e mesoporos, formados pelos agentes formadores de estrutura celular interna, e microporos, formados durante a liberação dos gases resultantes do processo de cura da resina polimérica, em toda extensão da amostra, assim como, a distribuição aleatória das fibras de reforço. Observa-se, ainda, grande quantidade de trincas formadas devido ao processo de encolhimento volumétrico da matriz, durante a carbonização, e os grânulos de material cerâmico formados a partir do aditivo antioxidante boro. Embora as duas amostras apresentem microestruturas semelhantes, observa-se uma maior quantidade de poros nas amostras AB 10 e uma maior coalescência, em decorrência do menor teor de fibras de carbono.

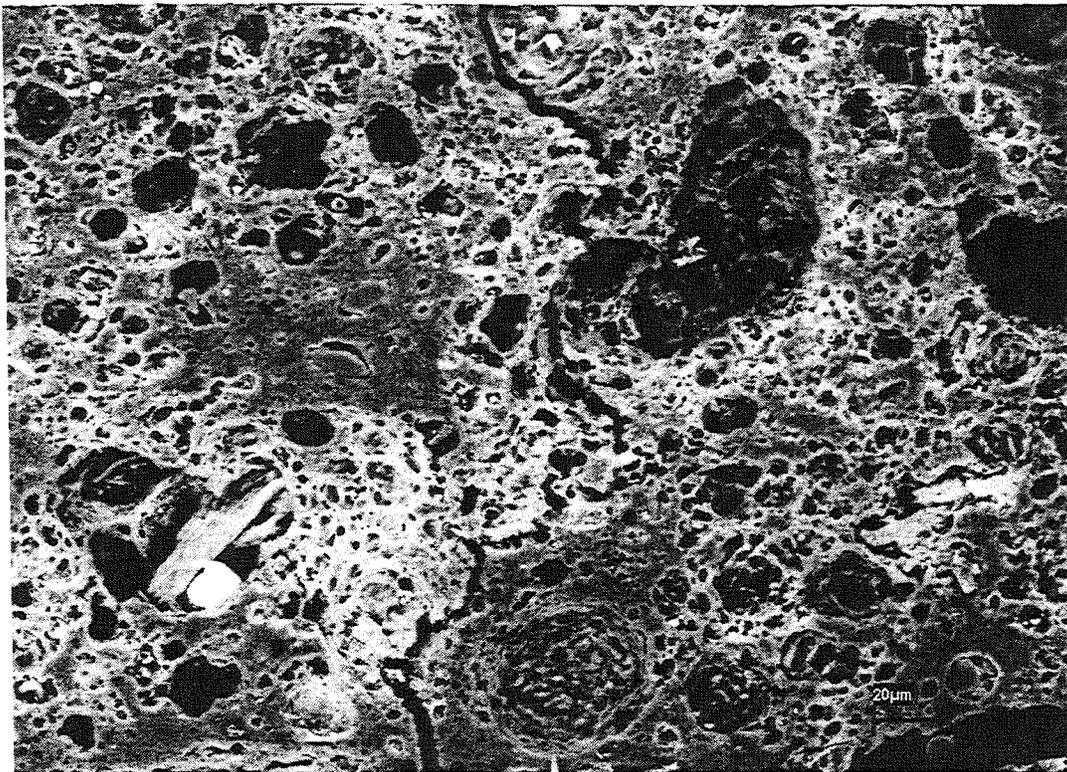


Figura 6.6: Micrografia correspondente ao corpo-de-prova com aditivo boro e fração volumétrica de fibras igual a 10%, AB10.

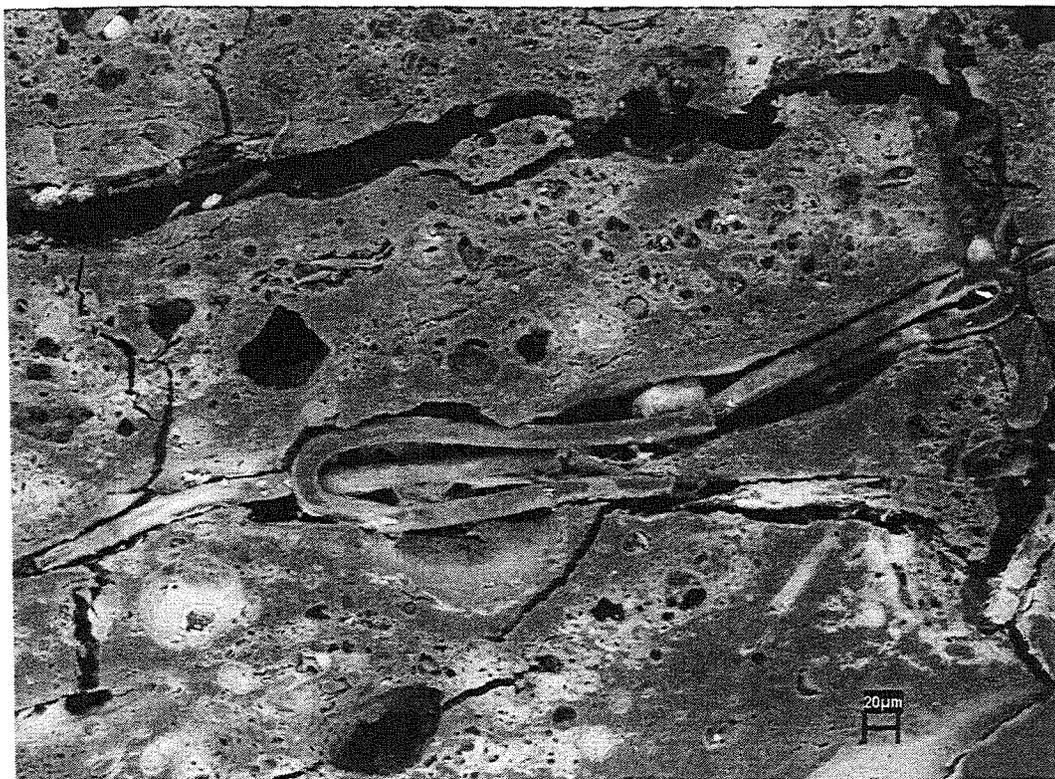


Figura 6.7: Micrografia correspondente ao corpo-de-prova com aditivo boro e fração volumétrica de fibras igual a 20%, AB20.

A Figura 6.8 correspondente à micrografia da amostra AB 30. Analisando e comparando esta micrografia, com as apresentadas nas Figuras 6.6 e 6.7, pode-se verificar uma maior formação de microporos na matriz carbonosa.

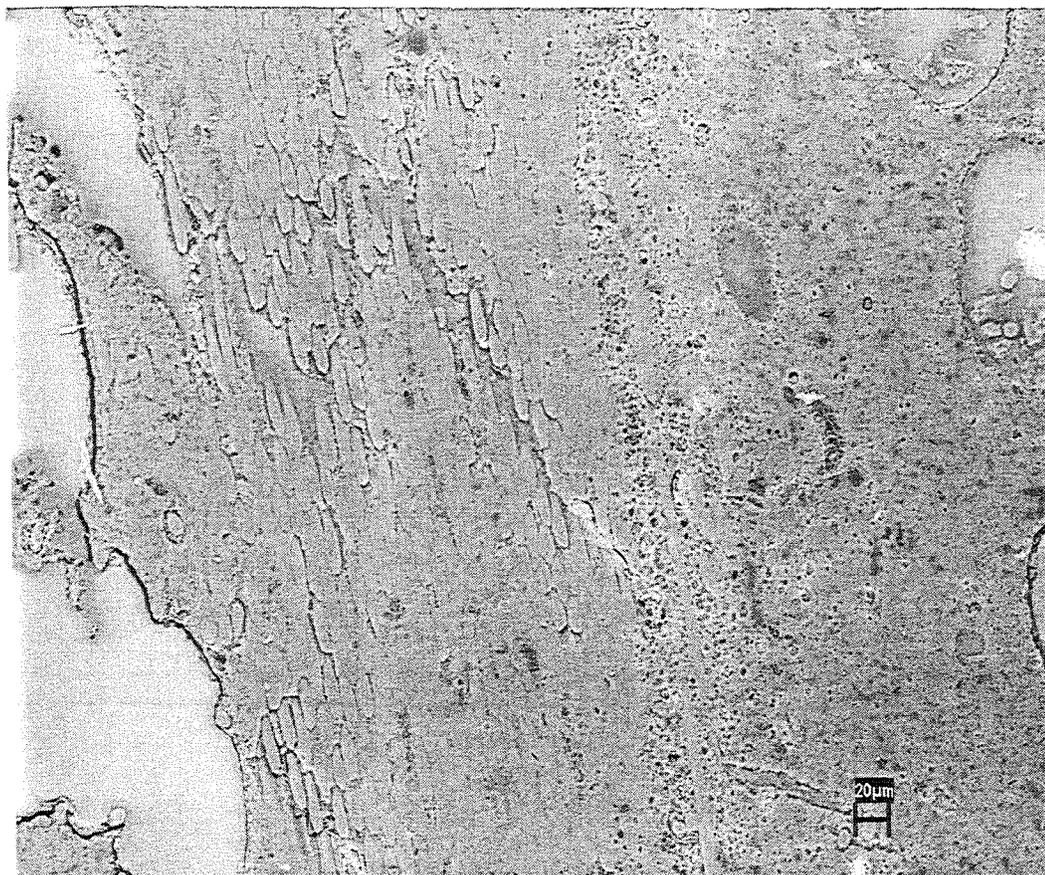


Figura 6.8: Micrografia correspondente ao corpo-de-prova com aditivo boro e fração volumétrica de fibras igual a 30%, AB30.

Analisando a micrografia mostrada na Figura 6.9, que representa uma região da amostra de compósito com boro e 70%, em volume, de fibras de carbono, AB 70, verifica-se uma estrutura mais compacta que as anteriormente apresentadas, com menor concentração de poros e apresentando trincas ao longo das fibras, que estão dispostas aleatoriamente.

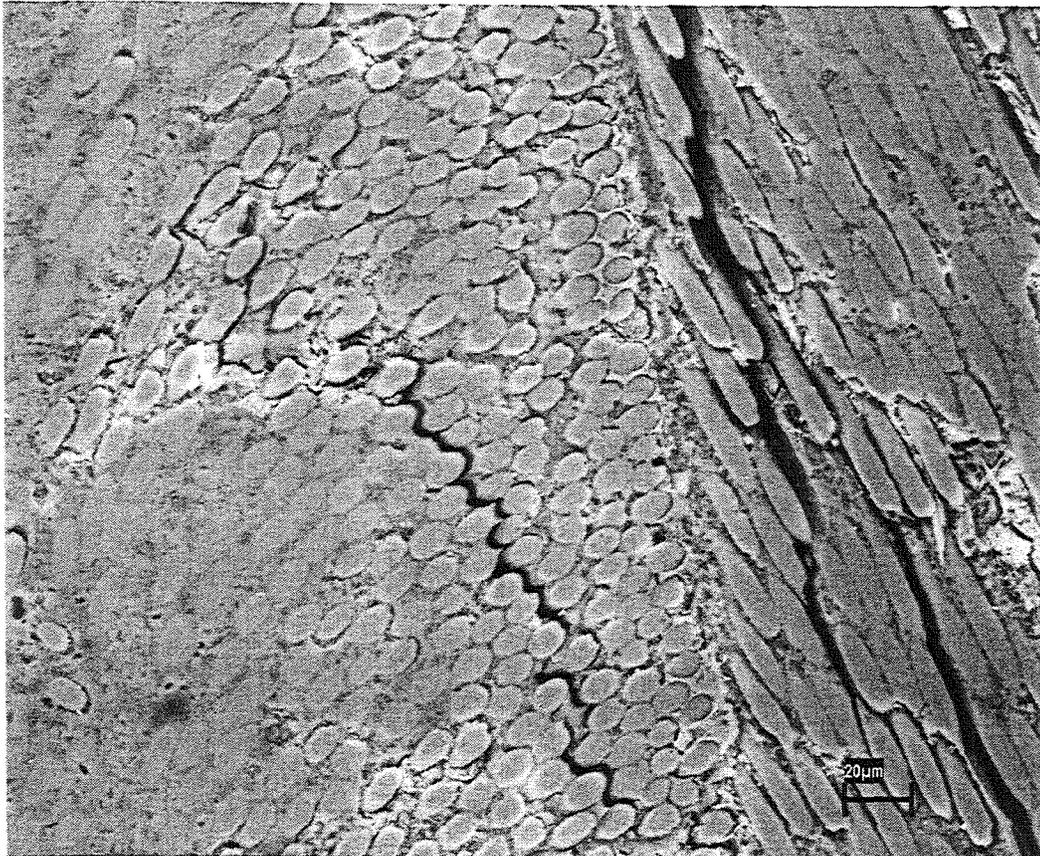


Figura 6.9: Micrografia correspondente ao corpo-de-prova com aditivo boro e fração volumétrica de fibras igual a 70%, AB70.

6.3 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS POR MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA (MOLP)

A técnica utilizada na análise da “textura óptica” das amostras de compósitos de carbono-carbono, com e sem aditivo antioxidante, é a de microscopia de luz polarizada, descrita no Capítulo 5 “Materiais e Métodos”. Os resultados apresentados estão representados pelas Figuras 6.10 e 6.11, correspondentes à amostra AB 70, ou seja, compósito com boro e fração volumétrica de fibras igual a 70%. Analisando essas figuras, podem-se observar as regiões com coloração púrpura correspondente às fibras de carbono e à matriz carbonosa, assim como as regiões que correspondem aos vazios, poros e trincas

formados durante o processo de polimerização e carbonização. Observa-se que as fibras estão dispersas aleatoriamente na amostra e que entre estas aparecem vazios correspondentes a trincas decorrentes do diferente encolhimento volumétrico dos componentes durante o processo de fabricação das amostras.

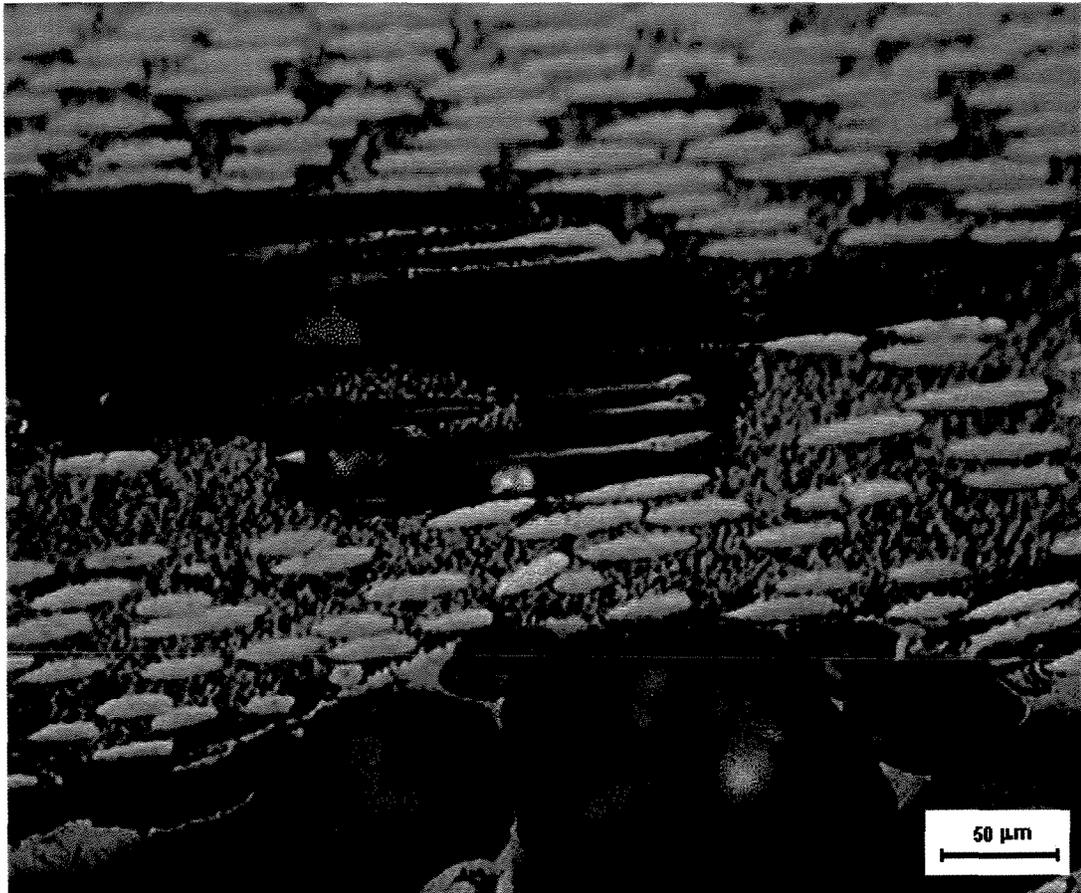


Figura 6.10: Micrografia correspondente ao corpo-de-prova com aditivo boro e fração volumétrica de fibras igual a 70%, AB70.

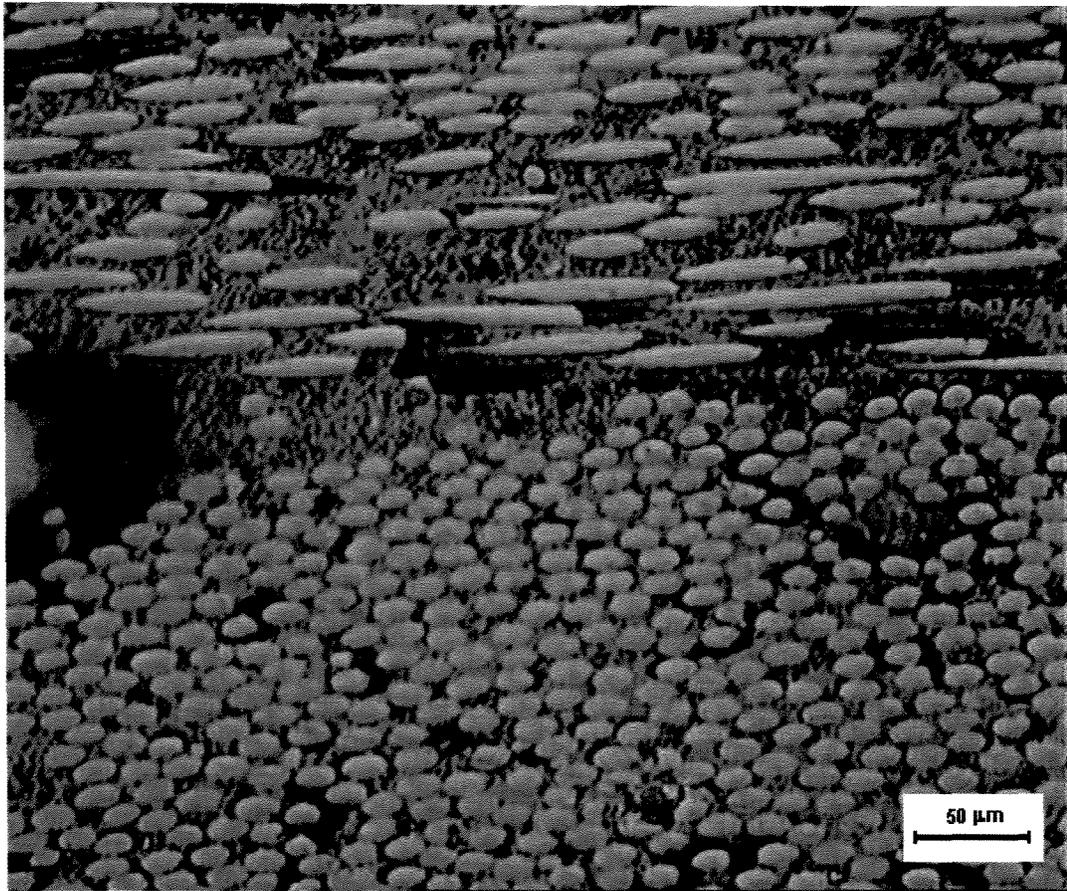


Figura 6.11: Micrografia correspondente ao corpo-de-prova com aditivo boro e fração volumétrica de fibras igual a 70%, AB70.

6.4 ENSAIOS DE ABLAÇÃO

Os resultados dos ensaios de resistência à ablação, realizados de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 5 - “Materiais e Métodos” podem ser observados na seqüência de Figuras 6.12 a 6.19.

A Figura 6.12 mostra a variação da temperatura, registrada na face de cada amostra oposta à face exposta à chama, com o tempo de ensaio de ablação, utilizando-se as amostras sem aditivos antioxidantes, denominados como referências, amostras A, e com as seguintes frações volumétricas de fibras de carbono: 10, 20, 30 e 70%. A Figura mostra, ainda, o resultado obtido com uma amostra de cobre eletrolítico (Cu) utilizado como padrão. Observando a Figura 6.12, verifica-se que os valores de temperaturas obtidos para o cp de cobre após, aproximadamente, 10 segundos de ensaio aumentam linearmente com o tempo de exposição à chama, e que estes valores são superiores aos obtidos com as amostras denominadas A. Ao final do ensaio, os valores obtidos com as amostras A correspondem em média, aproximadamente, a 22% do valor do cobre padrão. Observa-se, também, que o comportamento para as amostras A é semelhante ao cobre, independentemente da fração volumétrica de fibras de carbono utilizada, indicando que o mecanismo de condução de calor para estas amostras deve-se, principalmente, à microestrutura da matriz carbonosa do compósito. A microestrutura da matriz carbonosa depende da etapa de polimerização do compósito, na qual ocorre a formação de poros em decorrência da eliminação dos voláteis provenientes do processo de cura. Estes voláteis tendem a coalescer no interior da matriz e, dependendo do teor de fibras de carbono no compósito, resultar na formação de microporos, macroporos e trincas nas fases de polimerização e carbonização.

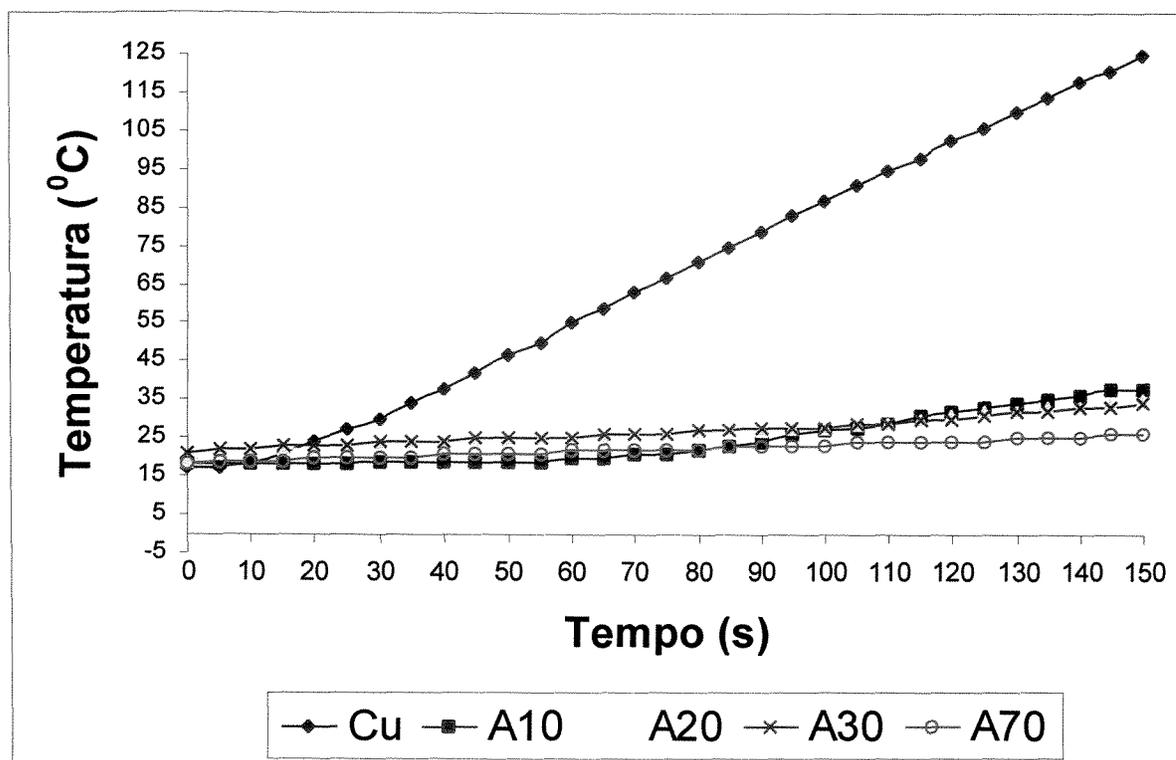


Figura 6.12: Curvas representativas do comportamento dos valores de temperatura com o tempo de exposição da chama para as amostras sem aditivo, A, com fração volumétrica de fibras de 10, 20, 30 e 70 % e para o cobre eletrolítico.

A Figura 6.13 representa o gráfico da Figura 6.12, enfatizando os comportamentos relacionados com as amostras “A” sem aditivo antioxidante. Observa-se que as amostras contendo 20 e 30% de fibras de carbono apresentam, praticamente, o comportamento linear semelhante até o final do ensaio, indicando que a matriz carbonosa do compósito apresenta distribuição de poros semelhante. A amostra A 10, que corresponde ao compósito com 10% de fibras de carbono, apresenta, após 90 segundos de ensaio, um acentuado aumento da temperatura com relação às outras amostras “A”, indicando que as trincas formadas durante o processo de carbonização utilizado na obtenção do compósito A 10 funcionam como facilitadores de propagação térmica no mecanismo de condução de calor. A curva representativa do ensaio de ablação da amostra A 70 mostra um perfil de comportamento constante ao longo do tempo de ensaio, indicando que a quantidade de fibras de carbono distribuídas aleatoriamente no compósito e a distribuição uniforme de microporos na matriz carbonosa contribuem como agentes isolantes no mecanismo de condução de calor.

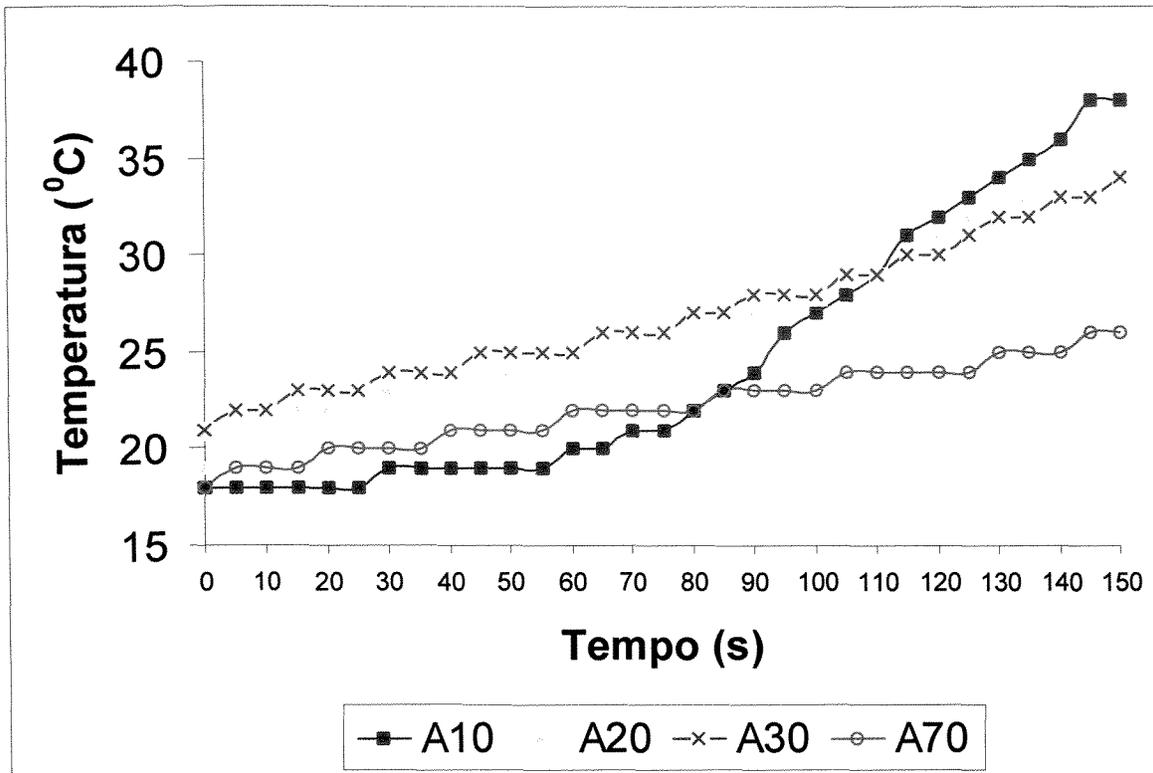


Figura 6.13: Gráfico representativo da Figura 6.12 correspondente aos valores de temperatura com o tempo de exposição da chama para as amostras sem aditivo, A, com fração volumétrica de fibras estudada (10, 20, 30 e 70%).

Os gráficos representados nas Figuras 6.14 e 6.15 mostram, respectivamente, o comportamento dos valores de temperatura com o tempo de ensaio de ablação para a amostra de cobre e das amostras estudadas utilizando-se o boro elementar como agente antioxidante nos compósitos com 10, 20, 30 e 70% (em volume) de fibras de carbono, denominados AB, e o gráfico sem o material-padrão (cobre eletrolítico). Verifica-se, primeiramente, que os valores obtidos com o cobre, após 20 segundos de ensaio, são superiores às amostras AB.

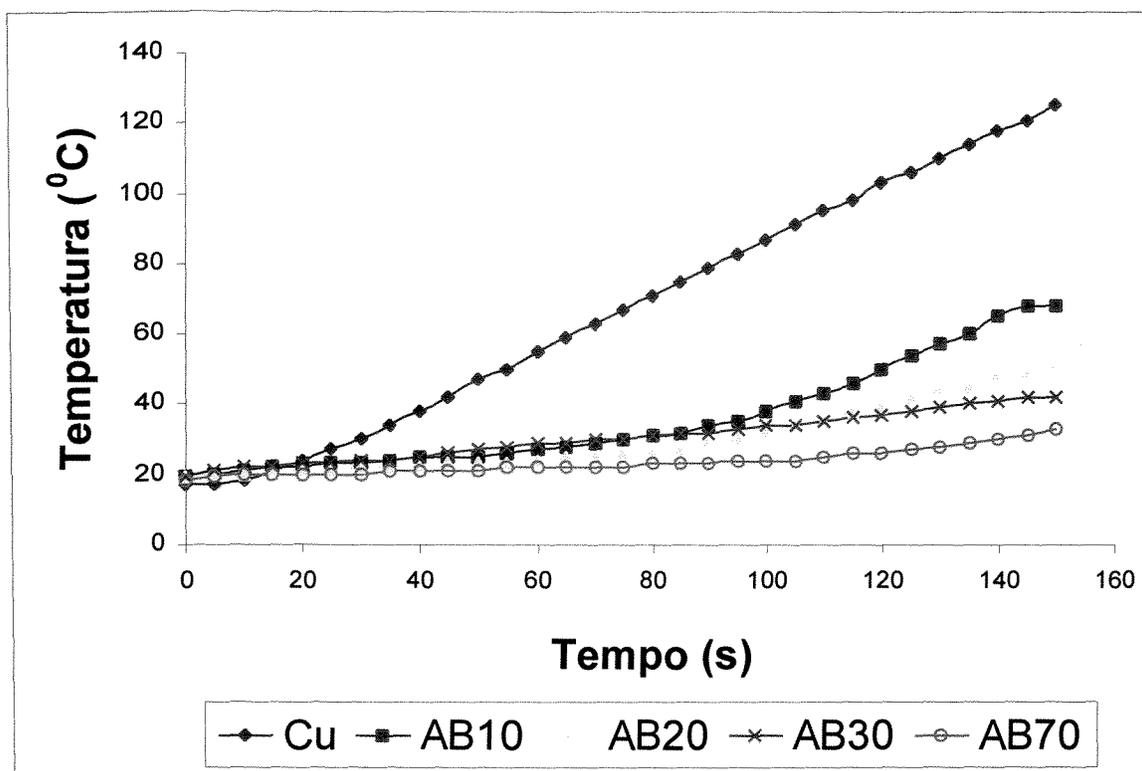


Figura 6.14: Curvas representativas do comportamento dos valores de temperatura com o tempo de exposição da chama para as amostras com o aditivo boro, AB, com fração volumétrica de fibras de 10, 20, 30 e 70 % e para o cobre eletrolítico.

Como pode ser verificado pela comparação entre os valores de temperatura com o tempo de ensaio das amostras AB, os valores dos corpos-de-prova AB estão próximos até cerca de 50 segundos de ensaio quando, então, se inicia um aumento diferenciado para cada amostra AB. A amostra AB 10 mostra um aumento acentuado na temperatura, principalmente após 90 segundos de ensaio, atingindo ao seu final valores próximos a 45% do valor obtido com o cobre eletrolítico. As amostras AB 20 e AB 30 mantêm comportamento semelhante, atingindo no final do ensaio valores aproximados de 30% do valor do cobre. Observa-se, também, que a amostra AB 70 apresenta um comportamento diferenciado das demais amostras, com valor no final do ensaio de cerca de 22% do cobre utilizado como padrão.

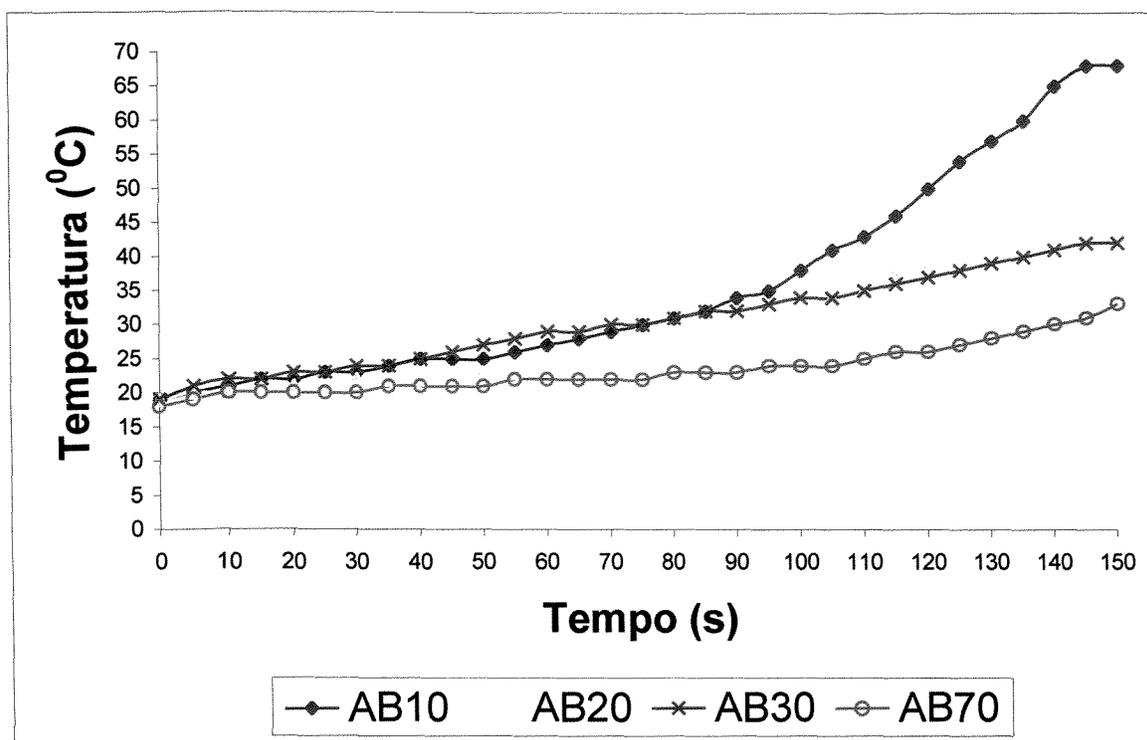


Figura 6.15: Gráfico da Figura 6.14 correspondente aos valores de temperatura com o tempo de exposição da chama para as amostras com o aditivo boro, AB, com fração volumétrica de fibras estudada (10, 20, 30 e 70 %).

Comparando os comportamentos das amostras AB e das amostras A observa-se que existe um aumento de condução de calor para as amostras AB, devido à adição do boro elementar. Este material, por ser um semimetal, apresenta característica intrínseca de facilitador de transferência de calor. Portanto, quando difundido na matriz carbonosa, facilita o fluxo térmico durante o ensaio de ablação. Entretanto, este mecanismo facilitador de condução de calor não foi acentuado na amostra AB 70, provavelmente devido ao alto teor de fibras de carbono distribuído aleatoriamente no compósito.

Os gráficos representados nas Figuras 6.16 e 6.17 mostram, respectivamente, o comportamento dos valores de temperatura com o tempo de ensaio de ablação para a amostra de cobre e para as amostras estudadas utilizando-se o silício como agente antioxidante nos compósitos com 10, 20, 30 e 70% (em volume) de fibras de carbono, denominados AS, e o gráfico sem o material-padrão (cobre eletrolítico).

Comparando as curvas representativas dos comportamentos das amostras com relação aos ensaios de ablação, pode-se verificar que os valores obtidos com as amostras

AS são inferiores às do cobre (29 a 46% do valor do cobre no final do ensaio) e que os comportamentos apresentados para as amostras AS 10, AS 20 e AS 30 são semelhantes durante todo o ensaio. Observa-se, também, que a amostra AS 70 apresenta o mesmo comportamento apresentado pelas amostras AB 70 e A 70. Evidencia-se, assim, que o mecanismo de condução de calor não foi influenciado notadamente pela adição de agente antioxidante e sim pelos poros fechados existentes nos compósitos com alto teor de fibras de carbono distribuídos na matriz de carbono.

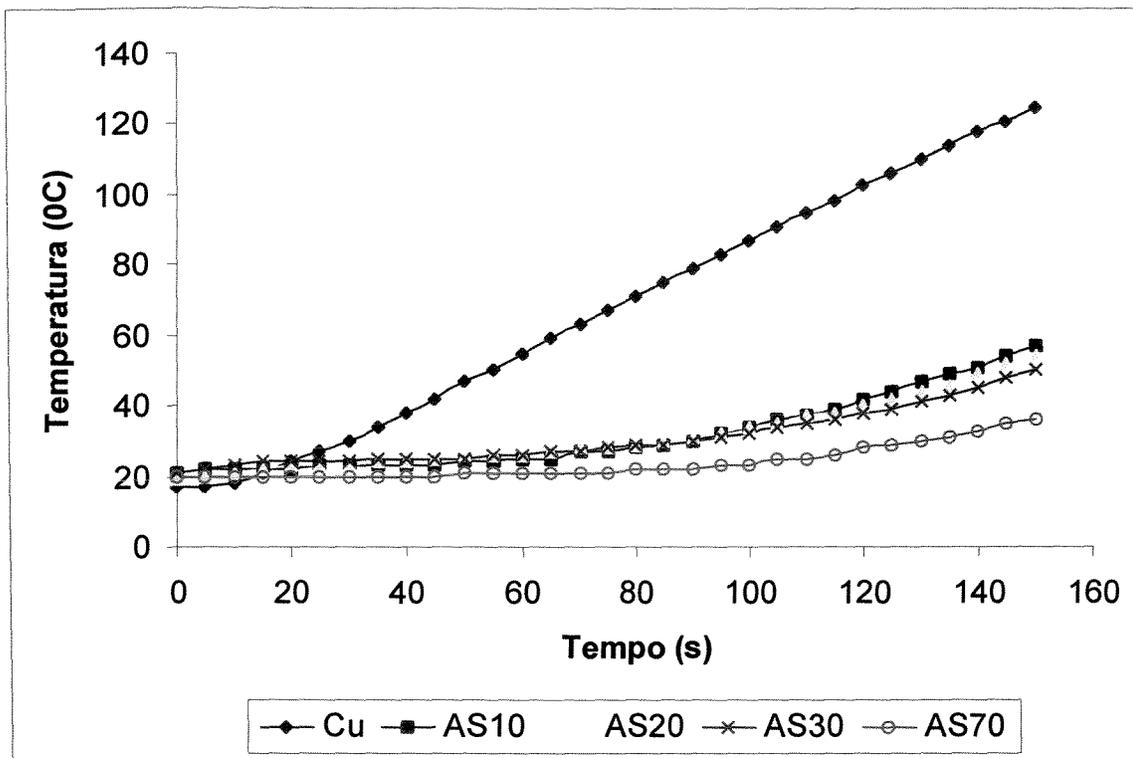


Figura 6.16: Curvas representativas do comportamento dos valores de temperatura com o tempo de exposição da chama para as amostras com o aditivo silício, AS, com fração volumétrica de fibras de 10, 20, 30 e 70 % e para o cobre eletrolítico.

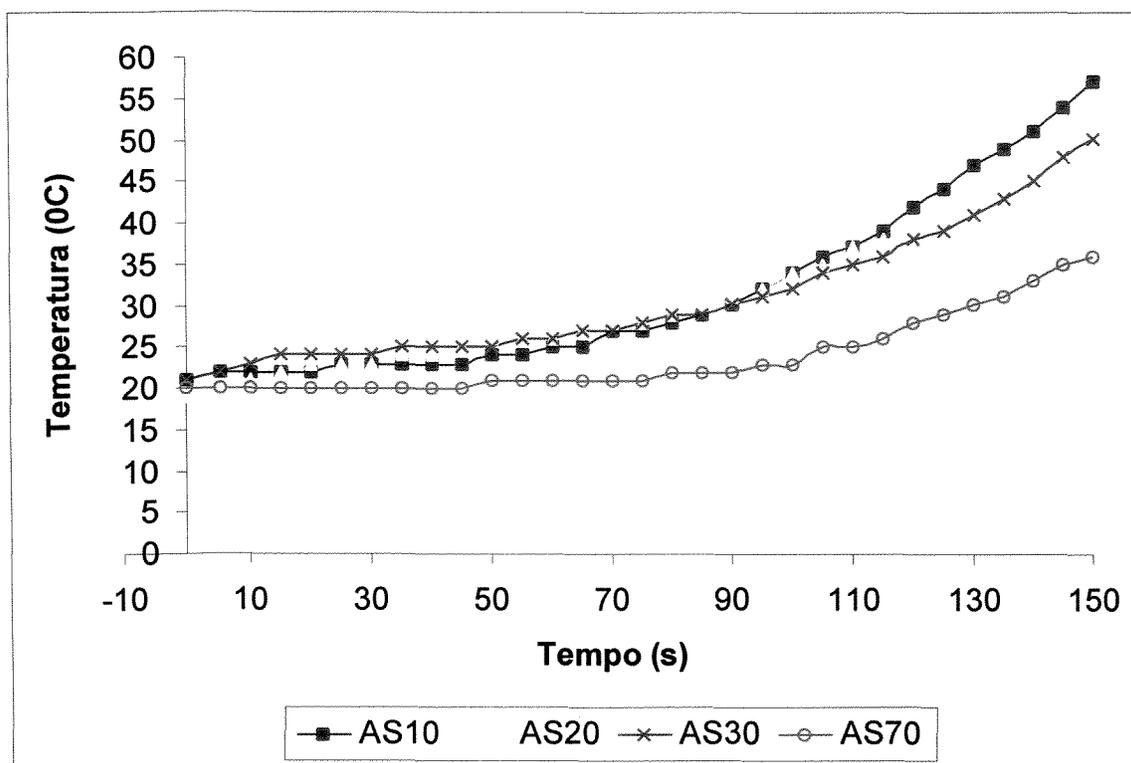


Figura 6.17: Gráfico da Figura 6.16 correspondente aos valores de temperatura com o tempo de exposição da chama para as amostras com o aditivo silício, AS, com fração volumétrica de fibras estudada (10, 20, 30 e 70 %).

Os gráficos apresentados nas Figuras 6.18 e 6.19 correspondem, respectivamente, ao comportamento dos valores de temperatura com o tempo, obtidos durante o ensaio de ablação, da amostra de cobre, utilizado como padrão, e das amostras dos compósitos estudados utilizando-se como inibidores de oxidação mistura de silício e boro, e com 10, 20, 30 e 70% (em volume de fibras de carbono), denominados SB, e o gráfico sem o material-padrão (cobre eletrolítico).

Analisando os gráficos representados nas Figuras 6.18 e 6.19 observa-se que as amostras SB 10 e SB 20 apresentam o mesmo comportamento durante o ensaio de ablação atingindo, no final do ensaio, valores de cerca de 63% do valor obtido para o cobre-padrão. Ainda analisando essas duas últimas figuras observa-se comportamento semelhante para as amostras SB 30 e SB 70 até cerca de 100 segundos de ensaio quando, então, ocorre um acentuado aumento da temperatura para a amostra SB 30 (atingindo cerca de 50% do valor

do cobre no final do ensaio) enquanto que o comportamento da amostra SB 70 é constante até o final do ensaio.

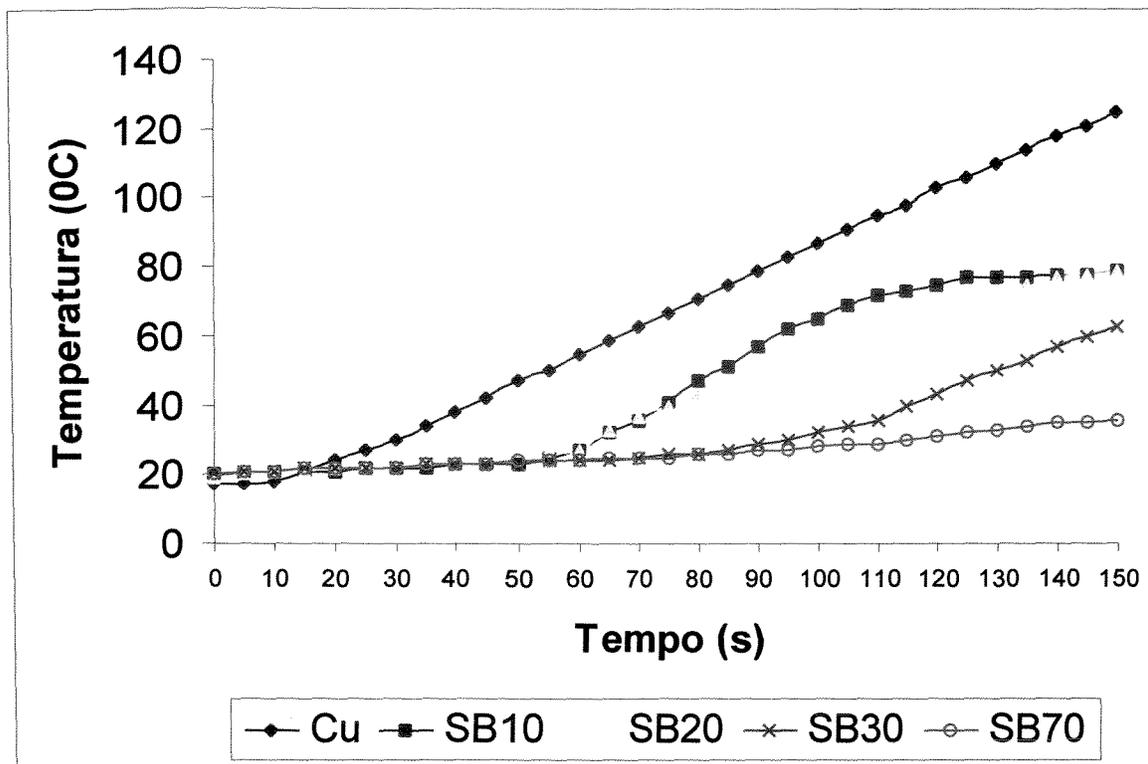


Figura 6.18: Curvas representativas do comportamento dos valores de temperatura com o tempo de exposição da chama para as amostras com os aditivos silício e boro, SB, com fração volumétrica de fibras de 10, 20, 30 e 70 % e para o cobre eletrolítico.

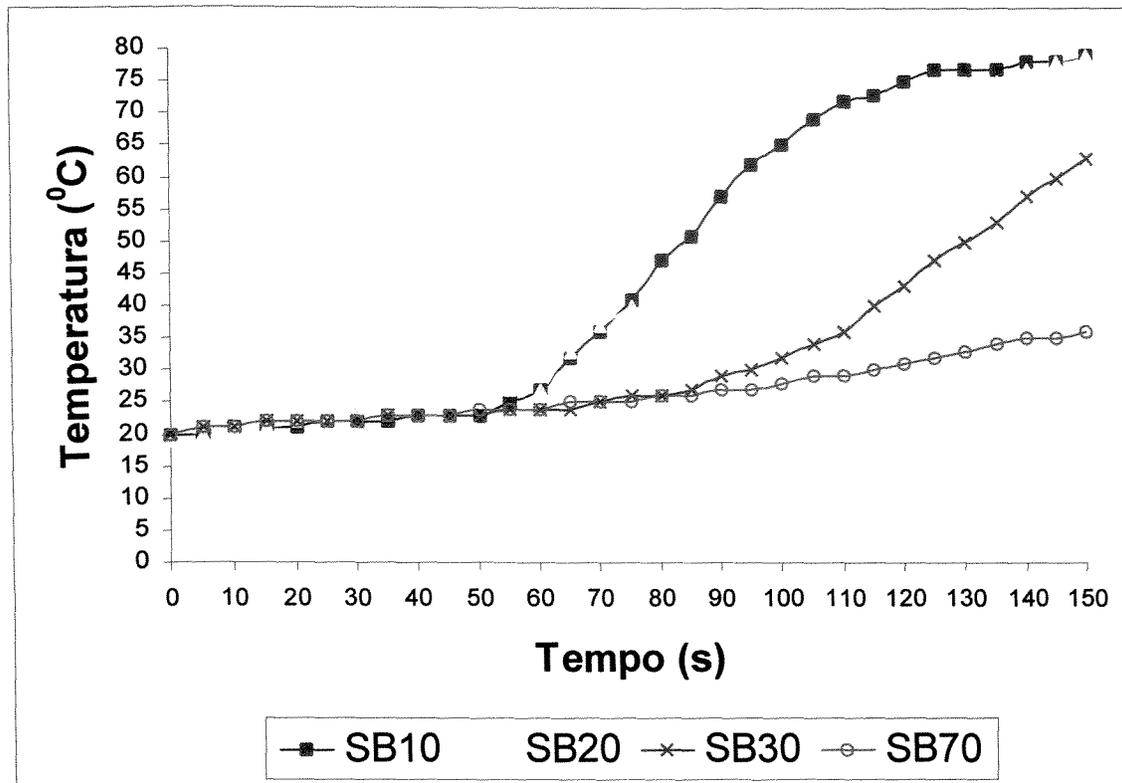


Figura 6.19: Gráfico da Figura 6.18 correspondente aos valores de temperatura com o tempo de exposição da chama para as amostras com os aditivos silício e boro, SB, com fração volumétrica de fibras estudada (10, 20, 30 e 70 %).

6.5 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO

Os resultados dos ensaios de resistência à oxidação realizados, de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 5 - “Materiais e Métodos”, podem ser observados na seqüência de Figuras 6.20 a 6.23.

A Figura 6.20 mostra a variação da perda de massa, em porcentagem, com a variação da temperatura durante o ensaio, utilizando-se corpos-de-prova sem aditivos antioxidantes, denominados como referências, corpos-de-prova A, e com as seguintes frações volumétricas de fibras de carbono: 10, 20, 30 e 70%. Analisando a Figura 6.20, verifica-se que, do início do ensaio até a temperatura aproximada de 400°C, todas as amostras apresentam, praticamente, nenhuma perda de massa. Com o prosseguimento do ensaio, observa-se comportamento diferenciado entre as amostras estudadas até a temperatura máxima de 1100°C. Observa-se, ainda, que a amostra que contém maior teor de fibras de carbono, A 70, apresenta, no final do ensaio, uma perda de massa de cerca de 22%, e que as amostras A 10, A 20 e A 30 apresentam, respectivamente, uma perda de massa aproximada de 65, 49 e 40%. Portanto, pode-se concluir que o mecanismo de oxidação é, provavelmente, influenciado pelo teor da matriz de carbonosa obtida pela carbonização da resina polimérica, conforme mencionado no item 6.3 deste capítulo. Logo, as amostras com maior teor de carbono, proveniente da matriz polimérica, A 10, A 20 e A 30, apresentam um maior número de poros que a amostra A 70, e estes facilitam a difusão do oxigênio dentro da amostra, ocasionando sítios disponíveis para a reação de oxidação.

A Figura 6.21 mostra a variação da perda de massa, em porcentagem, com a variação da temperatura durante o ensaio, utilizando-se os corpos-de-prova aditivados com o boro, denominados como corpos-de-prova AB, e com as seguintes frações volumétricas de fibras de carbono: 10, 20, 30 e 70%. Observa-se na Figura 6.21 que até a temperatura aproximada de 540°C, todas as amostras não apresentam, praticamente, perda de massa. Este comportamento deve-se à reação de oxidação do aditivo boro, que forma óxido de boro em temperaturas próximas de 600°C, que concorre com a reação de oxidação da matriz de carbono do compósito, formando monóxido e dióxido de carbono. Portanto, a princípio, observa-se ganho de massa decorrente da formação do óxido de boro e perda de massa decorrente da formação de voláteis produtos da oxidação do carbono.

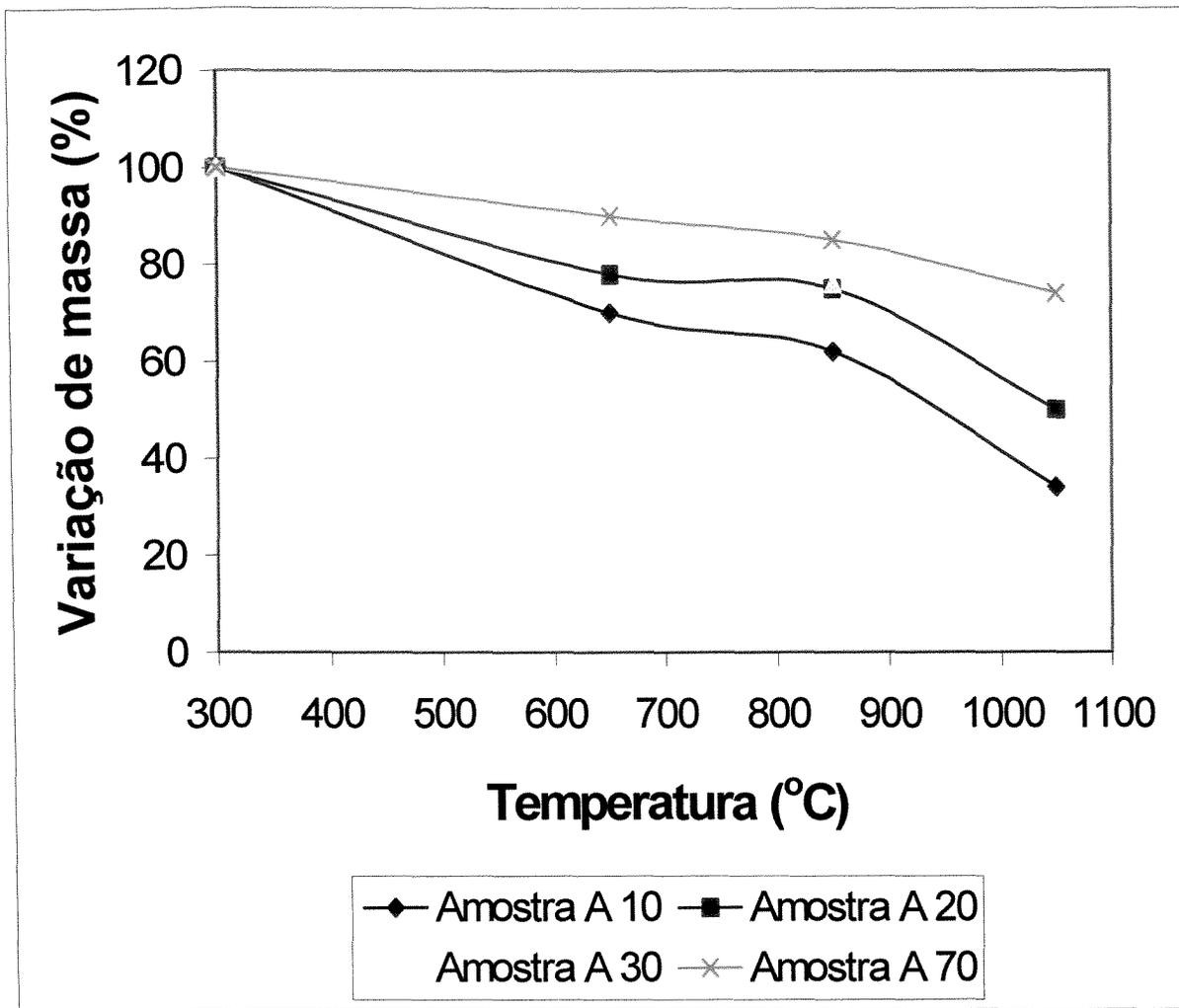


Figura 6.20: Perda de massa por oxidação das amostras sem aditivo de oxidação, A, com fração volumétrica de fibras de carbono de 10, 20, 30 e 70%.

Analisando ainda a Figura 6.21, observa-se que as amostras AB 10, AB 20 e AB 30 apresentam praticamente o mesmo comportamento até a temperatura final do ensaio com valores de perda de massa final entre 12 e 18%, enquanto que a amostra AB 70 apresenta pouca perda de massa, cerca de 2%, até a temperatura de 1100°C.

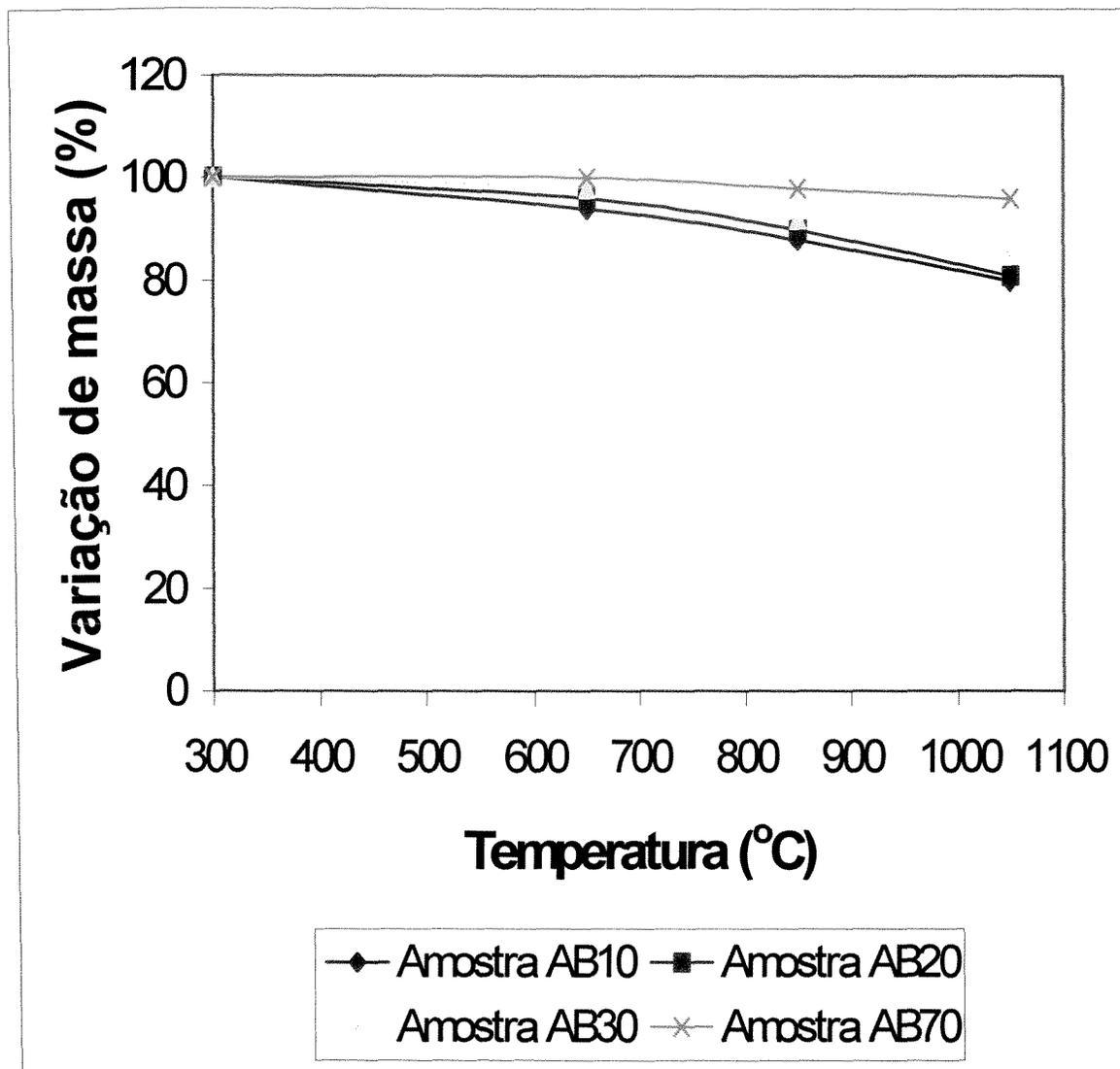


Figura 6.21: Perda de massa por oxidação das amostras aditivadas com o antioxidante boro em função da temperatura do ensaio de oxidação, AB, com fração volumétrica de fibras de carbono de 10, 20, 30 e 70%.

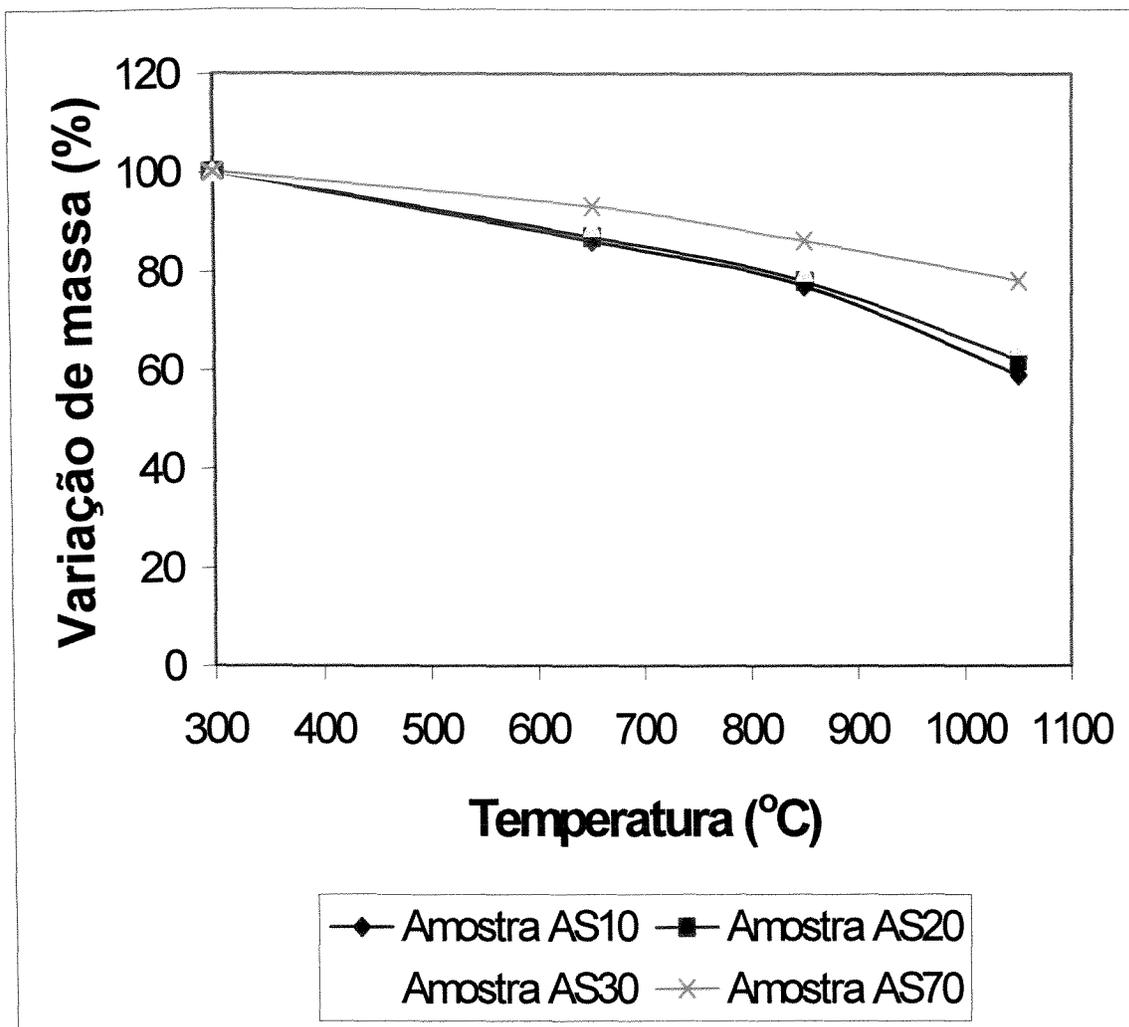


Figura 6.22: Perda de massa por oxidação das amostras aditivadas com o antioxidante silício em função da temperatura do ensaio de oxidação, AS, com fração volumétrica de fibras de carbono de 10, 20, 30 e 70%.

Os resultados obtidos nos ensaios de oxidação com as amostras AS, isto é, amostras aditivadas com o silício nas frações volumétricas de fibras de carbono de 10, 20, 30 e 70%, estão apresentados na Figura 6.22. Verifica-se o mesmo comportamento entre as amostras durante todo o ensaio, com valores de perda de massa, no final do ensaio entre 30 e 40%, para as amostras AS 10, AS 20 e AS 30 e de cerca de 20% para a amostra AS 70. Observa-se, ainda, que até a temperatura de oxidação próxima de 600°C não apresenta perda de

massa significativa. Comparando com os resultados obtidos com as amostras aditivadas com boro, tem-se comportamento semelhante. Entretanto, as amostras com silício apresentam maior perda de massa do que as com boro.

Os resultados dos ensaios de oxidação dos compósitos aditivados com mistura dos antioxidantes boro e silício nas frações volumétricas de fibras de carbono de 10, 20, 30 e 70% estão apresentados na Figura 6.23. Verifica-se o mesmo comportamento entre as amostras durante todo o ensaio, com valores de perda de massa, no final do ensaio, entre 10 e 20%, sendo que a amostra SB 70 apresenta a menor perda de massa e a amostra SB 10 a maior. Verifica-se, também, que o comportamento apresentado é similar aos apresentados com as outras amostras aditivadas, AB e AS.

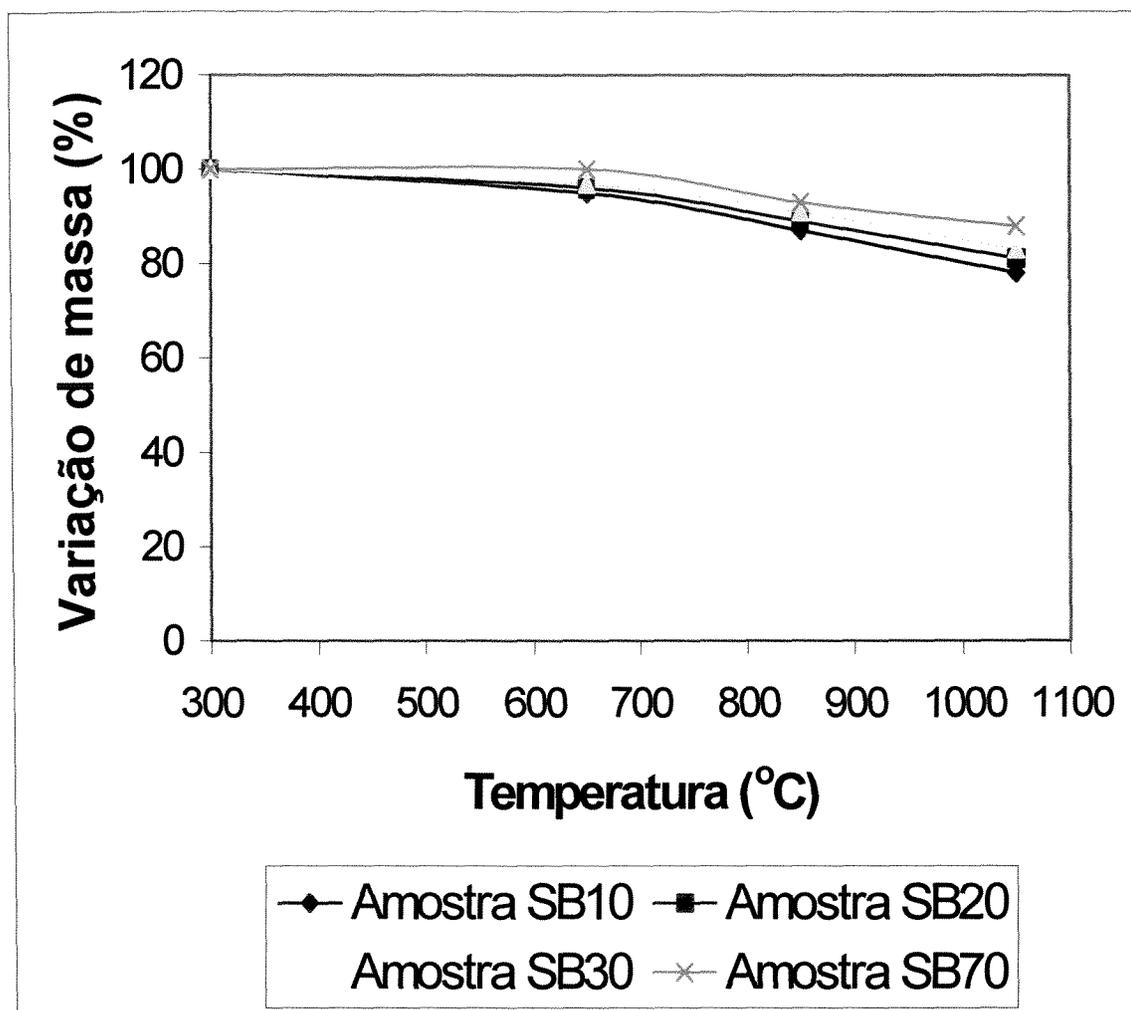


Figura 6.23: Perda de massa por oxidação das amostras aditivadas com o antioxidante silício em função da temperatura do ensaio de oxidação, SB, com fração volumétrica de fibras de carbono de 10, 20, 30 e 70%.

6.6 INFLUÊNCIA DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE FIBRAS E DOS ADITIVOS ANTIOXIDANTES NA TAXA DE OXIDAÇÃO DOS COMPÓSITOS

A avaliação do desempenho das amostras de compósito estudados quanto à oxidação próximo da temperatura operacional de projeto, isto é 1100°C, é verificada utilizando-se a técnica descrita no Capítulo 5 - “Materiais e Métodos”, onde, as amostras dos compósitos com e sem antioxidante, nas frações volumétricas de fibras de carbono de 10 e 70%, e dimensões aproximadas, em milímetros, de 40x20x20, são dispostas em forno mantido à temperatura de 1100°C, durante 16 minutos, sendo determinadas a perda de massa, em porcentagem, a cada 4 minutos. Os resultados obtidos com as amostras estão apresentados na Figura 6.24.

Analisando a Figura 6.24 verifica-se que as amostras que apresentam maior perda de massa durante o ensaio, aproximadamente 30%, são A 10 e AS 10, devido ao menor percentual de fibras de carbono e, para o AS 10, o fato de o aditivo silício apresentar reatividade em temperaturas superiores ao do ensaio. Verifica-se, ainda, que a amostra SB 10 apresenta menor perda de massa, aproximadamente 20%, que as amostras AS 10 e A 10, mostrando que o aditivo boro tem influência marcante na taxa de oxidação. Isto pode ser também observado pela perda de massa final obtida pela amostra AB 10, aproximadamente 6%, que apesar da percentagem de 10% de fibras de carbono apresenta menor taxa de oxidação que as amostras A 70, AS 70 e SB 70. Estas últimas amostras citadas apresentam praticamente o mesmo comportamento de perda de massa, sendo que as amostras com aditivos mostram uma menor perda, cerca de 10%, que a amostra sem aditivo, 14%, mostrando a influência dos aditivos.

Finalmente, pode-se observar na Figura 6.24 que a amostra AB 70 apresenta a menor perda de massa, 4%, aproximadamente, em razão da fração volumétrica de fibras de carbono e da composição com o aditivo boro.

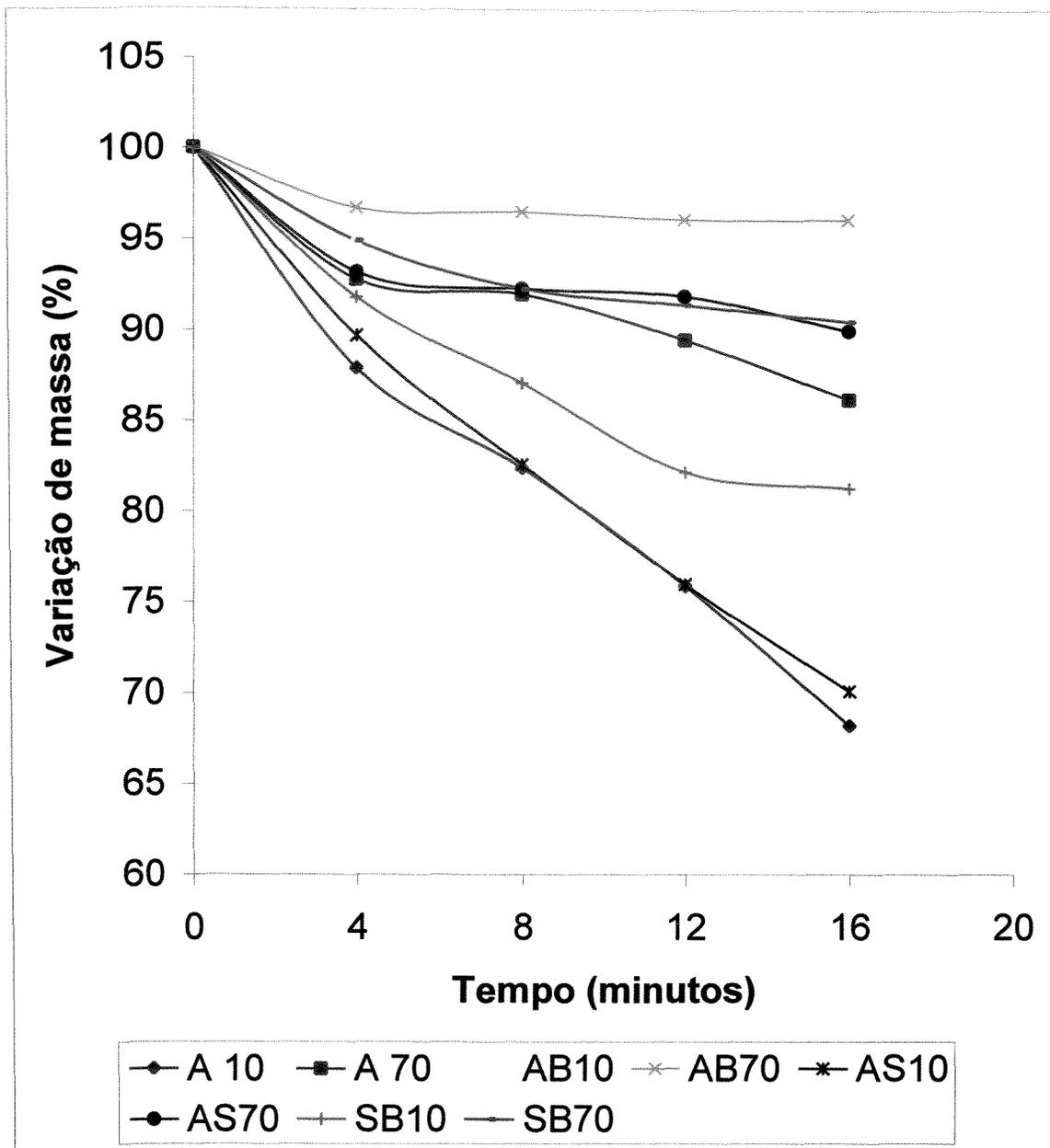


Figura 6.24: Perda de massa por oxidação das amostras com e sem aditivo de oxidação com fração volumétrica de fibras de carbono de 10 e 70%.

Na Figura 6.24, verifica-se que o vidro de boro começa a ser formado a partir de, aproximadamente, 450°C. Por apresentar características de baixa viscosidade, facilita o preenchimento dos poros da matriz de carbono do compósito, aumentando, assim, a resistência à oxidação. Portanto, ocorrem dois mecanismos de proteção antioxidante: (i) químico - o boro oxida antes do carbono, diminuindo a concentração de oxigênio

disponível para a reação com o carbono; e (ii) físico – o vidro de boro, por apresentar baixa viscosidade, flui para os poros e trincas da matriz de carbono, impedindo o acesso do oxigênio para o interior destes.

Mecanismos similares ocorrem com as amostras de compósitos aditivados com silício e boro, SB, e silício, AS. A diferença se dá na temperatura de formação do vidro, que é mais alta para estes materiais e, conseqüentemente, a proteção contra a oxidação da parte carbonosa dar-se-á em temperaturas mais elevadas. Segundo o diagrama de fases ilustrado na Figura 6.25 (ROCKETT - 1965), pode-se inferir que, para amostras com esta formulação de boro e silício, a temperatura de formação do vidro sobe para próximo de 800°C. Para o vidro de sílica deveria ser de 1750°C (como ilustra a Figura 6.26 – HOLMQUIST - 1961). A explicação para a formação do vidro de sílica em temperaturas de 1100°C (temperatura na qual é realizado o ensaio de chama) deve ser atribuída a impurezas presentes no aditivo utilizado e ao alto fluxo de oxigênio empregado no ensaio.

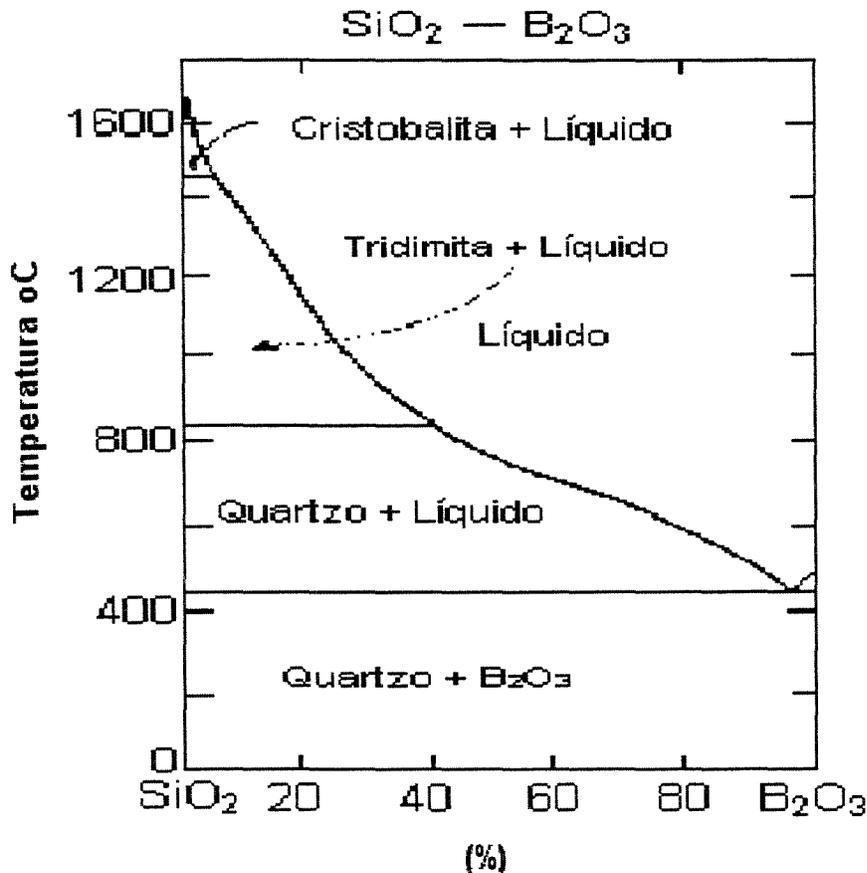


Figura 6.25: Diagrama de fases do sistema SiO₂ - B₂O₃ (ROCKETT - 1965).

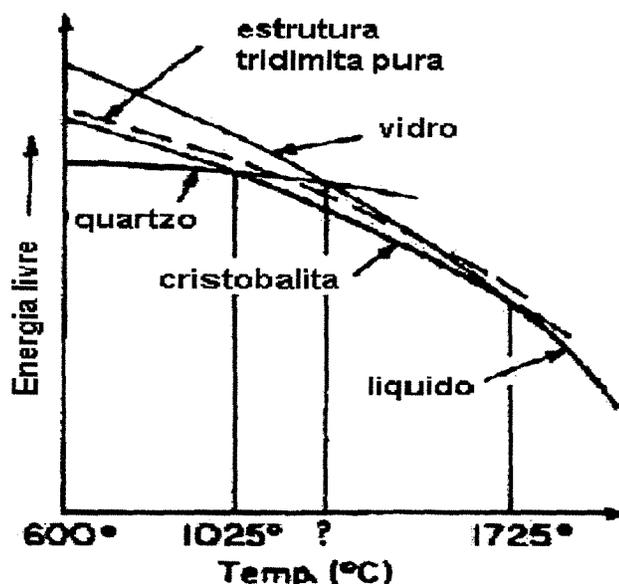


Figura 6.26: Gráfico da variação da energia livre com a temperatura para o óxido de silício - SiO₂ (HOLMQUIST - 1961).

6.7 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS - X

Os resultados dos ensaios de difração de raios-X, com as amostras de compósitos contendo os aditivos antioxidantes (boro e silício) e fração volumétrica de fibras igual a 20%, obtidos após ensaios de oxidação, estão apresentados nos difratogramas mostrados na seqüência das Figuras 6.27 a 6.29.

Os difratogramas apresentados nas Figuras 6.27 (amostra AB 20) e 6.28 (amostra AS 20) mostram, respectivamente, em adição aos picos característicos do carbono, os picos do elemento boro sob a forma de óxido de boro, e os picos do elemento silício, sob forma de óxido de silício, formados durante o processo de proteção de oxidação dos compósitos.

O difratograma apresentado na Figura 6.29 (amostra SB 20) mostra os picos característicos do carbono, os picos do elemento boro sob a forma de óxido de boro, formado durante o processo de proteção de oxidação do compósito, e os picos do elemento silício. É importante ressaltar que o difratograma apresentado para a amostra SB 20 mostra que o silício, nas condições do ensaio, não sofre processo de oxidação devido à presença do elemento boro.

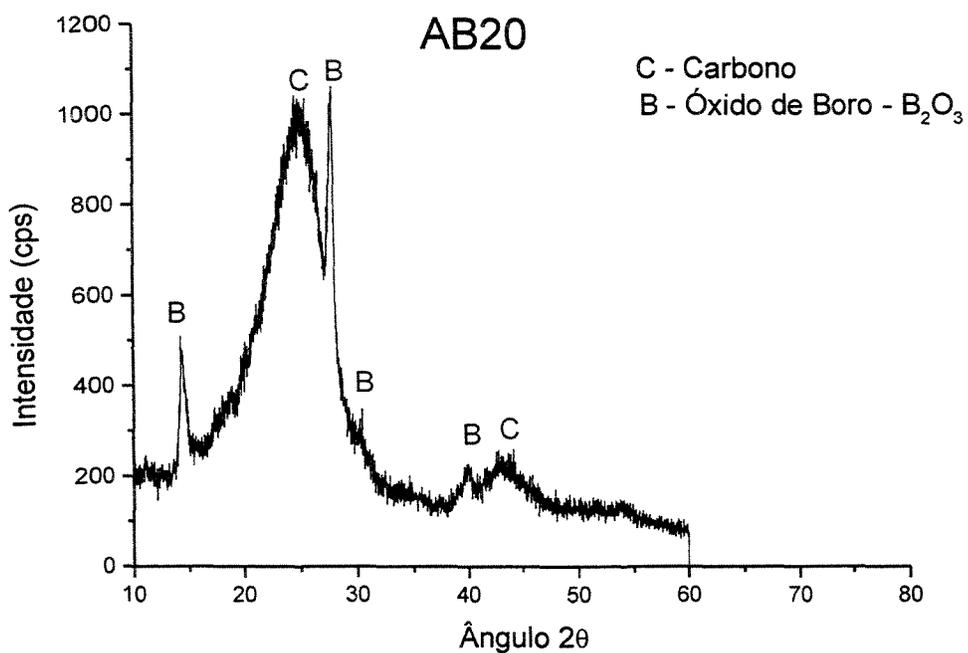


Figura 6.27: Difratoograma de raios-X da amostra prova com aditivo boro e fração volumétrica de fibras igual a 20%, AB20.

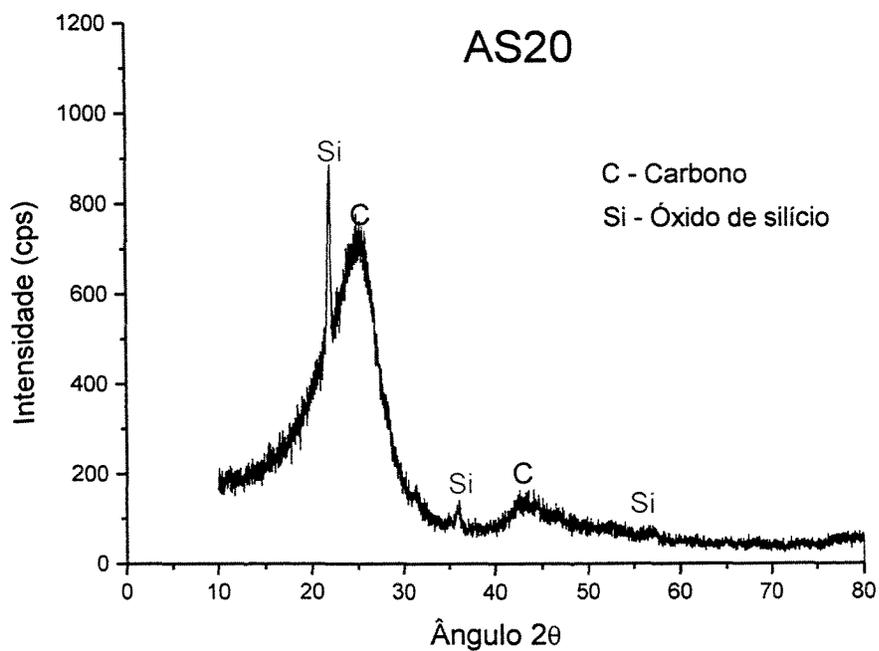


Figura 6.28: Difratoograma de raios-X da amostra prova com aditivo silício e fração volumétrica de fibras igual a 20%, AS20.

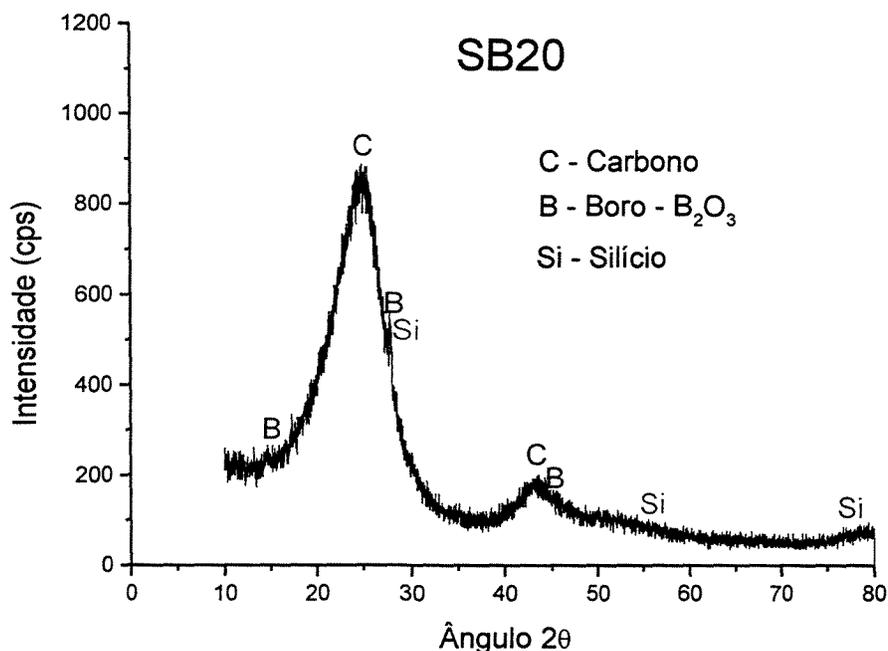


Figura 6.29: Difratoograma de raios-X da amostra prova com aditivos boro e silício e fração volumétrica de fibras igual a 20%, SB20.

6.8 RESISTÊNCIA À FRATURA DOS COMPÓSITOS COM E SEM ADITIVO ANTIOXIDANTE.

A avaliação do desempenho mecânico das amostras de compósito estudadas é conduzida utilizando-se a técnica de resistência ao impacto Charpy, conforme descrito no Capítulo 5 - “Materiais e Métodos”. Os resultados estão representados nos gráficos de resistência ao impacto e energia de fratura em função da fração volumétrica de fibras de carbono das Figuras 6.30 e 6.31. Analisando as duas figuras observa-se que os valores de resistência ao impacto e energia de fratura são, quando comparados com materiais estruturais de engenharia, bem inferiores. Entretanto, estas características mecânicas devem ser consideradas apenas como propósito de manuseio, montagem e outros processos inerentes da aplicação destes compósitos.

Nas Figuras 6.30 e 6.31, verifica-se que o comportamento em função do teor de fibras é praticamente o mesmo, tanto no em relação a resistência ao impacto quanto a energia de fratura, para as amostras com aditivos. Os valores são superiores, por exemplo: em até 70% para fração volumétrica igual a 0,7, que os valores apresentados para a amostra sem aditivo, indicando que os aditivos antioxidantes servem como cargas de reforço dos compósitos.

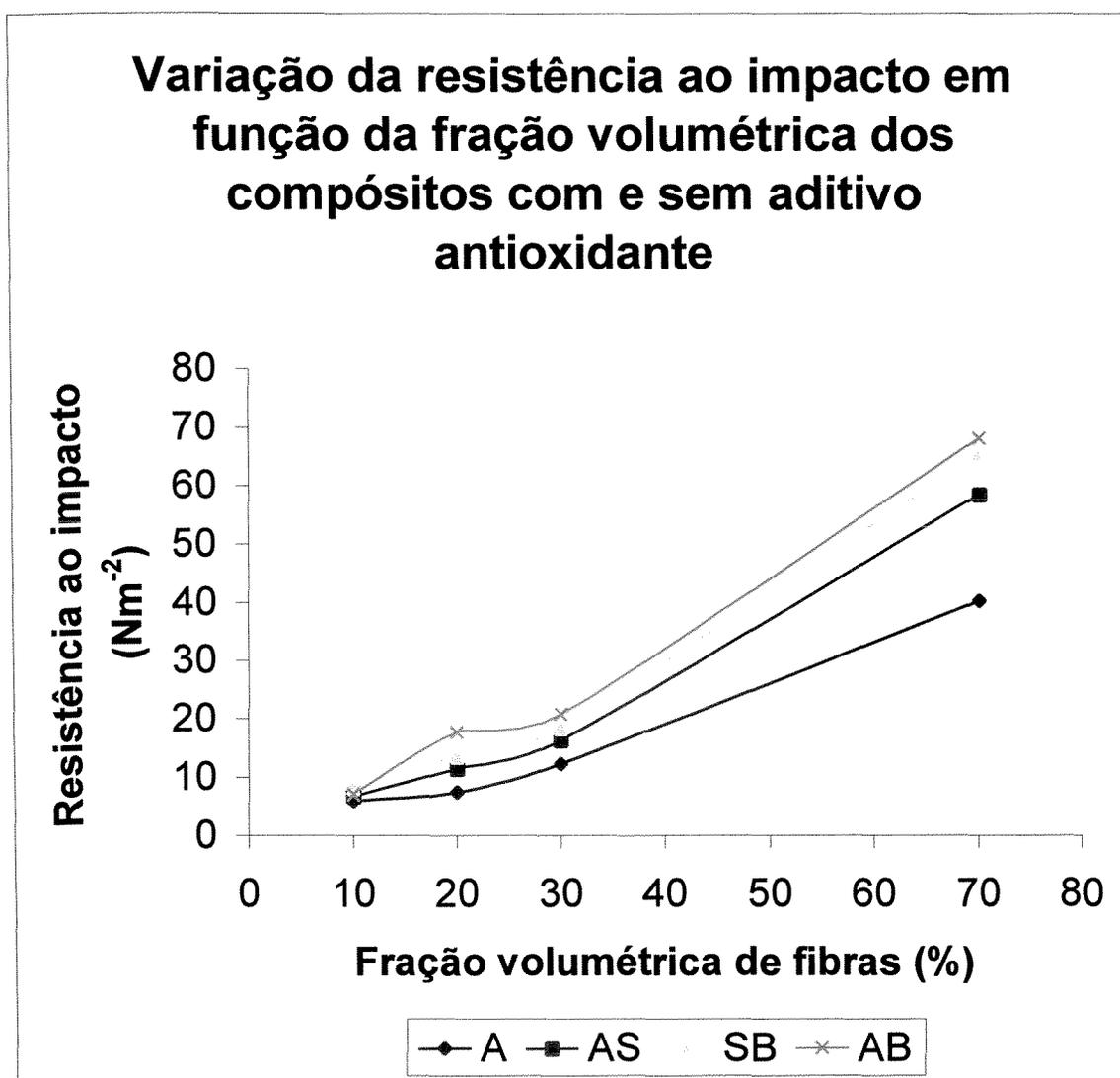


Figura 6.30: Valores da resistência ao impacto dos compósitos, com e sem aditivo antioxidante, em função da fração volumétrica de fibras de carbono.

Os valores obtidos para a resistência ao impacto e energia de fratura para as amostras, com e sem aditivo antioxidante, nas frações volumétricas de fibras iguais a 10, 20 e 30%, considerando as dispersões são, dentro de cada fração, próximos, mostrando a grande influência da porosidade inerente destes compósitos nas propriedades mecânicas.

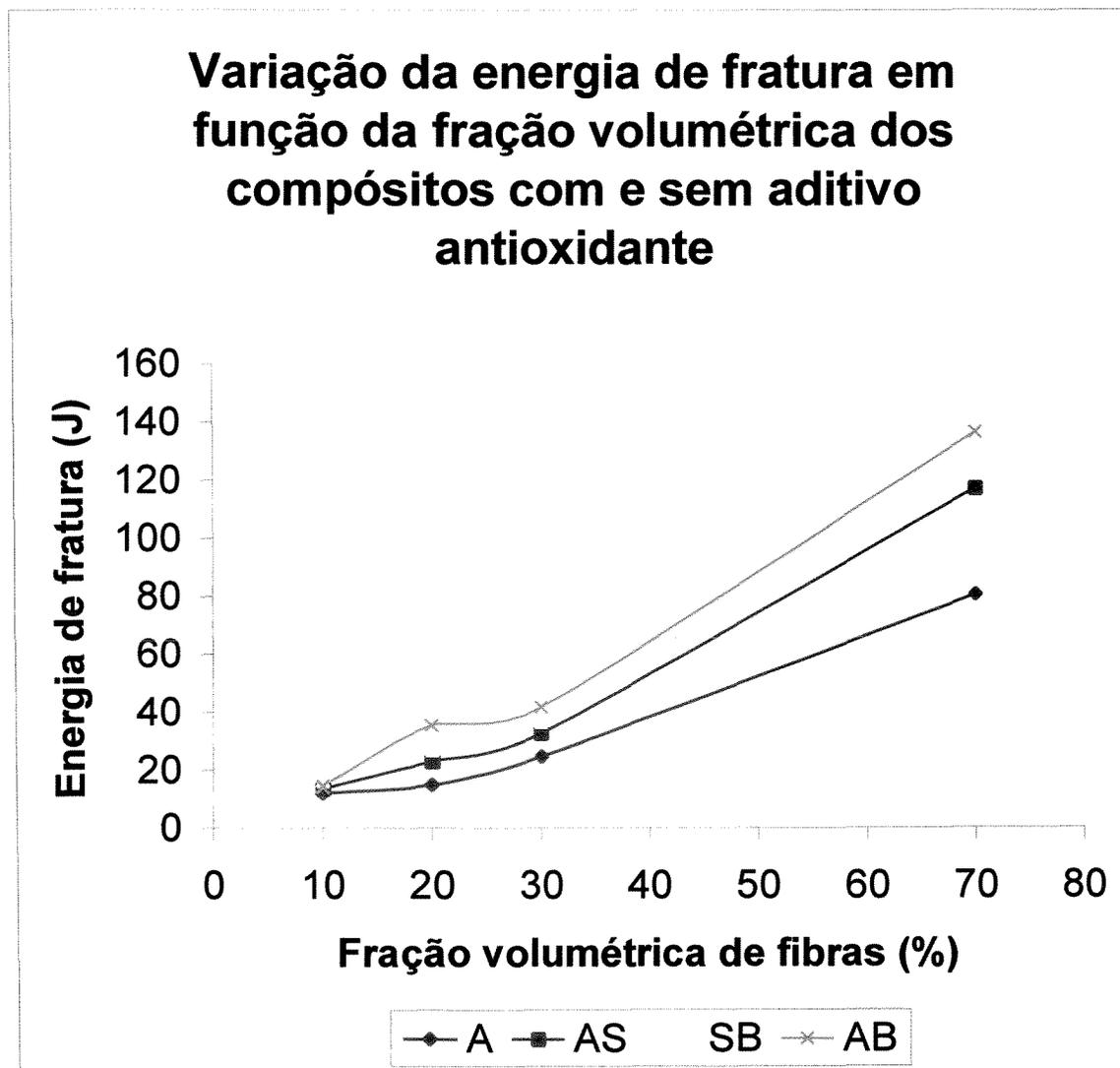


Figura 6.31: Variação da energia de fratura em função da fração volumétrica dos compósitos com e sem aditivo antioxidante.

6.9 CORRELAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA APARENTE DOS COMPÓSITOS, COM E SEM ADITIVO ANTIOXIDANTE, COM A RESISTÊNCIA AO IMPACTO.

Os valores de energia absorvida resultantes dos ensaios de resistência ao impacto dos compósitos, com e sem aditivos antioxidantes, correlacionados com os valores de massa específica aparente, estão apresentados no gráfico da Figura 6.32.

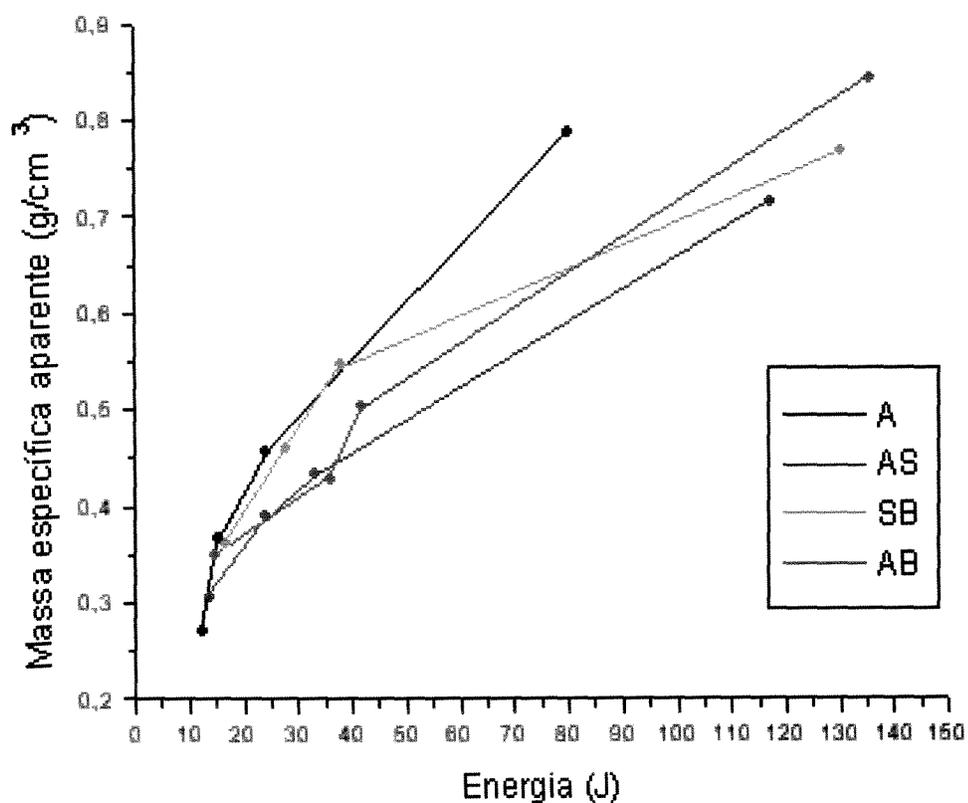


Figura 6.32: Correlação da resistência ao impacto com a massa específica dos compósitos, com e sem aditivo antioxidante.

Analisando a Figura 6.32, verifica-se que a energia absorvida pelo compósito durante o ensaio de resistência ao impacto é diretamente proporcional à massa específica aparente, independente do tipo de antioxidante utilizado. Comparando o comportamento da curva correspondente aos compósitos sem aditivos, A, verifica-se que, dentro da faixa de valores de energia absorvida obtida, isto é: 11,90 até 80,24 J, os valores de massa específica aparente são superiores aos valores obtidos para os compósitos aditivados com o boro e com a mistura boro e silício. Observa-se, ainda, que o comportamento da curva representativa do compósito A e do compósito AS é o mesmo até cerca de 40 J de energia absorvida, ou cerca de 0,55 de massa específica aparente. A partir destes valores ocorre uma diferenciação do comportamento resultando em valores de massa específica aparente maiores para os compósitos sem aditivo, A, quando comparados nos mesmos níveis de energia absorvida. Portanto, analisando o gráfico da Figura 6.32, podem-se correlacionar valores de massa específica aparente do compósito, ou seja, leveza do material, com requisitos específicos de projeto quanto à resistência ao impacto.

6.10 CORRELAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA APARENTE DOS COMPÓSITOS, COM E SEM ADITIVO ANTIOXIDANTE, COM A RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO.

Os valores de perda de massa determinados durante os ensaios de resistência à oxidação dos compósitos, com e sem aditivos antioxidantes, correlacionados com os valores de massa específica aparente, estão apresentados no gráfico da Figura 6.33.

Analisando a Figura 6.33, verifica-se que a perda massa determinada durante o ensaio de resistência à oxidação dos compósitos é inversamente proporcional à massa específica aparente, independente do tipo de antioxidante utilizado. Verifica-se, também, que para os compósitos aditivados com o boro, AB, a variação da perda de massa em relação à faixa de massa específica estudada é muito pouca e que a taxa de proporcionalidade é menor que a dos outros compósitos.

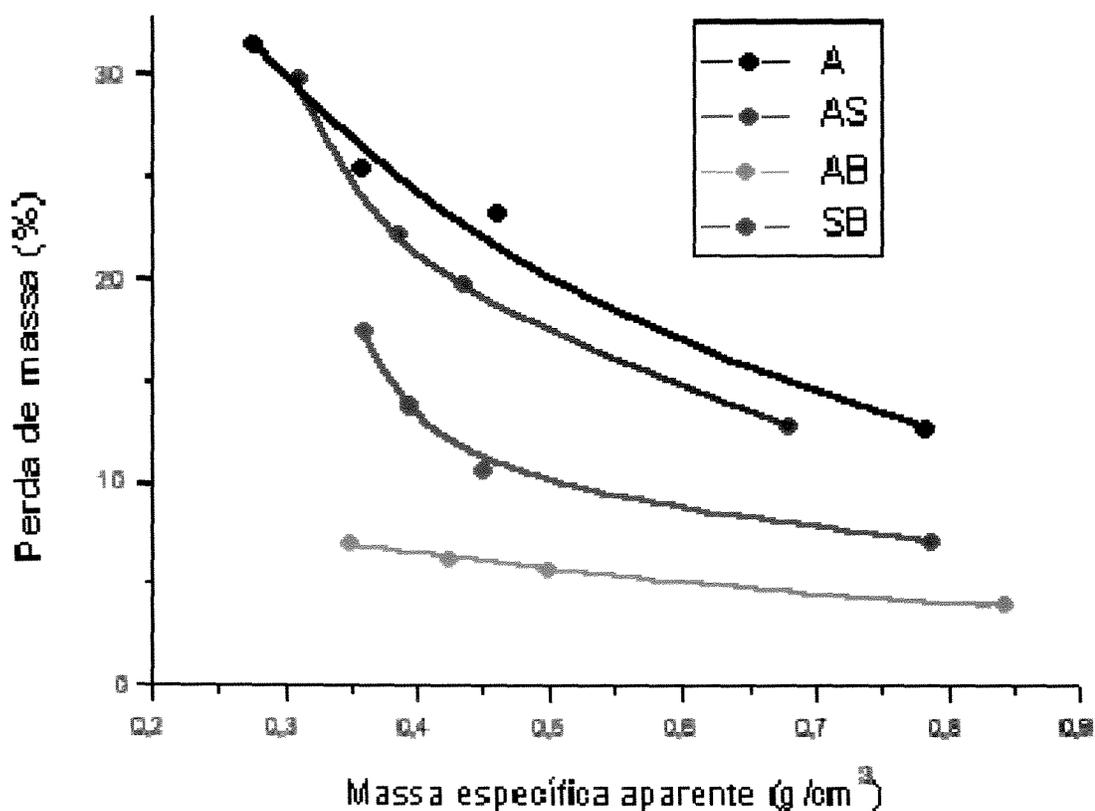


Figura 6.33: Correlação da perda de massa durante o ensaio de resistência à oxidação com a massa específica dos compósitos, com e sem aditivo antioxidante.

Comparando o comportamento das curvas da Figura 6.33, observa-se que as amostras de compósito sem aditivo, A, e aditivadas com silício, AS, apresentam praticamente a mesma correlação entre a perda de massa por oxidação e a massa específica aparente. Observa-se, ainda que as amostras de compósito aditivadas com boro e silício, SB, apresentam comportamento intermediário com relação às amostras A e AS e as amostras AB estudadas e que, entre a faixa de massa específica estudada para este compósito, isto é: entre 0,36 e 0,79 g/cm³, ocorre uma perda de massa de aproximadamente 50%. Finalmente, analisando as curvas características de cada amostra dos compósitos estudados representados na Figura 6.33, podem-se correlacionar valores de massa específica aparente do compósito, ou seja, leveza do material, com requisitos de resistência à oxidação de cada projeto.

6.11 ANÁLISE DA FRATURA DOS COMPÓSITOS, COM E SEM ADITIVO ANTIOXIDANTE, APÓS ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO.

Os aspectos dos corpos-de-prova e os mecanismos de fratura das amostras de compósitos, após ensaios de resistência ao impacto, são analisados utilizando-se as técnicas de microscopia: estereoscópica e eletrônica de varredura (MEV), conforme descrito no Capítulo 5 – “Materiais e Métodos”.

As Figuras 6.34, 6.35 e 6.36 representam, respectivamente os aspectos dos corpos-de-prova após ensaio de resistência ao impacto das amostras AS 10, AS 30 e AS 70. que representam, guardada a porcentagem de fibras de carbono de cada amostra, todos os compósitos estudados nesta tese. Analisando a Figura 6.34, amostra AS 10, observam-se as trincas resultantes do ensaio em toda a extensão da matriz de carbono em decorrência da pouca concentração de fibras de carbono, 10 %.

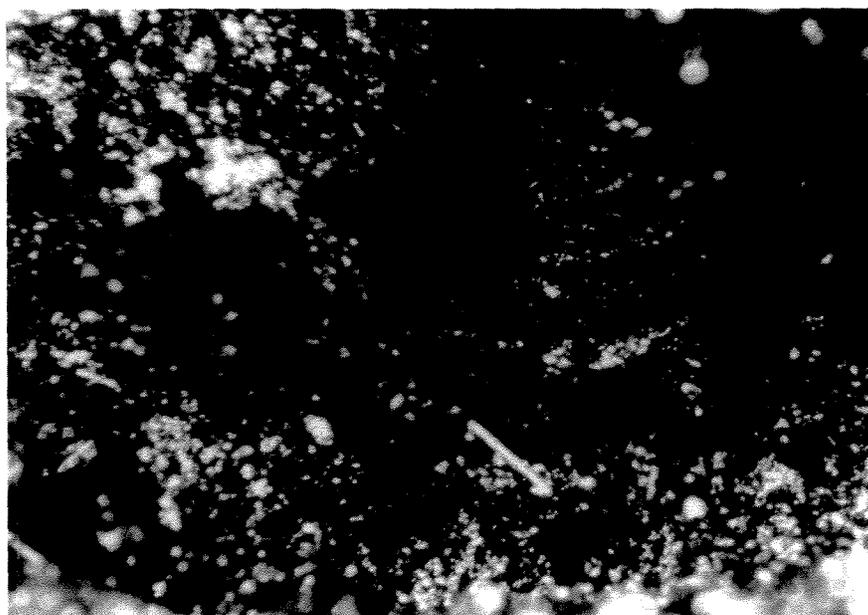


Figura 6.34: Micrografia correspondente ao corpo-de-prova aditivado com silício e fração volumétrica de fibras de 10%, AS 10, após ensaio de fratura, obtida por microscopia estereoscópica.

A Figura 6.35, referente ao aspecto do corpo-de-prova da amostra AS 30 após ensaio de resistência à fratura, mostra, em adição às trincas formadas, feixes de fibras de carbono arrancados da matriz carbonosa, indicando fraca adesão das fibras de carbono na matriz carbonosa.

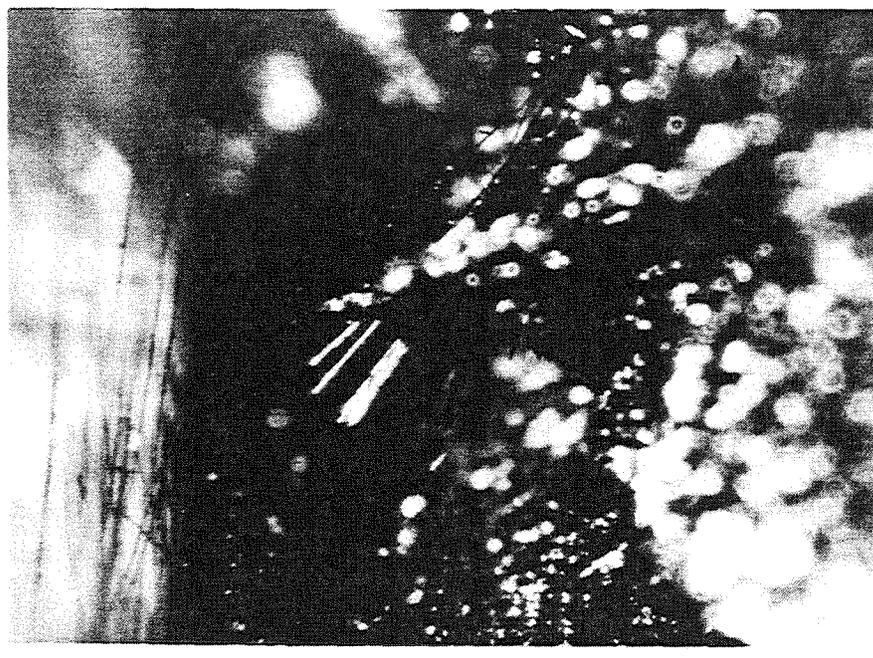


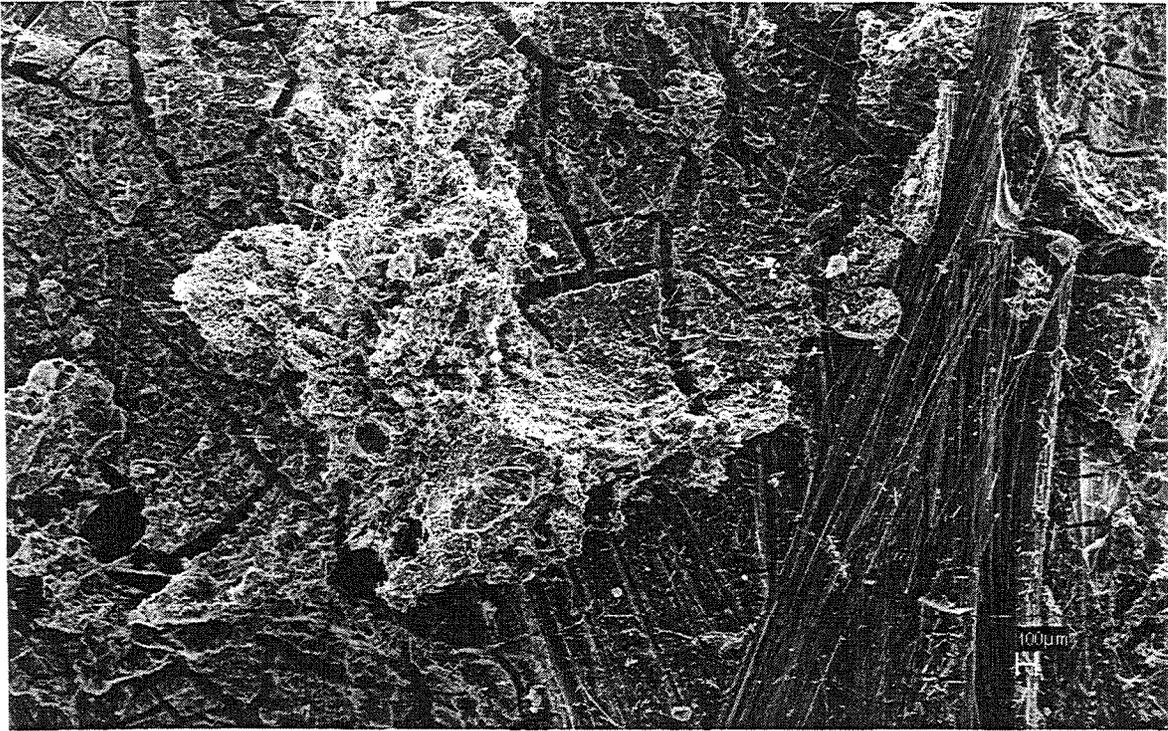
Figura 6.35: Micrografia correspondente ao corpo-de-prova aditivado com silício e fração volumétrica de fibras de 30%, AS 30, após ensaio de fratura, obtida por microscopia estereoscópica.

Na seqüência, analisando a Figura 6.36, amostra AS 70, verifica-se uma maior quantidade de fibras de carbono arrancada da matriz mostrando, portanto a contribuição destes elementos de reforço na fratura dos compósitos.

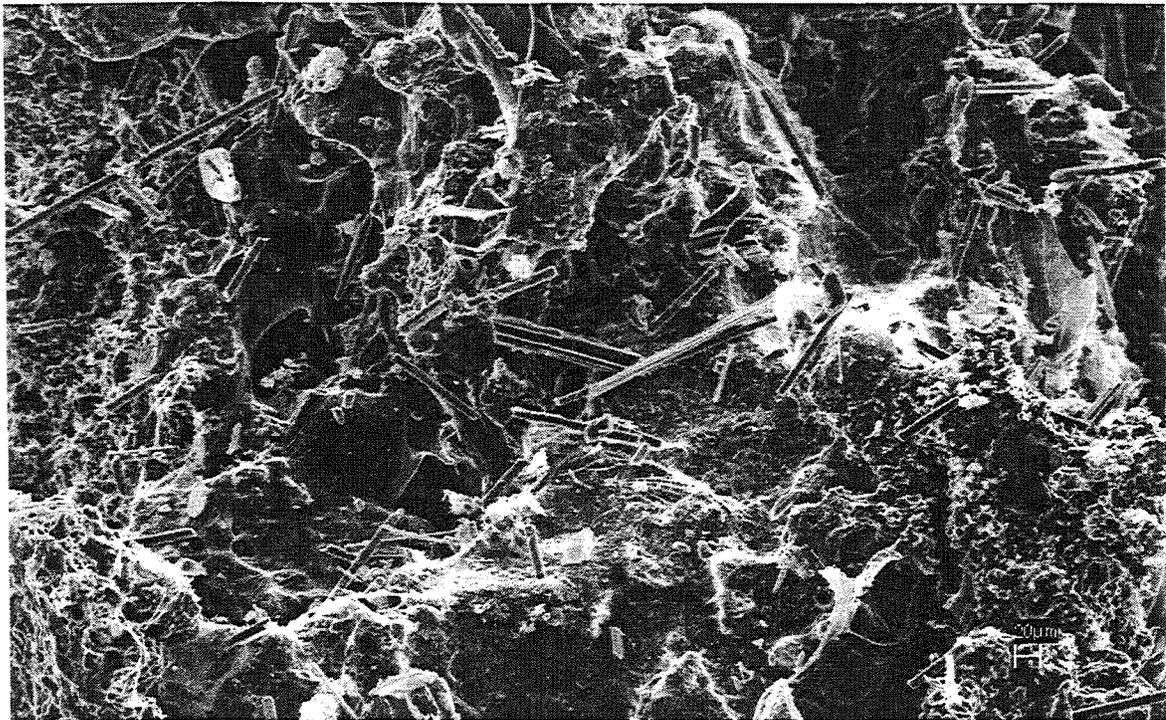


Figura 6.36: Micrografia correspondente ao corpo-de-prova aditivado com silício e fração volumétrica de fibras de 70%, AS 70, após ensaio de fratura, obtida por microscopia estereoscópica.

As Figuras 6.37 (a) e (b) mostram superfícies de fratura da amostra A 10, compósito sem aditivos antioxidantes e com 10 % de fibras de carbono. Analisando a Figura 6.37 (a), observam-se, na matriz, as estruturas celulares internas e as trincas, formadas durante o processo de carbonização quando na preparação do compósito, e marcas impressas de feixes de fibras de carbono deixadas em consequência do descolamento (“pull out”) e os diferentes planos formados na fratura. Na Figura 6.37 (b), pode-se observar, também, que os filamentos de FC não apresentam material da matriz carbonosa aderido ao longo da superfície exposta, mostrando, portanto, fraca adesão entre os constituintes.



(a)



(b)

Figura 6.37: Micrografias correspondentes à amostra A 10 obtidas por MEV, após ensaio de fratura.

A Figura 6.38 mostra a superfície de fratura da amostra AB 10, compósito aditivado com boro e fração volumétrica de fibras igual a 10 %. Observam-se partículas de óxido de boro dispersas na amostra, fraturas na matriz de carbono e descolamento dos filamentos de fibras de carbono, que estavam dispostas na região que ocorreu tração. Mostra, ainda, que os filamentos dispostos em outras direções, na região onde ocorre a fratura, são quebrados por mecanismo de cisalhamento.

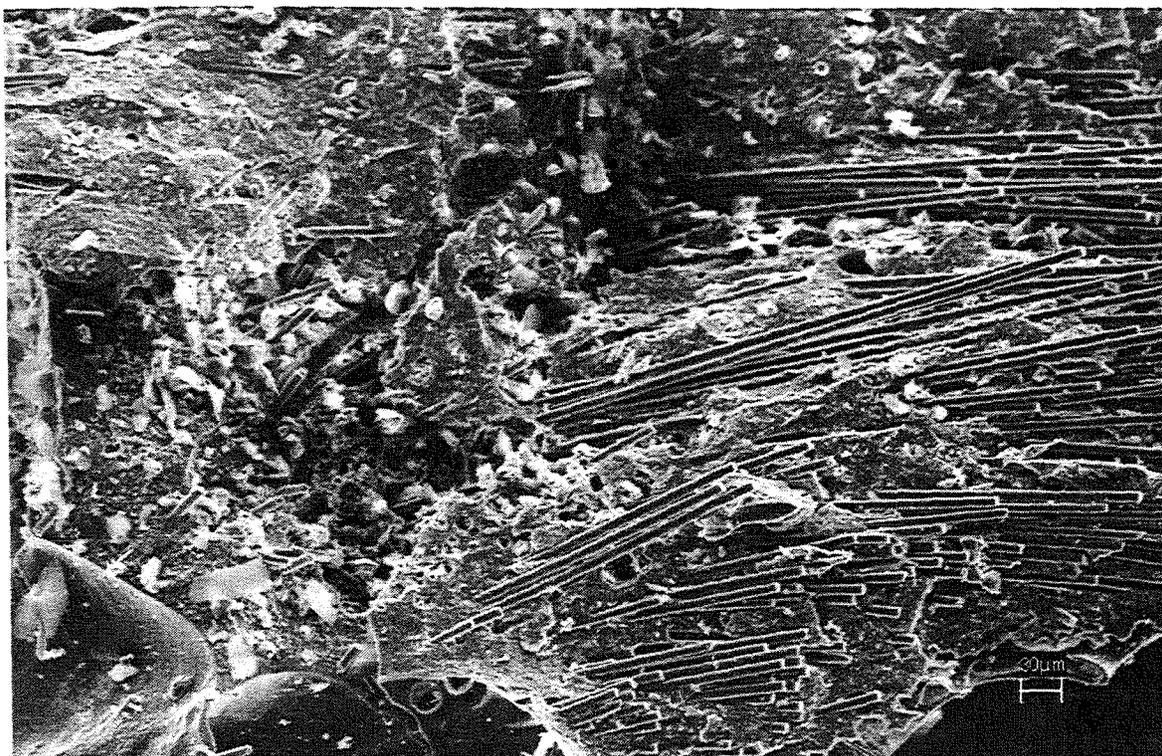
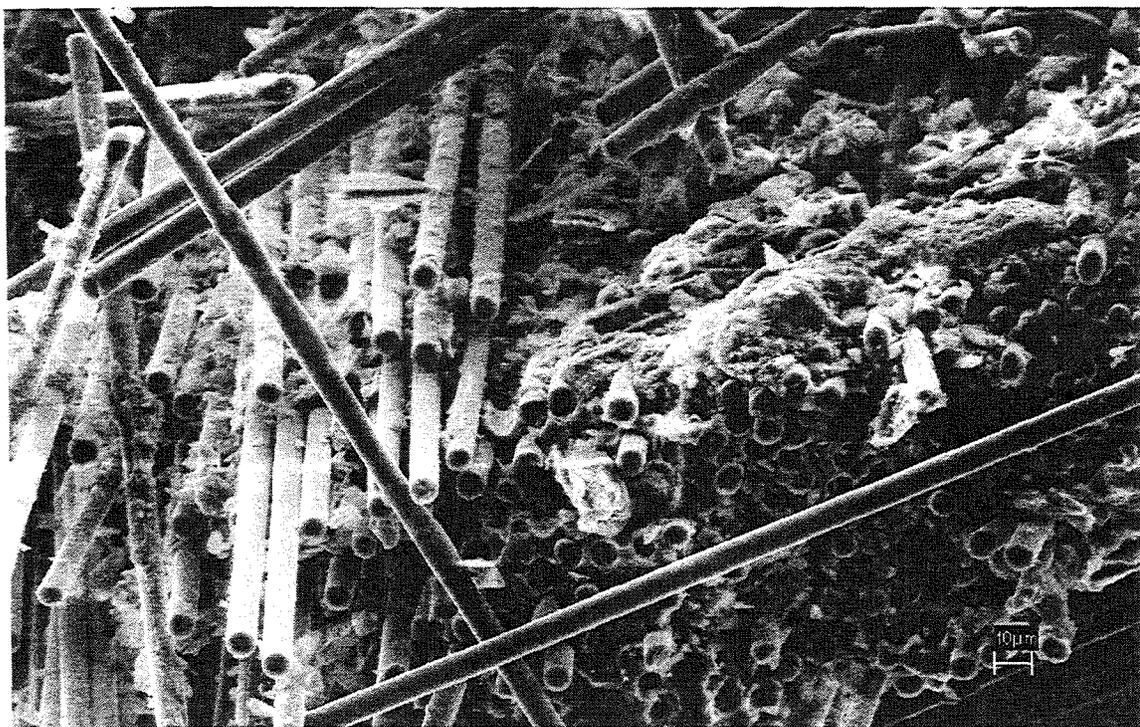


Figura 6.38: Micrografia correspondente à amostra AB 10, obtida por MEV, após o ensaio de fratura.

As Figuras 6.39 (a) e (b) mostram superfícies de fratura da amostra AB 70, compósito aditivado com boro e fração volumétrica de fibras igual a 70 %. Observa-se que a região onde ocorreu a fratura está bem compactada e que os filamentos de fibras estão dispostos aleatoriamente. A presença de porções de matriz de carbono aderida ao longo dos filamentos, Figura 6.39 (b) mostra a boa adesão entre a fibra e matriz no compósito.



(a)



(b)

Figura 6.39: Micrografias correspondentes à amostra AB 70 obtidas por MEV, após ensaio de fratura.

A Figura 6.40 mostra a superfície de fratura da amostra AS 70, compósito aditivado com silício e fração volumétrica de fibras igual a 70 %. Observam-se partículas de óxido de silício dispersas na amostra e que a região onde ocorre a fratura está bem compactada e os filamentos de fibras estão dispostos aleatoriamente. A figura mostra ainda, a boa adesão entre os materiais constituintes do compósito e que os filamentos que apresentam fraturas são quebrados por mecanismo de cisalhamento.

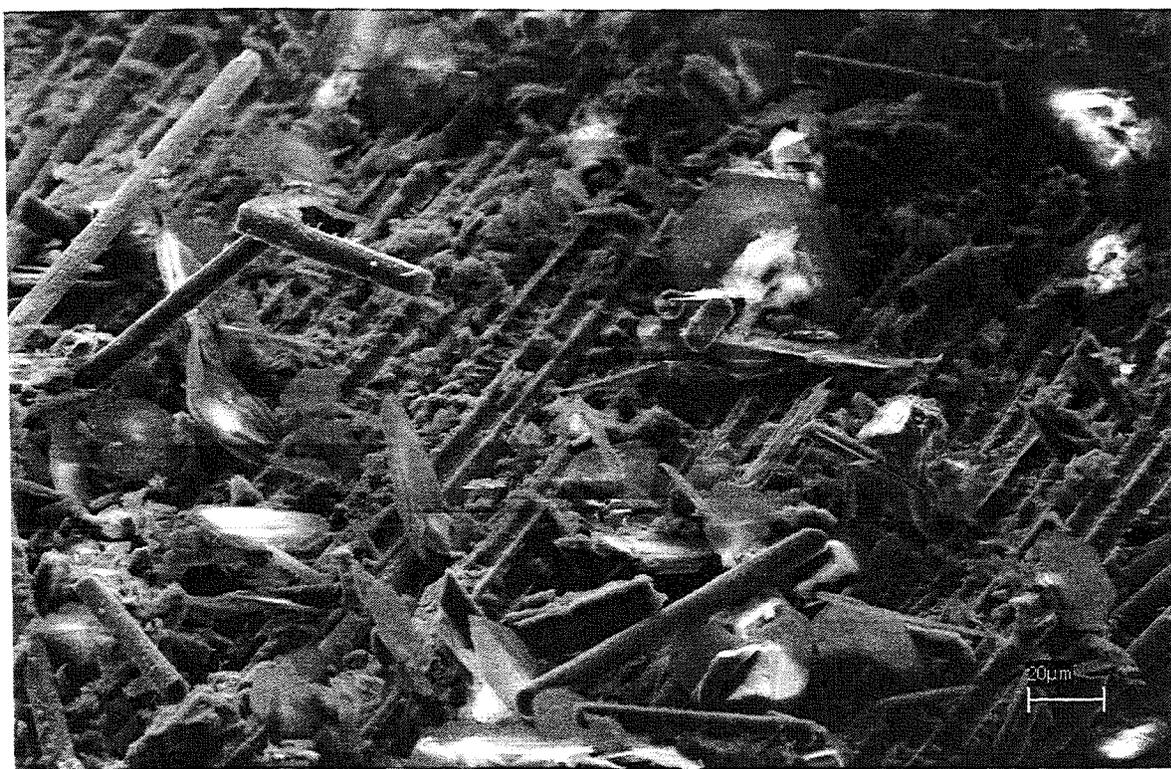


Figura 6.40: Micrografias correspondentes à amostra AS 70 obtidas por MEV, após ensaio de fratura.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nas análises de microscopia e resistência à oxidação e ablação com os compósitos carbono-carbono estudados pode-se concluir que o agente formador de estrutura celular interna utilizado, fécula de mandioca, na quantidade estudada, permite obter compósitos com estrutura interna regular. Obtém-se um desempenho em termos de leveza e características isolantes térmicas adequadas para a utilização como artefatos para serem utilizados nos programas espaciais brasileiros de lançadores de satélites cujas coifas podem ser reutilizáveis.

Dos resultados obtidos nos ensaios de oxidação pode-se concluir que, dentro os agentes antioxidantes utilizados, destaca-se o boro, pois este elemento mostrou um maior desempenho em termos de proteção quanto à oxidação, até a temperatura de 1373 K, dos compósitos nas percentagens volumétricas de fibras estudadas. Os compósitos obtidos utilizando-se este agente antioxidante apresentam uma perda de massa máxima de 6%, quando expostos por 16 minutos na temperatura de 1373 K, e perda de massa entre 12 e 18%, quando aquecidos a partir da temperatura ambiente até a temperatura de 1373 K, ao ar.

Dos resultados obtidos nos ensaios de ablação pode-se concluir que a fração volumétrica de fibras de carbono nos compósitos, assim como a disposição aleatória das fibras na matriz carbonosa, tem maior influência que os agentes antioxidantes estudados e nas condições utilizadas. Maiores destaques são os compósitos com fração volumétrica igual a 70% que, nas condições de ensaio, apresentam boas características como isolantes térmicos.

Dos resultados obtidos nos ensaios de resistência ao impacto pode-se concluir que a resistência ao impacto e a energia de fratura dos compósitos são influenciadas diretamente pelo teor de fibras de carbono e pela porosidade dos compósitos. Os compósitos com 70% de fibras de carbono apresentam valores de resistência e energia dez vezes superiores aos compósitos com 10% de fibras de carbono.

O estudo permite obter uma correlação do desempenho de resistência à oxidação e resistência ao impacto dos compósitos, em função do agente antioxidante, massa específica

aparente e fração volumétrica de fibras de carbono, de modo a estimar e otimizar estes compósitos com as condições de projeto exigidas.

As micrografias das amostras ensaiadas por impacto mostram que o mecanismo predominante de falha é por descolamento das fibras de carbono da matriz carbonosa (“pull-out”).

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudos com compósitos carbono-carbono, obtidos após etapa de grafitação, utilizando antioxidantes com silício para verificar o desempenho para temperaturas superiores a 1773K.
- Determinação de características térmicas, tais como: condutividade, expansão e isolamento, dos compósitos carbono-carbono de alta porosidade.
- Estudo da influência do comprimento das fibras de carbono e da granulometria dos aditivos antioxidantes na isolamento térmica e cinética de reação oxidativa dos compósitos carbono-carbono.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNELLI - 1984, J. A. M., Propriedades térmicas, óticas, elétricas, degradação, inflamabilidade e outras propriedades gerais dos polímeros, No: Introdução aos Polímeros, Capítulo 4, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1984.

ASTM C 20 - 87, “ Standard test for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water”, American Society for Testing and Materials, 1987.

ASTM D 256 – 87; “Standard Test Method of Impact Resistance of Plastics and Electrical Insulating Materials”, American Society for Testing and Materials, 1987.

ASTM E 285 – 80; “Standard Method for Oxiacetylene Ablation Testing of Thermal Insulation Materials”, American Society for Testing and Materials, 1980.

BAHL - 1981, O.P., MANOCHA, L.M., BHATIA, G., DHAMI, T.L., AGGARWAL, R.K. Development of carbon-carbon technology at NPL. Journal of Scientific & Industrial Research, v. 50, p.533-538, 1991.

BAHL - 1986, O.P., “Development of Carbon-Carbon Composites. Carbon Technology Unit, National Physical Laboratory”, New Delhi, India, citado na referência (FERREIRA – 1992).

BUCHANAM - 1995, F. J., LITTLE, J. A. Particulate-containing glass sealants for carbon-carbon composites. Carbon, v. 33, 491, 1995.

BURNS - 1976, R. L., COOK, J. L. “Pressure carbonization of petroleum pitches” In: Petroleum Derived Carbons, ACS Symposium Series, v.21, Ed. Deviney, M.L., O’Grady, T.M., Part 13, 1976.

CAIRO - 1998, Carlos Alberto Alves, “Desenvolvimento de um sistema de proteção antioxidante para o compósito carbono reforçado com fibras de carbono”, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. São Paulo:, 1998. 147p.

CASTRO - 1991, L. D., Inibition of oxidation of carbon materials, PhD Thesis, University of Bath, 1991, citado na referência (PARDINI – 1994).

CHANG - 1979, H. W., RUSNAK, R. M. Oxidation behavior of carbon carbon composites. Carbon v.17, p.407-410, 1979.

CHOU - 1990, S. T., WU, H. D., CHOU, H. Y., WANG, K. L., CHEN, C. I., HSU, S. E. Surface protection of 3D-carbon-carbon composite at elevated temperature. Proceedings of The First European East - West Symposium on Materials and Process, p. 409-415, 1990.

COSTELLO - 1986, J. A., TRESLER, R. E., Oxidation kinetics of silicon carbide crystals and ceramics I, in dry oxygen, J. Am. Ceramic Soc., V. 69 n. 9, 1986.

CROCKER - 1991, P. , MCENANEY, B., Flexural strength and fracture mechanisms of oxidised 2D-carbon-carbon composites, Carbon v. 29, 1991.

DA SILVA - 1991, José Luís Gomes. “Estudo do comportamento das fibras de carbono tipo i e tipo ii em tração simples e tração em nó”. São José dos Campos: Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, 1991. Tese (Mestrado).

DEL'ARCO JÚNIOR - 1992, Antonio Pascoal. “Caracterização de fibras de poliácrlonitrila precursoras de fibras de carbono”. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 1992. Tese (Mestrado).

DEL'ARCO JÚNIOR - 1997, Antonio Pascoal. “Análise e desenvolvimento do processo de obtenção de fibras de carbono a partir da estabilização oxidativa das fibras de poliácrlonitrila”. Campinas: Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 1997. 141 p. Tese (Doutorado).

DELMONT - 1987, J.. “Technology of Carbon and Graphite Fiber Composites”. , Florida: Robert E. Krieger Publishing Company, 1987.

DONGES - 1970, E.; VOHLER, Chemische technologie part 1, Winnacker, Kuchler (Ed.) Carl Hanser Verlag, Munchen, p.643, 1970. Citado na referência (HEYM - 1981).

DUTRA - 1997, R. C. L., Procedimento Interno PI/CIN-101: Procedimento para preparação de amostras para análise por espectroscopia no infravermelho, CTA, São José dos Campos, 1997.

EHRBURGER - 1986, P., BARANNE, P., LAHAYE, J., Inhibition of the oxidation of carbon-carbon composite by boron oxide, Carbon , v. 24, n.4, 1986.

EDWARDS - 1989, I. A. S., Structure in carbons and carbon forms. In: Introduction to Carbon Science- Chapter 1. London: Butterworths & Co. Editor Prof. Harry Marsh, University of NewCastle, 1989.

FERGUS - 1995, J. W., WORRELL, W. L. Silicon-carbide/ boron containing coatings for the oxidation protection of graphite. Carbon, v.33, 537, 1995.

FERREIRA - 1992, Sergio Rebello; “Estudo do Processo de Obtenção e Caracterização das Propriedades Mecânicas de Conjugados Carbono-Carbono Tridirecionais” Tese de Mestrado, ITA, São José dos Campos, SP, 1992.

FERREIRA - 1994, Gilton Esperidião. “Processamento, caracterização mecânica e análise térmica de compósitos carbono-carbono tridimensionais”. Tese de Mestrado, ITA, São José dos Campos, SP, 1994.

FITZER - 1969, E., SCHAFER,W., YAMADA, S., “Formation of glasslike carbon by pyrolysis of polyfurfuryl alcohol and phenolic resin”, Carbon, v.7, n. 6, 643, 1969, citado na referência (CAIRO – 1998).

FITZER - 1971, E., BURGER, A., “The formation of carbon/carbon by thermally decomposing carbon-fibre-reinforced thermosetting polymers”. In: International Conference on Carbon, Their Composites and Applications (Plastics Institute), Paper n.36 , London, 1971.

FITZER - 1972, E., TERWIESCH, B. Carbon-Carbon composites unidirectionally reinforced with carbon and graphite fibers. Carbon v.10, n.4, p.383-390, Great Britain, 1972.

FITZER - 1978, E., GEIGL, K.H., HUTTNER, W. “Studies on matrix precursor materials for carbon-carbon composites”. In: 5th London International Carbon and Graphite Conference v.1, p.493, Society of Chemical Industry, London, 1978.

FITZER - 1984, E. “Carbon based composites”. In: Plenary Lecture at Carbon 84, Bordeaux, 1984.

FITZER - 1985, E. “Technical status and future prospect of carbon fibres and their application in composites with polymer matrix (CFRPs)”. In: Carbon Fibres and their Composites, Erich Fitzer, United Nations Financing System for Science and Technology for Development (UNFSSTD), New York, p. 3-43, 1985.

FITZER - 1987, E., “The future of carbon-carbon composites. Carbon”, v.25, n.2, p.163-190, 1987.

FISCHBACH - 1977, D. B., UPTEGROVE, D. R., Proc. 13th Biennial Conference on Carbon, 1977, citado na referência (CAIRO – 1998).

GEE - 1991, S. M., LITTLE, J. A., Oxidation behaviour and protection of carbon/carbon composites, Journal of Materials Science, v. 26, 1991.

GRAÇA - 1997, M. L. A. Microscopia eletrônica de varredura – MEV. Relatório Interno da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço, do Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos, 1997.

GRAY - 1990, G., SAVAGE, S., HUNTER, A. Production of carbon-carbon composites using HIP techniques. 4th International Conference on Isostatic Pressing, UK, 1990.

GUO - 1995, M., SHEN, K., ZHEMG, Y. Multilayered coatings for protecting carbon-carbon composite from oxidation. Carbon, v. 33, 449, 1995.

HALO - Informe Técnico – 1986; Resinas Fenólicas – Resana S/A Indústrias Químicas, No. 04, Março 1986.

HAN - 1987, K. H., ONO, K. S., St. PIERRE, G. R., Rate of oxidation of carbon fiber/marbon matrix composites with antioxidation treatment at high temperature,. J. Electrochem. Soc., 134 (4), p. 1003, 1987, citado na referência (CAIRO – 1998).

HATTA - 1999, H., AOKI, T., KOGO, Y., YARII, T., High-temperature oxidation behavior of SiC-coated carbon fiber-reinforced carbon matrix composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 30, 1999.

HEYM - 1981, M., FITZER, E. “Carbon fibre reinforced carbon, processing and uses of carbon fibre reinforced plastics”; VDI-Verlag, p.85-105, 1981.

HISHIYAMA - 1974, Y., INAGAKI, M., KIMURA, S., YAMADA, S. Graphitization of carbon fibre/glassy carbon composites. Carbon, v.12, n.2, p.249-258, 1974.

HOLMQUIST – 1961, citado em “Phase diagrams for ceramists”; Vol. I, Ed. The American Ceramic Society (1969)

HOLZ - 1985, R.A., US Patent n. 4,515,860, 1985, citado na referência (CAIRO – 1998).

HUETTNER - 1990, W., Potential of carbon/carbon composites as structural materials, NATO ASI Series E: Applied Science, v. 177 in: Carbon Fibers Filaments and Composites, Ed. J. L. Figueiredo et al., 1990.

INAGAKI - 1989, M. Mesophase control by pressure carbonization. Proc. of the Indo-Japanese Workshop on Pitch and Pitch Based Products, Indian Carbon Society, p. 1-14, New Delhi, 1989.

JOHNSON - 1989, D. J., Carbon fibres: manufacture, properties, structure and applications In: Introduction to Carbon Science- Chapter 6. London: Butterworths & Co. Editor Prof. Harry Marsh, University of Newcastle, 1989.

JONES - 1975, R. M., Mechanics of Composite Materials, McGraw-Hill, New York, 1975.

KÄMPF - 1986, G. Characterization of plastics by physical methods: experimental techniques and practical application. Hanser Publishers, Munich, 1986.

KIMURA - 1986, S., YASUDA, E., TANABE, Y., MACHINO, H. Graphitization of thermosetting resin derived carbon matrix in c/c composite. Report of the Research Laboratory of Engineering Materials, Institute of Technology, n. 11, Tóquio, 1986.

KNOP - 1985, A., PILATO, L.A. Phenolic resins - chemistry, applications and performance. Future directions. Springer-Verlag, Berlin, 1985.

KO - 1989, F.k. Three-dimensional fabrics for composite material. In: Composite Materials Series v.3 - Textile Structural Composites. Amsterdam: Tsu-Wei Chou e Frank K. Ko, 1989.

KOBAYASHI - 1995, K., MAIEDA, K., SANO, H., UCHIYAMA, Y. Formation and oxidation resistance of the coatings formed on carbon material composite of B₄C-SiC powder. Carbon, v.33, 397, 1995.

KOCHLING - 1982, K.H., MCENANEY, B., ROZPLOCH, F., FITZER, E. International Committee for Characterization and Terminology of Carbon- First Publication of 3 Tentative Definition"; Carbon v.20, n.5, p. 445-449, Great Britain, 1982.

KOTLENSKY - 1973, W.V., "Deposition of pyrolytic carbon in porous solids", in: Chemistry and Physics of Carbon. vol.9, ed. P. L. Walker Jr. & Peter A. Thrower, 1973.

KRAUSE - 1983, A., LANGE, A., EZRIN, M., *Plastics Analysis Guide: Chemical and Instrumental Methods*, Hanser Publishers, Munich, 1983.

LAUDO DE ANÁLISE PERACIT - 1999; Departamento de Análise da Perstorp do Brasil Ind. e Com. Ltda - Divisão Química, Setembro de 1999.

LOURENÇO - 1999, V. L., RELATÓRIO INTERNO DE ENSAIO DA DIVISÃO DE QUÍMICA DO INSTITUTO DE AERONÁUTICA E ESPAÇO No. AT/TGA-V17/99: Análise Térmica (TGA) de Resina Fenólica RESAFEN 13-338 E PERACIT 3027-U, 1999.

LYNCH - 1972, J. F. , MOROSIN, B. *Journal American Ceramic Society*, V. 55 , n. 8, p.409, 1972, citado na referência (CAIRO - 1998).

MACKAY - 1969, H.A., Sandia Labs. Report nº. SC-RR-68-651, 1969. Citado na referência (SAVAGE - 1993).

MCALLISTER - 1983a, L.E., LACHMAN, W.L., "Multidirectional carbon-carbon composite". In: *HANDBOOK OF COMPOSITE - FABRICATION OF COMPOSITE*, v.4, Chapter III, p.109-175. Kelly and S.T. Mileiko, 1983.

MCALLISTER - 1983b, L. E., HILL, J. E. Jr. "Thermosetting resin impregnantes for use in carbon/carbon composite processing". In: 16th Biennial Conference on Carbon, p.476-477, San Diego, California, 1983.

MCALLISTER - 1983c, L. E., BURNS, R. L. Pressure carbonization of pitch and resin matrix precursors for use in carbon-carbon composite processing. 16th Biennial Conference on Carbon, p.478-479, California , 1983.

MCENANEY - 1989, B., MAYS, T. J. Porosity in carbons and graphites. In: Introduction to Carbon Science- Chapter 5. London: Butterworths & Co. Editor Prof. Harry Marsh, University of NewCastle, 1989.

MCKEE - 1986, D.W., Borate treatment of carbon fibers and carbon-carbon composites for improved oxidation resistance, Carbon , v. 24, n.6, 1986.

MCKEE - 1987, D.W., Oxidation behavior and protection of carbon-carbon composites, Carbon , v. 25, n.4, 1987.

MCKEE - 1988, D.W., Oxidation behavior of matrix-inibited carbon-carbon composites, Carbon , v. 26, n.5, 1988.

MCKEE - 1991, D.W., Oxidation protection of carbon materials, in: Physics and Chemistry of Carbon , v. 23, Part 3, 1991.

MADORSKY - 1953, S.L., HART, V.E., STRAUS, S., SEDLAK, V.A.; "Thermal degradation of tetrafluoroethylene and hydrofluoroethylene polymers in a vacuum", Journal of Research of the National Bureau of Standards, 51, n. 6, 327-333, 1953. Citado na referência (SAVAGE – 1993).

MANO - 1985, E. B. Introdução a Polímeros. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1985, p. 111.

MARINKOVIC - 1991, S. "Carbon-Carbon composites prepared by chemical vapour infiltration - 15 years later". Carbon, v.29, n.6, p.747-752, 1991.

MARSH - 1989, H., HUO, K., "Kinetics and catalysis of carbon gasification". In: Introduction to Carbon Science- Chapter 4. London: Butterworths & Co. Editor Prof. Harry Marsh, University of NewCastle, 1989.

MIDDLETON - 1990, D.H.. Composite Materials in Aircraft Structures. , Singapore: Longman Scientific & Technical, 1990.

MORIMOTO - 1995, T., OGURA, Y., KONDO, M., UEDA, T.; “Multilayer coating for carbon-carbon composites”. *Carbon*, v. 33, 351, 1995.

NETO - 1991, Flamínio Levy. “The behaviour of externally-pressurised composite domes”. Liverpool: University of Liverpool, 1991. Tese (Doutorado).

OTANI - 1991, Satika. Estudo da conversão térmica de piches em mesofases e coques, precursores de materiais carbonosos e grafiticos. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - EPUSP, 1991. Tese (Mestrado).

PARDINI - 1990, Luiz Cláudio. Comportamento dinâmico-mecânico e à fratura de materiais compostos epóxi/elastômero/fibra de carbono. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 1990. Tese (Mestrado).

PARDINI - 1994, Luiz Cláudio, “The structure & properties of SiC-modified carbon fibre reinforced carbon composites”. Bath: University of Bath, 1994. Tese (Doutorado).

PATTEN - 1986, J.W., MOSS, R.W., FORCHT, B.A., US Patent n. 4,500,602, 1986, citado na referência (CAIRO – 1998).

RAGAN - 1992, S., EMMERSON, G. T., The effect of heat-treatment temperature upon the properties of matrix-inhibited carbon-carbon composite, *Carbon*, 30, p. 339, 1992.

RAND - 1989, B., HOSTY, A. J., WEST, S. Physical properties of pitch relevant to the fabrication of carbon materials. porosity in carbons and graphites. In: *Introduction to Carbon Science- Chapter 3*. London: Butterworths & Co. Editor Prof. Harry Marsh, University of NewCastle, 1989.

ROCKETT - 1965, citado em “Phase diagrams for ceramists”; Vol. I, Ed. The American Ceramic Society (1969).

RUMMLER - 1983, D. R. Recent advances in carbon-carbon materials systems, NASA Report 83N12162, p.293-312, 1983, citado na referência (CAIRO – 1998).

SAVAGE - 1993, G., "Carbon-Carbon Composites". London: Chapman & Hall, 1ª Edição, 1993.

SCHWARTZ - 1983, M. M., Composite Materials Handbook, McGraw-Hill Inc., 1983.

SHEEHAM - 1987, J. E., Oxidation-resistant carbon-carbon composites, in: Engineered Materials Handbook, vol. 1: Composites, p.911 ASM International, 1987.

SHEEHAM - 1989, J. E., Oxidation protection for carbon fiber composites, Carbon, v. 27, n.5, 1989.

SHUFORD - 1984, D.M., US Patent n. 4,465,777, 1984, citado na referência (CAIRO – 1998).

SING - 1985, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T.; "Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity - (RECOMMENDATIONS 1984)", Pure and Applied Chemistry, 57, n. 4, 603-619, 1985.

SMITH - 1979, A. L., Applied infrared spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1979.

SOGABE - 1996, T., NAKAGIMA, K., INAGAKI, M., Effect of boron-doping on structure and some properties of carbon-carbon composite, Journal of Materials Science ,31 p. 6469, 1996.

SOGABE - 1997, T., OKADA, O., KURODA, K., INAGAKI, M.; "Improvement in properties and air oxidation resistance of carbon materials by boron oxide impregnation", Carbon, v. 35, n. 1, 67-72, 1997.

STRIFE - 1988, J. R., SHEEHAM, J. E., Ceramics coating for carbon-carbon composites, Ceramic Bulletin, v.. 67 n. 2, 1988.

TAKAHASHI - 1999, M. F. K., RELATÓRIO INTERNO DE ENSAIO DA DIVISÃO DE QUÍMICA DO INSTITUTO DE AERONÁUTICA E ESPAÇO No. IR/M20/99: Análise por FTIR de Resina Fenólica PERACIT 3027-U, 1999.

THOMAS - 1993, C. R., “Essentials of Carbon-Carbon Composites”, Royal Soc. Chem. Great Britain, 1993.

URBANSKI - 1978, J., Handbook of analysis of synthetic polymers and plastics, Ellis Horwood Limited, 1978.

WALKER - 1959, P.L., RUSINKO, F., AUSTIN, L.G.; “Gas reactions of carbon”, Advances in Catalysis, v.11 , 133-221, 1959, Citado na referência (CAIRO – 1998).

WALKER - 1993, E. J., The importance of fibre type and fibre surface in crolling composite properties, in: Essencials of Carbon-carbon Composites, 1993, citado na (CAIRO – 1998).

WALRATH - 1979, D. E., ADAMS, D. F., Damage mechanisms/failure mechanics on carbon-carbon composites materials, Report no.UWME-DR-904-101-1, Wyoming, 1979.

WEI - 1994, W. C. J., WU, T. M. Oxidation of carbon-carbon composite coated with SiC-(Si/ZrSi₂)-ZrSi₂. Carbon, v. 32, 605, 1994.

WEISS - 1973, J. R., DIEFENDORF, R. J.,”Relationship of structure to properties in chemically vapor deposited silicon carbide”, Proceedings of IV International Conference on CVD – The Electrochemical Society, Ed. Wakefield, G., Blocher, J., 1973.

WESTWOOD - 1996, M. E., WEBSTER, J. D., DAY, R. J., HAYES, F. H., TAYLOR, R.; “Oxidation protection for carbon fibre composites”, Journal of Materials Science, v. 31, n. 6, 1389-1397, 1996.

WONG - 1986, F. W. K., DOSWELL, S. J., MALHERBE, M. C., “A study of the application and fabrication of advanced ceramics”, Reihe 5: Grund-und Werkstoffe, n. 109, 1986, citado na referência (CAIRO – 1998).

WU - 1991, Tsung-Ming, WEI, Wen-Cheng, HSU, Shu-En, On the oxidation kinetics and mechanisms of various SiC-coated carbon-carbon composites, Carbon , v. 29, n.8, 1991.

WYNNE - 1984, K. J., RICE, R. W., "Ceramics via polymer pyrolysis", In: Annual Review of Material Science, vol. 14, 1984.

YAMAMOTO - 1995, O., SASAMOTO, T., INAGAKI, M. Oxidation of Carbon composites by sic concentration gradient and zircon overcoating. Carbon, v.33, 359, 1995.

ZHAO - 1985, J. X., BRADT, R. C., WALKER, Jr. , P. L., Effect of air oxidation at 873K on the mechanical properties of a carbon-carbon composite, Carbon v. 23, n. 1, 1985.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE