

Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Química



UNICAMP

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DE COMPÓSITOS

REFORÇADOS COM FIBRAS DE PANOX e FIBRAS DE

ARAMIDA UTILIZADOS EM MATERIAIS DE FRICÇÃO

EM FREIOS AUTOMOTIVOS

Marco Henrique Zangiacomi

Orientador: Prof. Dr. Edison Bittencourt

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas, como parte
dos requisitos a obtenção do título de mestre em
Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Setembro / 2002

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

200306082

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	UNICAMP
	Z16d
V	EX
TOMBO BC/	52371
PROC.	124/03
C ☐	D ☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	
Nº CPD	

CM00179791-1

BIB ID 279886

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

Z16d

Zangiacomi, Marco Henrique

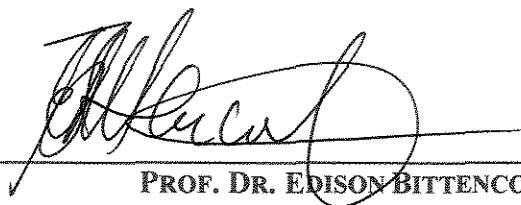
Desenvolvimento e análise de compósitos reforçados com fibras de panox e fibras de aramida utilizados em materiais de fricção em freios automotivos / Marco Henrique Zangiacomi.--Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Edison Bittencourt.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

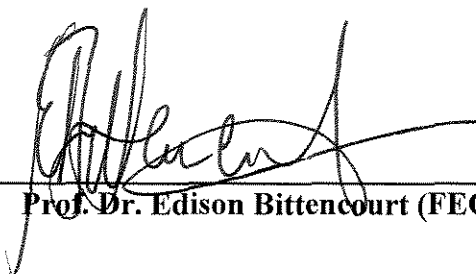
1. Compósitos poliméricos. 2. Fricção. 3. Materiais abrasivos. 4. Tribologia. I. Bittencourt, Edison. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA DEFENDIDA PELO ENGENHEIRO QUÍMICO MARCO HENRIQUE ZANGIACOMI E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 5 DE SETEMBRO DE 2002.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Edison Bittencourt', is written over a horizontal line. The signature is stylized with large, flowing loops.

PROF. DR. EDISON BITTENCOURT

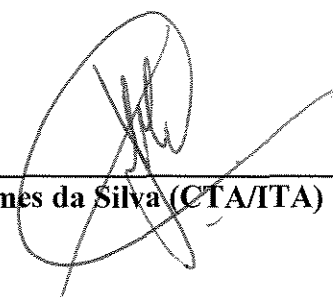
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DEFENDIDA E APROVADA EM 5 DE SETEMBRO DE 2002
PELA BANCA EXAMINADORA CONSTITUÍDA PELOS PROFESSORES DOUTORES.**



Prof. Dr. Edison Bittencourt (FEQ/Unicamp)



Prof. Dr. Auteliano Antunes dos Santos Jr. (FEM/Unicamp)



Dr. José Luis Gomes da Silva (CTA/ITA)

Em memória de

Henrique Benedito Zangiacomi

e

Henriqueta da Silva Zangiacomi

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Edison Bittencourt, pela orientação neste trabalho.

Ao Departamento de Tecnologia de Polímeros da FEQ/UNICAMP, pela minha admissão no programa de Pós-Graduação.

Ao Prof. Dr. Auteliano (FEM/UNICAMP), pela inestimável colaboração na produção deste trabalho.

A Thermoid S.A. pelo apoio.

A BRASFREIOS pelo apoio técnico e a colaboração incessante dos Srs. Renato Kawanaki, Luís Fratus da Silva e aos técnicos Aleandro da Silva e José Renato da Fonseca.

Ao amigo Edimário pela colaboração.

Ao Centro Técnico Aeroespacial nas pessoas dos Srs. Drs. José Luís Gomes da Silva e Antônio Paschoal Del'Arco pela colaboração.

Aos técnicos Rita e Osvaldo do Laboratório de Trens Ferroviários da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp pela colaboração.

Ao Departamento de Termofluidodinâmica da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, nas pessoas do Prof. Dr. Antônio Carlos Luz Lisbôa e do técnico Celso Luiz de Camargo, pelas análises de termogravimetria.

Ao Departamento de Metalogênese e Geoquímica do Instituto de Geociências da Unicamp, nas pessoas do Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo, ao Físico Dailton e a técnica Lúcia, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Aos Professores do DTP, Prof. Dr. Sinézio, Prof. Dr^a. Lúcia, Prof. Dr^a. Leila, Prof. Dr. Vagner, Prof. Dr. Sérgio Pérsio Ravagnani, bem como a Teresa, Rodolfo e Disney, pela ajuda indispensável durante o curso..

Aos amigos Alexandre, André, Maria Clara, Fábio, Herald, Estela, pelas intensas discussões e a todos os companheiros do DTP.

Aos meus irmãos Dr. Mércio Rabello e a Professora Maria Aparecida Rabello pela compreensão e amizade.

Marco Henrique Zangiacomi

Índice Analítico

Índice Analítico.....	7
Índice de Figuras	11
Índice de Tabelas	13
Abstract.....	15
Resumo	17
Nomenclatura e Abreviações.....	19
Capítulo 1	21
Introdução.....	21
Objetivos.....	27
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica.....	29
2.1 – Compósitos	29
2.1.1 – Classificação.....	29
2.1.2 – Propriedades	30
2.2 – Constituição dos Compósitos.....	32
2.2.1 – Fibras.....	32
2.2.1.1 – Fibras Naturais	34
2.2.1.2 – Fibras Sintéticas	34
2.2.1.3 - Fibra de Carbono	35
2.2.1.4 - Obtenção da Fibra de Carbono Através da PAN.....	38
2.2.1.5 - Fibra de Aramida.....	42
2.2.1.6 – Fibras de Vidro.....	44
2.2.1.7 – Fibra de Asbesto	46
2.2.1.8 – Fibra de Boro	48
2.2.2 – Matrizes.....	49
2.2.2.1 – Resinas Fenólicas.....	50
2.2.3 – Cargas e Reforços	51
2.3 – Manufatura dos Compósitos	54
2.3.1 – Mistura e Dispersão.....	55
2.3.2 – Superfície e Interface	56

2.3.3 – Pré Impregnados (Pré-pregs)	58
2.4 – Moldagem de Compósitos	59
2.4.1 - Técnicas de Molde Aberto	60
2.4.1.2 - Hand Lay Up	60
2.4.2 - Técnicas de Molde Fechado	61
2.4.2.1 - Matched Die.....	61
2.5 – Cura	62
2.6 – Aspectos de Desgaste e Fricção em Materiais de Fricção.....	63
2.6.1 – Formação de Filmes de Transferência (Fricção).....	65
2.7 – Defeitos em Compósitos	67
2.7.1 - Fibras Desalinhadas	68
2.7.2 - Vácuo.....	68
2.8 - Análises dos Compósitos.....	68
2.8.1 - DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura ou Exploratória)	69
2.8.2 - TGA (Análise Termogravimétrica)	70
2.8.3 - MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura ou Exploratória)	70
2.8.4 - Dureza	71
2.8.5 - Ensaio Krauss	71
2.8.6 - Massa específica Relativa	72
2.8.7 - Resistência ao Cisalhamento	73
Capítulo 3. Materiais e Métodos	76
3 – Materiais.....	76
3.1. – Parâmetros dos Materiais.....	76
3.1.1 – Fibras de PANox.....	76
3.1.2 – Fibras de Aramida.....	76
3.1.3 – Resina Fenólica	77
3.1.4 – Aditivos.....	77
3.2 – Métodos	77
3.3 – Caracterização dos Materiais.....	77
3.3.1 – Caracterização da Fibra de PAN Oxidada e Polpa de Aramida	77

3.3.2 – Caracterização da Resina Fenólica.....	78
3.4 – Etapas do Processo de Confeção dos Compósitos.....	78
3.4.1 – Primeira Etapa. Formulação dos Compósitos	78
3.4.2 – Segunda Etapa. Mistura das Matérias Primas	79
3.4.3 – Terceira Etapa. Confeção dos Pré Moldes (Pré Impregnados).....	79
3.4.4 – Quarta Etapa. Prensagem dos Compósitos.....	80
3.4.5 – Etapa E. Pós-Cura dos Compósitos	80
Capítulo 4. Resultados e Discussões.....	82
4.1 – Resultado dos Ensaios Realizados nas Matérias Primas	82
4.1.1 – Teor de Umidade	82
4.1.2 – Resultados dos Ensaios de Termogravimetria.....	82
4.1.3 – Resultados dos Ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura	84
4.1.4 – Resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura.....	85
4.2 – Resultados dos Testes para a Avaliação das Propriedades dos Compósitos...87	
4.2.1 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	87
4.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	89
4.2.3 – Teor de Umidade	90
4.2.4 – Dureza (Gogan).....	90
4.2.5 – Resistência ao Cisalhamento	92
4.2.6 – Massa específica Relativa	93
4.2.7 – Características de Fricção e Desgaste. Ensaio Krauss	95
Capítulo 5. Conclusões	111
Capítulo 6. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	113
Capítulo 7. Bibliografia.....	115
Índice Remissivo	121

Índice de Figuras

Figura 1 - Classificação dos compósitos segundo a forma do reforço.	29
Figura 2 - Estrutura da aramida.	42
Figura 3 - Estrutura molecular da fibra de aramida.	43
Figura 4 - Fibra de vidro do tipo manta.	45
Figura 5 - Equipamento de moldagem por compressão.	59
Figura 6 - Esquema da prensa para moldagem por compressão.	60
Figura 7 - Molde matched die.	62
Figura 8 - Variação da resistência a tensão normalizada com a orientação da fibra sob o eixo.	68
Figura 9 - Calorímetro diferencial de varredura ou exploratório.	69
Figura 10 - Analisador termogravimétrico.	70
Figura 11 - TGA da fibra de PANox.	81
Figura 12 - TGA da fibra de aramida.	82
Figura 13 - TGA da resina fenólica.	83
Figura 14 - DSC da resina fenólica.	83
Figura 15 - Micrografia das fibras longitudinais da PANox.	84
Figura 16 - Micrografia da secção transversal da fibra de PANox.	84
Figura 17 - Micrografia longitudinal das fibras de aramida.	85
Figura 18 - Micrografia transversal da fibra de Aramida.	85
Figura 19 - Micrografia da Polpa de Aramida.	86
Figura 20 - DSC dos compósitos prensados a frio.	86
Figura 21 - DSC dos compósitos prensados a quente.	87
Figura 22 - DSC dos compósitos após tratamento térmico.	87
Figura 23 - Comparativo do DSC de todas as etapas.	88
Figura 24 - Características de desgaste das superfícies do compósito. (a) Aumento de 400 x. (b) Aumento de 1000 x.	88

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Limites das propriedades dos compósitos de carbono – carbono em comparação a outros materiais.	30
Tabela 2 - Propriedades das fibras naturais e fibras sintéticas típicas.	35
Tabela 3 - Classificação das fibras de carbono segundo seus precursores.....	36
Tabela 4 - Características da fibra de carbono e seus usos.	37
Tabela 5 - Limites da composição para as fibras de vidro utilizados em materiais compósitos.	44
Tabela 6 - Resistência química e ao fogo de resinas não reforçadas.	49
Tabela 7 - Especificações da fibra de PANox.....	75
Tabela 8 - Especificações da fibra de Aramida.	75
Tabela 9 - Especificações da Resina Fenólica.	76
Tabela 10 - Composição das pastilhas.	78
Tabela 11 - Valores da dureza Gogan para as pastilhas formuladas.	90
Tabela 12 - Resistência ao Cisalhamento das pastilhas formuladas.....	91
Tabela 13 - Massa específica relativa das pastilhas formuladas.	92
Tabela 14 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da pastilha comercial.	94
Tabela 15 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 1.	95
Tabela 16 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 2.	96
Tabela 17 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 3.	97
Tabela 18 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 4.	98
Tabela 19 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 5.	99
Tabela 20 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 6. ...	100
Tabela 21 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 7. ...	101
Tabela 22 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 8. ...	102
Tabela 23 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 9. ...	103
Tabela 24 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 10. .	104
Tabela 25 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 11. .	105

Abstract

In this work, had been developed some formulations with intention to analyze the mechanical and physical properties of the composites for use in friction materials, as brake pads, being given the industries, new alternatives in the production of materials for specific applications.

They had been tested you also vary ratio of fibres (aramid and PANox) and, the substitution of alumina for the mica, with the objective of if studying the effect of these additives in the specific properties of the composites. The confection of the tablets had followed procedures and parameters used for the industry, leading if in account geometric model BPN 222 of the BRASFREIOS used in automobiles.

With the objective of the processing of materials of accessible cost and to give the alternative for the substitution of the asbestos in the manufactred processes, the main physical parameters of the composites had been analyzed as, hardness (Gogan), density, shear strenght, point of cure, and the coefficient of friction, comparing the results gotten with results of commercial brake pads.

Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidas várias formulações com o intuito de analisar as propriedades mecânicas e físicas dos compósitos para utilização em materiais de fricção, como pastilhas de freio e dar às indústrias novas alternativas na produção de materiais de aplicação específica.

Foram testadas várias proporções de fibras de PANox e aramida e também a substituição da alumina pela mica, para o estudo dos efeitos destes aditivos nas propriedades específicas do compósito e também como variável em termos de custos do processo, já que cargas com fins não reforçantes diminuem os custos de fabricação. A confecção das pastilhas de freio seguiram procedimentos e parâmetros utilizados hoje pela indústria, levando-se em conta o modelo geométrico BPN 222 da BRASFREIOS utilizados em carros como o GOL 1.6 da VolksWagen.

Foram analisadas as principais características que podem afetar a qualidade final de um compósito, como dureza (Gogan), densidade, umidade das fibras e ponto de cura. Com o objetivo de processar materiais de custo acessível e dar às indústrias alternativas para a substituição do asbesto nas formulações, foram analisados os principais parâmetros físicos dos compósitos como resistência ao cisalhamento e o coeficiente de fricção, através da bancada de ensaio Krauss, comparando os resultados obtidos com os resultados da pastilha de freio comercial.

Nomenclatura e Abreviações

ABNT	Associação Brasileira e Normas Técnicas
ASTM	American Society For Testing and Materials
DMA	Análise mecânica dinâmica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura ou Exploratória
E_c	Módulo de elasticidade da fibra
E_f	Módulo de elasticidade da matriz
E_m	Módulo de elasticidade do compósito
GRP	Plásticos reforçados por fibras de vidro
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura ou Exploratória
NMR	Ressonância Magnética Nuclear
PANox	Poliacrilonitrila Oxidada
PM	Peso Molecular
PVC	Cloreto de Polivinila
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
T_m	Temperatura de fusão
V_f	Volume ocupado pela matriz
V_m	Volume ocupado pelas fibras
ppm	Partes por milhão
Psi	Unidade de pressão (psi)

Capítulo 1

Introdução

A Unicamp concentra 15% de toda a produção científica brasileira e cerca de 10% da pós-graduação nacional. Isto faz com que mantenha áreas de compatibilidade científica e tecnológica com os principais centros de pesquisa do mundo, com os quais mantém mais de uma centena de convênios de cooperação. Entre as áreas de cooperação, uma se destaca entre o Departamento de Tecnologia de Polímeros (DTP) da Faculdade de Engenharia Química e o Centro Técnico da Aeronáutica, que por se tratarem de órgãos em excelência de ciência e tecnologia, têm objetivos comuns, entre eles os estudos e as descobertas de novas tecnologias inteiramente nacionais, colocando o país em evidência no contexto do meio científico mundial.

O Centro Técnico da Aeronáutica (CTA) é um órgão voltado para o desenvolvimento tecnológico e em ciência pura e aplicada, relacionados com as atividades aeroespaciais.

O Centro Técnico da Aeronáutica é formado pelo:

INSTITUTO TECNOLÓGICO DA AERONÁUTICA (ITA) que tem por objetivos ministrar a educação e o ensino, necessários à formação de profissionais de nível superior nos setores da Ciência e da Tecnologia, nas especialidades de interesse do Comando da Aeronáutica e promover, através do ensino e da pesquisa, o progresso da Ciência e da Tecnologia, relacionados com as atividades aeroespaciais.

INSTITUTO DE ESTUDOS AVANÇADOS (IEAv) O Instituto de Estudos Avançados (IEAv) tem por missão realizar pesquisas e desenvolver tecnologias e estudos avançados de interesse do Comando da Aeronáutica. Dentro desta filosofia de trabalho, dá-se ênfase aos programas de pesquisa aplicada, embora se canalize uma parcela substancial desse esforço à pesquisa em ciência pura.

INSTITUTO DE FOMENTO E COORDENAÇÃO INDUSTRIAL (IFI) é o órgão dentro da estrutura do Centro Técnico Aeroespacial, diretamente responsável pelo fomento, coordenação e apoio ao desenvolvimento industrial, no setor aeroespacial.

INSTITUTO DE AERONÁUTICA E ESPAÇO tem por missão realizar a pesquisa e o desenvolvimento nos campos Aeronáutico e Bélico, conforme a política e orientação do

Comando da Aeronáutica, bem como realizar a pesquisa e o desenvolvimento necessários ao atendimento do Programa Nacional de Atividades Espaciais.

A primeira dissertação de tese defendida sobre materiais compósitos reforçados com fibra de PANox que teve a participação do Centro Técnico da Aeronáutica (CTA) com a pós-graduação da FEQ (Faculdade de Engenharia Química) da Unicamp, especialmente com o DTP (Departamento de Tecnologia de Polímeros), teve por objetivo o estudo da fibra de PAN e da resina fenólica com a finalidade de conhecer a adequação destes materiais para a utilização em materiais de fricção como pastilhas de freios automotivos sem a presença do asbesto, assim, conciliaria uma performance suficiente ou até superior e a um custo adequado justificando seu uso em pastilhas de freio. A metodologia empregada neste trabalho mostrou-se adequado na produção de compósitos de fibra de PANox, resina fenólica, aditivos e cargas, com aumento na regularidade das propriedades no decorrer dos experimentos. Pelos resultados favoráveis obtidos, este trabalho veio a ser o ponto de partida para outros na mesma área, sugestionando sobre propostas para trabalhos futuros que poderiam ser mais aprofundados, como por exemplo, estudar a influência das cargas nas propriedades mecânicas dos compósitos, estudar o limite de substituição dos constituintes principais (fibra e resina) por materiais de menor custo, introdução de análises termogravimétricas, ensaios múltiplos na mesma pastilha para observar a reprodutibilidade dos resultados obtidos. AMICO (1996).

Partindo das sugestões do trabalho anterior, foi defendida uma segunda tese com o tema “Formulação de compósitos reforçados com fibra de PANox e Polpa de Aramida utilizados em materiais de fricção”. Foram avaliadas as principais propriedades mecânicas dos compósitos com a finalidade de aplicar e dar alternativas para a produção de materiais de fricção com aplicações específicas. Foram estudadas várias formulações com a finalidade de obter compósitos com propriedades próximas às características dos materiais produzidos comercialmente e foram verificadas suas principais propriedades mecânicas estáticas em serviço. Novamente, o objetivo foi dar alternativa de formulações de materiais de fricção sem a presença do asbesto. As sugestões para outros trabalhos seriam o estudo da influência da morfologia das fibras de PANox e aramida na distribuição dentro da matriz e a utilização com mais ênfase nas análises térmicas no comportamento de cura. JOVA (1999).

Neste trabalho, o terceiro sobre o tema, foram desenvolvidas várias formulações com diferentes proporções de fibras de PANox e Aramida e também a substituição da alumina pela mica para analisar o efeito sobre as propriedades dos compósitos. Os objetivos foram os de analisar as propriedades mecânicas dos compósitos, estudar a morfologia das fibras via microscopia eletrônica de varredura, estudar a pós-cura dos compósitos via análises térmicas e introduzir conceitos sobre a tribologia de compósitos. As sugestões para futuros trabalhos foram: estudar a formação de filmes de transferência e seu efeito no comportamento do desgaste dos materiais de fricção e, também a introdução de análises quantitativas para a avaliação destes filmes e a utilização de polpa de PANox.

A necessidade do mundo moderno por novos materiais tem motivado os cientistas a procurar por materiais compósitos de melhores propriedades. A engenharia procura desenvolver materiais que possuam boas propriedades para aplicações de alta performance. O desenvolvimento contínuo e a alta tecnologia vêm despertando o interesse das indústrias por esses novos materiais.

Os compósitos são materiais que apresentam excelentes propriedades mecânicas, químicas e físicas, quando comparadas com os seus componentes isolados, ou seja, sua forma antes do processamento, o que chamou a atenção das pessoas envolvidas no meio produtivo e também dos técnicos, que tiveram alternativas na substituição de materiais que apresentavam altos custos. Os compósitos são considerados como a mistura de materiais que, quando combinados, apresentam características superiores em comparação a esses mesmos materiais nos seus estados isolados.

Pela ampla aplicação dos compósitos poliméricos, em destaque os compósitos carbono - carbono, na indústria aeronáutica e materiais de fricção, o interesse tem sido constante e muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas para a obtenção desses materiais.

Estudos sobre as propriedades tribológicas destes compósitos têm ajudado no esforço de desenvolver materiais mais eficientes, no que diz respeito a sua performance em serviço.

Devido a proibição e a conseqüente diminuição do consumo da fibra de amianto em materiais de fricção, buscam-se outros materiais para a sua substituição, apesar de que nem um modelo tornou-se adequado, mesmo havendo um grande desenvolvimento. A avaliação desses materiais é uma das prioridades deste estudo, juntamente com o estudo da

fricção e do desgaste. Nesse estudo é analisada a fibra de poliacrilonitrila oxidada (PANox) e aramida, como substituintes da fibra de amianto.

A fibra de poliacrilonitrila oxidada (PANox) apresenta vantagens quando comparadas a outros tipos de precursores, como o Rayom, no que se refere as suas propriedades mecânicas, rendimento, características de seu processamento e baixo custo de produção. Porém, a única desvantagem é o alto custo das matérias primas que a compõem.

A fibra de aramida é utilizada em materiais compósitos funcionando como reforço para aplicações de alto impacto. Esses compósitos apresentam uma estabilidade na fricção e desgaste, quando comparados aqueles que não apresentam em sua formulação a fibra de aramida.

Existem outras fibras que podem fazer parte também da formulação dos compósitos como reforços, tais como a fibra de boro, a fibra de vidro e a fibra de asbesto (amianto).

A fibra de boro tem uma massa específica cerca de 15 % menor que a massa específica do alumínio e apresenta boas características mecânicas. Seus derivados são usados em aviões da Força Aérea Americana, como F-14 e F-15 e em ônibus espaciais. Uma desvantagem para a expansão de seu uso é o alto custo quando comparado com outras fibras. A maior porção do preço é o custo do substrato de tungstênio, utilizado em sua produção.

As fibras de vidro são os únicos materiais que apresentam propriedades do vidro tradicional (dureza, transparência, resistência à ataque químico e estabilidade), bem como propriedades de fibra (flexibilidade, leveza e processabilidade).

A fibra de asbesto (amianto) é uma fibra natural e sedosa, abundante e de ótimas propriedades mecânicas, principalmente a resistência à tração, incombustível, durável e flexível. Por causa destas características, esta fibra tornou-se uma das mais utilizadas, principalmente pelas indústrias de fibro - cimento e materiais de fricção. Por causa dos seus efeitos sobre a saúde humana, no entanto, ela está sendo eliminada por muitos países do mundo.

As matrizes têm uma importância muito grande na produção de compósitos, como a proteção da fibra contra impacto e as falhas, aglutinação dos elementos constituintes,

aumento da secção transversal e transferência de tensão. As resinas fenólicas são antigas e algumas das mais largamente usadas como matrizes apresentam propriedades mecânicas e físicas importantes. Elas são de dois tipos: as *Novolacs* e os *Resóis*.

Nos anos 60 e 70, quando a crise do petróleo se instalou, os materiais poliméricos atingiram preços muito altos, inviabilizando o seu uso. Assim, para reduzir os custos de fabricação, houve a necessidade do uso de cargas minerais de baixo custo como aditivos para plásticos e borrachas, para fins não reforçantes, o que levou a sua viabilização econômica. Carga é um mineral utilizado como enchimento e que não apresenta finalidade específica. Reforço é um material que irá atuar na melhoria das propriedades mecânicas do compósito.

Neste estudo, serão apresentados resultados de testes como DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura ou Exploratória), TGA (Análise Termogravimétrica), micrografias com MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), ensaios de fricção através da bancada Krauss, dureza e densidade, perfazendo uma rotina de ensaios para o estudo dos efeitos e das propriedades principais das fibras e dos compósitos, tornando este trabalho em um sólido instrumento de pesquisa.

Através deste estudo, procura-se adequar a análise e o desenvolvimento de materiais de fricção, dando às indústrias alternativas para a fabricação de compósitos sem a presença da fibra de asbesto.

Objetivos

- ⇒ Desenvolver e analisar os compósitos para o uso em materiais de fricção em freios automotivos, dando as indústrias, alternativas para a produção de materiais de alto desempenho;
- ⇒ Introduzir o conceito sobre as propriedades tribológicas dos compósitos (estudo da fricção, lubrificação e desgaste de materiais);
- ⇒ Testar a adição da mica como alternativa de substituição a alumina;
- ⇒ Estudar a morfologia da Fibra de PANox e de aramida;
- ⇒ Estudar a pós-cura dos compósitos através de análises térmicas.

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

2.1 – Compósitos

A palavra "compósito" significa "consistindo de duas ou mais partes distintas". Assim, um material formado por dois ou mais constituintes ou fases, deve ser considerado como material compósito. Compósitos podem ser considerados materiais consistindo de dois ou mais constituintes químicos, em macroescala, formado por interfaces que os separam.

Compósito consiste de uma ou mais fases descontínuas embebidos numa fase contínua. Essa fase descontínua é usualmente resistente e dura, sendo chamada de *reforço* e a fase contínua de *matriz* AGARWAL (1990).

Compósitos carbono - carbono são tipos de materiais de estrutura única, nos que são constituídos por duas fases com o mesmo elemento: fibras de carbono e matriz carbonácea HOU & LI & SHEN (2000).

2.1.1 – Classificação

Muitos materiais compósitos desenvolvidos têm sido fabricados por causa de suas ótimas propriedades mecânicas como resistência, rigidez e a performance a alta temperatura. O mecanismo de resistência fortemente depende da geometria dos reforços. Assim é mais conveniente classificar os materiais compósitos baseando-se na geometria do reforço utilizado ARGAWAL (1990). A classificação é a seguinte:

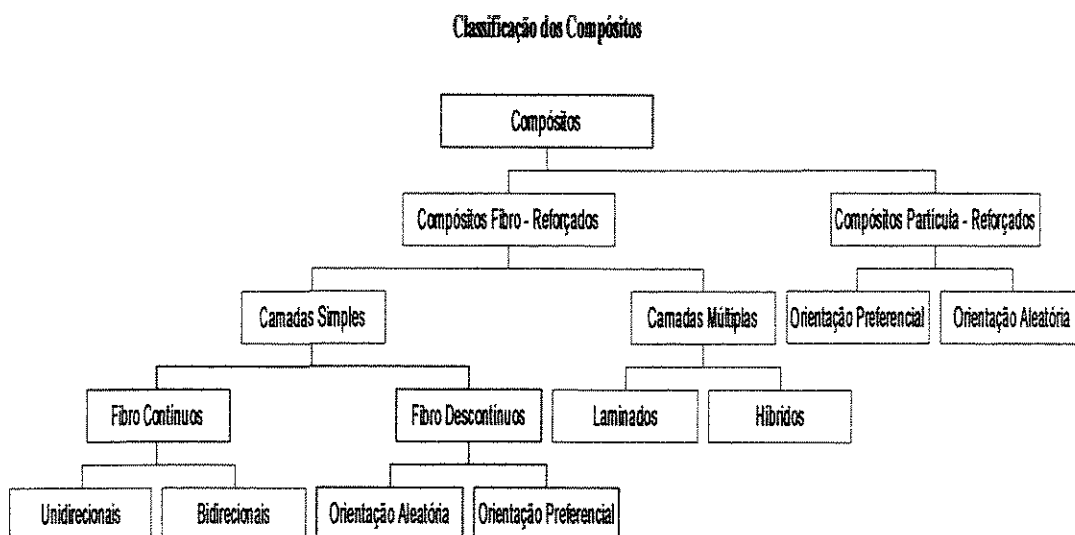


Figura 1 - Classificação dos compósitos segundo a forma do reforço.

2.1.2 – Propriedades

As propriedades são muito dependentes das características dos processos de fabricação usados, sobretudo dos materiais brutos e tratamentos adicionais, como a modificação da superfície das fibras e a inclusão da proteção contra a oxidação. Consideráveis mudanças nas propriedades podem ser alcançadas variando certos parâmetros. RAND (1989).

Os compósitos carbono – carbono tem a capacidade de manter a integridade estrutural em temperaturas de 1000°C. Comparado a outros materiais compósitos, o compósito carbono – carbono tem uma alta condutividade térmica. As propriedades mecânicas são superiores àquelas do grafite convencional.

A resistência à tração aumenta acima de 1200°C quando superligas começam a perder a sua resistência. Sua massa específica é cerca de 1,9 g.cm⁻³ comparado com 8 g.cm⁻³ de superligas. Em eventuais ocorrências de falhas, o material não se desintegra drasticamente. A *tabela 1* mostra os limites das propriedades que podem ser alteradas em comparação com o aço e com a liga de titânio.

Tabela 1 - Limites das propriedades dos compósitos de carbono – carbono em comparação a outros materiais.

Propriedades	Unidade	Carbono	Aço	Liga de Titânio
Resist. a Compressão	MPa	100 - 150	240 - 400	130 - 1400
Densidade	g cm ⁻³	1,3 - 2,5	7,5 - 7,7	4,38 - 4,82
Resistência à tração	MPa	> 900	500 - 800	241 - 1280
Expansão Térmica	K ⁻¹	- 2 - 2 x 10 ⁻⁶	12 - 15 x 10 ⁻⁶	7,9 - 9,8 x 10 ⁻⁶
Condutividade Térmica	W m ⁻¹ K ⁻¹	20 - 150	23 - 27	4 - 21,9
Resist. ao Choque Térmico	W mm ⁻¹	150 - 170	5,5	N / A
Módulo de Young	GPa	> 300	200 - 205	95 - 125

A temperatura de tratamento térmico tem um efeito significativo sobre as propriedades. Quando carbonizadas a 1000°C após a subsequente grafitação a 2700°C o material mostra 54% de aumento na sua resistência a flexão. A escolha da temperatura de grafitação afeta a rigidez do compósito. A propriedade de tração dos compósitos carbono

– carbono é dominada pela fibra e o comportamento à compressão é principalmente afetado pela massa específica e pela morfologia da matriz. O efeito do tratamento é significativo sobre as propriedades mecânicas dos compósitos resultantes SOGABE (1996).

Os fabricantes, os designers e os coordenadores reconhecem a habilidade dos materiais compósitos na produção de produtos de alta qualidade, duráveis e de custos efetivos. Os materiais compósitos são encontrados em muitos dos produtos usados em nossas vidas cotidianas - dos carros que dirigimos aos barcos, esquis, etc. Adicionalmente, os compósitos são usados em muitas aplicações industriais, aeroespaciais e militares.

Em um mercado onde as demandas para o desempenho destes produtos aumentam sempre, os materiais compósitos provam ser eficazes na redução dos custos e na melhoria da produtividade.

Nos EUA, aproximadamente 1,4 milhões de toneladas de produtos compósitos são manufaturados a cada ano. Há aproximadamente 2000 plantas de fabricação de compósitos e fornecedores de materiais, que empregam mais de 150.000 pessoas.

Os compósitos são conhecidos também como plásticos reforçados. Especificamente, os compósitos são fibras reforçadas em uma matriz polimérica. A fibra que reforça pode ser a fibra de vidro, embora as fibras que apresentam resistências elevadas superiores, tais como a aramida e o carbono, são usadas em aplicações avançadas. A matriz do polímero é uma resina termoresistente como o poliéster, éster vinílico, e resinas epóxi. As resinas especiais, como as fenólicas, o poliuretano e o silicone, são usadas em aplicações específicas.

A aplicação de novos materiais compósitos incentivam o crescimento de novos mercados nos seguintes setores: transporte, construção, corrosão-resistência, infra-estrutura, elétrico, aeronáutico e aeroespacial. As vantagens de usar materiais compósitos incluem:

☞ **Resistência Elevada** - Os materiais compósitos podem ser projetados de acordo com as exigências específicas da aplicação. Uma vantagem distinta dos compósitos, sobre outros materiais, é a habilidade de usar muitas combinações de resinas e de reforços e, conseqüentemente, permitir a obtenção das propriedades mecânicas e físicas desejadas.

☞ **Leve** - Os compósitos podem ser projetados para as aplicações que necessitem de pouco peso .

☞ **Resistência a Corrosão** - Os compósitos fornecem a resistência a longo prazo em ambientes severos em contato com produtos químicos e em altas temperaturas.

☞ **Flexibilidade** - Os compósitos podem ser moldados de forma complexa em um custo relativamente baixo.

☞ **Durabilidade** - Os compósitos têm vida extremamente longa. Unido às exigências de pouca manutenção, a longevidade dos compósitos é um benefício em aplicações críticas.

2.2 – Constituição dos Compósitos

Os tipos de reforços usualmente empregados em compósitos são as fibras de vidro, carbono, boro e aramida, esse também conhecido pelo nome comercial de Kevlar®. Fibras celulósicas, como a juta, são de grande interesse por causa de sua pequena massa específica ($1.2 \times 10^3 \text{ Kg m}^{-3}$) conduzindo os compósitos a excelentes propriedades específicas, comparáveis em alguns casos àquelas de plásticos reforçados com fibras de vidro (GRP). Fibras cerâmicas contínuas têm sido produzidas com base em alumina policristalina, carboneto de silício e uma combinação de alumina, boro e dióxido de silicone, respectivamente MILEWSKI & KATZ (1978).

2.2.1 – Fibras

Fibra é um termo geral usado para se referir a materiais filamentosos. Frequentemente, a palavra fibra é utilizada como sinônimo de filamento. É um termo geral para filamentos de comprimento finito, que apresenta 1.000 vezes o seu diâmetro, tipicamente de 0,10 a 0,30 mm. Em muitos casos é preparada através de extração por molde, fiação ou deposição sobre um substrato. Fibras podem se apresentar na forma contínua ou em comprimentos curtos e específicos (descontínuas), normalmente, não menores do que 3,2 mm.

As fibras podem ser classificadas como:

☞ **Sintéticas** – Rayom, aramidas e vidro;

☞ **Naturais** – Asbesto, algodão e lã.

Apresentam importantes propriedades mecânicas, tais como:

☞ Resistência a rupturas;

- ☞ Dureza;
- ☞ Recuperação de tensões impostas;
- ☞ Elongação à ruptura.

O módulo de elasticidade do compósito inteiro, matriz mais o reforço, é governado pela regra das misturas, quando medido ao longo do comprimento da fibra:

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m$$

onde

E_c é o módulo do compósito inteiro ao longo do comprimento da fibra.

E_f é o módulo da fibra ao longo do comprimento da fibra.

V_f é a porcentagem do volume ocupado pelas fibras.

E_m é o módulo da matriz (geralmente, não depende do sentido)

V_m é a porcentagem do volume ocupado pela matriz (igual $(1 - V_f)$).

Qualquer que seja a forma da fibra, têm a razão de diâmetros máximo/mínimo baixa quando comparada com a relação comprimento/diâmetro máximo (também conhecida por razão do aspecto, importante no mecanismo de reforço). A mais importante característica química é a sua constituição polimérica, onde o peso molecular é uma média dos pesos moleculares das macromoléculas presentes.

Muitas das importantes propriedades das fibras são mecânicas, como resistência à ruptura, dureza e recuperação de tensões impostas, sendo que o processamento físico tem um papel importante na determinação dessas propriedades.

Tais propriedades são dependentes das ligações interatômicas e da combinação de elementos ligantes que formam um reforço útil. A resistência mecânica, por exemplo, é principalmente uma função do peso molecular (PM). Quando há a degradação da fibra e conseqüente redução do seu PM, ela se torna progressivamente mais fraca e em seguida, quebradiça.

A degradação pode ocorrer pela radiação ultravioleta do sol, que fornece energia para a oxidação do polímero, ou pela presença de ácidos ou álcalis hidrolisantes.

O grau de orientação da fibra também é um fator crucial para garantir uma resistência elevada contra a carga de ruptura. Imperfeições microscópicas, tais como vazios ou inclusões sólidas, também reduzem sua resistência, pois reduzem a área que suportará a carga, concentrando a tensão, produzindo microtrincas e fissuras no material. A resistência à deformação, geralmente medida pelo módulo inicial (módulo de Young), é especialmente importante quando as fibras agem como reforço quando comparado com outro polímero não-fibroso. DIWAN, (1989).

2.2.1.1 – Fibras Naturais

As fibras naturais, as primeiras a serem empregadas, foram utilizadas para uso têxtil há milhares de anos atrás: o linho, pelo menos 7000 anos atrás, no Egito e seda na China; lã na Europa e Oriente Médio; algodão na Índia e nas Américas, 5000 anos atrás.

Arqueologistas encontraram evidências que, mesmo na idade da pedra, o homem sabia torcer fibras para formar fios e cordas. No entanto, o progresso do processo têxtil foi lento entre os séculos XIII e XIX, quando melhorias mecânicas e químicas transformaram-no numa ocupação fabril e ao algodão na mais usada fibra têxtil, posição que ocupa até hoje.

O pequeno custo e a tolerância às falhas fazem das fibras naturais atrativas ainda hoje para aplicações específicas BASCOM (1987).

2.2.1.2 – Fibras Sintéticas

Após o desenvolvimento de matéria prima e equipamentos apropriados, foi possível obter a primeira fibra sintética nos EUA, em 1938, o Nylon 6,6. Muitos outros polímeros foram testados nos idos dos anos 40.

Algumas fibras são mais conhecidas pelo seu nome comercial do que por seus nomes oficiais, a seguir alguns exemplos:

- ☞ Poliamida - Nylon®
- ☞ Poliéster - Tergal®
- ☞ Elastano - Lycra®
- ☞ Liocel - Tencel®

Tencel® é o nome comercial da fibra Liocel, a primeira nos últimos 30 anos, 100% celulósica desenvolvida pela Courtaulds que começou sua produção em escala industrial

em 1991 em Mobile nos USA. O Tencel[®] de acordo com o fabricante é a fibra desse século por ter características de fibra natural e resistência de fibra sintética.

Algumas propriedades chave das fibras naturais são comparáveis às propriedades das fibras sintéticas (*tabela 2*).

Tabela 2 - Propriedades das fibras naturais e fibras sintéticas típicas.

Fibras	Densidade	Resistência à Tensão		Módulo de Tensão		Enlongamento
	g/cm ³	GPa	10 ⁶ psi	GPa	10 ⁶ psi	%
Cânhamo	1,52	0,92	0,13	70	10	1,7
Juta	1,52	0,86	0,12	60	9	2,0
Linho	1,52	0,84	0,12	100	15	1,8
Cóton	1,52	0,2 - 0,8	0,03 - 0,12	27	4	6 - 12
Sêda	1,34	0,6	0,09	10	2	18 - 20
S-glass	2,50	4,6	0,67	84	12	2 - 5
Carbono	1,90	2,0	0,29	380	55	1 - 2
Aramida	1,44	2,6	0,41	133	20	2 - 4

2.2.1.3 - Fibra de Carbono

A origem histórica da fibra de carbono se deu quando Thomas A. Edison, em 1878, desenvolveu filamentos carbonados para lâmpadas a partir de fibras de algodão e bambu que, por serem muito frágeis e extremamente limitadas em propriedades físicas, foram logo substituídas pelo tungstênio, diminuindo o interesse por essas fibras. FITZER, (1989).

As fibras de carbono modernas apareceram nos anos 50, no Japão, e sua produção como reforço em compósitos, na Inglaterra, em 1963. Em 1971 foi realizada a primeira comercialização pela Union Carbide.

A *tabela 3* mostra as matérias primas utilizadas como precursores da fibra de carbono:

Tabela 3 - Classificação das fibras de carbono segundo seus precursores..

PRECURSOR	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Rayom (Celulósico)	Alta qualidade e performance mecânica	Baixo rendimento e alto custo unitário
Piche	Menor custo que a PAN, elevada disponibilidade e rendimento.	Baixa resistência mecânica e não reprodutibilidade de resultados
PAN (95% da Produção)	Propriedades mecânicas, rendimento, características do processamento e baixo custo de produção.	Custo de matéria prima.

Poliacrilonitrila (PAN) – Polímero inteiramente sintético e quimicamente homogêneo com cadeias contínuas de carbono e cadeias laterais de nitrilas dispostas a sofrerem reações de ciclização e apropriadas para serem precursoras da fibra de carbono. A poliacrilonitrila apresenta um teor de carbono de 60%.

A orientação da camada de grafite das fibras de carbono necessárias para a obtenção de boas propriedades mecânicas pode ser conseguida pela estabilização oxidativa a temperatura entre 200° e 300°C, ocorrendo mudanças estruturais durante o processo de estabilização e em seguidas carbonizações.

A estrutura linear transforma-se em planar (escadas) pelas reações intramoleculares. Também é necessário para a prevenção da combustão da fibra durante o processo de carbonização.

Se a estabilização oxidativa e a obtenção da PANox, não forem adequadas, podem ocorrer defeitos internos e superficiais na fibra de carbono durante a carbonização.

Aplicações de tensão são necessárias (oxidação da PAN) para a prevenção da relaxação das cadeias e a perda da orientação durante a formação de ligações cruzadas, que causam alterações físicas e químicas na cadeia polimérica.

A tabela 4 mostra as características e os usos da fibra de carbono.

Tabela 4 - Características da fibra de carbono e seus usos.

CARACTERÍSTICAS	USO
Boas Propriedades Mecânicas	Aeroespacial, Aeronáutico, Esportes, Lazer
Baixa Expansão Térmica	Instrumentos de Precisão, Telescópios
Alta Resistência à Fadiga	Palhetas de Helicóptero
Alto Amortecimento Vibracional	Cone de Alto Falantes
Alta Estabilidade Térmica	Nariz de Foguete, Sapatas de Freio
Alta Resistência à Corrosão	Filtros, Embalagens
Alta Condutividade Elétrica	Eletrodos, Campo Elétrico
Biocompatibilidade	Ossos e Ligamentos Artificiais
Alta transmissão de Raios-X	Equipamentos de Raios-X

A PAN fornece dois tipos de fibra de carbono:

☞ **Tipo I** – O de alto módulo de elasticidade, tratadas termicamente entre 2500° a 3000°C;

☞ **Tipo II** – O de alta resistência à tração, tratada termicamente entre 1000° a 1600°C.

As propriedades da PAN são:

☞ **Usos:** Fibra precursora da fibra de carbono;

☞ **Monômero:** Acrilonitrila;

☞ **Polimerização:** Polimerização radicalar de cadeia livre;

☞ **Morfologia:** Altamente cristalino;

☞ **Temperatura de fusão:** 319 °C;

☞ **Temperatura de transição vítrea:** 87 °C.

2.2.1.4 - Obtenção da Fibra de Carbono Através da PAN

O polímero inicial é a poliacrilonitrila. Quando a poliacrilonitrila é aquecida, as unidades ciano se transformam em ciclos (*figura 2*).

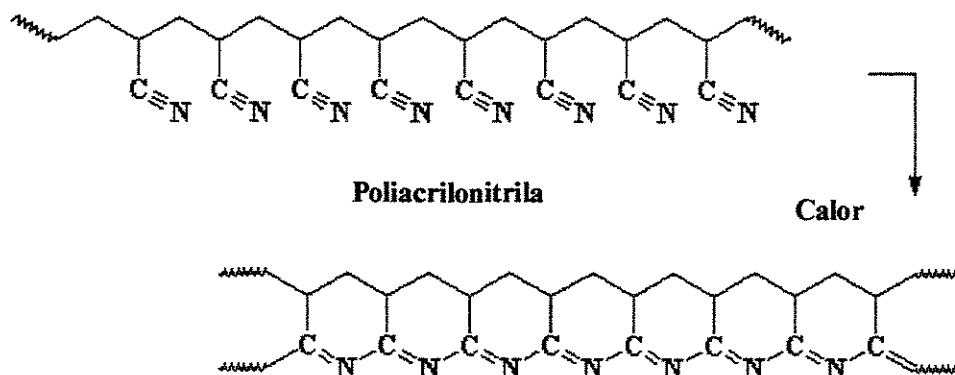


Figura 2 - Unidades ciano transformando-se em ciclos.

As fibras de PAN quando aquecidas a temperaturas acima de 180°C resistem à reação de ciclização, nas quais são catalisadas pela presença de oxigênio. Simultaneamente, o oxigênio obtido incorporado na cadeia da estrutura, forma grupos C=O, C-O e C-OH.

Este oxigênio da cadeia tem um papel importante durante a carbonização adicional das fibras estabilizadas quando sozinhas, bem como nas pontes químicas com as matrizes de resina. A reação de oxidação térmica é controlada pela difusão e depende da temperatura e do tempo.

Em duas horas de aquecimento das fibras sob presença de ar, o conteúdo de oxigênio na fibra aumenta de 4 para 22%. Estas fibras são completamente à prova de chamas. Isto indica que existem reações de ciclização suficientes em duas horas de tratamento térmico a 230°C. Sob aquecimento adicional da fibra entre cinco a sete horas, o conteúdo de oxigênio aumenta e a porcentagem de carbono e hidrogênio diminui, ainda que a uma taxa pequena.

Tem sido bem estabelecido que o aquecimento das fibras de PAN na presença de oxigênio, por longo tempo, não melhora a formação das estruturas tipo escadas do polímero e a estabilização da fibra em sua grande extensão. Isto também afetará a energia ou resistência da fibra. A estabilização por longos tempos drasticamente reduz a resistência da

fibra, a extensão da diminuição da resistência com o tempo dependerá da temperatura de estabilização.

Em adição, a incorporação ao longo da estrutura da cadeia da fibra, o oxigênio também produzirá complexos químicos na superfície sob as fibras. Estes grupos superficiais, ao longo da cadeia das fibras na superfície produzirão pontes químicas com a matriz polimérica, no caso, resina fenólica. Estas pontes químicas formadas em compósitos poliméricos afetarão as pontes fibra / matriz e as propriedades dos compósitos durante a pirólise subsequente, como também o produto final.

A concentração dos grupos hidróxi é maior do que outros grupos. Estes grupos químicos de superfície sob as fibras aumentam com o tempo de oxidação. Com o tempo de oxidação aumentando, um aumento apreciável é observado no caso de grupos carboxílicos. Estes grupos carboxílicos produzem reações ácido - base com as resinas resultando em aumento das pontes fibra / matriz. Isto sugere que as pontes fibra / matriz irão aumentar com o aumento na oxidação das fibras de PAN MANOCHA & BHATT & MANOCHA (1996).

Aquecendo novamente, os átomos de carbono eliminam o hidrogênio e os anéis se tornam aromáticos. Este polímero é uma série de anéis de piridina unidas (*figura 3*):

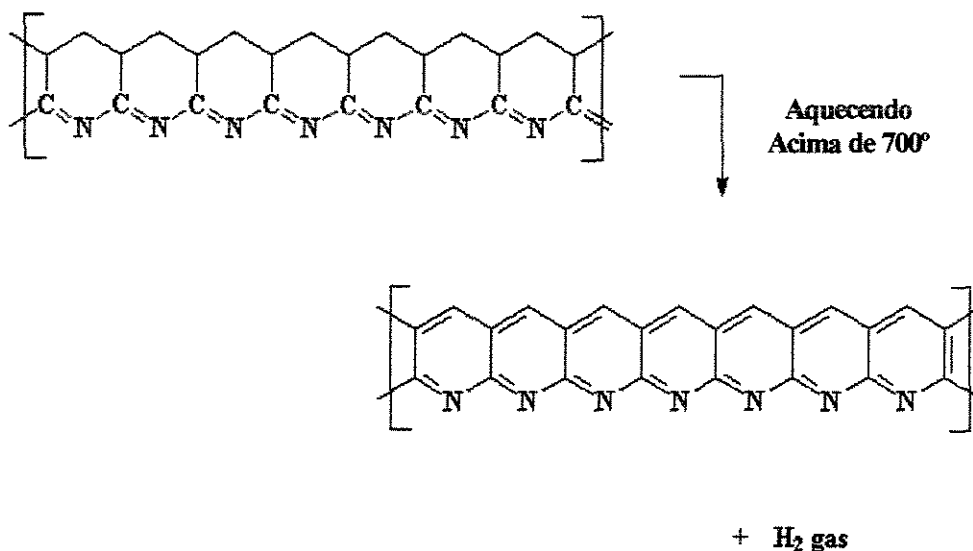


Figura 3 - Estrutura da poliacrilonitrila (PAN) como uma série de piridinas unidas.

Aquecendo novamente em torno de 400°C a 600°C, obtêm-se cadeias adjacentes unidas como as mostrada na *figura 4*.

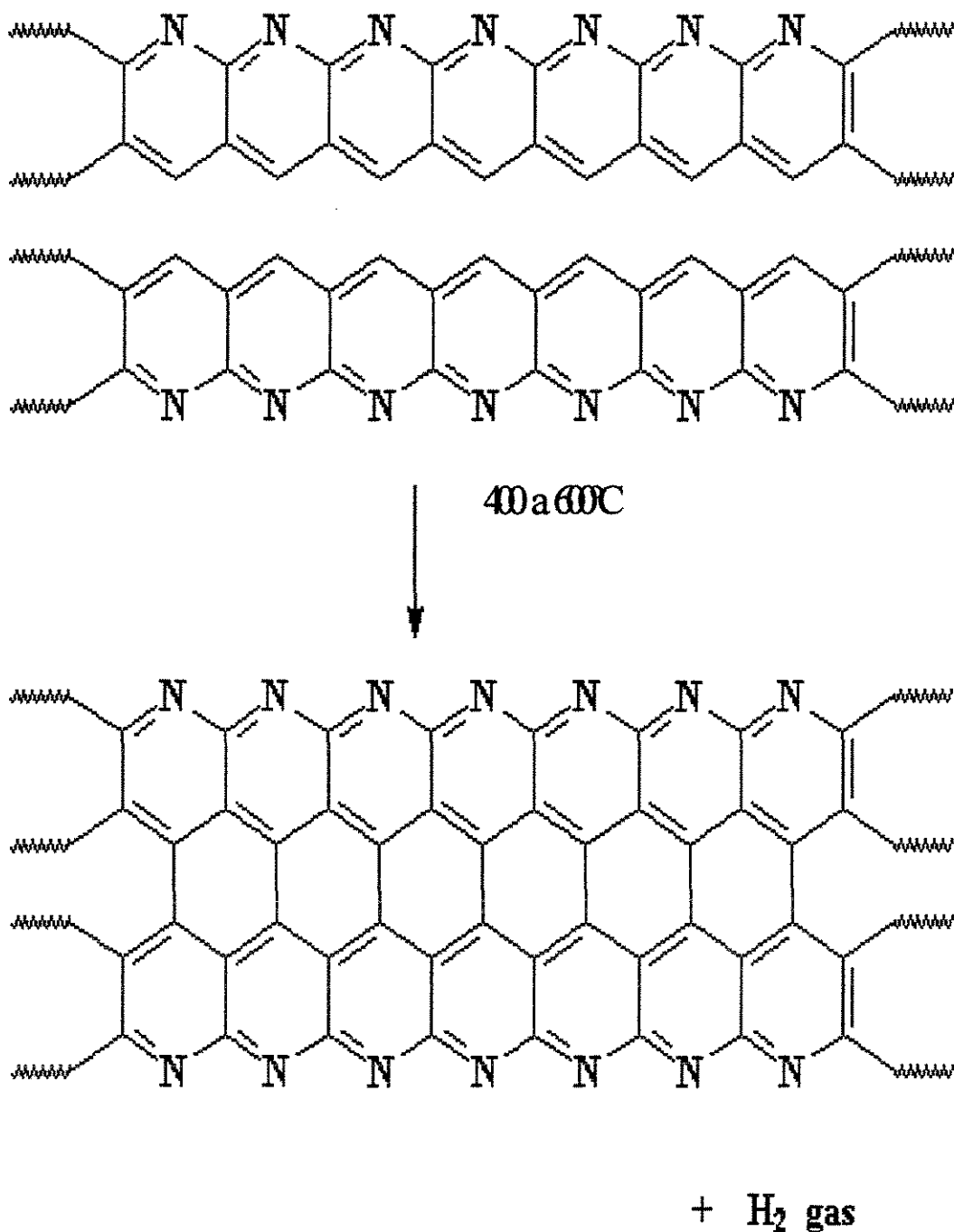


Figura 4 - Etapa em que resulta em cadeias unidas.

A eliminação de gás hidrogênio resulta em um polímero com anéis unidos. Após esta etapa ainda aquece-se de 600°C a 1300°C, criando assim uma banda larga. Quando isto acontece, elimina-se o gás nitrogênio.

No polímero, pode ser vista a existência de átomos de nitrogênio ao longo de suas bordas, e estas fitas largas podem então fundir para formar fitas mais largas ainda. Enquanto isto acontece, mais e mais nitrogênio é eliminado. Quando as fitas se tornam mais largas e a maioria do nitrogênio é eliminado, resultando numa cadeia de carbono em formato de grafite, chamamos então de fibras de carbono (*figura 5*).

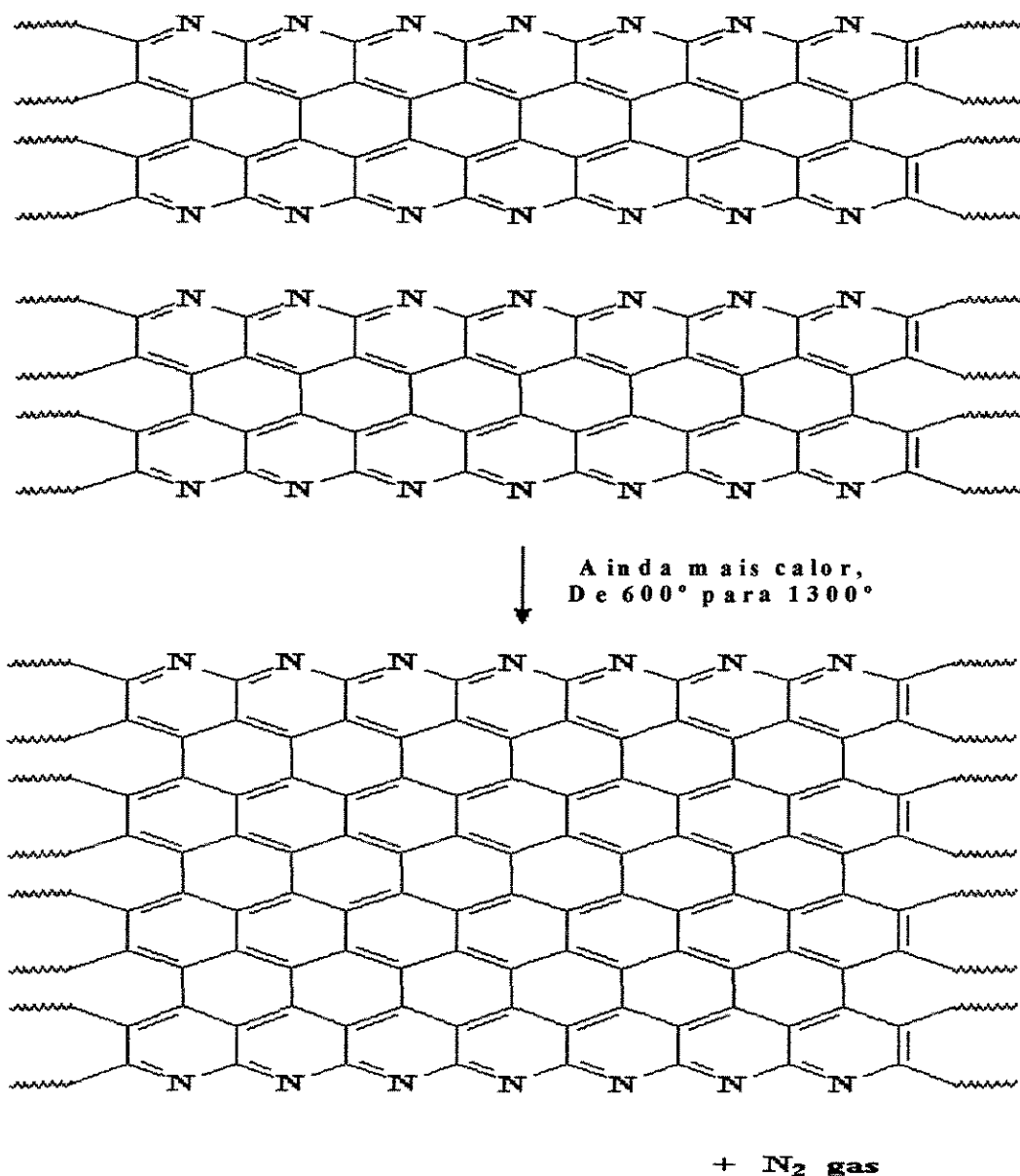


Figura 5 - Estrutura da fibra de carbono.

2.2.1.5 - Fibra de Aramida

A fibra de Kevlar® é um tipo de fibra de aramida que vem sendo utilizada como componente de reforço em estruturas compósitas para resistência ao impacto sob condições ambientais WANG & XIA (1999).

A unidade monomérica da fibra de aramida é formada pela adição de grupos de diamina e do ácido dicarboxílico ou das lactamas. A aramida foi uma das primeiras fibras poliméricas comerciais na qual a alta resistência e a rigidez foram alcançadas pelo alinhamento de suas cadeias. É uma poliamida aromática chamada de poli *para*-fenileno tereftalamida (*figura 6*).

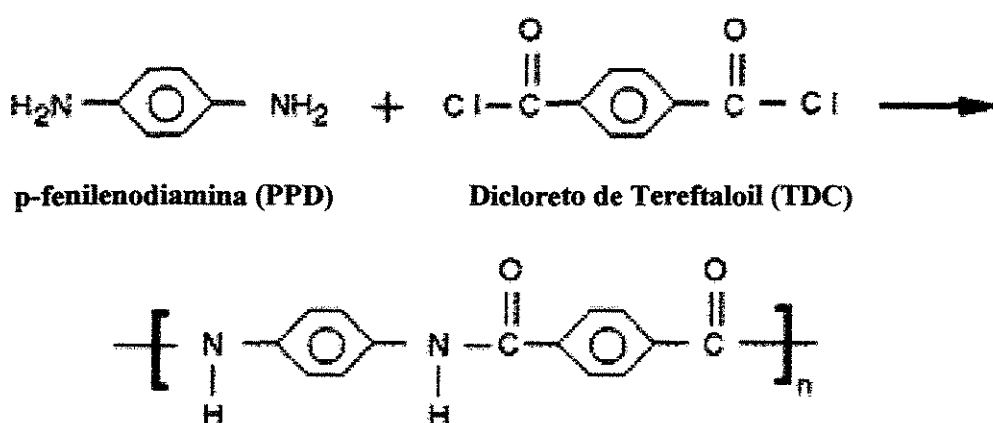


Figura 6 - Estrutura da aramida.

Os anéis aromáticos provêm a molécula uma ótima rigidez, e no processo de produção estas moléculas rígidas são alinhadas paralelamente ao eixo da fibra, dessa forma principalmente o módulo de elasticidade na qual pode ser maior que 130 GPa. As fibras consistem de camadas planares de moléculas ligadas juntas por pontes de hidrogênio (*figura 7*). As camadas são empilhadas radialmente para formar a fibra. As pontes entre as camadas são frágeis, e assim a fibra apresenta propriedades transversais pobres. As propriedades da fibra, em particular, o módulo de elasticidade, dependem do grau de alinhamento alcançado durante a produção e assim a fibra de aramida pode ter várias qualidades. Por causa de sua estrutura de cadeia estável, é razoavelmente resistente a temperatura quando comparada a outras fibras sintéticas. Em temperaturas acima de 300°C perdem muito de sua resistência. Como efeito, requerem especial avaliação do compósito, especialmente do ponto de vista da resistência ao fogo BENTUR & MINDESS (1990).

Lavado e dissolvido em ácido sulfúrico e mantido resfriado entre -50°C e -80°C , forma-se um cristal líquido. A solução é extrusada a 200°C , extraindo-se o solvente residual. Passa-se por uma fiação ("solution spinning") de 51°C a 100°C e o polímero é lavado.

Essa fibra apresenta boas propriedades a altas temperaturas. Apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 250°C e tem de 134 a 10000 filamentos.

O nome Kevlar® foi dado pela companhia DuPont. Existem três tipos:

- ☞ Kevlar® 26 – Alta flexibilidade e módulo de elasticidade de 83 GPa;
- ☞ Kevlar® 49 – Módulo de elasticidade de 131 GPa;
- ☞ Kevlar® 149 – Módulo de elasticidade de 186 GPa;

Suas vantagens são a flexibilidade e o alto módulo de resistência mecânica.

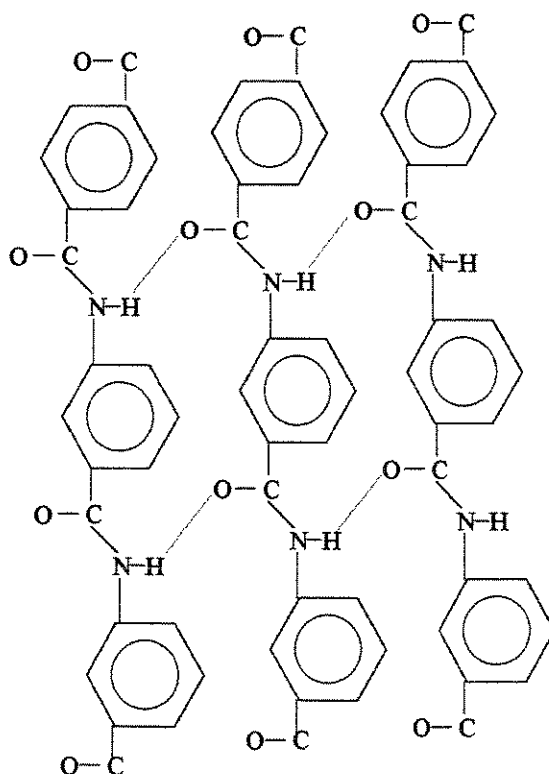


Figura 7 - Estrutura molecular da fibra de aramida.

Materiais com a mesma quantidade de aramida apresentam propriedades físicas semelhantes, independente do tipo da resina. Materiais de fricção reforçados com polpa de

aramida mostram melhor estabilidade na fricção quando comparados com aqueles sem a polpa ou fibra. Um incremento da polpa de aramida de 10 para 20 % em volume, mostram pequena diferença na estabilidade do desgaste. KIM & JANG, (2000).

2.2.1.6 – Fibras de Vidro

As fibras de vidro são os únicos materiais que apresentam propriedades do vidro tradicional: dureza, transparência, resistência ao ataque químico e estabilidade, bem como as propriedades de fibra: flexibilidade, leveza e processabilidade.

Tabela 5 - Limites da composição para as fibras de vidro utilizados em materiais compósitos.

Constituintes	E-glass (%)	S-glass (%)	C-glass (%)
Dióxido de Silício	52 - 56	65	64 - 68
Óxido de Alumínio	12 - 16	25	3 - 5
Óxido Bórico	5 - 10	-	4 - 6
Óxido de Potássio e Sódio	0 - 2	-	7 - 10
Óxido de magnésio	0 - 5	10	2 - 4
Óxido de Cálcio	16 - 25	-	11 - 15
Óxido de Bário	-	-	0 - 1
Óxido de Zinco	-	-	-
Dióxido de Titânio	0 - 1,5	-	-
Óxido de Zircônio	-	-	-
Óxido de Ferro	0 - 0,8	-	0 - 0,8
Ferro	0 - 1	-	-

Existem vários tipos de fibras de vidro com diferentes composições que refletem a química necessária para prover as propriedades químicas e físicas requeridas. As principais são:

S-glass apresenta na sua composição aluminosilicatos de magnésio. Demonstra alta resistência e é utilizado em aplicações onde alta resistência à tração é requerida.

C-glass apresenta em sua composição borosilicatos que são usados por sua estabilidade em ambientes corrosivos. Assim é frequentemente utilizado em compósitos que contenham materiais ácidos MILLER (1987).

E-glass é a família das fibras de vidro com composição de aluminoborosilicatos de cálcio e conteúdo máximo de alcalinos de 2 %. É utilizado para proposições gerais quando resistência e alta resistividade elétrica são necessárias.

Na *figura 8* é mostrada a fibra de vidro em forma de manta. As principais características das fibras de vidro que as tornam tão atraentes para reforço de plásticos, são:

- ☞ Baixo coeficiente de dilatação térmica;
- ☞ Altas propriedades mecânicas;
- ☞ Retenção de propriedades mecânicas em altas temperaturas;
- ☞ Alto alongamento na ruptura;
- ☞ Facilidade de processamento e baixo custo.



Figura 8 - Fibra de vidro do tipo manta.

2.2.1.7 – Fibra de Asbesto

Asbesto tem sido largamente usado como fibra em materiais automobilístico de fricção. A excelente estabilidade térmica, miscibilidade, propriedades tribológicas e o pequeno custo são algumas das razões para a sua popularidade. Em anos recentes, juntando-se a consciência da saúde e do meio ambiente, asbesto não é mais considerado um material de risco livre. Conseqüentemente, o uso de asbesto em revestimentos de freios de automóveis comerciais não é desejável GOPAL & DHARANI & BLUM (1996).

O asbesto ou amianto é uma fibra mineral natural sedosa, largamente utilizada na indústria, principalmente na fabricação de telhas, caixas d'água, guarnições de freios (lonas e pastilhas) e revestimentos de discos de embreagem, vestimentas especiais, materiais plásticos reforçados, termoplásticos, massas, tintas, pisos vinílicos, etc.

É conhecido e utilizado desde a antigüidade, como reforço de utensílios cerâmicos encontrados em escavações, mas foram os romanos, há quase 2.000 anos, que o extraíam das minas situadas nos Alpes Italianos e nos Montes Urais na Rússia.

O nome asbesto, de origem grega, significando incombustível. Foi citado por Plutarco no século 70 A.C., como o pavio das lâmpadas mantidas permanentemente acesas pelas virgens vestais e ao qual se denominava asbesta ou não destrutível pelo fogo. Já amianto, palavra de origem latina (*amianthus*), significa sem mácula ou incorruptível.

As duas palavras se referem às principais propriedades físico-químicas desse material, que o tornaram uma matéria-prima importante para a indústria. Essas propriedades são:

- ☞ Alta resistência mecânica, especialmente à tração;
- ☞ Incombustível;
- ☞ Bom isolante termo-resiste a altas temperaturas;
- ☞ Alta resistência a produtos químicos (não se decompõe) e a microorganismos;
- ☞ Boa capacidade de filtragem e de isolamento elétrico e acústico;
- ☞ Durabilidade e flexibilidade;

☞ Afinidade com outros materiais para comporem matrizes estáveis (cimento, resinas e ligantes plásticos);

Por conta destas propriedades, é empregado, no Brasil, em milhares de produtos industriais, sendo, aproximadamente, 85% do seu uso na indústria de cimento-amianto ou fibrocimento (telhas, caixas d'água etc.), 10% em materiais de fricção (autopeças) e 5% em outras atividades, sendo têxteis, 3% e químicas/plásticas, 2%.

No Brasil, a maior parte do amianto comercializado é do tipo crisótila ou amianto branco, mas diversos produtos contaminados com anfíbolios proibidos por lei, têm sido empregados. Entre eles citamos alguns talcos industriais, contendo tremolita e actinolita

O Brasil está entre os cinco maiores utilizadores e fornecedores de amianto do mundo, com uma produção média de 233.000 toneladas/ano. Enquanto um cidadão americano se expõe anualmente a 100 g de amianto/ano e os canadenses (segundo maior produtor do mundo com uma média de 585.000 t/ano) a 500 g/ano/habitante, um brasileiro, em média, tem contato com 1.400 g de amianto/ano.

A tendência de crescimento do uso do amianto no terceiro mundo gira em torno de 7% ao ano, enquanto que nos países do Hemisfério Norte têm ocorrido um acentuado declínio com fortes restrições ao seu uso e a proibição em diversos deles

Enquanto nos países de capitalismo avançado, em especial os da União Européia, se discute o banimento do amianto/asbesto e as maneiras de realizar a descontaminação dos sítios onde o mesmo foi empregado sob todas as formas (jateado ou não, do tipo azul, branco ou marrom), a reconversão das empresas, mantendo os postos estáveis de trabalho, e a disposição final e segura dos rejeitos, no Brasil persiste o eterno imobilismo das instituições governamentais e do movimento sindical corporativista que gastam energia e tempo debatendo como usar este cancerígeno com segurança.

O relatório realizado pelo INSERM-Instituto Nacional de Saúde e Pesquisa Médica, órgão governamental francês, desmistifica a tese das diferentes nocividades do amianto. Concluem os pesquisadores que sob todas as formas e tipos o amianto é cancerígeno. Na França, no ano de 1999 morreram 1.950 vítimas desta matéria-prima, sendo 750 de mesotelioma de pleura e 1.200 de câncer no pulmão. Este trabalho desencadeou a lei que proíbe a partir de 1/1/97 a importação, fabricação e venda de produtos que contenham o amianto em território francês. Medida semelhante já foi tomada por outros países como Itália, Alemanha, Suécia, Suíça, Dinamarca, Noruega, Finlândia, Áustria e Holanda.

O amianto se constitui num problema de saúde pública, já que atinge trabalhadores direta ou indiretamente expostos, seus familiares, moradores do entorno das fábricas e minas (não ocupacionalmente expostos), e também ambiental, já que, por suas características tecnológicas, é impossível sua destruição, sendo material de difícil destinação final. (<http://www.cheshire-med.com/programs/pulrehab/asbestosis.html>)

2.2.1.8 – Fibra de Boro

O boro é um material frágil. É produzido por deposição de vapor químico do boro sobre um substrato, que dá a forma da fibra de boro. O fato é que necessita-se de altas temperaturas para este processo. A escolha do material do substrato que irá formar o centro da fibra de boro final é limitado. Geralmente, um fino fio de tungstênio é usado para esta finalidade. Um substrato feito de carbono também pode ser usado.

A primeira fibra de boro foi obtida por Weintraub por meio de redução do boro com hidrogênio num fio com substrato quente. O impulso real da fabricação da fibra de boro foi a partir de 1959, quando Talley usou o processo de redução do boro para obter fibras amorfas de boro de alta resistência.

A estrutura e morfologia das fibras de boro dependem das condições de deposição: temperatura, composição dos gases e de sua dinâmica. Enquanto teoricamente as propriedades mecânicas são limitadas somente pela resistência das ligações atômicas, na prática, existem defeitos na estrutura sempre presentes e irregularidades morfológicas que diminuem as propriedades mecânicas.

Gradientes de temperatura e traços de concentração de impurezas inevitáveis causam irregularidades no processo. Muitas dessas irregularidades são originadas pelas flutuações na força elétrica, instabilidade no fluxo gasoso e outras variáveis induzidas pelo operador.

A resistência média à tração da fibra de boro é de 3 a 4 GPa, enquanto seu módulo de Young está entre 380 e 400 GPa. O boro tem massa específica de $2,34 \text{ g.cm}^{-3}$ (em torno de 15% menos do que o alumínio). A fibra de boro com o fio de tungstênio tem massa específica de $2,6 \text{ g.cm}^{-3}$ para uma fibra de 100 microns de diâmetro. Seu ponto de fusão é de 2040°C e seu coeficiente de expansão térmica é de $8.3 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ acima de 315°C . São usados em aviões da força aérea americana, como F-14 e F-15, e em ônibus espaciais (www.ndsu.nodak.edu/ndsu/mkress/Composites_Module/b_fiber.htm#boron). Um dos

grandes obstáculos para a expansão do seu uso é o seu alto custo quando comparado com outras fibras e a maior porção do preço é o custo do substrato de tungstênio.

2.2.2 – Matrizes

A matriz é um componente vital dos materiais compósitos, exceto em algumas aplicações limitadas. A *tabela 6* mostra a resistência química e ao fogo de algumas resinas.

Tabela 6 - Resistência química e ao fogo de resinas não reforçadas.

Tipos	Condições				
	Ácidos	Bases	Solventes	Água	Fogo
Epóxidos	Não afetados se não por ácidos fortes.	Não afetados, exceto por soda cáustica.	Atacados por hidrocarbonetos clorados e cetonas.	Absorve acima de alguns %.	Consumido pelo fogo.
Poliéster	Bastante resistente, exceto por ácidos fortes.	Atacado.	Pode ser atacado.	Absorve acima de alguns %.	Consumido pelo fogo.
Vinil Éster		> Poliéster.		Pequena absorção.	Consumido pelo fogo.
Poliimidas		Atacado.		Considerável absorção.	
Silicone	Boa Resistência.	Atacado por bases fortes.	Atacado.		Resistente.
Furanos		Atacado por bases fortes.	Boa Resistência.	Boa Resistência	Resistente.
Fenólicas	Atacado por ácidos fortes.	Atacado por bases fortes.	Boa Resistência.	Absorve água.	Resistente.

A importância da matriz é muito grande quando se nota os pontos positivos da matriz, tipo transferência de tensão, proteção da fibra, aumento da seção transversal e melhoria da resistência ao impacto e às falhas.

Termoplásticos têm sido usados como matrizes, mas por causa da temperatura na qual estes polímeros trabalham, têm uma viscosidade pequena suficiente para infiltrar nas fibras. Quando a viscosidade das resinas é relativamente alta, surgem problemas na fabricação de materiais compósitos devido a má infiltração e à umidade, levando a degradação da fibra. As matrizes de maior sucesso e que apresentaram bons resultados são *Polimetilmetacrilato*, *Polisulfona* e *Polietersulfona*, juntamente com as resinas epóxis.

As matrizes mais convenientes e extensamente as mais usadas são as resinas termofixas. No início da cura, a resina inicialmente líquida atravessa um estágio de gel e transforma-se finalmente em sólido com ligações transversais tridimensionais.

As ligações transversais melhoram a resistência ao calor e a produtos químicos, mas pode conduzir a uma redução na resistência à ruptura em um impacto.

2.2.2.1 – Resinas Fenólicas

Resinas fenólicas são antigas e uma das mais largamente usadas. Elas tendem a ser frágeis e exibem fraca adesão. São baratas, sendo que os componentes fenólicos tem boa estabilidade térmica quando em serviço contínuo a 200°C HANCOX (1983).

As resinas fenólicas são polímeros sintéticos e apresentam propriedades mecânicas e físicas importantes. O primeiro desenvolvimento comercial das resinas fenólicas foi realizado por Leo Baekeland, em 1907 (baquelite). São formadas pela reação do Fenol com Formaldeído.

Existem dois tipos de resinas fenólicas: *Novolacs* e os *Resóis*

a) Novolacs - Uma reação com catalisadores ácidos, entre o fenol e o formaldeído, resulta na formação de uma resina *Novolac*. As resinas Novolac são tipicamente de oito a dez unidades em tamanho. São termoplásticas, assim requerendo a adição de um agente com ligações transversais, dando a forma de uma rede tridimensional rígida no polímero.

b) **Resóis** - A reação do fenol e do formaldeído, em meio básico, resulta na formação de uma resina Resól. As resinas resóis são os polímeros termofixos, tipicamente de uma a cinco unidades em tamanho MCALLISTER & LACHMAN (1983).

2.2.3 – Cargas e Reforços

Com a crise do petróleo nos anos 60 e 70, os materiais poliméricos, atingiram preços exorbitantes. Para reduzir um pouco os custos de fabricação, os transformadores (fabricantes de peças) adotaram um procedimento antigo como meio de viabilização econômica: o uso de cargas minerais de baixo custo como aditivos em plásticos e borrachas com fins não reforçantes. A necessidade despertou o interesse maior pelo uso técnico de cargas, levando a grandes desenvolvimentos nesta área, de modo que hoje as cargas se constituem no aditivo mais empregado (em termos percentuais de consumo) nos plásticos. A visão de servir apenas como enchimento vai ficando ultrapassada, pela possibilidade de grandes alterações nas propriedades dos materiais, caso sejam adicionadas cargas corretas em concentrações apropriadas. Algumas vezes, as cargas podem ter outras funções específicas como: retardamento de chamas, nucleação heterogênea, cor, tixotropia, lubrificação e para alterar as propriedades elétricas e térmicas.

Cargas podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis, que são adicionadas aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir os custos e/ou alterar suas propriedades físicas. Além de aumentar a viscosidade do material fundido, dificultando o processamento, as cargas geralmente diminuem a resistência ao impacto e, muitas vezes, contribuem para uma maior propagação de trincas, diminuindo a resistência à fadiga. Por outro lado, a presença de cargas melhora a estabilidade dimensional e diminui a retração no resfriamento ou na cura. No caso das chamadas cargas ativas tem-se também uma maior resistência à tração. Os efeitos das cargas também podem ser visualizados pelas curvas de tensão por deformação. Assim a presença de cargas reduz a tenacidade de um polímero dúctil como o polipropileno (PP) e aumenta o módulo elástico. O efeito na resistência à tração também depende do tipo de carga.

A terminologia utilizada é bastante diversificada. Tradicionalmente costumava-se fazer uma diferenciação entre:

a) *Carga*, mineral utilizado para enchimento sem funções técnicas mais precisas;

b) *Reforço*, um material em forma de fibra que melhora as propriedades mecânicas do polímero.

Com a evolução dos estudos nesta área verificou-se que muitas cargas minerais também atuavam como um reforço aos polímeros, enquanto algumas fibras apresentavam propriedades reforçantes. Por isto, pode-se adotar uma classificação considerando-se simplesmente a forma física:

a) *Carga Fibrosa* que possui uma elevada razão de aspecto (relação entre a maior e a menor dimensão de um corpo = L / D);

b) *Carga não Fibrosa ou Particulada* podendo ser em forma de escamas ou de partículas mais ou menos anisométricas.

De acordo com a capacidade de reforço pode-se classificar as cargas como:

a) *Carga Ativa ou Reforçante*;

b) *Carga Inerte ou Enchimento*.

Um aspecto importante é a concepção da carga como um componente de um material conjugado e não como um simples aditivo de polímero. Neste caso refere-se a *compósito polimérico*, definido como uma combinação de dois ou mais materiais, cada qual permanecendo com suas características individuais em uma estrutura bifásica. A fase contínua ou matriz, representada pelo polímero e a fase dispersa, representada pelas cargas, reforçantes ou não.

Os componentes de um compósito exercem funções específicas, dependendo de suas próprias características. As fibras, por exemplo, embora possuam alta resistência, não podem ser aplicadas isoladamente para se ter um componente moldado, pois precisam de um meio para segurá-las. Em vista disso, embebem-se as fibras em uma matriz contínua e rígida para manter a forma, prevenir distorções e o colapso das fibras. A matriz de um compósito representa a superfície final, determinando importantes propriedades como resistência a agentes químicos, comportamento térmico e elétrico, aparência superficial e, muito importante, a capacidade de transferência das tensões externas para a fase dispersa. As funções da fase dispersa recaem no aspecto rigidez/estabilidade dimensional, podendo

também melhorar a resistência mecânica, como a melhoria ao impacto do material RABELLO (2000).

Entre os materiais utilizados como cargas naturais estão os celulósicos, tais como a farinha de madeira, a α -celulose e cargas proteináceas, tais como resíduos de soja. Aproximadamente 40.000 toneladas de cargas celulósicas são usadas anualmente pela indústria de polímero americana. A farinha de madeira é usada como um carga para resinas fenólicas, resinas de uréia colorida, poliolefinas e PVC.

Óxido de zinco, que tem uma dureza de 2,5 Moss, é usado em grande extensão como carga ativa na borracha e como um agente que melhora a resistência ao tempo, nas poliolefinas e nos poliésteres. O dióxido de titânio é usado como pigmento branco e como agente que aumenta a resistência ao longo do tempo em muitos polímeros.

As baritas (Ba_2SO_4) rendem plásticos opacos com massa específica controlada. A adição de carbonetos calcinados finamente divididos de alumina ou silicone produz compostos abrasivos. Entretanto, a alumina tri-hidratada serve como retardador de fogo nos plásticos. Zirconia, o silicato de zircônio e o óxido do ferro, que têm as massas específicas mais extremas, são usados para produzir plásticos com densidades controladas.

O carbonato de cálcio, que tem uma dureza de 3 Moss, está disponível como pedra calcária natural e como o giz sintético. Esta carga é usada extensamente nas pinturas, nos plásticos e nos elastômeros. A relação entre o volume do carbonato de cálcio e da resina ou do volume do pigmento requerido para encher vácuos no composto da resina é chamado de volume-pigmento-concentração (VPC). O VPC crítico é o mínimo requerido para satisfazer a demanda de resina.

Os reforços são classificados da seguinte maneira:

I – Materiais Orgânicos

- a) Fibras sintéticas;
- b) Farinha de Madeira
- c) Materiais celulósicos

II – Materiais Inorgânicos

- a) Produtos de Sílica : Areia, quartzo e etc;
- b) Silicatos: Asbestos, mica, talco e etc;
- c) Vidro;
- d) Metais;
- e) Óxidos Metálicos: Cálcio, zinco e alumínio;
- f) Polifluorocarbonetos.

2.3 – Manufatura dos Compósitos

A fabricação de compósitos carbono-carbono consiste principalmente da fabricação dos precursores da fibra e a sua densificação por uma matriz carbonatada. Os princípios dos processos de fabricação usados em laboratórios são bem documentados, mas a tecnologia usada em produção é normalmente guardada em segredo. As rotas básicas e os materiais precursores para a produção são os mesmos para todos os materiais carbono – carbono, mas detalhes das técnicas usadas são apenas de conhecimento dos que trabalham diretamente na produção NEUMEISTER (1996).

O processo de fabricação para compósitos fibro-reforçados usualmente implicam no emprego de moldes para se estabelecer a forma do compósito desejado. Algumas operações são:

Moldagem por Contato - No qual os pré-impregandos são colocados em moldes abertos e curados. É geralmente utilizado quando a produção é em pequenas quantidades, para justificar o custo dos moldes.

Moldagem por Compressão ou Injeção - São usados moldes fechados, nos quais os compósitos são colocados dentro do molde ou injetados. Com a aplicação de calor e pressão, partes de qualidade uniformes podem ser alcançados.

Pultrusão - Um processo de extrusão contínuo, no qual se produz eficientemente por pequenos custos, formas finais de seção transversal constante.

A fabricação dos compósitos pode ser conduzida em um ou dois estágios. São classificados como:

☞ Processo Úmido, também chamado de processo direto;

☞ Processo usando pré-impregnados (pré-preg), também chamado de processo indireto.

No primeiro caso a fibra é combinada com a resina e convertida na peça final numa única etapa. É um processo simples e de baixo custo, apresentando como desvantagem, o fato de que as peças obtidas têm geometria restrita.

No processo usando pré-impregnados, as fibras e a resina são combinadas num estágio preliminar e a conversão do pré-impregnado no produto final ocorre numa etapa subsequente, fisicamente separado do primeiro AGARWAL & BROUTMAN (1990).

2.3.1 – Mistura e Dispersão

Um dos mais importantes estágios na preparação de compósitos poliméricos é o processo de distribuição da carga de uma forma homogênea por toda a matriz. Para se fazer isso, deve existir uma certa tendência para a formação de um gradiente de composição. A etapa de mistura compreende a associação de duas ou mais substâncias em proporções arbitrárias, sendo que cada componente guarda em si propriedades que lhes são inerentes, mas que existe uma homogeneidade após o processo, aparecendo outras propriedades próprias do composto formado e as propriedades dos elementos primários desaparecem.

A mistura consiste da alternância no espaço de dois componentes (se existe mais do que um componente, o mesmo tratamento pode ser aplicado para todos, mas um componente sendo considerado como uma entidade, e o material excluído sendo o segundo componente). O processo de mistura é contínuo até que uma distribuição estatística aceitável seja alcançada.

A dispersão é feita por três estágios: a impregnação inicial, quebra dos aglomerados e a impregnação profunda das partículas, deslocando os pacotes de ar. Os aglomerados são efetivamente quebrados, quando as forças são maiores que alguns valores críticos, que variam de sistema para sistema.

2.3.2 – Superfície e Interface

A maioria das características do tipo “transferência de tensão de fibra para fibra” e “manter o compósito junto”, não depende somente da resina e da fibra, mas também da interface entre eles. Isto envolve uma interação muito complexa de vários fatores como:

energia de superfície, ligações químicas, tamanho e ordenamento molecular. Estas são interações entre a fase da resina e a fase do reforço, chamada de *interfase*, na qual uma área apresenta considerável sinergia entre essas duas fases.

As superfícies dos compósitos devem ser mutuamente insolúveis entre si e fases distintas quimicamente, que apresentam entre elas um equilíbrio. Por outro lado elas devem coexistir de forma em que os componentes sejam miscíveis nos que ainda não tenham alcançado o equilíbrio, por causa da pequena difusão do sólido ou alta viscosidade do material.

Os mecanismos de entrelaçamento entre duas superfícies pode gerar uma ligação adequada entre ambas e, portanto, comportamento mecânico efetivo. Nos materiais compósitos, as ligações químicas são formadas entre grupos químicos presentes na superfície do reforço e grupos compatíveis da matriz SIH & SMITH & MARSHALL & WU (1987)

O grau de adesão entre as fases pode ser avaliado qualitativamente em um compósito moldado pela resistência tênsil do compósito. Caso esta propriedade seja superior à do polímero puro, significa que a matriz plástica transferiu parte das tensões para a fase dispersa (assumindo que esta fase seja mais resistente do que o polímero). Esta transferência de tensões ocorre através da região de contato entre o polímero e a carga, chamada de *interface* e é resultado da deformação elástica longitudinal entre a carga e a matriz e do contato por fricção entre os componentes.

Existe um valor máximo de tensão de cisalhamento que pode ser transferido ao reforço, que depende dos efeitos de fricção. A interface assume papel decisivo nas propriedades mecânicas do material final, de modo que uma boa adesão resulta em boas propriedades mecânicas. Esta adesão está relacionada com as propriedades químicas das cargas, bem como com as conformações e constituição química da matriz e, caso não seja perfeita, surgirão inevitavelmente vazios na região interfacial, provocando a fragilização do material. A ocorrência ou não de adesão entre os componentes de um compósito polimérico pode ser facilmente observada pela fratura através de microscopia eletrônica de varredura.

Os mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito são basicamente os seguintes:

a) Adsorção e Molhamento: O molhamento eficiente da carga pelo polímero remove o ar incluso e cobre todas as suas protuberâncias. Este mecanismo, que depende das tensões superficiais dos componentes, fica impossibilitado de ocorrer quando há camadas de água na superfície da carga, fato comum em cargas hidrofílicas. A adsorção e molhamento da carga pelo polímero também influem no estado conformacional das macromoléculas (alterando a temperatura da transição vítrea) e na cristalização do polímero, podendo atuar como nucleantes heterogêneos.

b) Interdifusão: É possível formar uma ligação entre duas superfícies poliméricas pela difusão de moléculas de uma fase para a outra. Em compósitos isto pode ocorrer quando as fibras são pré-cortadas com um polímero antes de serem incorporadas pela matriz. A resistência da ligação depende do grau de emaranhamento molecular gerado, que é facilitado com a presença de plastificantes ou solventes.

c) Atração Eletrostática: Ocorre quando duas superfícies possuem cargas elétricas opostas, como nos casos de interações ácido-base e ligações iônicas. A resistência da ligação depende da massa específica das cargas elétricas. Embora não seja um mecanismo decisivo, tem grande importância em alguns tipos de tratamentos superficiais da carga.

d) Ligação Química: É a forma mais eficiente de adesão em compósitos. Ocorre geralmente com a aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga, que servem de ponte entre o polímero e o reforço, como resultado de sua dupla funcionalidade. A resistência da interface depende do número e tipo de ligações químicas presentes.

e) Adesão Mecânica: É resultado do preenchimento pelo polímero dos entalhes da carga, que é na verdade rugosa, com cantos vivos, cavidades e outras irregularidades. A resistência desta ligação tende a ser baixa, a menos que haja um grande número de ângulos de reentrância na superfície da carga.

Considerando a falta de afinidade inerente entre o polímero (orgânico) e a carga (geralmente inorgânico), a modificação superficial da carga com agentes de acoplamento tem grande importância no desenvolvimento do compósito. O agente de acoplamento promove a união química entre as fases ou altera a energia superficial da carga para permitir um molhamento eficiente. Este último caso é importante quando se têm polímeros

apolares hidrofóbicos (como as poleolefinas) com cargas polares hidrofílicas RABELLO (2000).

O agente de acoplamento mais eficiente é o do tipo *silano*, que possui uma parte inorgânica que se une ao reforço e uma parte orgânica que reage ou é compatível com a matriz. Normalmente, o agente de acoplamento é adicionado à carga pura e esta é incorporada ao polímero na etapa de mistura ou processamento.

Outra forma de melhorar a compatibilidade entre o polímero e a carga é por modificação da matriz. A forma mais comum é se aplicar um grupo polar na matriz via reação de enxertia com monômeros polares como o *ácido acrílico*.

Normalmente a falha de um compósito origina-se da quebra da interface e não devido à quebra de um dos componentes.

2.3.3 – Pré Impregnados (Pré-pregs)

Caminhos extremamente usuais de combinação de fibras e resina para a obtenção de materiais intermediários, nos quais podem ser estocados e usados para laminação ou moldagem, são as técnicas para a produção de fibras pré-impregnadas.

Os pré-impregnados consistem de fibras tecidas, unidirecionais e contínuas recobertas por reforços ou lâminas cobertas por fibras cortadas sendo impregnadas por um sistema de resina parcialmente curada. Pode-se ter presentes, também, os seguintes materiais: agentes densificadores, cargas, pigmentos e aditivos. Muitos pré-impregnados são baseados em sistemas de resina epóxi ou fenólicas e reforços usualmente usados como a fibra de vidro, fibra de carbono e fibra de aramida.

Os pré-impregnados são fabricados das seguintes formas: soluções de resina ou sistema de resina de solvente livre. A fibra que reforça é lavada através de um banho de solução de resina. O reforço impregnado então passa através de uma zona vertical de aquecimento para evaporar o solvente e alcançar a cura parcial do sistema de resina. O pré-impregnado é então resfriado entre duas camadas de filme, como o impregnado de silicone ou filme de polietileno SHELDON (1982).

Na impregnação contínua de fibras unidirecionais, misturas de fibras ou tecido entrelaçado são recobertos por um substrato não aderente e impregnados com uma certa quantidade de resina. Dependendo do sistema de resina utilizado, o pré-impregnado deve

ser estocado a -20°C , mas se sua reatividade for muito pequena, pode ser mantida à temperatura ambiente por algumas semanas sem deterioração.

As camadas são consolidadas e a cura efetivada. O material pré-impregnado é ideal para o preparo de laminados e é extensivamente usado em produtos de alta performance HANCOX (1983).

2.4 – Moldagem de Compósitos

Moldagem por compressão é um método antigo na história dos materiais, sendo utilizado para a fabricação de compósitos como por exemplo, compósitos com matriz de resina fenólica. O compósito em forma de pó é derramado dentro de uma cavidade do molde. É suavizado sob calor e pressão é então aplicado. A *figura 9* mostra um equipamento onde a moldagem por compressão é feita.

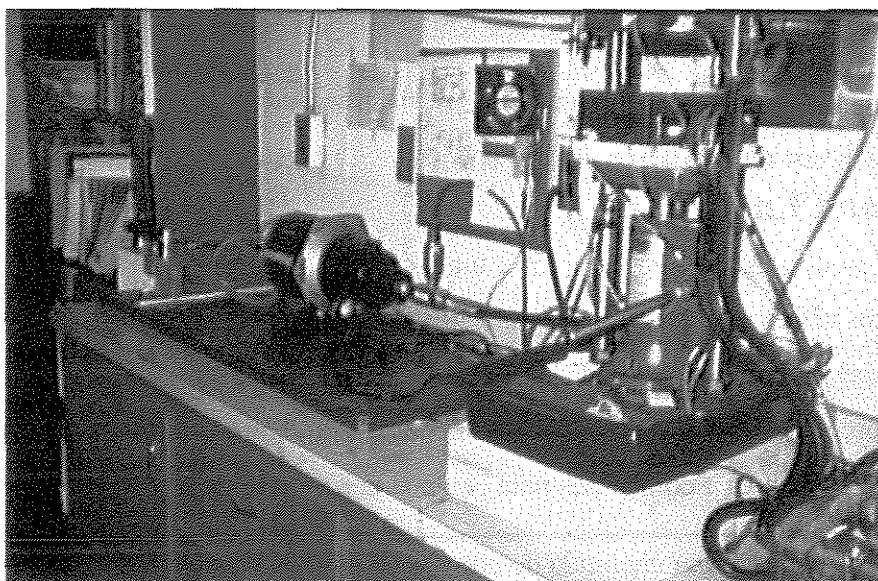


Figura 9 - Equipamento de moldagem por compressão.

A viscosidade primeiramente diminui, aumentando o processo de cura. O molde é então refrigerado em uma temperatura na qual a forma atinge um estado de rigidez e depois o objeto moldado é retirado por ejeção do molde SHELDON (1982).

A *figura 10* mostra o esquema de uma prensa, onde é feita a moldagem dos compósitos por compressão.

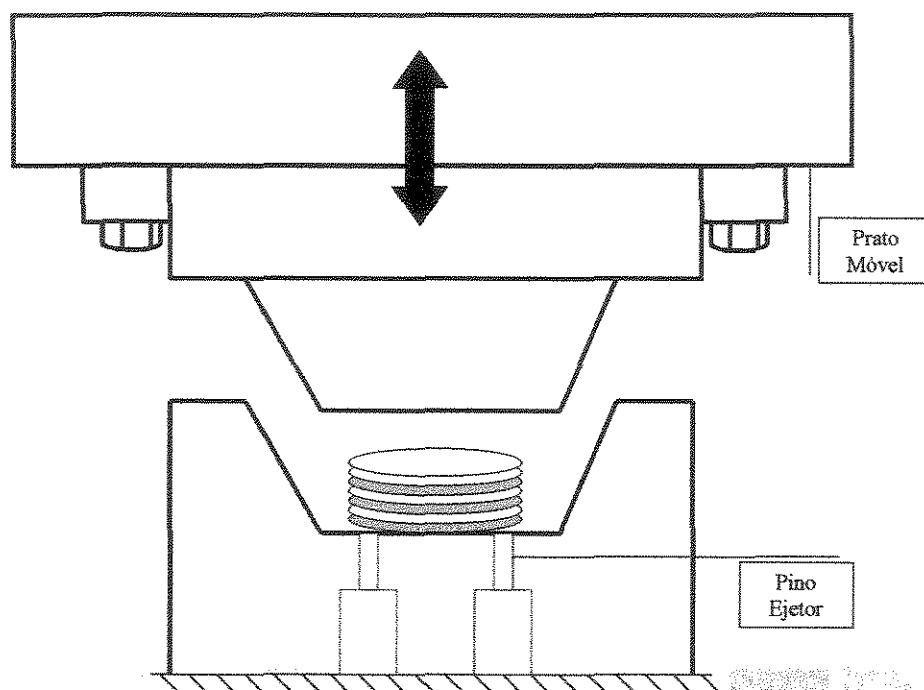


Figura 10 - Esquema da prensa para moldagem por compressão.

2.4.1 - Técnicas de Molde Aberto

2.4.1.2 - Hand Lay Up

É o método mais antigo, simples e mais comum para a fabricação de pequenos e grandes produtos reforçados. É utilizada uma superfície lisa, em forma de molde com uma cavidade (fêmea) e (macho), feito de madeira, metal, plásticos ou a combinação desses materiais. Reforços de fibras e resina são colocados manualmente contra a superfície do molde. A massa específica é controlada pela camada dos materiais.

Essa técnica antes era chamada de contato "lay up". É um método de molde aberto de moldagem de resinas termoeestáveis (poliéster e epóxis) em associação com fibras. Uma reação química iniciada na resina por um agente catalisador causa um endurecimento no compósito. A técnica de "hand lay up" é melhor utilizada em aplicações onde o volume de produção é pequeno, ou onde a forma de produção é desaconselhável por causa dos custos.

A preparação do molde é uma das mais importantes funções no ciclo. Se é bem acabado, o molde será facilmente libertado. A produção da preparação do molde requer um perfeito polimento da superfície. O molde deve ser revestido por algum material com a finalidade de liberar o molde. Alguns sistemas de liberação são bem avaliados como a cera, álcool polivinílico, fluorocarbonetos, silicones, papéis liberadores e filmes. A escolha do

agente liberador depende do tipo da superfície e do grau de lustrosidade desejada sobre o produto final.

Vantagens do Processo:

- ☞ Itens grandes e complexos podem ser produzidos;
- ☞ Investimento mínimo em equipamento é necessário;
- ☞ O tempo de condução inicial e o custo são mínimos;
- ☞ O custo em ferramentas é mínimo;
- ☞ Flexibilidade de desenho;
- ☞ Inserção de moldes e mudanças estruturais são possíveis;
- ☞ Construções tipo saduiche é possível.

Desvantagens do Processo:

- ☞ O processo é de trabalho intensivo;
- ☞ Processo de pequeno volume;
- ☞ Longos tempos de cura são requeridos, desde que o agente de cura esteja à temperatura ambiente;
- ☞ O fator de perda é grande.

2.4.2 - Técnicas de Molde Fechado

2.4.2.1 - Matched Die

Para melhorar o espalhamento da fibra e, portanto, a performance do artigo compósito, obtendo seções com densidades uniformes e boa reprodutibilidade, um molde fechado consistindo de uma parte fêmea e outra parte macho é empregado. Ambas superfícies são perfeitamente acabados. Deve ser feito de um metal que apresente resistência consistente com os parâmetros do processo. Uma lacuna ou buracos de ventilação devem ser construídos para permitir que o excesso de resina seja retirado durante o processo de moldagem. O molde é fechado e mantido sob pressão. É usual que a aplicação de calor seja aplicada sobre o molde ou através do contato com os pratos da prensa (*figura 11*).

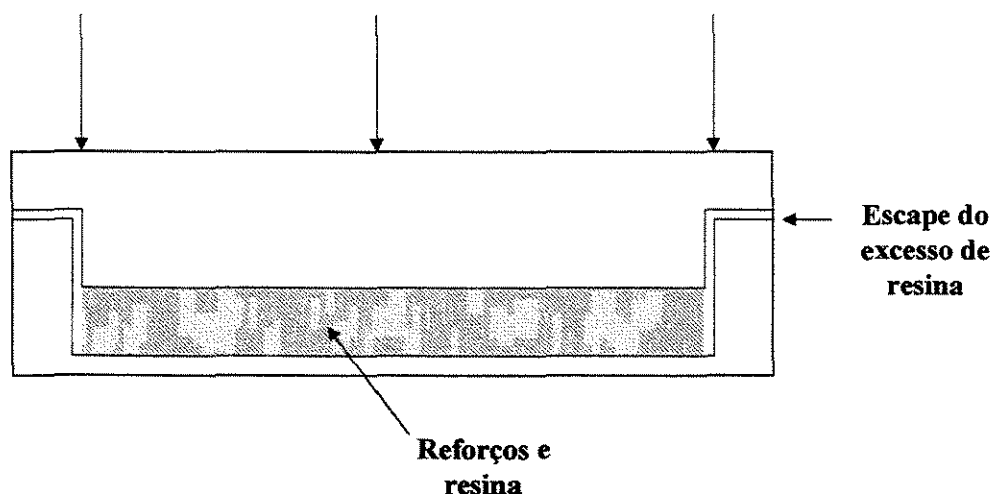


Figura 11 - Molde matched die.

2.5 – Cura

O processo no qual um líquido pré-polimérico termoestável é transformado em um sólido rígido, é chamado de "cura". A cura compreende uma gama complexa de reações químicas, usualmente ativadas pelo calor, que gradualmente alonga e promove ligações cruzadas das moléculas originais do polímero. Este processo é acompanhado pelo gradual e súbito aumento da viscosidade da resina. O tempo no qual esta viscosidade aumenta é coincidente com o ponto de gel da resina e indica a formação de uma rede molecular em 3D. Adiante, as reações promovem o empacotamento dessa rede, aumentando sua rigidez acima do ponto onde não há mais reações a dada temperatura. Esta rede é então chamada de "rede vitrificada".

Algumas técnicas podem ser consideradas para o monitoramento dessas mudanças no estado da resina, como Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Análise Diefrencial Mecânica (DMA), ultrassom, (NMR) ou impedância mecânica.

A mudança das propriedades da resina termoestável por reações químicas é irreversível, por exemplo, condensação, fechamento de anéis ou adição. A cura pode ser compreendida, também, pela adição de agentes de cura (ligações cruzadas) com ou sem aplicação de calor e pressão.

A pós-cura é uma cura adicional a altas temperaturas usualmente sem pressão, para a melhoria das propriedades finais e/ou cura completa, ou diminuição da porcentagem de voláteis na composição. Em certas resinas, a cura completa e as propriedades mecânicas

finais são obtidas somente pela exposição das resinas curadas a temperaturas maiores do que aquelas do estágio de cura.

O estágio de cura é o processo no qual formaliza-se a produção de estruturas de compósitos compactos e densos WHITE & KIM (1996).

2.6 – Aspectos de Desgaste e Fricção em Materiais de Fricção

Polímeros e compósitos poliméricos estão sendo usados frequentemente como materiais de engenharia para aplicações técnicas nas quais as propriedades tribológicas são de consideração importante em adição aos resultados tradicionais (como o uso de borracha reforçada para pneus e correias de transmissão ou de resinas termoe estáveis como matrizes de materiais de freio) FRIEDRICH (1986).

Fricção e desgaste são hoje considerados como uma subárea da tribologia. O termo tribologia é definido como a ciência e a tecnologia da interação das superfícies em movimento relativo e tem sido largamente utilizado como conceito geral, adotando todos os aspectos de transmissão e dissipação da energia, incluindo os vários aspectos de fricção, lubrificação e desgaste CZICHOS (1986).

O estudo da fricção, lubrificação e desgaste de materiais, tem recebido uma maior atenção de cientistas e técnicos. Torna-se mais importante quando a operação de alguns sistemas mecânicos levam em consideração a dependência dos valores do desgaste e da fricção. Em adição, dissipação da energia e a perda de materiais, resultado de grande desgaste e fricção, são parâmetros de grande importância econômica.

O processo de desgaste abrasivo tem sido tipicamente dividido em dois regimes: alta ou pequena tensão. Alta tensão ou abrasão opressiva ocorre quando partículas abrasivas são comprimidas entre duas superfícies sólidas. O contato de alta pressão produz indentações e ranhuras nas superfícies e fraturas e pulverizações das partículas minerais HAWK & WILSON & TYLZAC & DOGAN (1999).

Materiais de fricção para um sistema de freios deve ser desenhado para manter estável e confiável a força de fricção ou o coeficiente de fricção em relação a velocidade do veículo, temperatura, umidade e outros. Esses materiais devem ter a habilidade de satisfazer a performance de critérios como segurança, durabilidade e conforto sob várias situações de frenagens KIM & JANG (2000).

Existem dois tipos de desgaste apresentados pelos compósitos carbono - carbono. O tipo I (fragmentos do tipo I) ocorre em superfícies onde o deslizamento é feito sob condições de baixa energia e é chamado de *fragmento particulado*. O tipo II (fragmentos do tipo II) ocorre em condições de alta energia, ocorrendo assim a formação do filme de transferência HUTTON & JOHNSON & MCENANEY (2001).

Existe uma relação próxima entre os coeficientes de fricção, taxa de desgaste e a morfologia da superfície. Quando existe uma transição morfológica, também existirá uma transição sobre a fricção e o desgaste. O nível da umidade relativa tem um forte efeito sobre o comportamento tribológico. Uma pequena soma de vapor de água absorvida pela superfície de um compósito carbono/grafite é necessária para que apresente uma boa resistência ao desgaste quando deslizado contra metais SAVAGE & SCHAEFER (1956).

O comportamento da fricção em materiais de carbono não é intrínseca desde que eles todos exibam altos índices de fricção e desgaste no vácuo e no meio ambiente conhecido com "dusting". Geralmente, acredita-se que a interação entre as ligações covalentes dos átomos de carbono criados pelo desgaste é responsável pela alta fricção e pelo comportamento de desgaste. O "dusting" de materiais de carbono pode ser prevenido pela adsorção de vários tipos de gases e vapores. Vapor de água é de longe o mais efetivo lubrificante em ar ambiente. O oxigênio também pode lubrificar os materiais de carbono, mas é menos efetivo quando comparado com o vapor de água. Outros gases diatômicos como o hidrogênio e o nitrogênio não exibem esse comportamento YEN & ISHIHARA (1996).

A taxa de desgaste de materiais de fricção é dependente do nível de fricção, porosidade, resistência ao calor e da resistência mecânica da resina KIM & JANG (2000).

Compósitos de fibras de carbono com reforços de epóxis de alto módulo de elasticidade, deslizando contra o aço, a alta umidade do ambiente (>95%), resulta em um alto coeficiente de fricção mas pequeno desgaste, quando comparados com aqueles testados em pequena umidade (<5%) SHIN (1992).

Com o aumento da densidade, a fricção interna dos compósitos diminui, e com o aumento da fração de volume da fibra, a fricção interna aumenta WANG & ZHU & HOU & LI (2000).

2.6.1 – Formação de Filmes de Transferência (Fricção)

É bem conhecido que quando um polímero é deslizado repetidamente sobre uma face contrária metálica, um filme de fricção (filme de transferência) é formado sobre esta face. Este filme de fricção é, às vezes, chamado de "glaze", que significa vitrificar, deve-se às mudanças que ocorrem na sua interface.

Em muitas investigações de polímeros, como *politetrafluoroetileno* (PTFE), deslizando-o contra aço leve, cádmio e outras faces contrárias metálicas, a formação do filme de fricção reduzia a aspereza da superfície. O filme assim aumentava a área de contato e, como resultado, reduzia a pressão localizada na área de fricção. Foi observado que quando um filme de fricção uniforme era formado, o desgaste diminuía HOLLANDER & LANCASTER (1973).

Se a formação do filme de fricção for acelerada e sua adesão sobre a face contrária aumentada pela presença de certas cargas, a taxa de desgaste será diminuída BRISCOE *et al* (1974).

O fenômeno da transferência de material durante o deslizamento entre metal e metal, polímero e metal, e polímero e polímero é de importante relevância para considerações científicas e práticas. A transferência do material é o ponto inicial do desenvolvimento de um filme de transferência, que afetará o comportamento da fricção e do desgaste.

O papel do filme de transferência no contato do deslizamento de um polímero e um metal tem se tornado responsável pela gradual transição do comportamento de desgaste transiente para o comportamento de desgaste constante (estável). Assim, o papel das variáveis de deslizamento, como velocidade, carga e temperatura, sobre o comportamento de desgaste transiente, bem como seus efeitos sobre os filmes de transferência, ainda não está bem elucidado. O desenvolvimento dos filmes de transferência neste estado pela abrasão de materiais poliméricos leves por metais fortemente ásperos é simplificado e necessita ser estudado como função das variáveis acima mencionadas.

Em muitos sistemas práticos, o contato durante o deslizamento ocorre entre um polímero e um metal. Este é um arranjo preferido por causa da incompatibilidade de

materiais emparelhados, bem como de suas boas características de transferência de calor dos materiais metálicos.

Acredita-se que os filmes de transferência provêm uma leve cobertura sob a superfície polimérica contra a aspereza do metal. Como muitos polímeros são auto-lubrificantes, o filme de transferência pode atuar como lubrificante e então, o coeficiente de fricção é muito pequeno quando comparado com o deslizamento metal - metal, e pode promover uma diminuição pela sua própria lubrificação. Assim, os filmes de transferência são seletivamente formados e governam a estabilidade durante deslizamentos repetitivos.

Existem três aspectos que contribuem para a transferência de materiais: a deformação da superfície sob carregamento, a fratura do material no substrato e a transferência deste material para outra superfície. A deformação e a fratura são governados pelo estado de tensão na zona de contato, na qual é afetada pelo carregamento normal, geometria de contato e do coeficiente de fricção. O efeito dos fatores como a coesão entre as camadas do filme de transferência e a adesão entre o filme de transferência e a face contrária, não tem sido estudado.

Muito das técnicas usadas para o estudo dos filmes de transferência são qualitativas. A carência de métodos quantitativos impedem o entendimento do efeito de vários fatores no crescimento e na condição do estado constante do filme de transferência. As variáveis que afetam o filme de transferência são condições de deslize, como velocidade, carregamento, atmosfera e temperatura, estrutura de polímero em termos da flexibilidade do tronco, cadeias laterais, grupos pendentes e cristalinidade, topografia mecânica, rugosidade da superfície e reatividade química da face contrária. A presença de alguns fatores e de interações entre eles permitem o entendimento do papel destes fatores sobre os filmes de transferência. Por exemplo, o aumento da temperatura na interface muda a flexibilidade das moléculas e também altera a reatividade da face contrária.

A transferência do material do polímero para a superfície metálica inicia-se por causa da adesão entre os dois. Diferentes mecanismos para a adesão têm sido propostos. Força eletrostática de Coulomb, forças de van der Waals e ligações advindas de reações químicas superficiais.

Materiais inorgânicos particulados usados como cargas em polímeros devem diminuir ou aumentar sua resistência ao desgaste. Aumentam quando as cargas se decompõem e geram reações que melhoram a ligação entre o filme de transferência e a face contrária. Outras cargas diminuem a resistência ao desgaste, porque elas geram maiores descontinuidades no material.

O desgaste depende da coesão do filme de transferência, adesão do filme na face contrária e a proteção do emborrachamento da superfície polimérica da aspereza do material pelo filme de transferência.

Desgaste ocorre pela perda de material antes da transferência à face contrária e a perda do filme de transferência pelo deslocamento da face contrária BAHADUR (2000).

2.7 – Defeitos em Compósitos

Assumindo que materiais brutos são de boa qualidade, a resina propriamente misturada, na qual não exista contaminação, e que o artefato e o molde tenham sido corretamente projetados e foram usados habilmente, podem apresentar alguns tipos de defeitos que reduzem ou modificam as performances mecânicas, térmicas, químicas e elétricas. Os problemas que podem ocorrer são:

- ☞ Desalinhamento das fibras;
- ☞ Vácuo ou vazio;
- ☞ Fibras avariadas;
- ☞ Ligações fracas;
- ☞ Descontinuidades;
- ☞ Erros da fibra e fração de volume da resina.

Abaixo estão descritos dois dos defeitos mais comuns em compósitos.

2.7.1 - Fibras Desalinhadas

Se a fibra embebida na resina (matriz) é orientada num ângulo θ em relação ao eixo x, a variação da pressão da falha com θ é mostrado na *figura 8* KELLY (1966).

Um aumento em θ , digamos, 0 para 10° resulta numa redução pela metade ou mais, da resistência mecânica de um compósito. Similarmente, pode ser mostrado que o módulo da tensão longitudinal diminui rapidamente com o ângulo entre a fibra e o eixo x (figura 12) CALCOTE (1969)

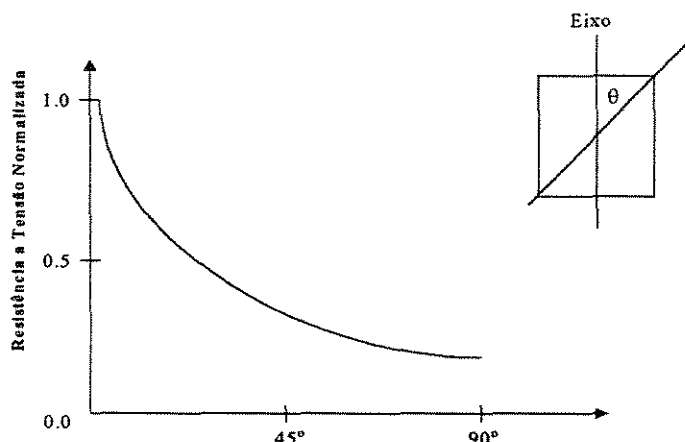


Figura 12 - Variação da resistência a tensão normalizada com a orientação da fibra sob o eixo.

2.7.2 - Vácuo

Vácuo é, possivelmente, o mais comum dos defeitos em fibras plásticas reforçadas. O vácuo é devido a bolhas de ar entre as fibras, ou incorporadas dentro da resina durante a mistura, a presença de solventes ou outros voláteis em materiais pré-impregnados e interstícios produzidos quando fibras pré-impregnadas ou componentes moldados falham ao coalescer sobre o processo.

2.8 - Análises dos Compósitos

Materiais compósitos avançados com propriedades anisotrópicas criaram a necessidade de novas técnicas para a definição das propriedades físicas, químicas e mecânicas.

As técnicas utilizadas neste estudo, estão sendo descritas abaixo:

2.8.1 - DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura ou Exploratória)

DSC pode identificar os seguintes parâmetros:

- ☞ Temperaturas de transição como T_G e T_M ;
- ☞ Temperatura de cristalização;

- ☞ Capacidades caloríficas;
- ☞ Calores de transição;
- ☞ Calores específicos;
- ☞ Temperatura de decomposição;
- ☞ Entalpia de fusão;
- ☞ Compatibilidade de Blendas;
- ☞ Grau de cristalinidade do calor de fusão.

A amostra de referência e a amostra experimental são aquecidas separadamente, mas em paralelo de acordo com o programa de temperatura linear. Os dois aquecedores mantêm separadamente as duas amostras em temperaturas idênticas. A energia aplicada aos dois aquecedores é monitorada e a diferença entre eles é plotada em função da temperatura de referência.

Como a temperatura de referência varia (aumenta ou diminui) e as amostras experimentais aproximam-se da transição da quantia de calor requerida, será grande ou pequena dependendo no meio da transição. A *figura 13* mostra o equipamento utilizado nesta análise.

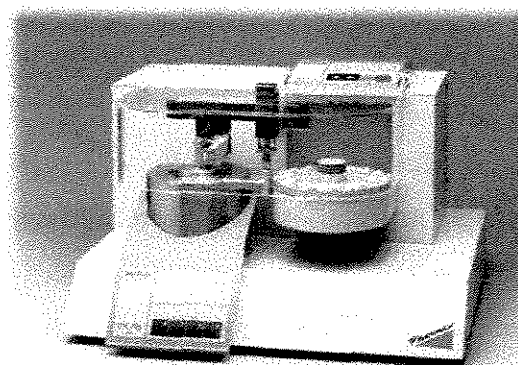


Figura 13 - Calorímetro diferencial de varredura ou exploratório.

2.8.2 - TGA (Análise Termogravimétrica)

TGA é a técnica mais simples e a mais antiga de análise térmica. Consiste em medir a mudança da massa de um material em função da temperatura (ou do tempo) em atmosfera controlada. A exatidão na mudança de peso em massas pequenas é de cerca de 1

μg, embora os efeitos da elasticidade e outras variáveis relacionadas ao fluxo dos gases, rendam uma menor exatidão do que esta. A *figura 14* apresenta o equipamento de TGA.

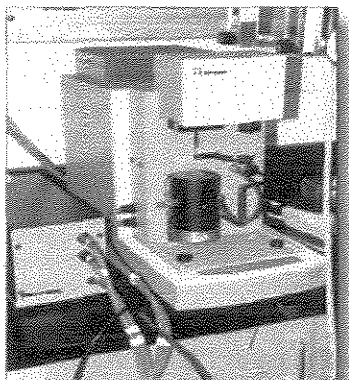


Figura 14 - Analisador termogravimétrico.

Obviamente, perda da massa ou quando medido sobre uma escala de taxas de aquecimento, utiliza-se o estudo da cinética das reações que envolvam a mudança da massa. A medida dos coeficientes de difusão é também praticável se os filmes forem bem definidos.

2.8.3 - MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura ou Exploratória)

Na microscopia eletrônica de varredura, o raio de luz varre a superfície da amostra sincronizada com o raio de luz do tubo catódico. Uma varredura eletrônica abaixo da superfície da espécie modula a intensidade do raio do tubo catódico. A magnitude é limitada pelo tamanho da área de superfície varrida em comparação ao tamanho da tela, na qual a imagem é projetada. A varredura requer alta aceleração da voltagem, sendo mais susceptíveis para metais do que para polímeros. Resolução depende do tamanho do raio de luz e do volume a ser varrido no interior da amostra. Alguns elementos condutores mascaram as características da superfície em grande extensão, limitando a resolução em torno de 10 nm. Estruturas internas podem ser investigadas por partição da amostra, muitas vezes à temperatura reduzida.

2.8.4 - Dureza

O método de análise de dureza utilizado pela indústria de materiais de fricção é baseado na norma da ABNT NBR-5520, ou seja, o cálculo da dureza Gogan de materiais de fricção para guarnições de embreagens de freios.

A máquina que realiza o teste, atua com uma força compressiva sobre o compósito causando uma leve deformação de sua superfície através de um indentador.

Esse é um método não destrutivo realizado para a visualização da qualidade da fabricação dos compósitos formulados

2.8.5 - Ensaio Krauss

Este teste verifica as características de fricção e desgaste para controle de qualidade dos materiais de fricção tipo orgânico, utilizados em pastilhas de freios a discos de automóveis, camionetas de uso misto e utilitários. A taxa de desgaste específico W_s combinado ao teste de desgaste pode ser calculado por:

$$W_s = \frac{\Delta W}{\rho P V t}$$

onde ΔW é a perda de massa, ρ é a massa especificado compósito e t é o tempo total de deslizamento GOPAL & DHARANI & BLUM (1995).

A máquina de ensaio de material de fricção *Krauss* apresenta um motor de acionamento que garante uma velocidade angular de ensaio de 660 ± 10 rpm, sendo aplicada uma carga máxima de 647 Nm. Apresenta um disco de freio normal de produção para cada qualidade de guarnição correspondente. Cada disco pode ser usado até apresentar uma rugosidade R_t de 15 μm . Para o caso de haver necessidade de retificação do material, poderá ser retirado material de no máximo 1 mm da espessura original, sendo 0,5 mm de cada face.

O freio a disco deverá, para efeito de medição do momento de frenagem, ser montado de forma giratória (medição do momento mediante a alavanca e tomada de medição de força). Este conjunto, freio a disco e alavanca, deve ser móvel a fim de permitir a troca do disco de freio rapidamente. O freio é aparafusado à alavanca que, quando acionado, agirá sobre uma tomada de medição de freio instalada a uma distância de 500 Nm.

A temperatura do disco é tomada sobre a circunferência externa do disco por meio de um termo-elemento aferido, e o local da solda da fita térmica deve assentar-se

exatamente na circunferência do disco. Toda pastilha de freio acabada, sendo ensaiada aos pares, ao mesmo tempo, constitui-se nos corpos de prova.

A velocidade angular constante do disco deve ser de 660 ± 10 rpm dentro de uma programação com tempo de frenagem de cerca de 5s com intervalo de 10s entre cada uma. Cada ciclo apresenta 10 frenagens, assim 10 ciclos correspondem a 100 frenagens.

Após ter-se colocado as pastilhas para o ensaio de freio, iniciar o ensaio à temperatura ambiente ou à existente no freio, desde que inferior a 100°C , conduzindo-se o ensaio do primeiro até o terceiro ciclo com o ventilador ligado e entre os ciclos individuais o disco deve ser resfriado em giro livre para 100°C . Estes ciclos servem para assentamento das guarnições. Deve-se manter as condições, nos três primeiros ciclos, tais que a temperatura do disco não ultrapasse 345°C . Este assentamento deve ficar em torno de 80%. Caso isso não aconteça, deve-se iniciar o teste com novas pastilhas, até que o resultado requerido seja alcançado. Este é requisito básico para a realização do ensaio.

2.8.6 - Massa Específica Relativa

A análise da massa específica relativa é padronizada pela norma da ABNT NBR-5544, para guarnições de embreagens e freios.

A medida da massa específica relativa consiste em se medir a massa do compósito no ar (A) e em um líquido (B), no caso deste estudo o líquido utilizado foi a água e depois de obtidos os resultados, calcula-se a massa específica pela seguinte fórmula:

$$D_r = \frac{A}{A - B}$$

onde A é o peso da massa do compósito no ar em balança de precisão e B é o peso da massa do compósito imerso na água em balança de precisão. A unidade da massa específica é expressa em g.cm^{-3} .

Uma alternativa de normatização é a ASTM (American Society for Testing and Materials) D 792 - 91, que descreve a padronização da análise de massa específica (massa específica relativa) de plásticos, também aceita pela indústria.

2.8.7 - Resistência ao Cisalhamento

Quando uma força cisalhante é aplicada sobre um material, causando uma deformação cisalhante, sendo que a resistência entre esta força e a área em que está sendo

tensionada é então denominada *resistência ao cisalhamento*. A determinação da resistência ao cisalhamento de materiais de fricção é normatizada pela ABNT NBR-5537.

Capítulo 3. Materiais e Métodos

Este capítulo descreve os materiais com as respectivas características fornecidas pelos fornecedores e os métodos utilizados neste estudo.

3 – Materiais

3.1. – Parâmetros dos Materiais

3.1.1 – Fibras de PANox

A fibra de PANox foi fornecida pelo Centro Técnico Aeroespacial. As especificações da fibra estão listadas na *tabela 7*.

Tabela 7 - Especificações da fibra de PANox.

Parâmetros	Unidade
Resistência à tração	1,22 GPa
Elongação Máxima à Seco	23,3 %
Elongação Máxima Úmida	24,7%
Massa Específica	1,35 g/cm ³

3.1.2 – Fibras de Aramida

A fibra de aramida foi fornecida pela BRASFREIOS. Para facilitar a aglutinação ideal no misturador, optou-se por utilizar a fibra de aramida em forma de polpa, facilitando assim o processamento da mistura. As especificações da fibra de aramida são mostradas na *tabela 8*.

Tabela 8 - Especificações da fibra de Aramida.

Parâmetros	Unidade
Massa Específica	50,0 g/cm ³
Volume	40,0 cm ³
Umidade	Máx. 10 %

3.1.3 – Resina Fenólica

A resina fenólica Resafen 12046 foi fornecida pela BRASFREIOS. Seus parâmetros estão listados na *tabela 9*.

Tabela 9 - Especificações da Resina Fenólica.

Parâmetros	Unidade
Massa Específica (g/cm ³)	1,08 – 1,09
Conteúdos Sólidos (%)	60 – 62
Viscosidade a 25°C (cps)	120 – 200
Índice Refrativo	1,518 – 1,525
Tempo de Cura a 165°C (s)	85 – 105
Formaldeído Livre (%)	0 – 0,5
Fenol Livre(%)	11,5 – 13,5
Traços de Elementos Na, K, Li, Fe	< 10ppm Total

3.1.4 – Aditivos

A carga utilizada foi a barita que apresentou umidade máxima de 0,15% segundo laudo do fornecedor. A grafite utilizada foi a do tipo sintético que apresentou 0,17% de umidade, sendo que a especificação sugere um valor máximo de 1,0% de umidade. Sua quantidade de carbono livre, também segundo o laudo do fornecedor foi de 99,42% de carbono. A mica e a alumina apresentaram valores de umidade dentro das especificações.

3.2 – Métodos

3.3 – Caracterização dos Materiais

3.3.1 – Caracterização da Fibra de PAN Oxidada e Polpa de Aramida

As análises realizadas na fibra de poliacrilonitrila oxidada (PANox) e de aramida foram os seguintes:

☞ Teor de Umidade;

- ☞ Microscopia Eletrônica de Varredura;
- ☞ Análise de Termogravimetria.

A análise de Termogravimetria foi realizada no Departamento de Termofluidodinâmica (DTF) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Unicamp. O analisador termogravimétrico utilizado foi o SHIMADZU TGA-50.

A análise do teor de umidade foi realizada na indústria BRASFREIOS S.A.

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada em um microscópio eletrônico da marca LEO 430 i, no Departamento de Metalogênese e Geoquímica do Instituto de Geociências da Unicamp.

3.3.2 – Caracterização da Resina Fenólica

Foram realizados as seguintes análises térmicas na resina:

- ☞ DSC;
- ☞ TGA.

A análise de DSC tem por objetivo, a observação do comportamento físico e químico da resina, por exemplo, o pico exotérmico de cura para a comparação com os compósitos pré e pós-curados.

O TGA mostra a variação mássica (perda de massa) da resina em relação à temperatura.

3.4 – Etapas do Processo de Confeção dos Compósitos

3.4.1 – Primeira Etapa. Formulação dos Compósitos

Foram formuladas 11 (onze) formulações com diferentes quantidades de fibra de PANox e aramida, variando-as de 0 a 10%, com a intenção de se estudar os efeitos das diferentes formulações no coeficiente de fricção e desgaste.

Nas 5 (cinco) primeiras amostras, foram mantidas constantes as quantidades de fibras (8% de PANox e 2% de aramida) e a quantidade de carga mineral (barita) 65%, variando-se as quantidades do lubrificante (grafite) e de abrasivo (abrasivo) de 0 a 15%, sendo que em duas das formulações houve a substituição da alumina por mica (7,5% a 15%) com o intento de se saber qual seria o efeito desta substituição nas propriedades do

compósito. Nas outras formulações, variou-se as quantidades de fibra (PANox e aramida), mantendo-se as quantidades dos outros componentes constantes.

A quantidade de resina fenólica foi igual em todas as formulações, sendo de 10% em peso.

3.4.2 – Segunda Etapa. Mistura das Matérias Primas

Nesta etapa foram misturados todos os componentes das pastilhas para que sua distribuição (dispersão) fosse ideal.

O primeiro passo foi o cálculo de cada componente segundo a *tabela 10*, que trata da composição de cada pastilha. Logo após procedeu-se a mistura em um misturador de capacidade de 5 kg acoplado a um motor, com o objetivo de triturar as fibras, obtendo uma distribuição satisfatória.

Tabela 10 - Composição das pastilhas.

	Resina Fenólica	PANox	Aramida	Carga Mineral Barita	Lubrificante Grafite	Abrasivo Alumina	Abrasivo Mica
Form.	%	%	%	%	%	%	%
1	10	8	2	65	15	0	0
2	10	8	2	65	0	15	0
3	10	8	2	65	7,5	7,5	0
4	10	8	2	65	0	0	15
5	10	8	2	65	7,5	0	7,5
6	10	10	0	65	7,5	7,5	0
7	10	8	2	65	7,5	7,5	0
8	10	6	4	65	7,5	7,5	0
9	10	4	6	65	7,5	7,5	0
10	10	2	8	65	7,5	7,5	0
11	10	0	10	65	7,5	7,5	0

Em primeiro lugar, colocou-se a fibra de PANox e a barita por um tempo de 20 minutos e depois a resina e os demais componentes, dependendo da formulação requerida. O total da operação de mistura e dispersão foi de 40 minutos.

3.4.3 – Terceira Etapa. Confecção dos Pré Moldes (Pré-Pregs ou Pré Impregnados)

O método utilizado nesta etapa foi a prensagem a frio da massa obtida na etapa anterior. Calculou-se o peso da pastilha em relação aos dados de massa específica e a massa da pastilha utilizada como referência.

A massa foi colocada nos moldes, completando todas as cavidades do mesmo e levado a prensa, onde foi aplicada uma pressão de 200 kgf/cm^2 à temperatura ambiente.

3.4.4 – Quarta Etapa. Prensagem dos Compósitos

Nesta parte do processo, logo após a obtenção dos pré-moldes, procede-se a prensagem dos mesmos a quente. A prensa utilizada apresenta 6 pratos com capacidade de 20 peças, prensando assim 120 artefatos por etapa.

Primeiro coloca-se a plaqueta na fôrma de aço, que é revestido com um pó de fundo para garantir a adesão da plaqueta com o pré molde. Logo após coloca-se o pré molde e, por cima deles uma chapa de aço inoxidável que irá receber a pressão de moldagem, formando a pastilha.

Coloca-se o sistema forma + pré molde + pré pastilha na prensa por um tempo de 7 (sete) minutos. A temperatura de operação é de 140°C e a pressão de 400 kgf/cm^2 , desgasificando a prensa por períodos intermediários de 15 minutos, evitando defeitos nas peças por causa da troca de gases que ocorre nesta operação.

Nesta fase, o material atinge uma conformação rígida (cura).

3.4.5 – Etapa E. Pós-Cura dos Compósitos

Devido a necessidade de uma total reticulação da matriz para que se atingisse melhores propriedades, tornou-se necessária mais uma etapa após a prensagem a quente chamada de *pós-cura*.

Esta etapa consiste em manter-se as pastilhas em estufa com temperatura gradual por seis horas, sendo que nas primeiras duas horas as pastilhas atingem 120°C . Completadas as duas horas vão a 150°C e depois permanecem por mais duas horas atingindo uma temperatura de 180°C , para a total reticulação da matriz e também a expansão dos metais presentes.

O controle da temperatura tem de ser efetivo para evitar a formação de bolhas e trincas na superfície do compósito.

Capítulo 4. Resultados e Discussões

Este capítulo descreve os resultados das análises realizadas nas matérias primas e nos compósitos formulados.

4.1 – Resultado dos Ensaio Realizados nas Matérias Primas

4.1.1 – Teor de Umidade

A massa da amostra de PANox utilizada foi de 50,69 g e após 1 (uma) hora em estufa a 150°C, a pesagem da fibra apresenta uma massa de 45,476 g. Assim a perda de água corresponde a massa de 5,214 g, correspondendo a 10,36% de umidade na fibra. A fibra de PANOX absorve umidade com certa facilidade quando em contato com o ambiente. Segundo pesquisas anteriores AMICO (1996).

Na fibra de aramida procedeu-se de forma análoga conforme o relatado acima (amostras em estufa por 1 hora à 150°C). A massa da amostra de aramida foi de 50,26 g e a massa após o período de estufa foi de 47,647g, então a perda de água em massa foi de 2,613 g correspondendo a um total de 5,2% de umidade nesta fibra

4.1.2 – Resultados dos Ensaio de Termogravimetria

Foi analisada uma amostra de 2,875 mg da fibra de PANox. Ocorreu uma perda acentuada de massa até 100°C, correspondendo a aproximadamente 10% de perda de massa. Após a temperatura de 100°C, a fibra de PANox mantém uma perda mássica constante, ou seja, não apresenta uma perda muito acentuada até 350°C. O comportamento perda mássica por temperatura é mostrada na *figura 15*.

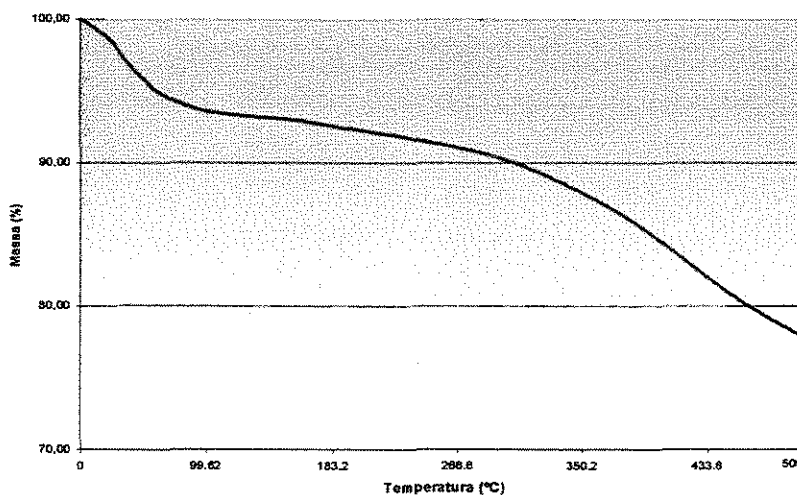


Figura 15 - TGA da fibra de PANox.

Quando essa temperatura é elevada, acontece uma perda gradual de massa, evidenciando a degradação da fibra de PANox pela ação do calor. Quando a temperatura atinge 500°C, o percentual de perda mássica atinge 25% da massa inicial.

A amostra analisada da fibra de aramida foi de 2,753 mg. Acontece uma perda acentuada de massa entre as temperaturas de 500°C a 650°C. Essa perda corresponde a aproximadamente 50% do peso inicial, o que demonstra a degradação da fibra de aramida por fusão. A *figura 16* mostra a perda mássica da fibra de aramida.

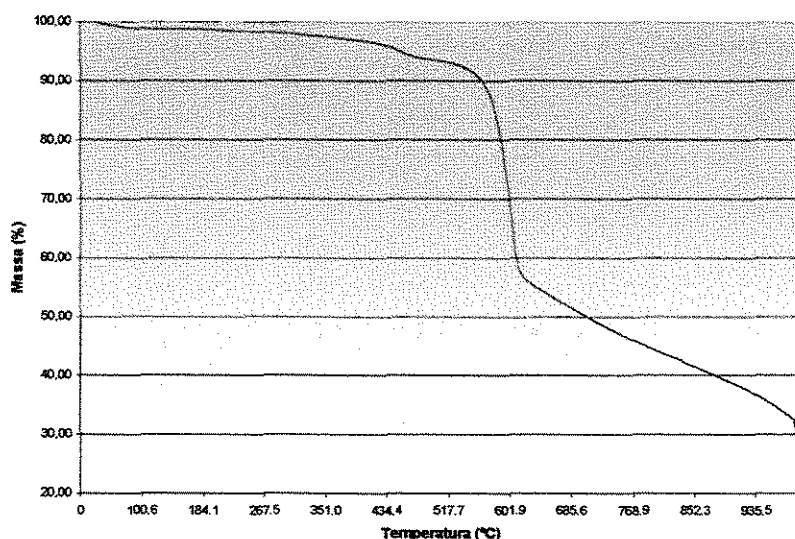


Figura 16 - TGA da fibra de aramida.

A amostra de resina analisada foi de 9,616 mg. A resina fenólica apresenta uma perda mássica nos primeiros 100°C representando aproximadamente 1,5% de sua massa inicial, correspondendo a perda da sua umidade. A perda é pouco acentuada até os 400°C, cerca de 20% de sua massa inicial. Esta fase é onde ocorre a reticulação da resina.

A partir desta etapa, observa-se uma perda de massa, atingindo aproximadamente 50% de sua massa inicial (*figura 17*), mostrando o início da degradação da resina pelo calor.

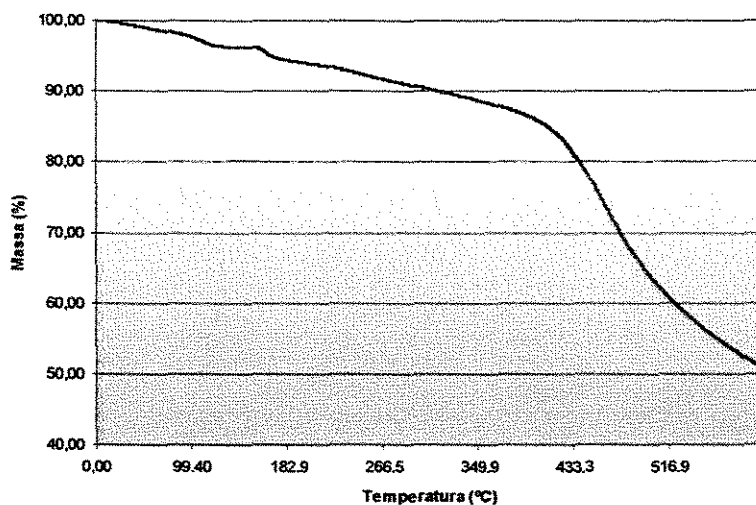


Figura 17 - TGA da resina fenólica.

4.1.3 – Resultados dos Ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura

A *figura 18* mostra a análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) da resina fenólica. O pico exotérmico de cura foi de 142,24°C com calor absorvido de 42,20 J/g. A fusão da resina ocorre na temperatura de 82°C.

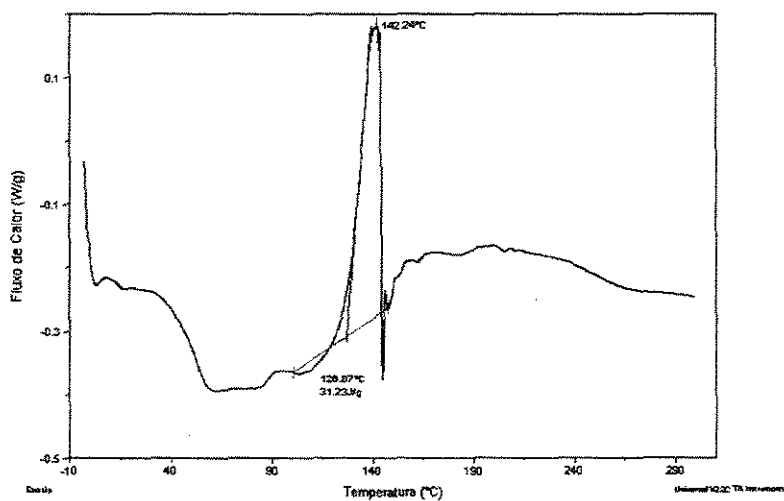


Figura 18 - DSC da resina fenólica.

4.1.4 – Resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram realizadas no laboratório de microscopia eletrônica do Departamento de Metalogênese e Geoquímica do Instituto de Geociências. As amostras primeiramente foram metalizadas no metalizador ELMTECH K450 / K350 com ouro e analisadas no microscópio eletrônico de varredura da marca LEO 430 i. As *figuras 19 e 20* mostram a morfologia das fibras de poliacrilonitrila (PANox). As fibras de PANox apresentam aspecto fibrilar com orientação paralela ao eixo de sua fibra, o que deixa claro o alto grau de orientação das suas fibrilas.

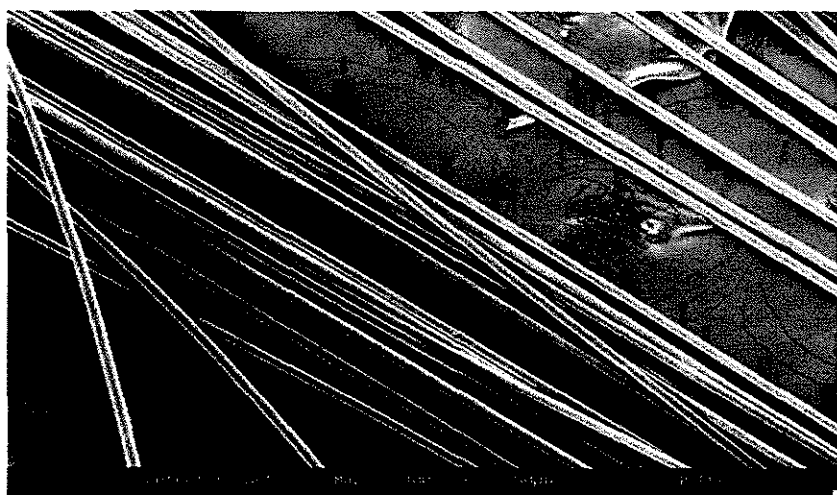


Figura 19 - Micrografia das fibras longitudinais da PANox.

A fibra apresenta secção transversal bem definida, mostrando uma região quase circular em diversas formas, porém com filamentos definidos pelo corte da mesma (*figura 20*).



Figura 20 - Micrografia da secção transversal da fibra de PANox.



Figura 21 - Micrografia longitudinal das fibras de aramida

A *figura 21* mostra a conformação fibrilar da fibra de aramida. A fibra se apresenta de forma desordenada e entre-cruzada. Observa-se um grande volume livre.

A *figura 22* mostra a secção transversal em que os filamentos não apresentam formas definidas. Observa-se uma grande dispersão entre as fibras, causando assim o grande volume livre.



Figura 22 - Micrografia transversal da fibra de Aramida.

A *figura 23* mostra a micrografia de sua polpa. Nota-se que o volume livre é muito grande, o que garante uma boa dispersão de outros componentes na matriz. O efeito direto deste volume livre é a diminuição da massa específica nos compósitos que apresentam a fibra de aramida. Com esta característica básica, a fibra de aramida é facilmente dispersada na matriz, aumentando o poder de aglutinação da resina fenólica.

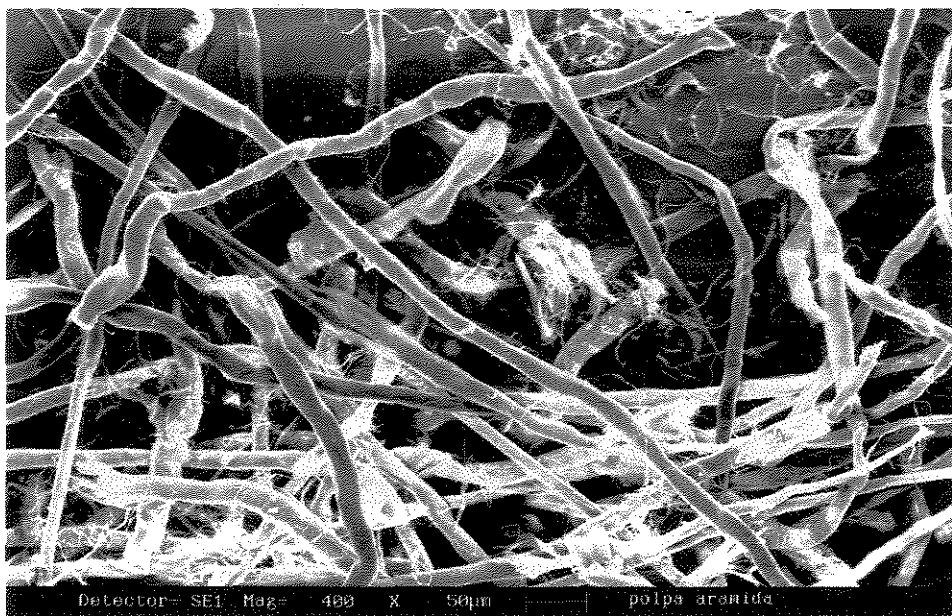


Figura 23 - Micrografia da Polpa de Aramida.

4.2 – Resultados dos Testes para a Avaliação das Propriedades dos Compósitos

4.2.1 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os testes foram realizados com amostras das etapas de pré-impregnação, da etapa de prensagem à quente e da etapa do tratamento térmico, para se comparar o andamento do grau de cura desde a fabricação até o produto final.

A figura 24 mostra a evolução dos picos exotérmicos de cura dos compósitos prensados a frio (pré-pregs), que estão todos por volta de 140°C. O que fica claro quando comparado ao DSC da resina fenólica.

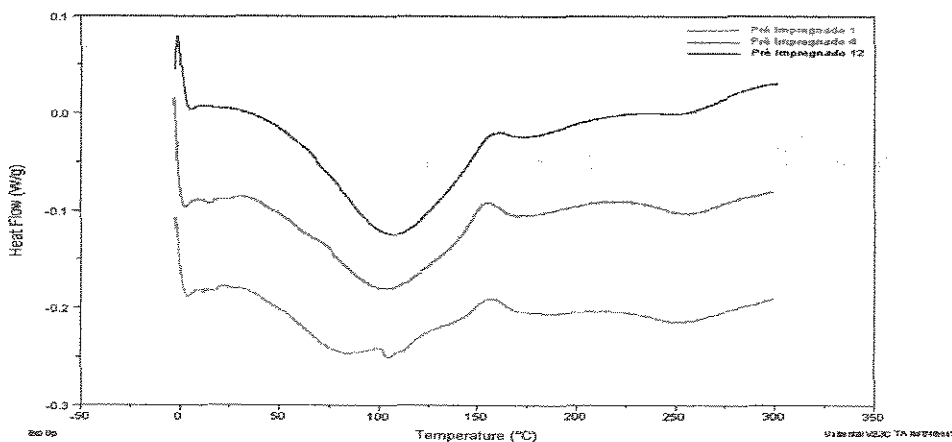


Figura 24 - DSC dos compósitos prensados a frio.

Na etapa do processo onde os pré-impregnados foram prensados a quente, nota-se que o pico exotérmico de cura presente na *figura 24* anterior é suavizado, evidenciando-se uma pré-cura (*figura 25*).

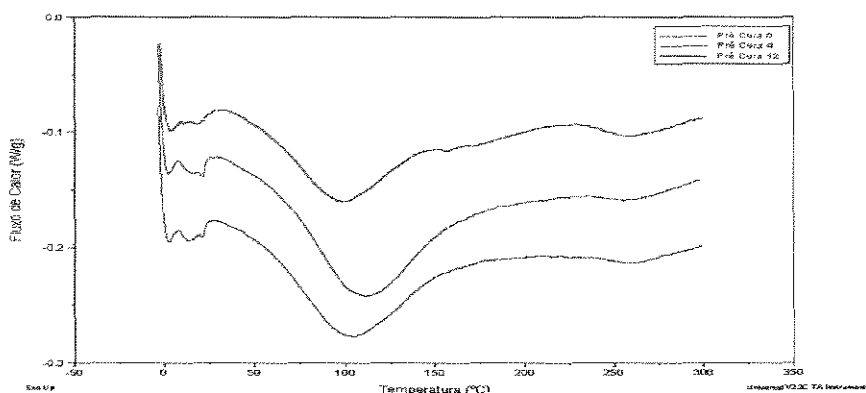


Figura 25 - DSC dos compósitos prensados a quente.

Na etapa onde ocorre o tratamento térmico dos compósitos subsequente a prensagem à quente, os compósitos são tratados em estufa para que a pós-cura seja atingida, obtendo-se boas propriedades mecânicas. Nota-se na *figura 26* que o pico exotérmico não está sendo visualizado, o que demonstra que o processo de cura foi efetivo.

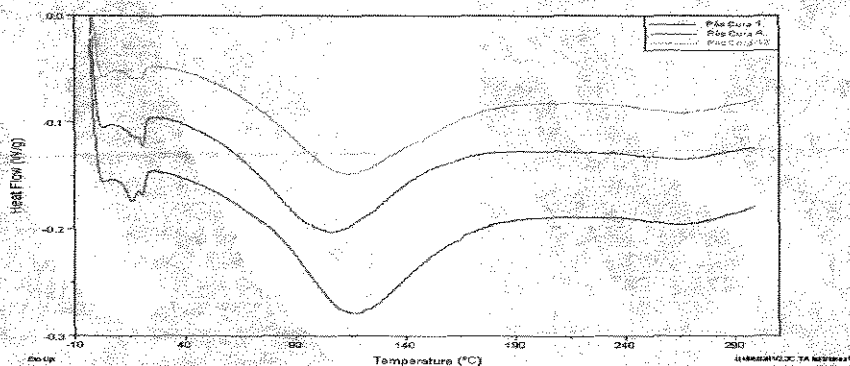


Figura 26 - DSC dos compósitos após tratamento térmico.

Nas transições entre as etapas do processamento, nota-se que os picos exotérmicos desaparecem, evidenciando que os compósitos, quando acabados, apresentaram um grau de cura satisfatório. Essa evidência torna-se mais clara quando é analisado os gráficos de todas as etapas do processo, ou seja, as curvas dos compósitos prensados a frio, prensados à quente e no tratamento térmico (*figura 27*).

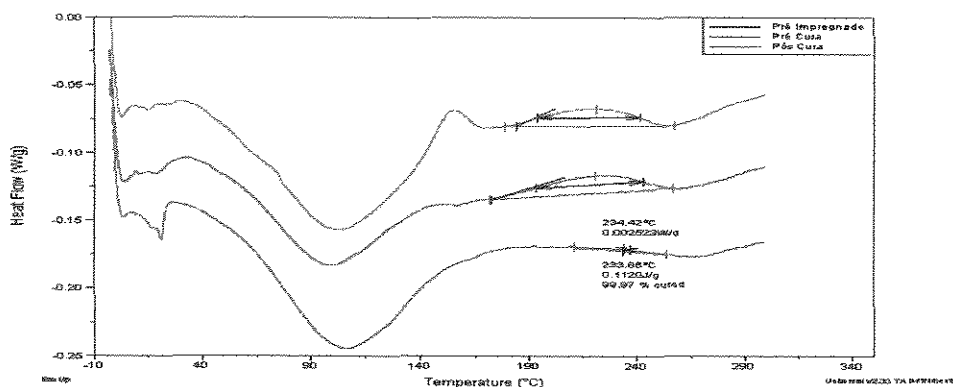
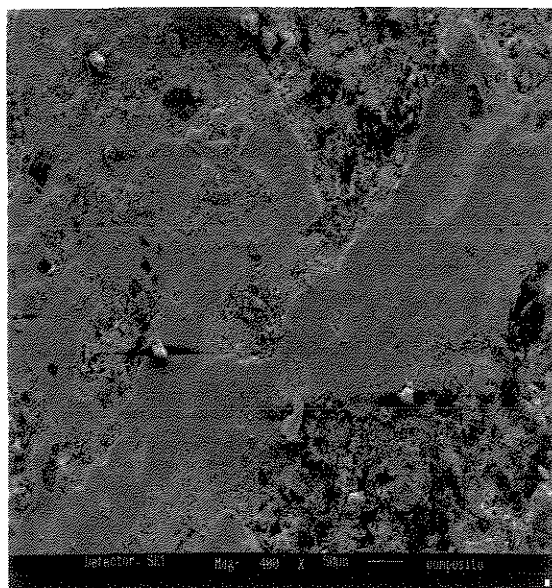


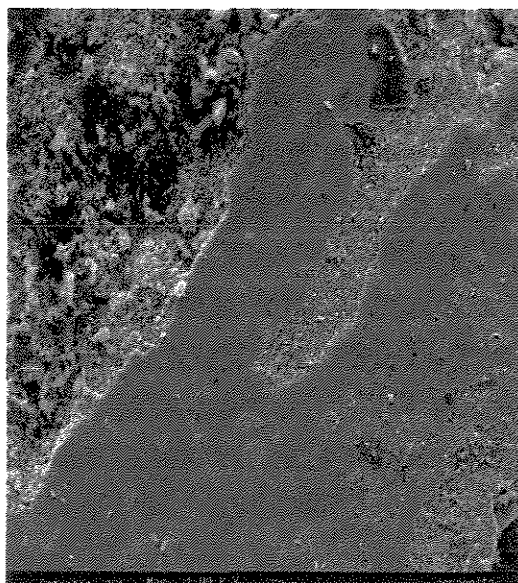
Figura 27 - Comparativo do DSC de todas as etapas.

4.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma típica microestrutura de um compósito polido é mostrado na *figura 28*. A interface matriz-fibra é descontínua. As depressões estão orientadas paralelamente ao eixo axial das fibras e também, é o que acontece com as microtrincas formadas ao longo da interface matriz - fibra. As microtrincas são pequenas e densas quando estão perto das superfícies da fibra.



a)



b)

Figura 28 - Características de desgaste das superfícies do compósito. (a) Aumento de 400 x. (b) Aumento de 1000 x.

O tipo suposto de desgaste formado é o do tipo I. O desgaste do tipo I (particulado), ocorre sob condições de baixa energia. A *figura 28 (a)*, mostra o aparecimento dos fragmentos particulados após o compósito ter sido deslizado contra uma superfície metálica a 400 rpm, o que comprova a formação de desgaste do tipo I. Na *figura 28 (b)*, mostra os limites do desgaste com uma superfície lisa, formada pelo polimento da face contrária a superfície do compósito.

4.2.3 – Teor de Umidade

O teor de umidade foi desprezível, atingindo cerca de 1% de umidade.

4.2.4 – Dureza (Gogan)

A adição de 8% de PANox, 2% de aramida e 15% de grafite, explica a alta dureza da pastilha de formulação 1. O aumento da dureza na pastilha de formulação 11, é explicado pela adição de 10% de aramida. Esse efeito pode ser observado nas pastilhas de formulações de 6 a 11, quando a quantidade de fibra de aramida foi variada de 0% a 10%, tendo um aumento crescente na dureza.

A formulação da pastilha 2 apresentou um pequeno índice de dureza Gogan por causa da adição de 15% de alumina. Observa-se um aumento no índice de dureza, quando adiciona-se 7,5% de grafite e diminui-se a quantidade de alumina (pastilha 3). O índice de dureza das formulações das pastilhas 3 e 7, foi igual, pois as duas apresentam as mesmas quantidades de grafite (7,5%) e de alumina (7,5%).

Nas formulações 4 e 5 existe um aumento no índice de dureza de 29 para 33, quando verifica-se uma diminuição na composição da quantidade de mica (15% para 7,5%) e no aumento da quantidade de grafite (0% para 7,5%).

Os maiores índices de dureza encontrados neste ensaio foram 37 e 39, respectivamente, formulação da pastilha 1 (15% de grafite) e a formulação 11 (10% de aramida e 7,5% de grafite).

A *tabela 11* mostra os índices de dureza Gogan obtidas para as pastilhas de freio testadas.

Tabela 11 - Valores da dureza Gogan para as pastilhas formuladas.

Formulações	Dureza
1	37
2	20
3	25
4	29
5	33
6	29
7	25
8	27
9	34
10	34
11	39

Os maiores índices de dureza encontrados neste ensaio foram 37 e 39, respectivamente, formulação da pastilha 1 (15% de grafite) e a formulação 11 (10% de aramida e 7,5% de grafite).

Dispersão dos Índices de Dureza

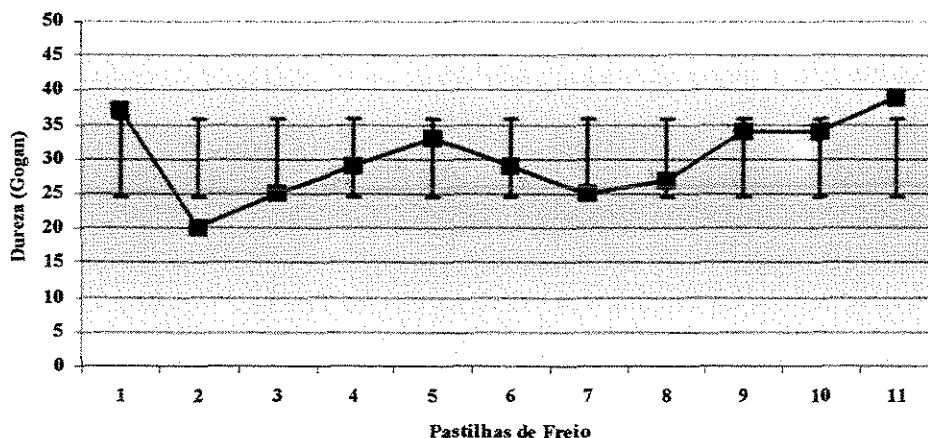


Gráfico 1 - Gráfico do índice de dureza Gogan mostrando a dispersão das medidas em relação ao desvio padrão das pastilhas de freio.

O *gráfico 1* mostra que os índices de dureza Gogan da pastilhas 2 e 11, ficaram muito dispersas em relação ao desvio padrão dos resultados. Os demais índices não ficaram muito dispersos em relação ao desvio padrão em relação a média dos dados.

4.2.5 – Resistência ao Cisalhamento

Os índices de resistência ao cisalhamento variaram muito. O índice de resistência ao cisalhamento aumentou com o aumento do teor de fibra de aramida. Quando a quantidade de fibra atingiu 10% em peso, o índice atingiu 4200 kgf/cm², ou seja, o maior índice entre todas as pastilhas. Nas cinco primeiras formulações, o índice variou de 2500 a 2700 kgf/cm². A *tabela 12* mostra os valores para a resistência ao cisalhamento das pastilhas de freio.

Tabela 12 - Resistência ao Cisalhamento das pastilhas formuladas.

Formulações	Resistência ao Cisalhamento(kg / cm ²)
1	2500
2	2700
3	2700
4	2600
5	2500
6	2500
7	3100
8	3200
9	3200
10	3900
11	4200

Dispersão dos Índices de Resistência ao Cisalhamento

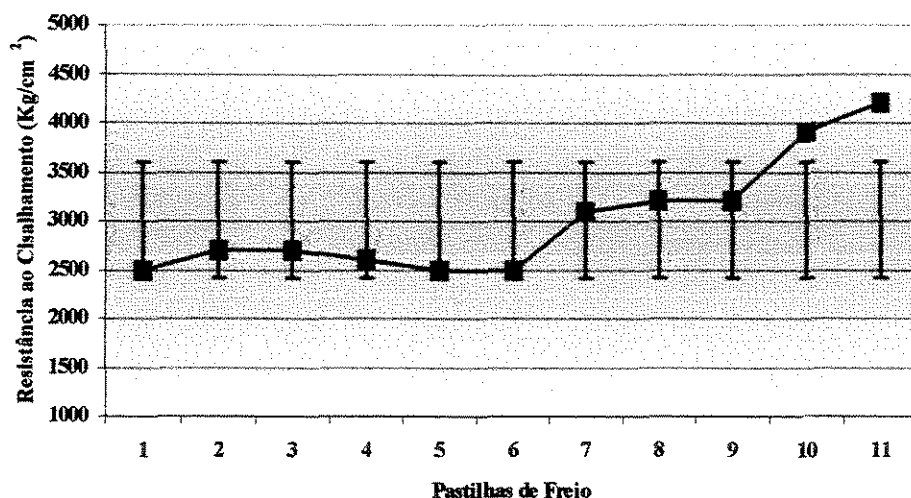


Gráfico 2 - Gráfico dos valores de resistência ao cisalhamento mostrando a dispersão das medidas em relação ao desvio padrão das pastilhas de freio.

O gráfico 2 demonstra que os valores encontrados nesta análise não ficaram muito dispersos em relação ao desvio padrão. Os índices de resistência ao cisalhamento das pastilhas de freio de formulação 10 e 11 foram os que apresentaram maior dispersão em relação ao desvio padrão.

4.2.6 – Massa Específica Relativa

Houve uma diminuição gradual na massa específica relativa das formulações das pastilhas de 6 a 11. Esse efeito é causado pela variação da quantidade de fibra de aramida (de 0% a 10%) e pela diminuição da quantidade de fibra de PANox (de 10% a 0%), ou seja, um aumento da quantidade de fibra de aramida e a diminuição da quantidade de PANox diminui o valor da massa específica relativa

A fibra de aramida possui um volume livre muito grande, evidenciado pela micrografia da sua polpa, o que pode explicar a diminuição gradual da massa específica nestes casos (pastilhas de 6 a 11). Nas pastilhas de 1 a 5, onde foram mantidas as quantidades das duas fibras constantes, a massa específica relativa não variou muito, mas estes compósitos apresentaram altos índices de dureza, pois encerram em sua composição 8% de PANox e 2% de aramida.

A massa específica é um parâmetro importante na etapa de prensagem do compósito, pois, quando a massa específica é pequena, o volume de enchimento dos moldes será maior do que o esperado. A inclusão da fibra de aramida diminui sensivelmente esse parâmetro. A tabela 13 demonstra esse efeito nos compósitos formulados.

Tabela 13 - Massa específica relativa das pastilhas formuladas.

Formulações	Massa específica Aparente (g/cm ³)	1/D
1	2,49	0,40
2	2,54	0,39
3	2,54	0,39
4	2,65	0,37
5	2,57	0,38
6	2,46	0,40
7	2,43	0,41
8	2,50	0,39
9	2,51	0,39
10	2,61	0,38
11	2,69	0,37

Dispersão dos Valores de Densidade Relativa

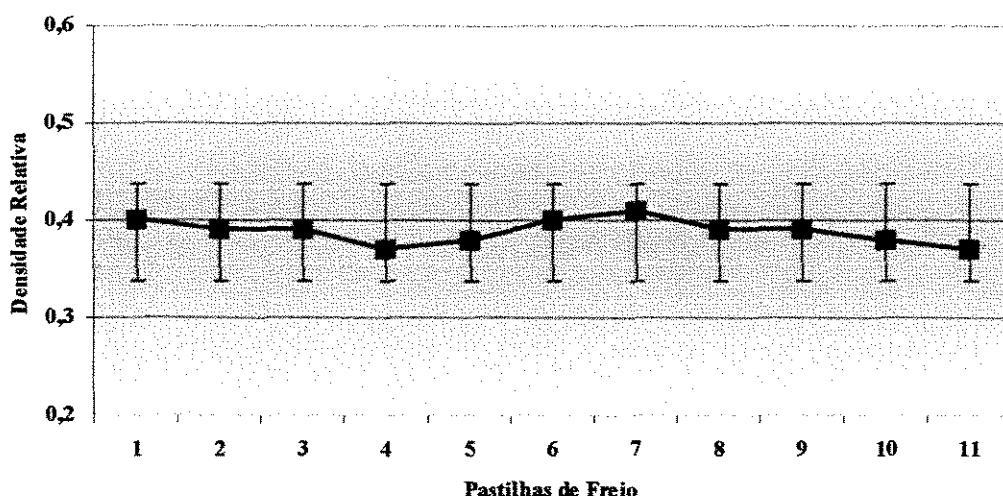


Gráfico 3 - Gráfico dos valores de massa específica relativa mostrando a dispersão das medidas em relação ao desvio padrão das pastilhas de freio.

A média das densidades de todos os compósitos é de 0,39. Os resultados tabelados da massa específica relativa mostram que não houve uma dispersão significativa em relação ao seu desvio padrão (*gráfico 3*).

4.2.7 – Características de Fricção e Desgaste. Ensaio Krauss

Foram realizados para cada pastilha, uma rotina de 10 ciclos. Cada ciclo é composta de dez frenagens de 5 segundos, sendo o tempo de alívio da frenagem de 10 segundos.

Entre o 1º e o 3º ciclos (assentamento), as aplicações são realizadas sob ventilação. Logo após o final do 3º ciclo, retira-se a pastilha para a pesagem. Após isso retorna-se à máquina de ensaio *Krauss*, onde se inicia o 4º ciclo. Entre o 4º e o 9º ciclo, as aplicações são realizadas sem ventilação. Já entre o 9º ciclo e o 10º ciclo, retorna-se ao uso de ventilação. Quando todos os 10 ciclos estiverem finalizados, pesa-se novamente as pastilhas para o cálculo do desgaste.

A temperatura do disco deve estar sempre no início de cada ciclo, abaixo de 100°C, para evitar a degradação do disco de freio utilizado neste teste.

Foi analisada a pastilha comercial BPN 222 da BRASFREIOS como referência para as outras formulações. Os resultados estão na *tabela 14*.

O desgaste médio da pastilha comercial foi de 0,63 g e um coeficiente de fricção médio de 0,34, o que servirá de referência para a análise do comportamento de fricção e desgaste das outras formulações manufaturadas.

Tabela 14 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da pastilha comercial.

Ciclos	Coeficiente de Fricção Médio (μ_m)
1	0,35
2	0,38
3	0,33
4	0,34
5	0,31
6	0,33
7	0,34
8	0,37
9	0,36
10	0,31
Média Global	0,34
Desgaste Médio (g)	0,63

As médias da pastilha comercial de cada ciclo mantiveram-se constantes com uma pequena dispersão entre os coeficientes nos 10 ciclos realizados. Os dados estão plotados no *gráfico 4*.

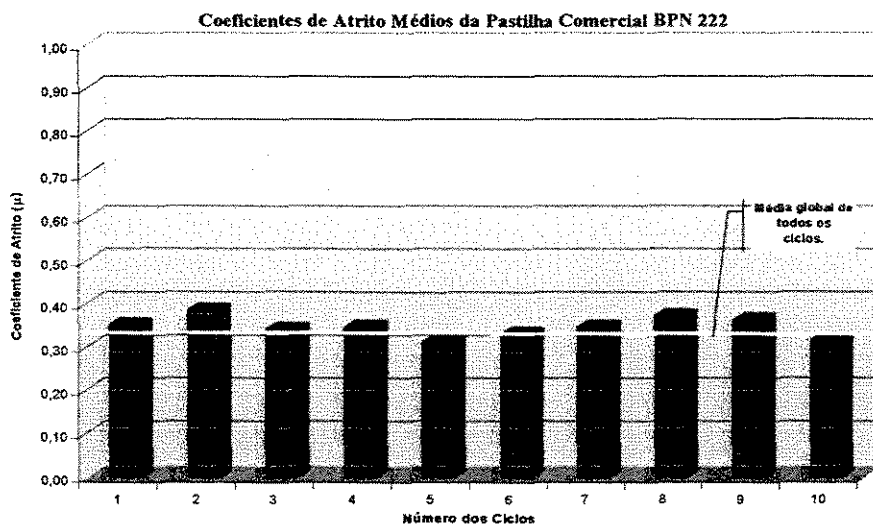


Gráfico 4 - Coeficientes médios de fricção da pastilha comercial.

Uma característica direta observada no desempenho das guarnições foi que a substituição da alumina pela mica não fez com que o parâmetro de dureza tivesse uma variação significativa. O índice de desgaste nesta substituição foi de 0,72 g e 0,84 g, respectivamente. Os maiores desgastes observados foram obtidos nas formulações que apresentaram altos teores da fibra de aramida em sua composição, sendo que o desgaste aumentou com o aumento do teor desta fibra.

Tabela 15 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 1.

Ciclos	Coefficiente de Fricção Médio (μ_m)
1	0,34
2	0,30
3	0,33
4	0,32
5	0,33
6	0,37
7	0,34
8	0,37
9	0,35
10	0,38
Média Global	0,34
Desgaste Médio (g)	0,63

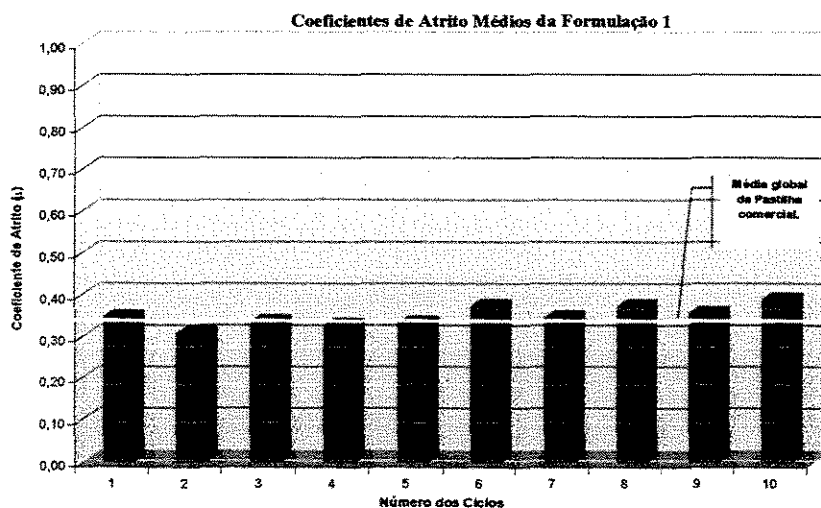


Gráfico 5 - Coeficientes médios de fricção da formulação 1.

A formulação da pastilha 1 apresentou um coeficiente de fricção médio muito próximo ao da pastilha comercial. Seu desgaste foi de 0,63 g, o mesmo desgaste verificado na pastilha comercial.

A pastilha 1 apresentou um alto índice de dureza, dificultando a perda de material no deslizamento. Sua massa específica relativa foi de 0,40.

Tabela 16 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 2.

Ciclos	Coeficiente de Fricção Médio (μ_m)
1	0,43
2	0,51
3	0,41
4	0,39
5	0,35
6	0,45
7	0,47
8	0,40
9	0,49
10	0,41
Média Global	0,43
Desgaste Médio (g)	0,72

A formulação da pastilha 2 apresenta uma massa específica relativa de 0,39. O coeficiente médio foi alto, devido a adição de 15% de alumina.

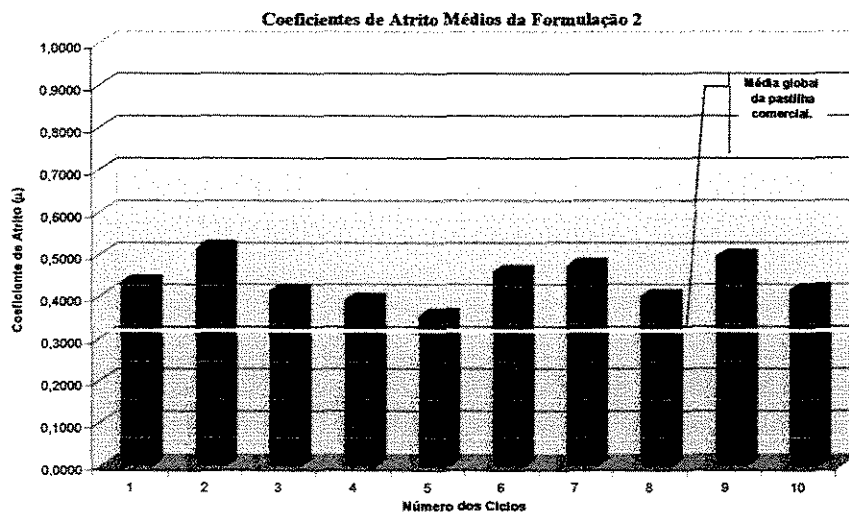


Gráfico 6 - Coeficientes médios de fricção da formulação 2.

Seu desgaste foi maior que a pastilha 1, também é explicado por causa do abrasivo utilizado, aumentando a área de contato entre as superfícies sob pressão no deslizamento.

Tabela 17 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 3.

Ciclos	Coefficiente de Fricção Médio (μ_m)
1	0,40
2	0,40
3	0,43
4	0,48
5	0,49
6	0,46
7	0,41
8	0,33
9	0,36
10	0,35
Média Global	0,41
Desgaste Médio (g)	0,54

A inclusão de 7,5% de grafite diminuiu o coeficiente de fricção da pastilha 3 em relação a pastilha 2 que não encerrava em sua composição teores de grafite.

O desgaste foi menor do que o da pastilha comercial.

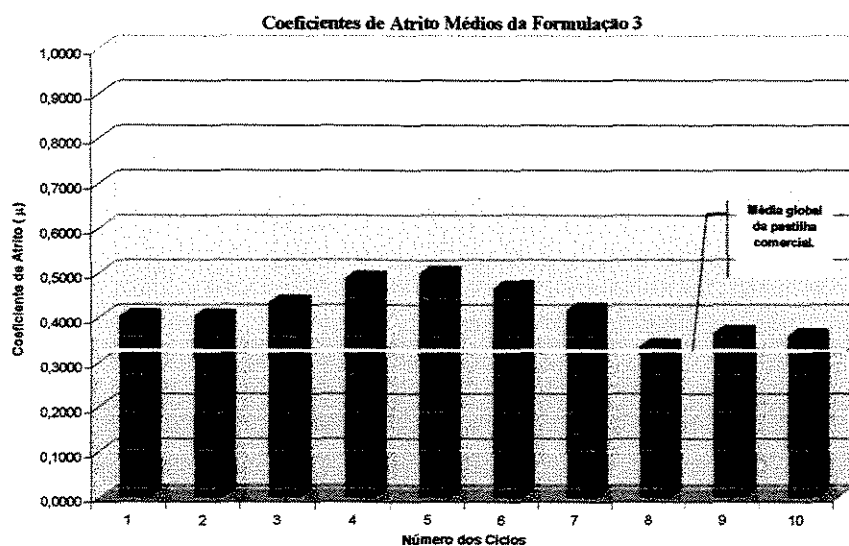


Gráfico 7 - Coeficientes médios de fricção da formulação 3.

Na formulação da pastilha 4 (15% de mica), houve a adição de mica no lugar da alumina e o coeficiente de fricção não apresentou uma variação significativa em relação ao coeficiente da pastilha 2 (15% alumina), mostrando que essa mesma adição, não comprometeu o desempenho da pastilha.

Tabela 18 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 4.

Ciclos	Coeficiente de Fricção Médio (μ_m)
1	0,34
2	0,34
3	0,40
4	0,42
5	0,43
6	0,41
7	0,52
8	0,53
9	0,47
10	0,43
Média Global	0,43
Desgaste Médio (g)	0,84

O desgaste foi superior ao da pastilha comercial e da pastilha 2, pois, a mica apresenta uma dureza superior ao da alumina

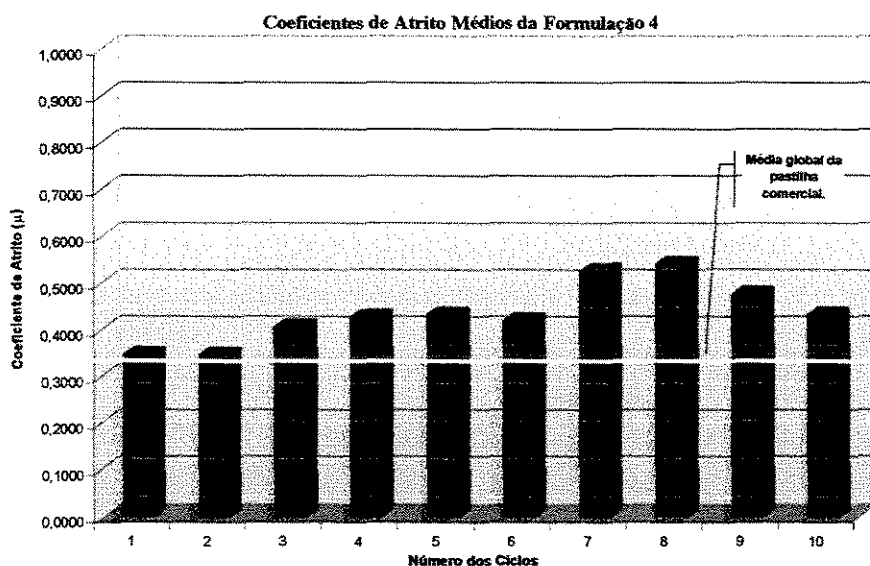


Gráfico 8 - Coeficientes médios de fricção da formulação 4.

O coeficiente de fricção da pastilha 5, também apresentou uma variação desprezível em relação ao da pastilha 3. Esse comportamento indica que a adição de 7,5% de alumina por 7,5% de mica, não alterou o comportamento da pastilha no ensaio.

Tabela 19 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 5.

Ciclos	Coeficiente de Fricção Médio (μ_m)
1	0,47
2	0,48
3	0,41
4	0,43
5	0,40
6	0,39
7	0,33
8	0,38
9	0,43
10	0,45
Média Global	0,42
Desgaste Médio (g)	0,55

O desgaste da pastilha 5 encontrado ficou abaixo do desgaste da pastilha comercial.

A análise dos compósitos de formulação de 6 a 11, mostra o efeito da variação dos teores de fibra de PANox e aramida, sobre o desgaste e coeficiente de fricção.

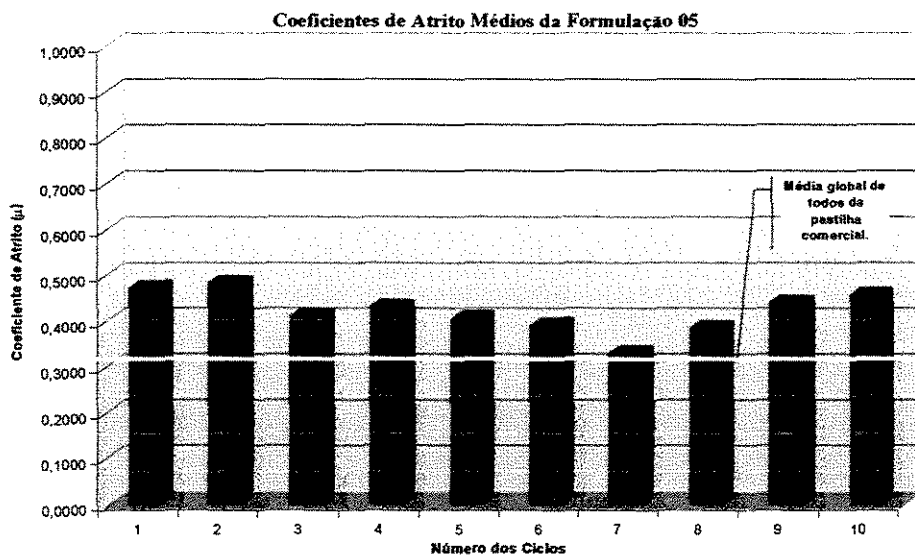


Gráfico 9 - Coeficientes médios de fricção da formulação 5.

A pastilha de formulação 6 apresentou uma quantidade de 10% de PANox e de 0% de aramida em sua composição.

Tabela 20 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 6.

Ciclos	Coefficiente de Fricção Médio (μ_m)
1	0,43
2	0,51
3	0,55
4	0,58
5	0,58
6	0,63
7	0,57
8	0,61
9	0,60
10	0,60
Média Global	0,56
Desgaste Médio (g)	0,93

O coeficiente de fricção e o desgaste desta pastilha foi o maior obtido entre todas as formulações.

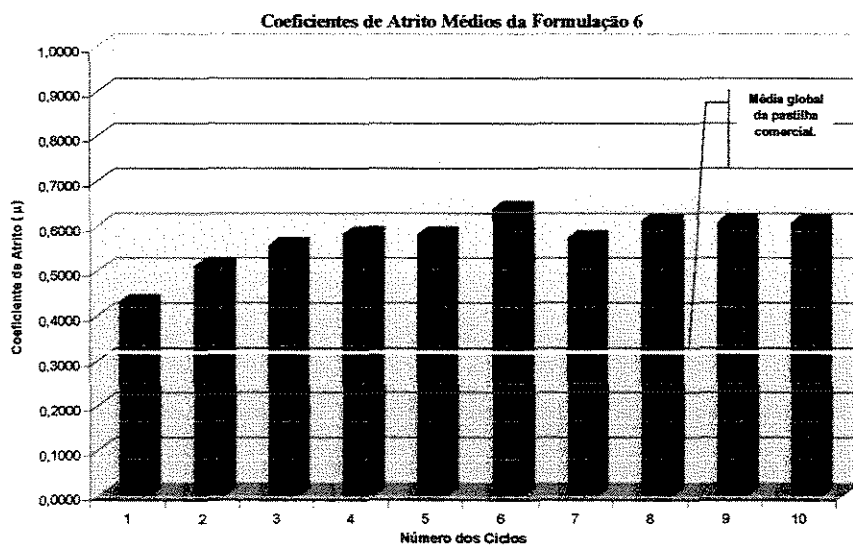


Gráfico 10 - Coeficientes médios de fricção da formulação 6.

Na pastilha de formulação 7, houve uma diminuição no teor da fibra de PANox e um aumento na fibra de aramida, mantendo-se os outros componentes iguais aos da pastilha 6.

O coeficiente de fricção foi menor devido ao teor menor de aramida na formulação.

Tabela 21 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 7.

Ciclos	Coeficiente de Fricção Médio (μ_m)
1	0,44
2	0,41
3	0,45
4	0,46
5	0,44
6	0,50
7	0,51
8	0,33
9	0,38
10	0,39
Média Global	0,43
Desgaste Médio (g)	0,58

O desgaste foi baixo em relação a pastilha comercial. O índice de desgaste obtido foi de 0,58 g.

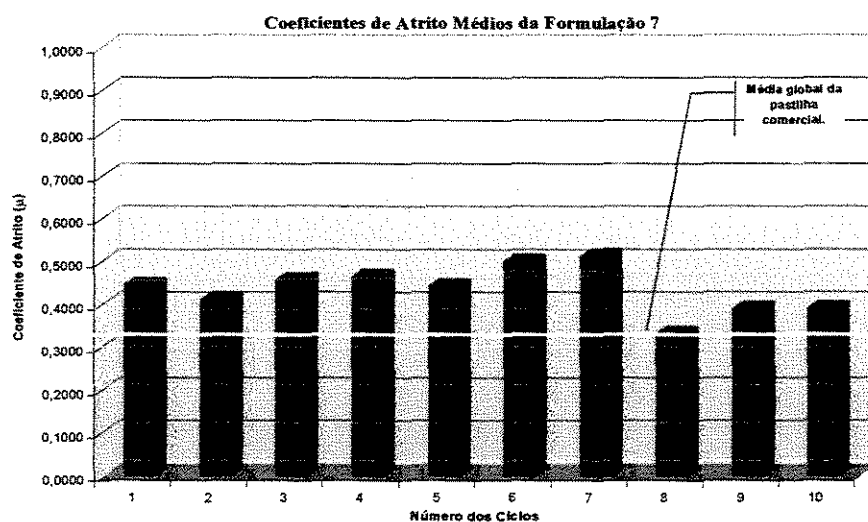


Gráfico 11 - Coeficientes médios de fricção da formulação 7.

Nas pastilhas de formulação 8 e 9, o efeito sobre os coeficientes de fricção pela da diminuição do teor de aramida foi parecido com o da pastilha 7, ou seja, coeficientes de fricção muito próximos.

Tabela 22 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 8.

Ciclos	Coefficiente de Fricção Médio (μ_m)
1	0,45
2	0,47
3	0,46
4	0,47
5	0,45
6	0,46
7	0,44
8	0,39
9	0,46
10	0,47
Média Global	0,45
Desgaste Médio (g)	0,62

Na pastilha 8, a quantidade de fibra de aramida foi de 4% e de 6% de PANox. Na pastilha 9, a quantidade de fibra de aramida foi de 8% e de PANox de 2%.

Observa-se um aumento gradual no desgaste em virtude do aumento do teor de fibra de aramida.

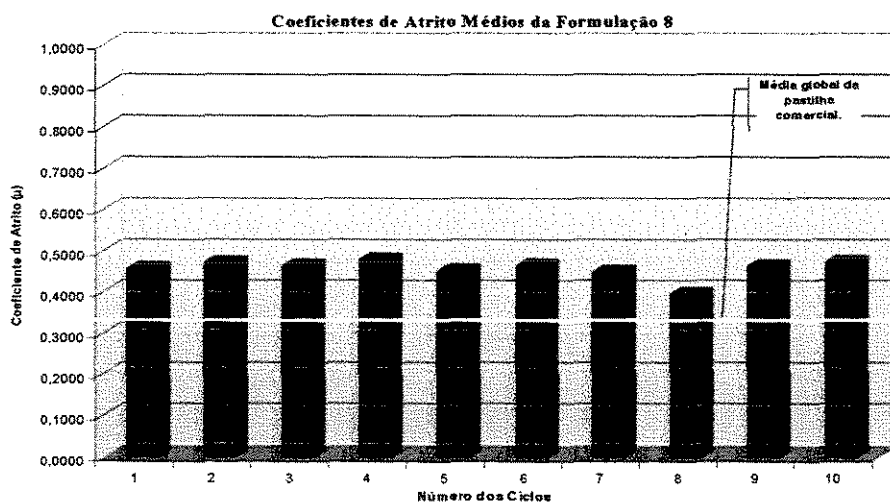


Gráfico 12 - Coeficientes médios de fricção da formulação 8.

Tabela 23 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 9.

Ciclos	Coefficiente de Fricção Médio (μ_m)
1	0,38
2	0,45
3	0,52
4	0,46
5	0,57
6	0,46
7	0,47
8	0,40
9	0,45
10	0,35
Média Global	0,45
Desgaste Médio (g)	0,75

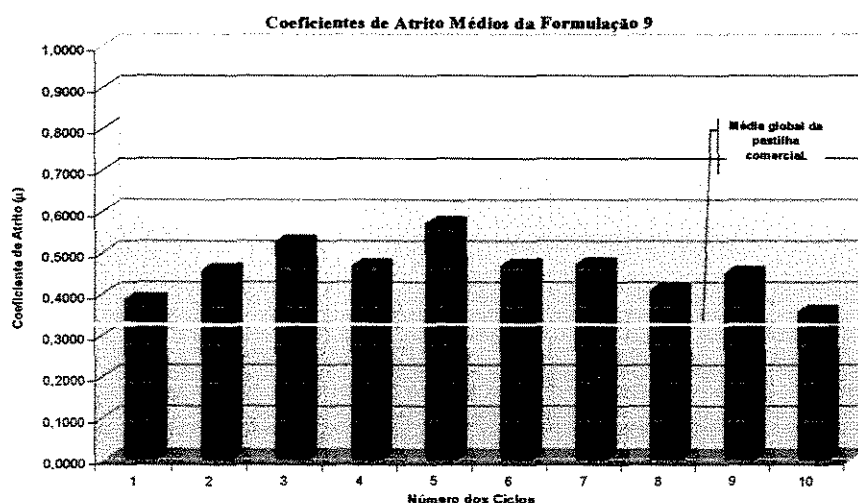


Gráfico 13 - Coeficientes médios de fricção da formulação 9.

Nas formulações das pastilhas 10 e 11, houve uma diminuição do coeficiente de fricção e que ficou muito próximo ao coeficiente da pastilha comercial.

Na composição da pastilha 10, houve um aumento de 2% no teor de fibra de aramida em relação a composição da pastilha 9. Encerra-se na pastilha 11, 10% de fibra de aramida sem apresentar nenhuma quantidade de fibra de PANox.

Tabela 24 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 10.

Ciclos	Coeficiente de Fricção Médio (μ_m)
1	0,35
2	0,34
3	0,35
4	0,32
5	0,32
6	0,34
7	0,33
8	0,33
9	0,25
10	0,34
Média Global	0,33
Desgaste Médio (g)	0,82

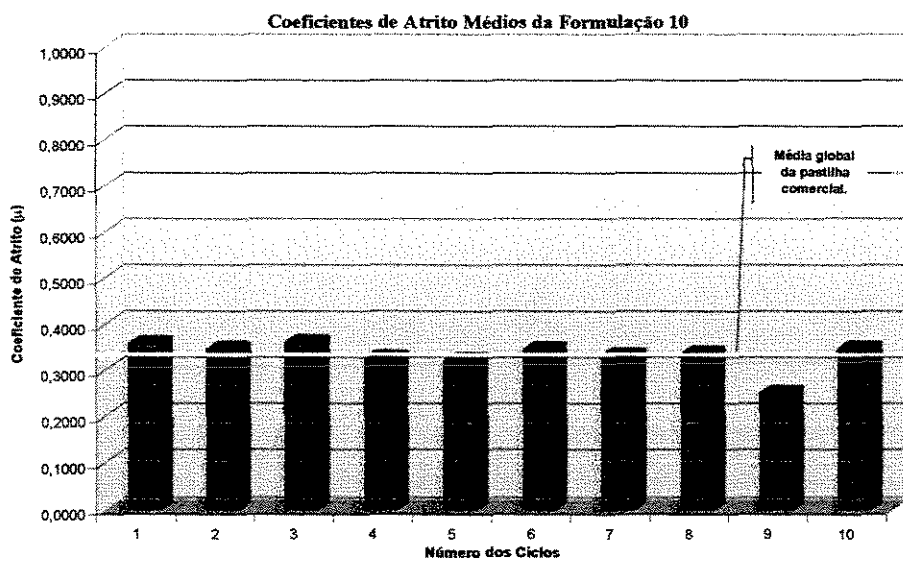


Gráfico 14 - Coeficientes médios de fricção da formulação 10.

Tabela 25 - Resultados dos coeficientes de fricção e desgaste da formulação 11.

Ciclos	Coefficiente de Fricção Médio (μ_m)
1	0,30
2	0,28
3	0,29
4	0,32
5	0,31
6	0,34
7	0,35
8	0,32
9	0,33
10	0,25
Média Global	0,31
Desgaste Médio (g)	0,85

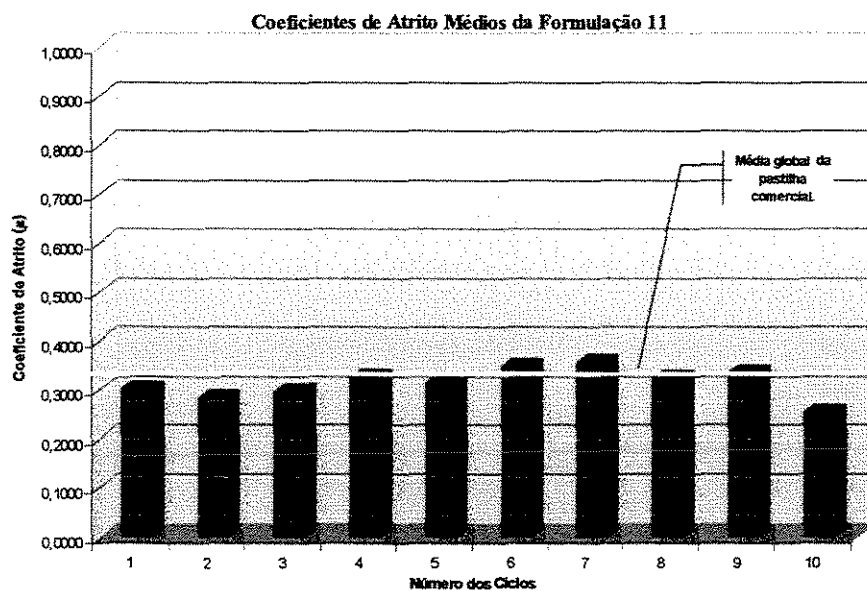


Gráfico 15 - Coeficientes médios de fricção da formulação 11.

Em todas as pastilhas, os coeficientes de fricção se mantiveram de forma uniforme durante todos os ciclos, mesmo em algumas situações em que o coeficiente superou o limite de 0,50.

Portanto uma proposta seriam os desempenhos das pastilhas 1, 10 e 11. Uma comparação (gráfico 16) entre os coeficientes de fricção médio entre as formulações e a pastilha comercial, resume o comportamento encontrado.

Comparação das Formulações com a Pastilha Comercial

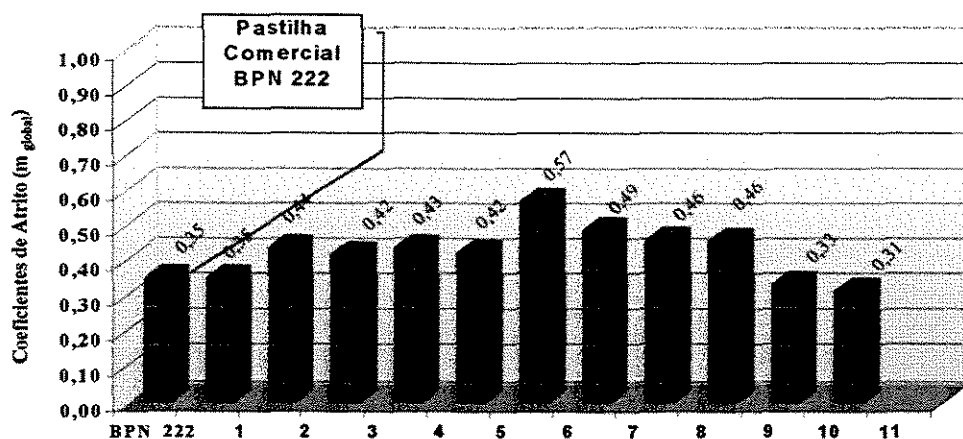


Gráfico 16 - Comparação dos coeficientes médios de fricção com o da pastilha comercial.

Nas outras formulações, em que apresentaram altos coeficientes de fricção, a observação primordial foi a do efeito dessas composições sobre o desgaste das mesmas. Notou-se que quando o aumento da fibra de aramida era efetivado, o desgaste aumentava também.

Desgaste das Pastilhas de Freio

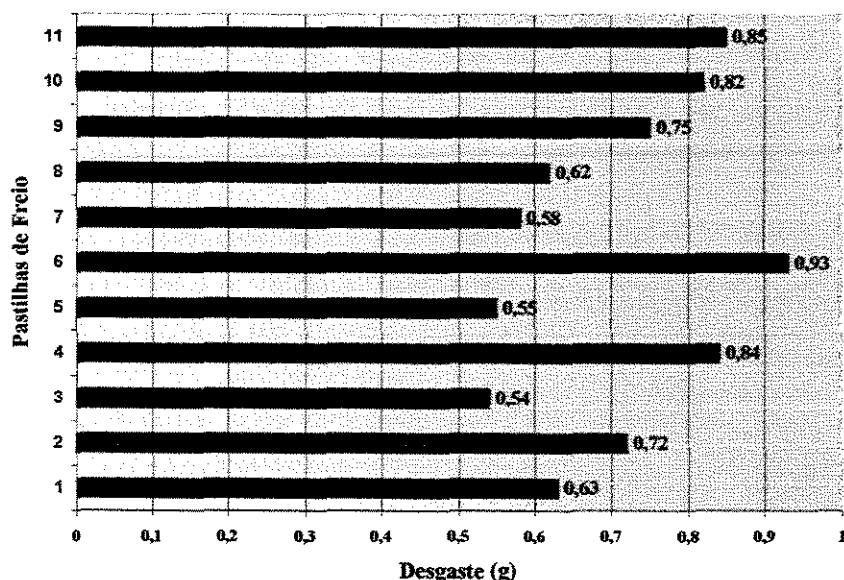


Gráfico 17 – Valores do índice de desgastes para as pastilhas de freio formuladas.

Os índices de desgaste encontrados neste estudo, em relação ao desgaste da pastilha comercial, não ficaram muito dispersos

Dispersão do Índice de Desgaste

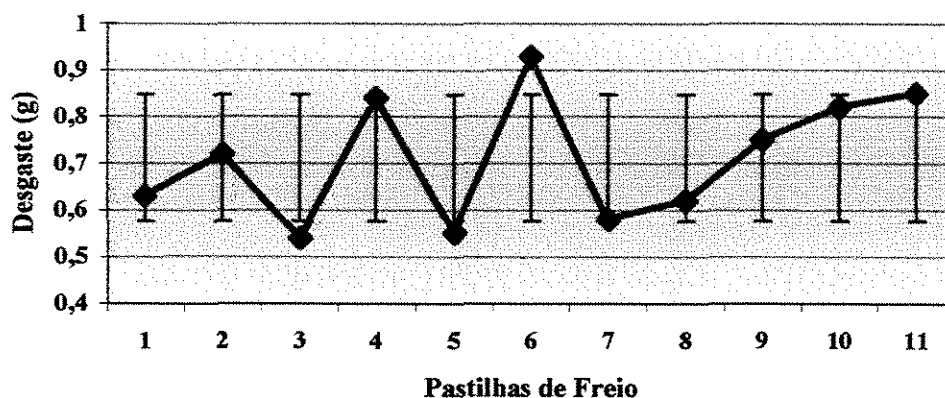


Gráfico 18 - Gráfico dos índices de desgaste mostrando a dispersão das medidas em relação ao desvio padrão das pastilhas de freio.

O maior desgaste foi de 0,93 g contra 0,63 g da pastilha comercial. A dispersão do índice de desgaste em relação ao desvio padrão foi maior na pastilha de freio de formulação 6. Nota-se que o aumento do teor de aramida faz com que os valores do índice de desgaste das pastilhas 7 a 11 aumentem.

Capítulo 5. Conclusões

☞ Foram desenvolvidas formulações que apresentaram comportamentos semelhantes ao da pastilha de freio comercial;

☞ O grau de cura atingido foi satisfatório durante o tratamento térmico das pastilhas;

☞ A substituição da alumina pela mica, não afetou o desempenho das pastilhas, mostrando ser uma boa alternativa;

☞ O aumento do teor de aramida nas formulações das pastilhas de freio fez com que o índice de desgaste, também aumentasse;

☞ O aumento dos índices de dureza e de resistência ao cisalhamento foi causado pela adição de aramida nas fórmulas das pastilhas de freio. Por outro lado, o aumento do teor de aramida diminuiu a massa específica do compósito;

☞ Os melhores desempenhos das pastilhas de freio formuladas ou as que mais se aproximaram do desempenho da pastilha comercial, foram as pastilhas 1, 10 e 11, o que as configuraram em boas propostas.

Capítulo 6. Sugestões para Trabalhos Futuros

- ☞ Estudar os efeitos das variáveis nas condições de deslize, como: velocidade, atmosfera e temperatura, sobre a formação de filmes de transferência (Fricção);
- ☞ Utilizar métodos quantitativos para o entendimento dos efeitos dos fatores, sobre estado constante do filme de transferência;
- ☞ Utilizar nas formulações polpa de PANox como alternativa para a etapa de mistura e dispersão;
- ☞ Estudar mais profundamente por meio de microscopia, o desgaste sobre regimes de baixa e alta tensão (energia);
- ☞ Aplicação de métodos múltiplos na mesma pastilha para observar a reprodutibilidade de dados anteriores;
- ☞ Estudar os parâmetros tribológicos dos materiais de fricção;
- ☞ Estudar a viabilidade da substituição de outras fibras e aditivos;
- ☞ Estudar os efeitos das substituições das fibras e dos aditivos sobre as propriedades mecânicas em serviço dos materiais de fricção.

Capítulo 7. Bibliografia

- 1 ADAM, H. *Carbon fibre in automotive applications*. *Material & Design*, v. 18, n. 4/6, p. 349 - 355, 1997.
- 2 ADREWS, M.C., LU, D., YOUNG, R.J. *Compressive properties of aramid fibers*. *Polymers*, v. 38, n. 10, p. 2379 - 2388, 1997.
- 3 AGARWAL, B.D., LAWRENCE, J.B. *Analysis and performance of fiber composites*. New York: A Wiley Interscience, 1990, 1 p
- 4 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, (ASTM), D 792 - 91. *Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement*.
- 5 AMICO, S. *Desenvolvimento de compósitos com fibra de PAN oxidada para utilização em freios automotivos*. Tese (mestrado), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996.
- 6 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro NBR - 5520. *Determinação da dureza Gogan de materiais de fricção para guarnições de embreagens de freios*.
- 7 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro NBR - 5537. *Determinação da resistência ao cisalhamento de materiais de fricção*.
- 8 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro NBR - 5544. *Determinação da massa específica relativa para guarnições de embreagens e de freios*.
- 9 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro NBR - 6143. *Verificação das características de Fricção e desgaste das Guarnições de Freios a Disco através da Bancada de Ensaio Krauss*.
- 10 BAHADUR, S. *The Development of transfer layers and their role in polymeric tribology*. *Wear*, v. 245, p. 92 - 99, 2000.
- 11 BAHADUR, S., GONG, D. *Formulation of the model for optimal proportion of filler in polymer for abrasive wear resistance*. *Wear*, v. 157, p. 229 - 243, 1992.
- 12 BAHL, O. P., MATHUR, R.B, MATTA, V.K., RAM, P.S. *On the shelf life of PAN precursor*.
- 13 BASCHEK, G., HARTWIG, G. *Parameters influencing the thermal expansion of polymers and fibre composites*. *Cryogenics*, v. 38, p. 99 - 103, 1998.
- 14 BASCOM, W. D. *Other continuous fiber*. *Engineering materials handbook*, v. 1, p. 117 - 118, 1987.
- 15 BENTUR, A., MINDESS, S. *Fibre reinforced cementitious composites*. *Elsevier applied science*, p. 358 - 363, 1999.
- 16 BERGMAN, F., ERIKSSON, M., JACOBSON, S. *Influence of disc topograph of brake squeal*. *Wear*, n. 225/229, p. 621 - 628, 1999.
- 17 BERLIN, A.A.; VOLFSO, S.A.; ENIKOLOPIAN, N.S.; NEGMATOV, S.S. *Principles of polymer composites*. Berlin:Springer-Verlag, 1984.
- 18 BING, K., ISHIHARA, T. *The surface morphology and structure of carbon - carbon composites in high-energy sliding contact*. *Wear*, v. 174, p. 111 - 117, 1984.
- 19 BLANCO, C., BERME, O.J., MARISH, H., MENENDEZ, R. *Chemical and physical properties of carbon as related to brake performance*. *Wear*, v. 213, p. 1 - 12, 1997.
- 20 BOLVARI, A., GLENN, S., JANSSEN, R., ELLS, C. *Wear and friction of aramid fibers and polytetrafluoroethylene filled composites*. *Wear*, v. 203 - 204, p. 697 - 702, 1997.

- 21 BRISCOE, B. J., POGOSIAN, A. K., TABOR, D. *The friction and wear of high density polythene: the action of lead oxide and copper oxide fillers.* *Wear*, v. 27, p. 19 - 34, 1974.
- 22 BUGGY, M., TEMIMHAM, T., BRADDELL, O. *Curing of carbon fibre reinforced epoxy matrix composites.* *Journal of materials processing technology*, v. 56, p. 292 - 301, 1996.
- 23 CHATEUMINOIS, A. *Fatigue and tribological properties of plastics and elastomers.* *Tribology International*, v. 33, p. 143 - 149, 2000.
- 24 CHEN, J.D., LIN, J.H.C., JU, C.P. *Effect of humidity on the tribological behavior of carbon - carbon composites.* *Wear*, v. 193, p. 38 - 47, 1996.
- 25 CZICHOS, H. *Introduction to friction and wear.* Elsevier Science Publishers. New York, 1986, p. 1 - 22.
- 26 DHAKATE, S.R., MATHUR, R.B., BAHL, O.P. *Catalytic effect of iron oxide on carbon/carbon composites during graphitization.* *Carbon*, v. 12, p. 1753 - 1756, 1997.
- 27 DIWAN, P. *A review of fibres and matrix materials.* *CEW*, v. XXIV, n° 12, Dec.1989.
- 28 DOBIASOVA, L., STACY, V., GLOGAR, P., VALVODA, V. *Analysis of carbon fibers and carbon composites asymmetric X-ray diffraction technique.* *Carbon*, v. 37, p. 421 - 425, 1999.
- 29 ERIKSSON, M., BERGMAN, F., JACOBSON, S. *Surface characterization of brake pads after running under silent and squealing conditions.* *Wear*, V. 232, p. 163 - 167, 1999.
- 30 FITZER, E. *Pan-based carbon-fibers present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters.* *Carbon*, v. 27, n. 5, p. 621 - 645, 1989.
- 31 FRIEDRICH, K. *Friction and wear of polymer composites.* Elsevier, v. 1, p. v - vii, 1986.
- 32 GOPAL, P., DHARANI, L.E.R., BLUM, F.D. *Hybrid phenolic friction composites containing Kevlar® pulp. Part I. Enhancement of friction and wear performance.* *Wear*, v. 193, p. 199 - 206, 1996.
- 33 GOPAL, P., DHARANI, L.E.R., BLUM, F.D. *Load, speed and temperature sensitivities of carbon-fiber reinforced phenolic friction material.* *Wear*, v. 181 - 183, p. 913 - 921, 1995.
- 34 GOROVAYA, T.A., KOROTKOV, V.N. *Quick cure of thermosetting resins. Composites part A*, v. 27a, p. 953 - 960, 1996.
- 35 GROENEWOUD, W.M., DE JONG, W. *The thermogravimetric analyser-coupled-Fourier transform infrared / mass spectrometry technique.* *Thermodynamica Acta*, v. 286, p. 341 - 354, 1996.
- 36 HAWK, J.A., WILSON, R.D., TYLZAC, J.K., DOGAN, O. N. *Laboratory abrasive wear tests: investigations of test methods and alloy correlation.* *Wear*, v. 225, p. 1031 - 1042, 1999.
- 37 HAWTHORNE, H.M. *On the role of interfacial debris morphology in a conforming contact tribosystem.* *Wear*, v. 149, p. 169 - 185, 1991.
- 38 HAYASHI, N., MATSUI, A., TAKAHASHI, S. *Effect of surface on transferred film formation in plastic and metal sliding system.* *Wear*, v. 225 - 229, p. 329 - 338, 1999.
- 39 HOLLANDER, A. E., LANCASTER, J. K. *An application of topographical analysis to the wear of polymers.* *Wear*, v. 25, p. 155 - 170, 1973.

- 40 HOU, X., LI, H., SHEN, J., WANG, C., ZHU, Z. *Effects of microstructure on the internal friction of carbom - carbon composites. Materials Science and Engineering, V. A286, p. 250 - 256, 2000.*
- 41 HOWELL, H.E., PATIL, A. S. *Analytical Characterization of weather-degraded polyacrylonitrile fiber.*
- 42 HUTTON, T. J., JOHNSON, D., MACENANEY, B. *Effects of fibre orientation on the tribology of a model carbon - carbon composite. Wear, v. 249, p. 647 - 655, 2001.*
- 43 HUTTON, T. J., MCENANCY, B., CRELLING, J.C. *Structural studies of wear debris from carbon - carbon composite aircraft brakes. Carbon, v. 37, p. 907 - 916, 1999.*
- 44 JACKO, M.G. *Physical and chemical of organic disc pads in service. Wear, v. 46, p. 163 - 175, 1978.*
- 45 JACKO, M.G., TSANG, P.H.S, RHEE, S.K. *Automotive friction materials evolution during the past decade. Wear, v, 100, p. 503 - 515, 1984.*
- 46 JACKO, M.G., TSANG, P.H.S, RHEE, S.K. *Wear debris compaction and friction film formation of polymer composites. Wear, v. 133, p. 23 - 28, 1989.*
- 47 JOVA, Z. A. *Formulação de compósitos reforçados com fibras de PANox e polpa de aramida utilizados em materiais de fricção. Tese (mestrado), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999.*
- 48 KIM, S. J., JANG, H. *Friction and wear of friction materials containing two different phenolic resins reinforced with aramid pulp. Tribology International, V, 33, p. 477 - 484, 2000.*
- 49 LEE, K.J, LIN, C., JU, C.P. *Electron microscope study of worn PAN-pitch based carbon-carbon composite. Carbom, v. 35, n. 5, p. 613 - 620, 1997.*
- 50 LIANG, X., LING, L., LU, C., LIU, L. *Resistivity of carbon fibers / ABS resin composites. Material Letters, v. 43, p. 144 - 147, 2000*
- 51 LIEDTKE, V., HUTTINGER, K.J. *Mesophase pitches as matrix precursor of carbon fiber reinforced carbon. Mechanical properties of composites after carbonization and graphitization treatment. Carbon, V. 34, n. 9, p. 1081 - 1086, 1996.*
- 52 MANOCHA, L.M., BHATT, H., MANOCHA, S.M. *Developments of carbon / carbon composites by co-carbonization of phenolic resin and oxidised PAN fibers. Carbon, v. 34, n. 7, p. 841 - 849, 1996.*
- 53 MCALLISTER, L. E., LACHMAN, W.L. *Multidirection carbon - carbon composites. Handbook of composites. Elsevier Science Publishers, v. 4, p 111 - 173, 1983.*
- 54 MILLER, D.M. *Glass fibers. Engineering materials handbook, v. 1, p. 45 - 48, 1987.*
- 55 MIN, B.G., SON, T.W., JO, W.S., CHOI, S.G. *Thermal stability of PAN in the melt formed by hydration.*
- 56 MISHINA, H. *Surface deformation and formation of original element of wear particles in sliding friction. Wear, v. 215, p. 10 - 17, 1997.*
- 57 MITTAL, J. KONNO, H., INAGAKI, M., BAHL, O.P. *Denitrogenation behavior and tensile strength increase during carbonization of stabilized PAN fibers. Carbon, v. 36, n. 9, p. 1327 - 1330, 1998.*
- 58 MITTAL, J., MATHUR, R.B., BAHL, O.P. *Post spinning modification of PAN fibres - a review. Carbon, v. 35, n. 12, p. 1713 - 1722, 1997.*
- 59 MITTAL, J., MATHUR, R.B., BAHL, O.P. *Single step carbonization and*

- graphitization of highly stabilizes PAN fibers.
- 60 NAIR, C.P.R., BINDU, R.L., NINAN, K.N. *Thermal characteristics of addition-cure of phenolic resins. Polymer degradation and stability*, v. 73, p. 251 - 257, 2001.
 - 61 NISHINO, T., NAITO, H., NAKAMURA, K., NAKAMAE, K. *X-ray diffraction studies on the stress transfer of transversely loaded carbon fibre reinforced composite. Composites*, v. 31, part A, p. 1225 - 1230, 2000.
 - 62 PARK, S.J., CHO, M.S. *Effect anti-oxidative filler on the interfacial mechanical properties of carbon-carbon composites measured at high temperature. Carbon*, v. 38, p. 1053 - 1058, 2000.
 - 63 RABELLO, M. *Adiviação de polímeros*. 1.ed. Artliber, 2000. Cap. 10, p.173 - 197.
 - 64 RAJESH, J.J., BIJWE, J., TEWARI, U.S., Venkataraman, B. *Erosive wear behavior of various polyamides. Wear*, v. 249, p. 702-714, 2001.
 - 65 RAND, B. *High performance carbon materials. HIPERMAT Conference on high materials*, London, Sept, 1989.
 - 66 RAND, B., ROBINSON, R. *Surface characteristics of carbon fibers from PAN. Carbon*, v. 15, p. 257 - 263, 1977.
 - 67 SAVAGE, R.H., SCHAEFER, D.J. *Vapor lubrication of graphite sliding contacts. J. Appl. Phys.*, v.27, p. 136 - 138, 1956.
 - 68 SEVERIN, D., DORSCH, S. *Friction mechanism in industrial brakes. Wear*, v. 249, p. 771 - 779, 2001.
 - 69 SHIN, S.B., SEFERIS, J.C., EOM, Y.S., SHIM, Y.T. *Thermal characterization and comparison of structural preregs with different cure temperatures. Thermochimica Acta*, v. 291, p. 73 - 79, 1997.
 - 70 SHINN, H. H., KWON, O.K., YOUN, J.R. *Effects of fiber orientation and humidity on friction and wear properties of graphite fiber composites. Wear*, v.157, p. 141 - 149, 1992.
 - 71 SOGABE, G., et al. *Effect of boron - doping on structure and some properties of carbon - carbon composites. Journal of Materials Science*, V. 31, p. 6469 - 6476, 1996.
 - 72 TSAI, J.S., LIN, C.H. *Effect of comonomer composition on the properties of polyacrylonitrile precursor and resulting carbon fibers.*
 - 73 TSAI, J.S., LIN, C.H. *The effect of molecular weight cross section and properties of PAN precurosr and resulting carbon fiber.*
 - 74 TYBERG, C.S., BERGERON, K., SANKARAPANDIAN, M., SHIH, P., LOOS, A.C., DILLARD, D.A., MACGRATH, J.E., RIFFLE, J.S., SORATMIA, U.S. *Structure - property relationship of void free phenolic-epoxy matrix materials. Polymer*, v. 41, p. 5053 - 5062, 2000.
 - 75 VIX-GUTERL, C., SHAH, S., DENTZER, J., EHRBURGER, P., MANOCHA, L.M., PATEL, M., MANOCHA, S. *Carbon/carbon composites with heat-treated pitches II. Development of porosity in composites. Carbon*, v. 39, p. 673 - 683, 2001.
 - 76 WANG, P., HONG, K., ZHU, Q. *The reduction property of thermally treated polyacrylonitrile fibres Polymer*, v. 37, n. 24, p. 5533 - 5535, 1996.
 - 77 WANG, Y., XIA, Y.M. *Experimental and theorical study on the strai rate and temperature depends of mechanical behaviour of kevlar fibre. Composites*, v. 30, part A, p. 1251 - 1257, 1999.
 - 78 WHITE, S.R., KIM, Y.K. *Staged curing of composite materials. Composites*, v.27, part A, p. 219 - 227, 1996
 - 79 WIELAGE, B., LAMPKE, T., MARX, G., NESLER, K., STARKE, D. *Thermogravimetric and differential scanning calorimetric of natural fibres and*

- polypropylene. *Thermochimica acta*, v. 317, p. 169 - 177, 1999.
- 80 WINDHOST, T., BLOUNT, G. Carbon - carbon composites: a summary of recent developments and applications. *Materials and design*. V. 34, n. 1, p. 11 - 15, 1997.
 - 81 www.carboncomposites.org/carb_tech.html
 - 82 www.cheshire-med.com/programs/pulrehab/asbestosis.html
 - 83 www.ecr.mu.oz.au/~chemeng/phenol.htm/
 - 84 www.mse.cornell.edu/courses/engr111/fiber.htm
 - 85 www.ndsu.nodak.edu/ndsu/mkress/Composites_Module/b_fiber.htm#boron
 - 86 www.psrc.usm.edu/macrog/carfsyn.htm
 - 87 YEN, B.K., DHARAN, C.K.H. A model for the abrasive wear of fiber reinforced polymer composites. *Wear*, v. 195, p. 123 - 127, 1996
 - 88 YEN, B.K., ISHIHARA, T. An investigation of friction and wear mechanisms of carbon - carbon composites in nitrogen and air at elevated temperatures. *Carbon*, v. 34, n. 4, p. 489 - 498, 1996.
 - 89 YEN, B.K., ISHIHARA, T. On temperature dependent tribological regimes and oxidation of carbon-carbon composites up to 1800°C. *Wear*, n. 196, p. 254 - 262, 1996.
 - 90 YOFFE, E. H. Sliding without wear. *Wear*, v. 249, p. 601 - 605, 2001.
 - 91 YOUNG, R.J., ANDREWS, M.C., RALLIIS, N. Deformation micromechanics in high-volume-fraction aramid/epoxy composites. *Composites*, v. 27, part A, p. 889 - 894, 1996.
 - 92 YUDIN, V.E., GOIKHMAN, M.Y., BALIK, K., GLOGAR, P., GUBANOVA, G.N., KUDRIANTSEV, V.V. Carbonization behavior of some polyimide resins reinforced with carbon fibers. *Carbon*, v. 38, p. 5 - 12, 2000.
 - 93 ZHAO, Q., BAHADUR, S. The mechanism of filler action and the criterion of filler selection for reducing wear. *Wear*, v. 225, p. 660 - 338, 1999,

Índice Remissivo

A

Amianto, 18, 19, 20, 39, 40. Consulte

Asbesto

Aramida, 15, 16, 18, 19, 24, 25, 35, 36,

48, 52, 70, 73, 77, 81. Consulte kevlar

Asbesto, 16, 19, 38, 39, 40

C

Compósitos, 23, 24, 25, 29, 42

Condutividade Térmica, 23

D

DSC, 20, 56, 62, 78

G

Grafitização, 24

K

Kevlar[®], 25, 102. Consulte Aramida

M

Mica, 15, 16, 21, 47, 70, 81, 85, 88, 89

N

Nylon 6-6, 28

O

Oxidação, 23

P

PAN. Consulte Panox

PANOX, 30, 31, 68

Poliacrilonitrila, 29

Pós-cura, 21

propriedades mecânicas, 19, 23, 24, 26,
30, 38, 44

R

Reforço, 27, 29, 38

Resistência à tensão, 23

T

TGA, 20, 63

