UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

Tese de Doutorado

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS E CERÂMICOS REFORÇADOS COM TECIDO DE FIBRAS DE CARBONO

Samanta Rafaela de Omena Pina

Orientadora: Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida

Campinas, 26 de julho 2004

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÕES

NIDADE IBC
CHAMADA
T/UNICAMP
P65p
EX
OMBO BC/ 60732
ROC. 16.117-04
C D
PREÇO 11,00
DATA 18.11.04
Nº CPD
BIB ID 332326

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA UNICAMP

P65p

Pina, Samanta Rafaela de Omena.
Preparação e caracterização de compósitos poliméricos e cerâmicos reforçados com tecido de fibras de carbono / Samanta Rafaela de Omena Pina. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientadora: Inez Valéria Pagotto Yoshida

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Matriz cerâmica. 2. Fibras de carbono. 3. Polissiloxano. I. Yoshida, Inez Valéria Pagotto. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

Aos meus pais, por me

darem a vida. À minha filha por

compartilhá-la comigo da forma mais doce, dedico.

Agradecimentos

Ao Instituo de Química da UNICAMP pela oportunidade de realizar o curso de Doutorado e à FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – pelo suporte financeiro durante o período de pesquisa.

À Profª Drª Inez Valéria Pagotto Yoshida pela orientação inteligente e segura e pela dedicação durante esses quatro anos.

Aos membros da banca examinadora pela predisposição na leitura deste trabalho.

Ao meu ex-professor e amigo Dr. Luiz Cláudio Pardini pelo apoio científico e pela colaboração na aquisição e interpretação das medidas mecânicas.

Aos amigos: Adair, Ana Lúcia, Antônio, Cassiane, Ciça, Cleide, Clodoaldo, Cris, Eduardo, Emerson, Gabriela, Juliana, Lilian, Macê, Manoela, Marco, Nádia, Nádia Armelin, Renato, Ricardo, Silvana, Simone, Viviane.

Aos técnicos Adélia, Almir, Cássia, Daniel, Diva, Fabiana, Raquel e Sônia pela colaboração na aquisição de dados para este trabalho.

À Profª Carminha (IQ-UNICAMP) e ao Prof. Alfredo (UFSC)...eles sabem porquê.

À minha querida mãe pelo apoio, incentivo, amor e o mais precioso de todos os bens: a Vida. Aos meus irmãos: Paulo e Bianca pela amizade e colaboração. Aos amigos de coração: Cristiano, Marcos, Mônica e Wantuir. Aos meus queridos primos e "donos da pensão": Andréa, Carlos, Daniel, Pamela e Rafael. Aos meus novos pais: Joachim e Ingeborg Loske. Aos meus dois grandes amores: Stefan e Isabella.

Curriculum Vitae

Samanta Rafaela de Omena Pina

Local e data de nascimento: São Bernardo do Campo – SP em 17/07/1974

Formação Acadêmica

Mestrado em Ciências: Engenharia e Tecnologia Espaciais, realizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE. Dissertação: "Processamento de compósitos C-SiC_xO_y via pirólise polimérica para aplicações termo-estruturais." Conclusão em 10/07/2000.

Graduação em Engenharia Industrial Química: Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Conclusão em 12/1997.

Estágio

Centro Técnico Aeroespacial (CTA), São José dos Campos-SP

Pesquisa e desenvolvimento de materiais compósitos (poliméricos e cerâmicos)reforçados com diferentes fibras têxteis.

Publicações e participações em Congressos

1. S. R. O. Pina, E. Barros, I. V. P. Yoshida, F. de A. Silva "Identificação de propriedades dinâmicas de vigas de compósitos cerâmicos C/C-SiC_xO_y" 47° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2003.
2. M. A. Schiavon, S. U. A. Redondo, S. R. O. Pina, I. V. P. Yoshida "Investigation on kinetic of thermal decomposition in polusiloxane networks used as precursors of silicon oxycarbide glasses" Journal of Non-Crystalline Solids 304 (2002) 92-100.

3. S. R. O. Pina, C. Reis, M. A. de Paoli, I. V. P. Yoshida " Anisotropia de condutividade em compo´sitos fibras de carbono/matriz híbrida". XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal-RN, 2002.
4. S. R. O. Pina, L. C. Pardini, I. V. P. Yoshida "Obtenção e caracterização de compósitos CC-SiC_xO_y recobertos com POSS" XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal-RN, 2002.
5. S. R. O. Pina, E. Barros, I. V. P. Yoshida "Determination on the elastic constants in C/C-SiC_xO_y using free vibration response of single degree of freedom systems" I Simpósio Mineiro de Ciência dos Materiais, Ouro Preto-MG, 2001.
6. L. C. Pardini, S. R. O. Pina, M. Ribeiro, J. C. Dias "Características de amortecimento de compósitos obtidos com tecidos de reforço híbrido carbono/vidro" 5° Congresso Brasileiro de Polímeros, 1999, Águas de Lindóia-SP.
7. S. R. O. Pina, L. C. Pardini, F. Piorino-Neto "Weibull modulus of bi-directional carbon fibre reinforced carbon composites" 23th Biennial Conference on Carbon, USA, 1997.

Resumo

Nas últimas duas décadas, compósitos de matriz cerâmica (CMC) têm sido considerados materiais alternativos para aplicações que exigem bom desempenho termo-estrutural. Entre os vários métodos de preparação de CMC, o método de impregnação de polímeros pré-cerâmicos oferece vantagens significativas em relação a outros métodos conhecidos.

O trabalho em questão foi dividido em duas partes: na primeira, estudou-se a mineralização ou ceramização de três polímeros, que foram posteriormente utilizados na manufatura dos CMCs. Empregou-se para isto a resina fenólica (RF), um híbrido de polissilsesquioxano em ponte (PBFE/APS) e uma rede policíclica de silicona (DVDH). RF foi de origem comercial. PBFE/APS foi obtido a partir da resina epoxídica (PBFE) e γ-aminopropiltrietoxissilano (APS), e DVDH foi preparado a partir dos oligômeros 1,3,5,7-tetravinil-1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano (D_4Vi) e 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-ciclotetrasiloxano (D_4H). A evolução estrutural de polímero a carbono ou ao resíduo cerâmico obtido sob atmosfera de argônio, a 1000 °C, foi estudada por espectro infravermelho (IV), e, os produtos cerâmicos foram caracterizados por IV, RMN ^{29}Si (para PBFE/APS e DVDH), e difração de raios-X de pó. DVDH apresentou maior estabilidade térmica entre os polímeros estudados, um maior rendimento cerâmico em SiC_xO_y amorfo, e um produto cerâmico mais rico em sítios carbídicos, se comparado a oxicarbetos de silício obtidos pela rota de alcoxissilanos. Na segunda, foram preparados compósitos poliméricos a partir de RF ou PBFE/APS como matriz, reforçados com tecido de fibras de carbono, que deram origem, por pirólise, aos correspondentes CMCs, ou seja, CC e HC/C-SiO_2, respectivamente. Três ciclos subsequentes de densificação destes compósitos foram realizados com a matriz DVDH, precursora de SiC_xO_y, levando a uma diminuição da porosidade e ao aumento na resistência termoxidativa nos mesmos. A morfologia dos CMCs resultantes foi investigada por microscopia ótica, FESEM, SEM e EDS, utilizando-se como sonda o Si. As micrografias indicaram boa adesão na interface fibra-matriz. Os CMC foram também caracterizados por medidas de massa específica, porosidade e ensaios mecânicos de cisalhamento Iosipescu e de amortecimento, pela técnica de vibração livre. Os resultados de resistência ao cisalhamento e módulo de cisalhamento obtidos evidenciaram uma pronunciada influência da natureza da matriz (polimérica ou cerâmica), enquanto que os resultados obtidos em ensaios de amortecimento mostraram uma estreita dependência dos parâmetros microestruturais do material.

Abstract

In the last two decades, ceramic matrix composites (CMC) have been considered as alternative materials for applications that demand good thermomechanical performance. Among the various methods for preparing CMC, the method of impregnating preceramic polymers offers significant advantages over the other methods currently used.

This work was divided in two parts: in the first, it was studied the mineralization or ceramization of three polymers which were used in the CMC manufacture. Phenolyc resin (RF), a bridge polysilsesquioxane hybrid (PBFE/APS) and a polyciclic silicone network (DVDH) were used as matrix in the composites. RF was used as obtained. PBFE/APS was prepared from epoxy resin (PBFE) and γ-aminopropyltriethoxysilane (APS), and DVDH was synthesized from 1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane (D_4Vi) and 1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-cyclotetrasiloxane (D_4H) oligomers. The structural evolution from polymer to carbon or ceramic residue obtained under argon atmosphere at 1000 °C was studied by infrared spectrum (IV), NMR ^{29}Si (for PBFE/APS and DVDH), and power X-ray diffraction. DVDH showed a higher thermal stability among the studied polymers, a higher ceramic yield in amorphous SiC_xO_y and a ceramic product richer in carbide sites if compared to silicon oxycarbides obtained from the alkoxysilane route. In the second part of this work, polymeric composites were prepared from RF or PBFE/APS as a matrix, reinforced with carbon fiber fabric, which gave rise to the corresponding CMCs obtained by pyrolysis, CC and HC/C-SiO_2, respectively. Three subsequent densification cycles of these composites were performed with a DVDH matrix, as precursor of Si_xO_y, promoting a decrease in their porosity and an increase in their thermo-oxidative resistance. The morphology of the resulting CMCs was investigated by optical microscopy, FESEM, SEM and EDS, using the Si as a probe. The micrographs indicated good adhesion at the fiber-matrix interface. The CMCs were also characterized by density and porosity measurements, mechanical Iosipescu shear and damping tests, and also by free vibration analysis. The obtained results of shear resistance and shear modulus showed a pronounced influence of the matrix nature (polymeric or ceramic), while the results obtained in the damping tests showed a close dependence on the micro-structural parameters of the material.

Abreviaturas

ρ	Massa específica
τ	Resistência ao cisalhamento
ζ	Fator de amortecimento
Δ	Decaimento logarítmico
CC	Compósito PC pirolisado à 1000 °C
CC-SiC_xO_y X	Compósito CC, submetido a X ciclos de infiltração (com DVDH)/pirólise. Onde X = 1,2,3.
CC-SiC_xO_y/POSS	Compósito CC-SiC_xO_y 3, recoberto com POSS
CMC	Compósito de matriz cerâmica
CRFC	Compósitos carbono reforçados com fibras de carbono
CVD	Deposição química em fase gasosa
CVI	Infiltração química em fase gasosa
D_4H	1,3,5,7-tetrametilciclotetrassiloxano
D_4Vi	1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano
DGEBA	Diglicidil bisfenol A éter
DVDH	Polímero gerado pela reação entre D_4Vi e D_4H (1:1 em mol)
E	Módulo de elasticidade
E´	Módulo de armazenamento
E´´	Módulo de perda
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FESEM	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
FRF	Função de resposta em frequência

HC	Compósito moldado com PBFE/APS reforçado com tecido de fibras de carbono
HC/C-SiO_2	Compósito HC pirolisado à 1000 °C
HCC-SiC_xO_y X	Compósito HC/C-SiO_2, submetido a X ciclos de infiltração (com DVDH)/pirólise. Onde X = 1,2,3.
HCC-SiC_xO_y/POSS	Compósito HCC-SiC_xO_y 3, recoberto com POSS
PAN	Poliacrilonitrila
PBFE/APS	Polímero gerado pela reação entre resina epoxídica e γ-aminopropiltrietoxissilano (polissilsesquixano em ponte)
PC	Compósito moldado com RF reforçado com tecido de fibras de carbono
POSS	Poli(fenilsilsesquioxano)
RF	Resina fenólica
RMN MAS	Ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico
SiC	Carbeto de silício
SiC_xO_y	Oxicarbeto de silício
Tan δ	Razão de amortecimento
TGA	Análise termogravimétrica

Índice Geral

Índice de Figuras

Índice de Tabelas

1 Introdução.....*1*

1.1 Compósitos.....**1**

1.2 Matrizes poliméricas e cerâmicas.....**8**

1.2.1 Matrizes poliméricas.....8

1.2.2 Matrizes cerâmicas.....9

1.3 Preparação de compósitos cerâmicos com fibras longas.....**10**

1.4 Propriedades mecânicas de compósitos reforçados com fibras de carbono.....**15**

2 Objetivos.....*19*

3 Materiais e metodologia.....*21*

3.1 Materiais.....**21**

Resina fenólica.....21

Resina epoxídica.....21

γ-aminopropiltrietoxissilano.....21

Oligômeros cíclicos de silicona.....21

Feniltrietoxissilano.....22

Catalisadores.....22

Tecido de fibras de carbono.....22

3.2 Metodologia.....**23**

Preparação da resina fenólica.....23

Preparação do polissilsesquixano em ponte, PBFE/APS.....24

Preparação da rede policíclica de silicona, DVDH.....25

Preparação do hidrolisado de poli(fenilsilsesquioxano), POSS.....25

Preparação dos compósitos poliméricos.....25

3.2.1 Compósito PC....25
3.2.2 Compósito HC....27
3.3 Obtenção dos compósitos cerâmicos....28
Recobrimento dos compósitos cerâmicos....29
Caracterização dos materiais....29
3.3.1 Ressonância magnética nuclear, RMN....29
3.3.2 Difração de raios-X, DRX....29
3.3.3 Espectro infravermelho, IV....30
3.3.4 Massa específica....30
3.3.5 Porosimetria por intrusão de mercúrio....30
3.3.6 Termogravimetria, TGA....31
3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura, SEM e SEM-EDS....31
Caracterização mecânica dos compósitos....32
3.3.8 Ensaio de amortecimento....32
3.3.9 Ensaio de cisalhamento Iosipescu....36
4 Resultados e Discussão....43
4.1 Matrizes poliméricas....43
4.2 Matrizes cerâmicas....50
4.3 Caracterização dos compósitos....59
4.3.1 Avaliação da massa específica e da porosidade....59
4.3.2 Propriedades termoxidativas dos compósitos....62
4.4 Estudo morfológico....65
4.4.1 Compósitos poliméricos....65
4.4.2 Compósitos cerâmicos....67
4.5 Estudo das propriedades mecânicas dos compósitos....78
4.5.1 Ensaio de amortecimento....78
4.5.2 Ensaio de cisalhamento Iosipescu....88

5 Conclusões.....93

6 Referências bibliográficas.....95

Índice de Figuras

Fig. 1. Emprego de materiais compósitos na aeronave ERJ145 (Embraer).

Fig. 2. Deformação na matriz de um compósito quando submetida a uma carga em tração.

Fig. 3. Modos de falha possíveis de ocorrer em amostras ensaiadas pelo teste de cisalhamento Iosipescu.

Fig. 4. Esquema da arquitetura do tecido de fibra de carbono do tipo Plain.

Fig. 5. Ciclo de cura recomendado para resina fenólica resol Resafen 8121. Rampas de temperatura entre os patamares isotérmicos = ~5 °C/min.

Fig. 6. Disposição do laminado dentro do saco de vácuo.

Fig. 7. Etapas de obtenção do laminado PC, pela técnica de moldagem em bolsa de vácuo.

Fig. 8. Detalhe do dispositivo de engaste e da amostra vibrando livremente.

Fig. 9. Foto do dispositivo auxiliar para ensaio de cisalhamento Iosipescu.

Fig. 10. Representação esquemática de um extensômetro posicionado para ensaio de cisalhamento Iosipescu. Extensômetro SG1 (+ 45°) submetido a esforços de tração e extensômetro SG2 (-45°) submetido a esforços de compressão.

Fig. 11. Reações envolvidas na obtenção da resina fenólica do tipo resol.

Fig. 12. Curva termogravimétrica da resina fenólica.

Fig. 13. Curva termogravimétrica da resina híbrida PBFE/APS.

Fig. 14. Reação de hidrossililação entre monômeros D_4H e D_4Vi gerando a rede polimérica DVDH.

Fig. 15. Curva termogravimétrica da rede de silicona DVDH.

Fig. 16. Espectro de RMN MAS ^{29}Si do C-SiO_2 obtido após pirólise do PBFE/APS a 1000 °C.

Fig. 17. Espectro de RMN MAS ^{29}Si do SiC_xO_y obtido após pirólise do DVDH a 1000 °C.

Fig. 18. Espectros IV do produto de pirólise da resina fenólica, em função da temperatura de pirólise.

Fig. 19. Espectros IV do produto de pirólise da resina híbrida PBFE/APS, em função da temperatura de pirólise.

Fig. 20. Espectros IV do produto de pirólise do DVDH, em função da temperatura de pirólise.

Fig. 21. Difratogramas de raios-X do produto de pirólise a 1000 °C de: (A) RF, (B) PBFE/APS, (C) DVDH.

Fig. 22. Curvas termogravimétricas dos experimentos de termoxidação para os compósitos da série PC.

Fig. 23. Curvas termogravimétricas dos experimentos de termoxidação para os compósitos da série HC.

Fig. 24. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito PC.

Fig. 25. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito HC.

Fig. 26. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito CC.

Fig. 27. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito CC-SiC_xO_y 1.

Fig. 28. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito CC-SiC_xO_y 2.

Fig. 29. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito CC-SiC_xO_y 3.

Fig. 30. SEM (A) e mapeamento de Si (B) da superfície de corte do compósito CC-SiC_xO_y 1.

Fig. 31. SEM (A) e mapeamento de Si (B) da superfície de corte do compósito CC-SiC_xO_y 2.

Fig. 32. SEM (A) e mapeamento de Si (B) da superfície de corte do compósito CC-SiC_xO_y 3.

Fig. 33. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito HC/C-SiO_2.

Fig. 34. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito HCC-SiC_xO_y 1.

Fig. 35. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito HCC-SiC_xO_y 2.

Fig. 36. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito HCC-SiC_xO_y 3.

Fig. 37. SEM (A) e mapeamento de Si (B) da superfície de corte do compósito HC/C-SiO_2.

Fig. 38. SEM (A) e mapeamento de Si (B) da superfície de corte do compósito HCC-SiC_xO_y 1.

Fig. 39. SEM (A) e mapeamento de Si (B) da superfície de corte do compósito HCC-SiC_xO_y 2.

Fig. 40. SEM (A) e mapeamento de Si (B) da superfície de corte do compósito HCC-SiC_xO_y 3.

Fig. 41. SEM (A) e mapeamento de Si (B) da superfície do compósito HCC-SiC_xO_y/POSS.

Fig. 42. Detalhe do dispositivo de engaste e da amostra vibrando livremente.

Fig. 43. FRF´s obtidas para os compósitos PC (A) e CC-SiC_xO_y/POSS (B).

Fig. 44. FRF´s obtidas para os compósitos HC (A), HC/C-SiO_2 (B).

Fig. 45. FRF´s obtidas para os compósitos HCC-SiC_xO_y 1 (A), HCC-SiC_xO_y 2 (B).

Fig. 46. FRF´s obtidas para os compósitos HCC-SiC_xO_y 3 (A) e HCC-SiC_xO_y/POSS (B).

Fig. 47. Geometria da amostra submetida a ensaio de cisalhamento Iosipescu (a), diagrama de cisalhamento (b), diagrama de momento (c).

Fig. 48. Curva tensão/deformação obtida durante o ensaio de cisalhamento Iosipescu para o compósito CC-SiC_xO_y/POSS.

Fig. 49. Curva tensão/deformação obtida durante o ensaio de cisalhamento Iosipescu para os compósitos HC (A) e HCC-SiC_xO_y/POSS (B).

Fig. 50. Modos de falha dos compósitos HC (A) e HCC-SiC_xO_y/POSS (B).

Índice de Tabelas

TABELA 1. Rendimento na obtenção das fibras de carbono em função do precursor.

TABELA 2. Algumas propriedades das fibras de reforço empregadas em compósitos estruturais.

TABELA 3. Propriedades físicas e mecânicas de alguns metais, do grafite e de compósitos CRFC.

TABELA 4. Popriedades de compósitos manufaturados com matriz de SiC.

TABELA 5. Especificações do tecido de fibras de carbono.

TABELA 6. Equipamentos utilizados nos ensaios de amortecimento.

TABELA 7. Parâmetros utilizados no processamento dos sinais.

TABELA 8. Regiões de deslocamentos químicos (δ) dos diferentes sítios do átomo de silício no espectro de RMN ^{29}Si.

TABELA 9. Principais absorções observadas na resina fenólica aquecida a diferentes temperaturas de pirólise.

TABELA 10. Principais absorções observadas na resina híbrida PBFE/APS aquecida a diferentes temperaturas de pirólise.

TABELA 11. Principais absorções observadas na rede DVDH aquecida a diferentes temperaturas de pirólise.

TABELA 12. Valores de massa específica, volume total de poros e de porosidade para os compósitos da série PC.

TABELA 13. Valores de massa específica, volume total de poros e de porosidade para os compósitos da série HC.

TABELA 14. Resultados do ensaio de amortecimento de vibração para os compósitos PC e CC-SiC_xO_y/POSS.

TABELA 15. Resultados do ensaio de amortecimento de vibração para os compósitos da série HC.

TABELA 16. Valores de resistência e módulo de cisalhamento obtidos pelo ensaio de cisalhamento Iosipescu.

TABELA 17. Valores de resistência e módulo de cisalhamento obtidos pelo ensaio de cisalhamento Iosipescu.

1 Introdução

1.1 Compósitos

A combinação adequada de no mínimo dois componentes, elemento de reforço e matriz, unidos por uma interface, diferindo em forma e/ou composição, dá origem aos materiais compósitos cujas propriedades são superiores às dos componentes individuais. As principais vantagens dos materiais compósitos sobre os materiais classificados como de engenharia (metais, cerâmicas e polímeros) são a ausência de corrosão ou fadiga, altas razões rigidez/massa e resistência/massa, além de baixa expansão térmica[1]. Alguns compósitos apresentam ainda propriedades como eletromagnetismo, condutividade térmica e isolamento acústico, adequadas para serem empregados em um grande número de aplicações, principalmente nas indústrias aeronáutica e aeroespacial[2]. Outras possíveis aplicações dos materiais compósitos estão também relacionadas às áreas espacial, automobilística, náutica, biomédica e esportiva. Como exemplo, podem ser citados: estruturas de veículos lançadores de satélites e dos próprios satélites, próteses ortopédicas entre outros[3]. A Figura 1 ilustra as possíveis aplicações dos materiais compósitos em uma aeronave.

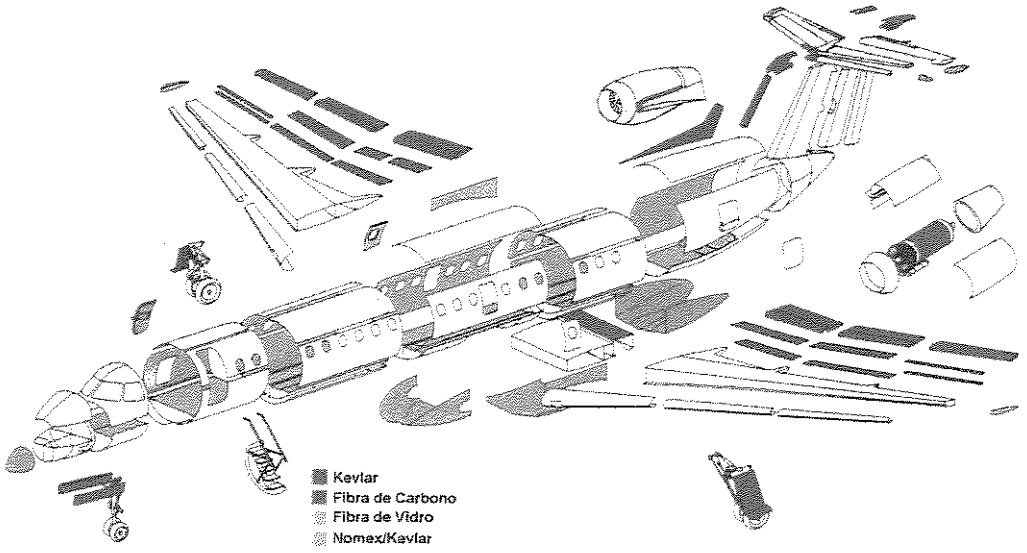


Fig. 1. Emprego de materiais compósitos na aeronave ERJ145 (Embraer).

A matriz é o componente do compósito responsável pela aparência do produto e pelas suas características externas. Tem também por função envolver e proteger o reforço de ataques externos, como por exemplo, abrasão mecânica ou reações com substâncias químicas do ambiente. Os efeitos externos podem introduzir defeitos superficiais capazes de formar trincas que podem conduzir a falhas em baixos níveis de tensão. Além disso, a matriz transmite as tensões aplicadas no compósito para o reforço. Quanto ao tipo de matriz utilizada, os compósitos podem ser classificados em: compósitos de matriz polimérica, metálica ou cerâmica[3].

Os compósitos de matriz polimérica para aplicações estruturais, surgiram em meados do século XX[4-6]. As matrizes poliméricas mais frequentemente empregadas são as resinas termorrígidas e termoplásticas. Entre as primeiras as mais utilizadas são os poliésteres insaturados, resinas epoxídicas, amínicas e fenólicas (para moldagem por injeção) e poliimidas. Estas resinas são particularmente adequadas como materiais para a fabricação de compósitos, por sua facilidade de fabricação e adesão à superfície da fibra. As principais aplicações dos compósitos com matriz polimérica encontram-se na área de engenharia civil, biomédica e aeroespacial[7].

Os compósitos de matriz metálica têm recebido grande atenção devido à possibilidade de utilização destes em indústrias automotiva e aeroespacial[8-11]. Os metais mais utilizados como matriz são o Ti, Cu, Al[11-14] e ligas de Fe-Cr[15].

A terceira classe de materiais utilizada como matriz em compósitos, compreende as cerâmicas, sendo as mais empegadas: sílica, carbeto de silício, óxido de alumínio, nitreto de silício e oxicarbeto de silício. Compósitos constituídos por este tipo de matriz são indicados para aplicações a altas temperaturas.

O outro componente dos compósitos, denominado reforço, tem função estrutural e é o responsável pela resistência mecânica e rigidez dos mesmos, toda vez que seu módulo de elasticidade for maior que o da matriz. A utilização de compósitos cujo elemento de reforço é constituído por fibras, não é recente. Existem referências bibliográficas que citam o emprego de argilas reforçadas com palha no Antigo Egito[3]. Esses compósitos eram utilizados como tijolos. No final do século XIX tem-se notícias da utilização de compósitos de fibras naturais com resinas para aplicação em assentos de aviões[16]. No século XX as resinas fenólicas começaram a ser reforçadas com fibras

de amianto, permitindo grandes avanços nas indústrias aeroespaciais e automotivas. Neste mesmo período, foi ainda observada a preocupação em se melhorar a adesão reforço/matriz, pelo tratamento da superfície dos reforços, antes da mistura destes com a matriz[17].

Compósitos reforçados com fibras podem ser subdivididos em três classes, em função da orientação destas: unidirecionais, tecidos e mantas e preformas multidirecionais. Quanto à natureza, as fibras podem ser naturais ou sintéticas. As fibras naturais apresentam algumas vantagens em relação às sintéticas, por possuirem baixa massa específica, por serem não tóxicas, biodegradáveis e por poderem substituir as fibras sintéticas em várias aplicações onde o custo é o fator mais importante do que a resistência mecânica destas cargas. As fibras de reforço naturais mais comumente utilizadas são as de celulose, juta, sisal, rami, coco, curauá, bagaço de cana de açúcar, etc. As fibras naturais podem conferir propriedades interessantes quando utilizadas em compósitos cuja matriz é polimérica como, por exemplo, boa rigidez dielétrica, melhor resistência ao impacto e características de isolamento térmico e acústico[18-19]. No uso de fibras de origem natural em compósitos a compatibilização entre a fibra de reforço e a matriz polimérica é de importância fundamental[20-22].

Algumas fibras sintéticas possuem propriedades mecânicas superiores às das fibras naturais e são utilizadas principalmente em aplicações termoestruturais. Entre estas estão as fibras de carbono, vidro, asbesto, carbeto de silício, alumina, etc[23-31].

O elemento de reforço, por excelência, utilizado em aplicações estruturais de interesse das indústrias espacial e aeronáutica é a fibra de carbono[2], devido a seu alto módulo de elasticidade (E > 220 GPa) e baixa massa específica (~1,75 g/cm^3), em comparação a alguns metais com aplicações importantes na área[2,7]. O controle de temperatura durante o processo de pirólise e a natureza do polímero precursor da fibra, proporcionam a obtenção de fibras com diferentes propriedades. Por exemplo, fibras de carbono de alto módulo são obtidas com tratamento térmico a temperaturas superiores a 1800 °C, e apresentam uma menor deformação na fratura em relação à fibra de carbono de alta resistência, obtida com tratamento térmico inferior a 1500 °C.

No final da década de 50, o advento dos compósitos contendo uma matriz carbonosa reforçada com fibras de carbono, veio colaborar para que o problema da baixa tenacidade à fratura interlaminar, inerente aos compósitos, tivesse uma solução definitiva[32]. A melhoria das propriedades de compósitos reforçados com fibras está estreitamente relacionada à força de interação matriz/reforço, já que uma forte interação é essencial para maximizar a transmissão de tensão da matriz (frágil) para as fibras (resistentes), e à natureza da interface matriz/reforço, resultando num compósito com propriedades mecânicas otimizadas[33].

Sob uma tensão aplicada, a interação fibra/matriz permite a transmissão da carga ao reforço. Esta transmissão cessa nas extremidades das fibras, conforme ilustrado na Figura 2.

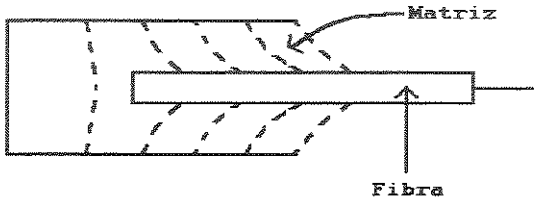


Fig. 2. Transmissão de carga na matriz de um compósito quando submetida a uma carga em tração.

Esta transmissão de carga aumenta à medida que a carga se afasta das extremidades da fibra, assumindo um valor máximo no centro da fibra ou a uma certa distância da sua extremidade. Para que o reforço seja efetivo, ou seja, para que o compósito se torne mais rígido e resistente, é necessário que sejam empregadas fibras com um determinado comprimento (L) crítico. O comprimento crítico (Lc) das fibras é dependente de sua resistência final (ou máxima) σ_f, e da força de interação entre a fibra e a matriz, que é descrita como a resistência máxima de cisalhamento τ_c, de acordo com a equação (1)[34]:

$$Lc = \frac{2\sigma_f}{\tau_c} \qquad (1)$$

Em geral, o comprimento crítico para várias combinações fibra/matriz, utilizando-se fibras de vidro ou de carbono, é cerca de 1 mm, equivalente a um valor de 20 a 150 vezes o diâmetro das fibras. Para fibras com exatamente o tamanho crítico e sujeitas a tensões iguais ao máximo suportado pela fibra, esta suporta a carga máxima somente no centro do seu eixo. À medida que o comprimento da fibra aumenta, o reforço obtido torna-se mais eficaz. Fibras com L>>Lc (>15.Lc) são denominadas fibras contínuas e fibras com L<Lc são classificadas como fibras curtas ou descontínuas. Para que um aumento significativo na resistência dos compósitos seja obtido, as fibras devem ser contínuas. Utilizando-se fibras contínuas minimiza-se defeitos gerados por aglomerados de fibras ou vazios no compósito, como é o caso do emprego das fibras descontínuas (mantas)[35].

A adesão inadequada na interface entre as fases envolvidas poderá provocar o início das falhas, comprometendo o desempenho do compósito[36]. É desejável que haja boa adesão reforço/matriz na interface para otimizar a combinação das propriedades finais do compósito. Interfaces com baixa adesão, podem levar a compósitos que apresentem resistência e rigidez relativamente baixas, porém tenazes à fratura. Por outro lado, compósitos com interface forte têm altas resistência e rigidez, mas são frágeis[36].

Outro fator que contribui para a adequada adesão reforço/matriz e a melhoria nas propriedades mecânicas, como por exemplo cisalhamento interlaminar, é o tratamento superficial das fibras de carbono. Estes tratamentos podem ser oxidativos e não-oxidativos. Os tratamentos oxidativos podem ocorrer em fase gasosa e em fase líquida. Em ambos os casos ocorre incorporação de grupos funcionais à estrutura da superfície da fibra de carbono e alteração da morfologia da mesma, devido à criação de microporosidade[37]. Os tratamentos não-oxidativos se caracterizam pela incorporação física de um recobrimento à superfície da fibra, com a finalidade de aumentar a rugosidade superficial e reduzir tensões na interface reforço/matriz. A redução das tensões na interface são particularmente importantes se a matriz a ser utilizada for cerâmica. O tratamento superficial de fibras de carbono pode melhorar a resistência ao

cisalhamento interlaminar de compósitos em ~15%, quando o método utilizado é o de oxidação gasosa, e em até 300% quando o tratamento envolve monocristalização[38].

Em alguns casos, o esforço empreendido no sentido de promover uma melhor interação fibra/matriz e, consequentemente, uma melhor adesão na interface dos compósitos, não teria sentido se, somado a isso, as fibras permanecessem expostas e acessíveis à termoxidação. Por isso, a escolha de uma matriz cerâmica que atue como barreira eficiente na difusão de O_2 à superfície das fibras de reforço é imprescindível na tecnologia de compósitos cerâmicos reforçados com fibras de carbono[39,40].

Fibras de carbono

As fibras de carbono podem ser produzidas a partir de três precursores: rayon, poliacrilonitrila (PAN) e piche. As fibras de carbono produzidas a partir do rayon possuem baixo rendimento de conversão após pirólise, e por isso, não são competitivas no mercado. As fibras produzidas a partir de PAN têm rendimento intermediário entre as demais, estrutura fibrilar e após tratamento térmico para conversão em fibras de carbono conservam essa mesma estrutura. Já as fibras de piche, apesar do alto rendimento na conversão a fibras de carbono, têm resistência inferior às fibras de carbono obtidas a partir de PAN, mas apresentam alto módulo se considerada uma temperatura de tratamento térmico equivalente[2]. A Tabela 1 apresenta o rendimento da conversão polímero-fibras de carbono, em relação à natureza do precursor.

TABELA 1. Rendimento na obtenção das fibras de carbono em função do precursor.

Precursor	Rendimento de conversão (%)
Rayon	20-25
Poliacrilonitrila	45-50
Piche	75-85

Em função do tratamento térmico a que as fibras de carbono são submetidas, estas podem ser classificadas em: fibras de carbono de alto módulo e de alta resistência. As fibras de carbono de alto módulo são obtidas sob tratamento térmico superior a 1800 °C, enquanto que as fibras de carbono de alta resistência são obtidas sob tratamento térmico inferior a 1500 °C[38, 41].

A obtenção de fibras de carbono derivadas da PAN envolve três fases distintas: estabilização e oxidação da PAN até 300 °C, carbonização entre 1400-1500 °C e grafitização à 2800 °C. Neste caso, são produzidas fibras de alto módulo. As fibras de carbono comerciais obtidas a partir de PAN são de alta resistência ($\sigma \cong 2,5$ GPa) e, portanto, carbonizadas até 1500 °C[38, 41].

A Tabela 2 apresenta algumas propriedades de fibras de carbono em comparação a outras fibras utilizadas na manufatura de compósitos estruturais de aplicação em alta temperatura. Observa-se o alto módulo específico (E/ρ) das fibras de carbono em relação às demais[42].

TABELA 2. Algumas propriedades das fibras de reforço empregadas em compósitos estruturais.

Tipo de Fibra	Módulo de elasticidade, E (GPa)	Resistência à tração (GPa)	Massa específica, ρ (g/cm^3)	Módulo específico (Mm)
Carbono (alta resistência)	230	3,53	1,75	131
SiC (Nicalon)	193	2,76	2,55	76
Aluminossilicato (Saffil)	300	2,00	3,30	91
SiC/Titânio (Tyranno)	206	2,74	2,35	87

Na Tabela 3 pode-se observar que os valores de resistência à tração específica e do módulo específico do grafite e do compósito carbono reforçado com fibras de carbono (CRFC), são superiores em relação aos correspondentes valores de aço e de alumínio, sugerindo o melhor desempenho mecânico destes materiais em algumas aplicações[2].

TABELA 3. Propriedades físicas e mecânicas de alguns metais, do grafite e de compósitos CRFC.

Material	Massa específica (g/cm^3)	Resistência à tração específica ($GPa\ cm^3/g$)	Módulo específico ($GPa\ cm^3/g$)
Aço	7,8	0,2	26
Alumínio	2,8	0,1	26
Grafite*	2,26	66	451
CRFC**	1,6	1,0	161

* Valor teórico máximo calculado na direção paralela ao plano basal.

** Compósito carbono reforçado com fibras de carbono de alta resistência.

1.2 Matrizes poliméricas e cerâmicas

1.2.1 Matrizes poliméricas

Como já descrito anteriormente, as matrizes poliméricas mais utilizadas na obtenção de compósitos são as termorrígidas e as termoplásticas. Dentre as primeiras encontram-se as resinas epoxídicas, amínicas e fenólicas.

As resinas fenólicas são obtidas por reação de condensação entre fenol e formaldeído. Essas resinas podem ser divididas em dois tipos: resóis e novolacas. As resinas fenólicas, obtidas em meio básico com excesso de fenol em relação ao formaldeído, resultam nas resóis líquidas. A extensão da reação e o nível de desidratação determinam a viscosidade da mesma. Quando a razão formaldeído/fenol é menor que a razão equimolar entre os componentes e um catalisador ácido é utilizado, são obtidas as resinas novolacas. Neste sistema o formaldeído é uma molécula bifuncional enquanto que o fenol é trifuncional, o que permite a ramificação das cadeias destas resinas[43]. Resinas fenólicas possuem alta estabilidade térmica, propriedades elétricas desejáveis, promovem baixa transferência de calor, alta conversão a carbono (~50%) e boa adesão a muitos substratos, sendo portanto seu uso conveniente como

matriz em compósitos[2]. Devido à alta resistência à ablação, esta resina apresenta numerosas aplicações industriais, principalmente como matriz precursora de carbono em estruturas onde sejam exigidas altas temperaturas e pressões. As diferenças estruturais das resinas fenólicas, resol ou novolaca, que têm origem na razão formaldeído/fenol e na densidade de ligações cruzadas, têm somente um efeito moderado na quantidade de carbono final produzido por pirólise[44].

Outra classe de resinas largamente utilizada compreende as resinas epoxídicas. Comercializadas desde meados das décadas de 30 e 40, correspondem ao produto da reação de condensação entre a epicloridrina e o bisfenol A, também conhecido como éter de diglicidil bisfenol A (DGEBA)[45-47]. Estas resinas são versáteis, de baixo custo, com alta resistência química e térmica, podendo ser líquidas, semi-sólidas ou sólidas, dependo da massa molar. Embora possuam baixo rendimento cerâmico em carbono residual (~5%) apresentam excelente adesão a vários substratos[48]. Por estes motivos, as resinas epoxídicas podem também ser utilizadas como matriz em compósitos reforçados com fibras de carbono[49-51] ou de vidro[29, 35] revestimentos de superfícies e em aplicações estruturais[52], podendo ser modificadas, ou não.

1.2.2 Matrizes cerâmicas

É bem fundamentado na literatura a obtenção de compósitos cerâmicos contendo fase de carbono obtidos a partir do uso de resinas fenólicas e epoxídicas como matrizes poliméricas precursoras de carbono.

Após a pirólise, as resinas fenólicas e epoxídicas resultam em um material vítreo, amorfo e isotrópico, mesmo quando pirolisadas a 3000 °C[53, 54]. Além disso, a massa específica final do carbono obtido é relativamente baixa, em torno de 1,5 g/cm^3 [2]. Entretanto, a maior limitação no que diz respeito à conversão destes polímeros a carbono é o grande encolhimento decorrente do aumento da massa específica e do rendimento relativamente baixo da conversão. A contração do produto pirolisado pode ser superior a 50% em volume, dando origem a trincas ou à formação de poros, prejudicando as propriedades mecânicas e destruindo a integridade do produto[55].

1.3 Preparação de compósitos cerâmicos com fibras longas

Os compósitos cerâmicos com fibras longas são obtidos basicamente por dois métodos: infiltração química em fase gasosa (CVI), ou por pirólise polimérica. Esses métodos não são excludentes, ou seja, em uma das etapas pode-se optar pelo uso de um ou outro processo. Processos convencionais de obtenção de compósitos cerâmicos, como sinterização por exemplo, não podem ser utilizados na obtenção de compósitos cerâmicos de fibras longas porque podem danificar as fibras, uma vez que é utilizado, usualmente, alta pressão mecânica para compactação.

O processo de pirólise polimérica utilizado na obtenção de compósitos cerâmicos de fibras longas tem como ponto de partida um compósito polimérico. Portanto, os processos utilizados na manufatura de compósitos poliméricos, como por exemplo moldagem por pré-impregnação, prensagem, moldagem por transferência (RTM), bobinamento e pultrusão, conferem a geometria desejada ao componente, e podem ser utilizados na fase inicial de processamento de compósitos cerâmicos. O fato de utilizar uma tecnologia de manufatura semelhante à utilizada na fabricação de compósitos poliméricos estruturais faz com que esta técnica seja bastante atrativa, não necessitando de adaptações em equipamentos e materiais.

Por outro lado, o processo que utiliza a técnica de CVI para fabricação de compósitos cerâmicos geralmente tem como ponto de partida uma preforma na qual será incorporada a matriz. Devido ao uso de equipamentos mais elaborados, a tecnologia de CVI tem custo relativamente maior que a técnica de pirólise polimérica, devido à utilização de fornos que operam a altas temperaturas, sob vácuo constante, e o emprego de gases de difícil manuseio[58].

Em muitos casos, até a técnica de moldagem manual por contato tem sido utilizada na moldagem de materiais precursores de compósitos com matriz cerâmica, com resultados satisfatórios. Nesta técnica, uma bolsa de vácuo flexível é utilizada para dar o formato do molde à forma pré-impregnada. Uma diferença de pressão é criada pelo vácuo, que pode ser aumentado por pressão positiva externa e o conjunto pode ser curado em autoclave aquecida ou à temperatura ambiente. A técnica da bolsa de

vácuo é particularmente apropriada para componentes de protótipos e para produção de itens de grandes áreas superficiais. O laminado pode ser curado à temperatura ambiente ou à temperatura superior, conforme recomendação do fabricante da resina. Neste caso, usualmente é empregado um polímero termorrígido (resinas fenólicas, epoxídicas, etc.) como matriz, e a sua conversão a carbono, via pirólise polimérica, apresenta muitas vantagens sobre os demais métodos (CVD, cementação) devido à facilidade de processamento e a utilização de menores temperaturas (800-1500 °C), além de promover boa resistência mecânica e estabilidade térmica ao compósito a altas temperaturas (> 1000 °C) [59].

Durante a pirólise do laminado, com a conversão concomitante do compósito polimérico à cerâmico, pode ocorrer um desgaste acentuado das fibras em função da alta temperatura, comprometendo o desempenho estrutural do compósito cerâmico resultante. Neste caso, o comprometimento do desempenho é explicado pelo fato do reforço ser o componente que suporta as tensões impostas aos compósitos, bloqueando a propagação de trincas superficiais.

A utilização de cerâmicas como materiais estruturais requer o desenvolvimento de técnicas capazes de resistir a diferentes condições de operação. Deste modo, várias pesquisas na área de compósitos têm sido desenvolvidas a fim de minimizar os defeitos inerentes à conversão polímero-cerâmica e conferir melhores propriedades mecânicas e termoxidativas aos compósitos cerâmicos[8,23,39,56,60].

O procedimento que vem sendo amplamente utilizado compreende sucessivas etapas de infiltração de um polímero no compósito, seguida de pirólise, com o objetivo de diminuir a porosidade do produto final e obter um compósito cerâmico com boa resistência mecânica e termoxidativa[56]. Neste caso, quando o compósito é reforçado por fibras, como as de carbono, faz-se imperativo o uso de cerâmicas refratárias, produzidas pela infiltração de polímeros, no recobrimento destas fibras.

Alguns fatores devem ser considerados na seleção de uma cerâmica que atue como barreira protetora às fibras de reforço do compósito[2]:

- deve impedir o acesso do oxigênio às fibras de reforço,
- deve ter boa adesão às fibras,
- deve ser compatível com as propriedades químicas, físicas e mecânicas das

fibras

- deve ter baixo custo.

Dentre as cerâmicas refratárias mais utilizadas atualmente, pode-se citar: SiC, SiO_2, SiC_xO_y, BN, Si_3N_4, TiC, etc. Desde o início da década de 80, logo após Yajima[15, 55, 57, 58] comprovar a obtenção de SiC, pela pirólise de polissilanos e policarbossilanos, os polímeros de silício passaram a ser utilizados na infiltração de compósitos CRFC para promover a formação, *in situ*, de uma fase de SiC.

O carbeto de silício é uma cerâmica utilizada em um grande número de aplicações e é também, uma das cerâmicas mais estudadas devido a sua alta resistência termoxidativa[59, 60]. Estudos com vários polímeros precursores mostraram uma boa conversão cerâmica a SiC[27, 61-66]. Gozzi e colaboradores[62] estudaram a evolução estrutural de uma rede de polissilano derivada do poli(metilsilano), PMS, a carbeto de silício, e os resultados mostraram que a etapa de transição polímero-cerâmica, ocorreu a temperaturas extraordinariamente baixas, de 500 a 700 °C. Com o aumento da temperatura, acima de 700 °C, a estrutura amorfa do SiC obtido tornou-se mais organizada, levando ao início da cristalização do β-SiC a ~800 °C. Neste sistema, o rendimento cerâmico a 1000 °C foi de 53,6%. O PMS pode também ser convertido a policarbossilano por radiação na região do UV. O policarbossilano obtido mostrou-se um excelente precursor de SiC[67]. A rota fotoquímica de obtenção de policarbossilano, à temperatura ambiente, se revelou muito conveniente, pois usualmente são empregadas sínteses relativamente sofisticadas e monômeros de alto custo, na obtenção destes polímeros[67].

Na última década outros estudos passaram a ser desenvolvidos na procura de precursores alternativos de SiC ou de SiC_xO_y[68, 69]. Esta última cerâmica é metaestável mas apresenta uma excelente resistência termoxidativa até ~1200 °C. Isto significa que compósitos fibra de carbono/SiC_xO_y podem ser utilizados até a faixa de temperatura de 1000-1200 °C, com satisfatório efeito protetor às fibras de carbono. Estudos prévios[70-73] demonstraram um bom desempenho do SiC_xO_y na proteção de compósitos CRFC, quando estes são submetidos a longos períodos de trabalho a temperaturas próximas de 1000 °C.

Um excelente precursor de SiC_xO_y é a silicona, que pode ser representada pela fórmula empírica $(R_nSiO_{4-n/2})_x$, onde $1 \leq n \leq 3$. As siliconas são uma classe de polímeros cuja estrutura é formada pela alternância de átomos de Si e O, gerando Si-O-Si (siloxano), com substituintes orgânicos ou H nas cadeias laterais. A cadeia molecular das siliconas pode ser linear, ramificada ou cíclica e, a escolha do grupo substituinte na cadeia principal, determina a natureza do material produzido, bem como suas propriedades físicas e químicas. As siliconas possuem considerável estabilidade térmica e excelentes propriedades elétricas e hidrofóbicas, baixa tensão superficial e baixa temperatura de transição vítrea. Polímeros de siliconas reticulados de forma adequada geram altos rendimentos cerâmicos e, por este motivo, podem ser utilizados na densificação de compósitos cerâmicos, após serem submetidos à pirólise. Radovanovic[71] estudou a densificação de compósitos CRFC com SiC_xO_y, pelo método da infiltração de polímero pré-cerâmico. Foram utilizadas redes obtidas de polímeros lineares de silicona, precursoras do SiC_xO_y e, após a densificação dos compósitos CRFC, foi observada uma melhora nas propriedades termoxidativas quando comparadas aos compósitos de partida. Entretanto, Schiavon e colaboradores[72], estudaram a conversão de uma rede policíclica de silicona (DVDH) e obtiveram SiC_xO_y com excelente porcentagem de grupos carbídicos, ou seja, com alta porcentagem de sítios SiC_4, característicos de SiC, em relação a SiC_xO_y obtidos pela rota sol-gel envolvendo alcoxissilanos. Devido ao alto rendimento cerâmico promovido pela pirólise de DVDH, concluiu-se que esta rede de silicona pode ser uma excelente alternativa para a infiltração de uma fase cerâmica em compósitos CRFC. Por estes e outros motivos, as siliconas ainda constituem um tópico aberto e alvo de muitas pesquisas.

Uma categoria particular dos polissiloxanos que também tem sido estudada como precursor cerâmico é o polissilsesquioxano. O termo polissilsesquioxano designa uma classe de siliconas descrita pela fórmula empírica $(RSiO_{3/2})_n$, onde R pode ser um hidrogênio, um grupo arila ou alquila contendo ou não uma função orgânica qualquer (epóxido, vinila, metacrilato, entre outras)[73]. Alguns polissilsesquioxanos podem apresentar unidades de repetição contendo um grupo orgânico bifuncional, R, ligado a mais de uma unidade $-SiO_{3/2}$. Nestes casos, têm-se os polissilsesquioxanos em ponte, $[(R(SiO_{3/2})_m)_n]$, que podem ser esquematizados por:

onde ~~~~ = cadeia do polímero.

Dependendo da natureza do segmento orgânico, polímeros com diferentes características podem ser obtidos. Os polissilsequioxanos podem ser obtidos a partir de precursores alcoxissilanos, conforme esquema abaixo:

onde R = Me, Et, etc...

Este precursor tem 6 funções alcoxissilanos que são susceptíveis à hidrólise e condensação:

- Reação de hidrólise:

$\equiv SiOR + H_2O \rightarrow \equiv SiOH + ROH$

- Reações de condensação:

$\equiv SiOR + \equiv SiOH \rightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + ROH$

$\equiv SiOH + \equiv SiOH \rightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + H_2O$

As funções ≡SiOR ou ≡SiOH do polímero podem também se condensar com grupos polares, do tipo ≡C-OH da superfície das fibras de carbono, promovendo uma interface covalente ≡C-O-Si≡ entre a fibra de carbono e a matriz polimérica e, portanto, alta adesão entre estes dois componentes. O poli(fenilsilsesquioxano) é um polissilsesquioxano solúvel em solventes orgânicos como THF, $CHCl_3$, tolueno, etc e tem sido empregado como selante de circuitos eletrônicos[74-76], em revestimentos de

fibras óticas e como precursor cerâmico[62]. Pelo fato de filmes de polissilsesquioxano possuírem Si, C e O e de serem bons selantes, além de um potencial precursor de SiC_xO_y, fazem com que este material tenha um desempenho promissor no recobrimento de compósitos cujo reforço é constituído por fibras de carbono.

1.4 Propriedades Mecânicas de Compósitos Reforçados com Fibras de Carbono

O conhecimento das propriedades mecânicas de materiais é necessário tanto para o cálculo de estruturas quanto para avaliar ou substituir materiais. As normas para ensaios mecânicos de compósitos cerâmicos são relativamente escassas e estas são dedicadas quase que exclusivamente a compósitos poliméricos.

Os compósitos possuem numerosas vantagens sobre os metais, mas para serem usados eficientemente há necessidade de uma completa caracterização e uma avaliação da confiabilidade da medida. A comparação entre compósitos e metais é sempre objeto comum de discussão quando propriedades mecânicas são consideradas, pois estas caracterizam os componentes fabricados. Ao contrário dos metais que são isotrópicos e têm uma variação bastante estreita de propriedades, uma quantidade numerosa de testes deve ser conduzida para os compósitos, que usualmente são anisotrópicos[30] e têm uma variabilidade inerente de propriedades mecânicas, principalmente devido às condições de processamento[77-78] e da variedade de matérias-primas utilizadas. A fim de se obter a correlação estrutura–propriedade de um determinado material, este deve ser caracterizado pela sua microestrutura[79] e pelas propriedades mecânicas inerentes ao mesmo[80].

As informações disponíveis sobre propriedades mecânicas de compósitos cerâmicos manufaturados com fibras de carbono e matriz de SiC ou SiC_xO_y fazem com que seja difícil se efetuar correlações por causa da variedade de tipos de fibras de carbono utilizadas, dos tipos de preformas obtidas, das diferentes frações volumétricas de fibras, e dos diferentes métodos de fabricação e de processamento.

Os compósitos com matriz cerâmica usualmente exibem um modo de falha correspondente à fratura frágil. Foram obtidos resultados de propriedades mecânicas à

temperatura ambiente para compósitos contendo matriz de SiC, conforme resultados mostrados na Tabela 4[81]. O compósito CRFC-SiC foi manufaturado com tecido de fibras de carbono do tipo *Plain* e matriz carbonosa obtida pela pirólise de resina fenólica e foi submetido a processo de densificação (CVI) com cerca de 30% em volume de SiC. O reforço utilizado no compósito SiC-SiC é formado de um tecido de fibras de carbeto de silício (Nicalon) e este compósito foi também submetido a processo de densificação com SiC, pelo processo de CVI. O compósito Novoltex-SiC, utiliza um reforço à base de tecido de fibras de carbono agulhado. Por ser constituído de uma preforma agulhada, o compósito Novoltex apresenta maior porcentagem de vazios, resultando em uma baixa fração volumétrica de fibras (24%).

TABELA 4. Propriedades de compósitos manufaturados com matriz de SiC[81].

Propriedades	CRFC-SiC	SiC-SiC	Novoltex-SiC
% Volume de fibra	45	40	24
Massa específica (g/cm^3)	2,1	2,5	2,3
Porosidade (%)	10	10	12
Resistência à tração (MPa)	350	200	100
Deformação (%)	0,9	0,3	0,6
Módulo de Young (GPa)	90	230	85
Resistência à flexão (MPa)	500	300	-
Resistência à compressão no plano (MPa)	580	580	700
Resistência à compressão perpendicular (MPa)	420	420	740
Resistência ao cisalhamento (MPa)	35	40	40
Tenacidade à fratura (MPa $m^{1/2}$)	35	30	-

A caracterização de compósitos cerâmicos, de materiais de aplicação a alta temperatura, como o grafite, ou de compósitos poliméricos, baseia-se na avaliação das propriedades mecânicas por meio de ensaios que determinam a resistência mecânica.

Esses ensaios podem ser destrutivos ou não-destrutivos. Dentre os ensaios destrutivos pode-se citar os de tração (ASTM D2343)[82], flexão (ASTM D790)[83], impacto (ASTM D256-72)[84], (ASTM D5379)[85], e entre os não-destrutivos, pode-se utilizar ensaios de vibração (ASTM E756)[86]. Os resultados obtidos nestes ensaios definem as características particulares de um material e são de utilidade em cálculos e projetos de engenharia.

Quando os compósitos CRFC passaram a ser efetivamente empregados em aplicações estruturais, tornou-se cada vez mais evidente que a fratura interlaminar é potencialmente o principal processo de falha que limita a vida útil do componente. Este fato despertou, desde o começo da década de 70, uma grande atenção da comunidade científica para os ensaios de cisalhamento em compósitos. Dessa forma, a resistência ao cisalhamento é uma propriedade particularmente importante a ser monitorada em projetos de estruturas envolvendo compósitos[87, 88].

A determinação das propriedades de cisalhamento em compósitos, principalmente daqueles compósitos utilizados na fabricação de componentes estruturais, é um parâmetro particularmente importante no projeto de estruturas. No entanto, a determinação destas propriedades em compósitos é uma tarefa difícil, devido a sua anisotropia e a sua resposta não linear sob esforços cisalhantes[89]. O ensaio de cisalhamento deve fornecer uma região de cisalhamento puro e uniforme, ser reprodutível e fornecer uma resposta confiável de tensão/deformação[85]. Entre os testes de cisalhamento existentes, os mais utilizados são: cisalhamento em 3 pontos (*short beam)*, cisalhamento em quatro pontos, tração axial de um laminado $[\pm 45]_s$, cisalhamento de duplo entalhe e cisalhamento Iosipescu. Outros métodos de ensaio de cisalhamento de compósitos, embora menos utilizados, são: torção de tubos de paredes finas ou barras retangulares, torção de anéis e cisalhamento em trilho triplo[90].

Para que o resultado obtido pelo ensaio de cisalhamento Iosipescu seja significativo, o modo de falha deve ser cisalhante ou apresentar uma deformação plástica com evidência de falha por delaminação. Segundo dados contidos na literatura[86], o modo de falha resultante deste ensaio deve apresentar uma das notações ilustradas na Figura 3 .

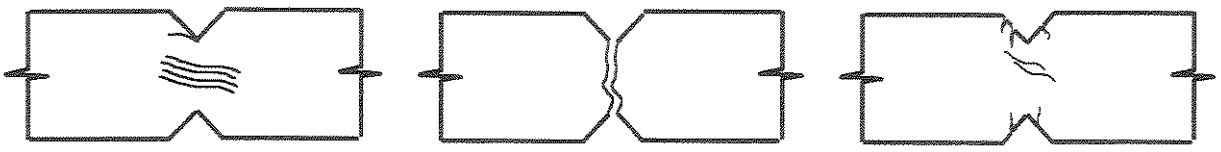


Fig. 3. Modos de falha possíveis de ocorrer em amostras ensaiadas pelo teste de cisalhamento Iosipescu.

Já o teste de vibração é utilizado na caracterização de constantes elásticas, monitoramento de danos promovidos por radiação ou choque térmico, monitoramento de danos efetuados por ensaios cíclicos ou por tratamentos térmicos a que as peças são submetidas, e são importantes em diversas aplicações como, por exemplo, em estruturas espaciais e artigos esportivos[30, 91]. Em resposta a um carregamento transiente ou dinâmico, as estruturas podem ser submetidas à vibração excessiva, podendo ocasionar níveis de ruído elevados e falha em fadiga. O caráter não-destrutivo dos testes de amortecimento e as baixas deformações aplicadas ao material permitem a repetição do teste no mesmo material e a obtenção de uma média confiável de valores de frequência e de fator de amortecimento[30,92].

Os valores de frequência de ressonância têm sido utilizados como parâmetros para detecção de defeitos localizados em compósitos e também para avaliar a qualidade da adesão entre a fibra e a matriz[93, 94]. Já o fator de amortecimento, consequência primária de fenômenos viscoelásticos e microplásticos na matriz, são utilizados na avaliação do nível de fricção interna do material[30]. Lucato[95] determinou o fator de amortecimento para o primeiro modo de vibração de freios de aeronaves obtidos a partir de materiais compósitos moldados com resina epoxídica e reforçados com fibras de vidro. Estes materiais compósitos apresentaram um amortecimento 62% maior quando comparados ao aço, constatando assim um grau de amortecimento maior que os trens de pouso convencionais (metálicos). Isto possibilitou ao projeto maior flexibilidade e resistência para absorver impactos durante pousos, decolagens e manobras no solo, não introduzindo desta forma grandes carregamentos na aeronave, sendo possível aumentar a vida em fadiga bem como proporcionar um conforto maior ao passageiro.

2 Objetivos

Os objetivos propostos neste trabalho foram:

• preparar e caracterizar dois compósitos poliméricos sendo o primeiro constituído por uma matriz polimérica de polissilsesquioxano em ponte, ainda não utilizada para esta finalidade, e o segundo por uma matriz fenólica, ambos tendo tecido de fibras de carbono, como reforço;

• obter e caracterizar os correspondentes compósitos cerâmicos;

• avaliar o desempenho mecânico e termoxidativo dos compósitos cerâmicos, infiltrados com uma rede de silicona policíclica, gerada *in situ*, como precursora de SiC_xO_y.

3 Materiais e metodologia

3.1 Materiais

Resina fenólica

O polímero utilizado como precursor da matriz carbonosa do compósito CC foi a resina fenólica do tipo resol, fornecida pela empresa RESANA Indústrias Químicas, código 8121, com massa específica igual a 1,2 g/cm^3 e viscosidade Brookfield de 656 mPa.s, a 30 °C. A resina 8121 tem tempo de gel de ~70 minutos a 105 °C[88].

Resina epoxídica

A resina epoxídica poli(bisfenol A-co-epicloridrina) (PBFE), foi fornecida pela empresa Dow Química S. A., sob código DER 332, com massa específica igual a 1,16 g/cm^3, a 25 °C.

γ-aminopropiltrietoxissilano

O γ-aminopropiltrietoxissilano (APS) com 99% de pureza, foi fornecido pela empresa Dow Corning, sob código Z-6011.

Oligômeros cíclicos de silicona

Os dois oligômeros cíclicos tetrafuncionais de siliconas, 1,3,5,7-tetrametil 1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano (D_4Vi) e 1,3,5,7-tetrametilciclotetrassiloxano (D_4H), foram obtidos da empresa Dow Corning.

Feniltrietoxissilano

O feniltrietoxissilano foi adquirido da empresa ABCR, sob código SIP6821-0.

Catalisadores

O dibutildilaurato de estanho e o complexo de Pt, dicloro-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildissiloxano platina (II), foram ambos de procedência Dow Corning.

Tecido de fibras de carbono

Os reforços utilizados na obtenção dos compósitos foram na forma de tecidos de fibras de carbono, classificados como *Plain*, pelo padrão de entrelaçamento que apresentam, e com especificações descritas na Tabela 5.

TABELA 5. Especificações do tecido de fibras de carbono.

Tecido	Fios/cm	Espessura do cabo (mm)	Gramatura (g/cm^2)
Plain	5	~0,21	196

O tecido do tipo *Plain,* representado esquematicamente na Figura 4, alterna cabos do urdume na face superior e na face inferior do tecido e foi de procedência da Toray Co., com massa específica igual a 1,75 g/cm^3.

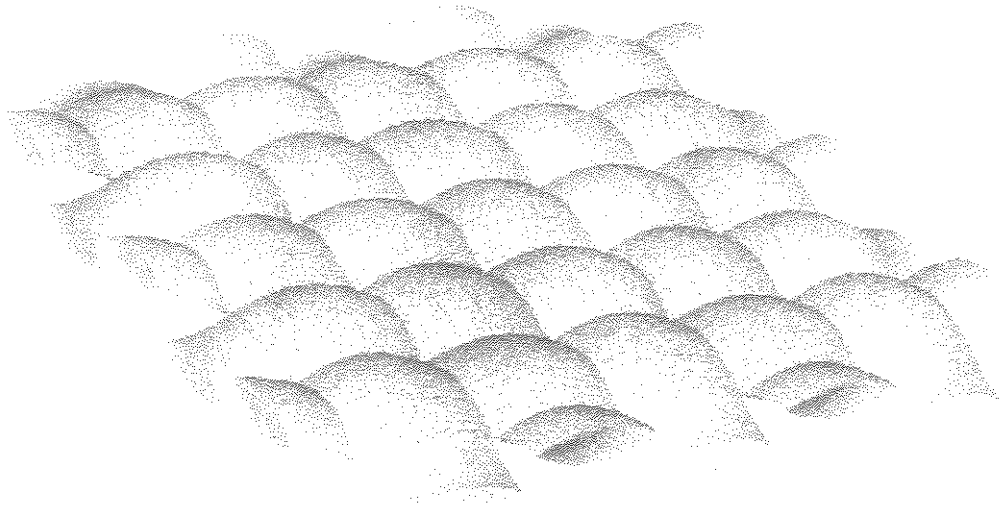


Fig. 4. Esquema da arquitetura do tecido de fibra de carbono do tipo *Plain*.

3.2 Metodologia

Preparação da resina fenólica

A resina fenólica do tipo resol (monocomponente) foi curada conforme o ciclo de cura mostrado na Figura 5, de acordo com instruções do fabricante.

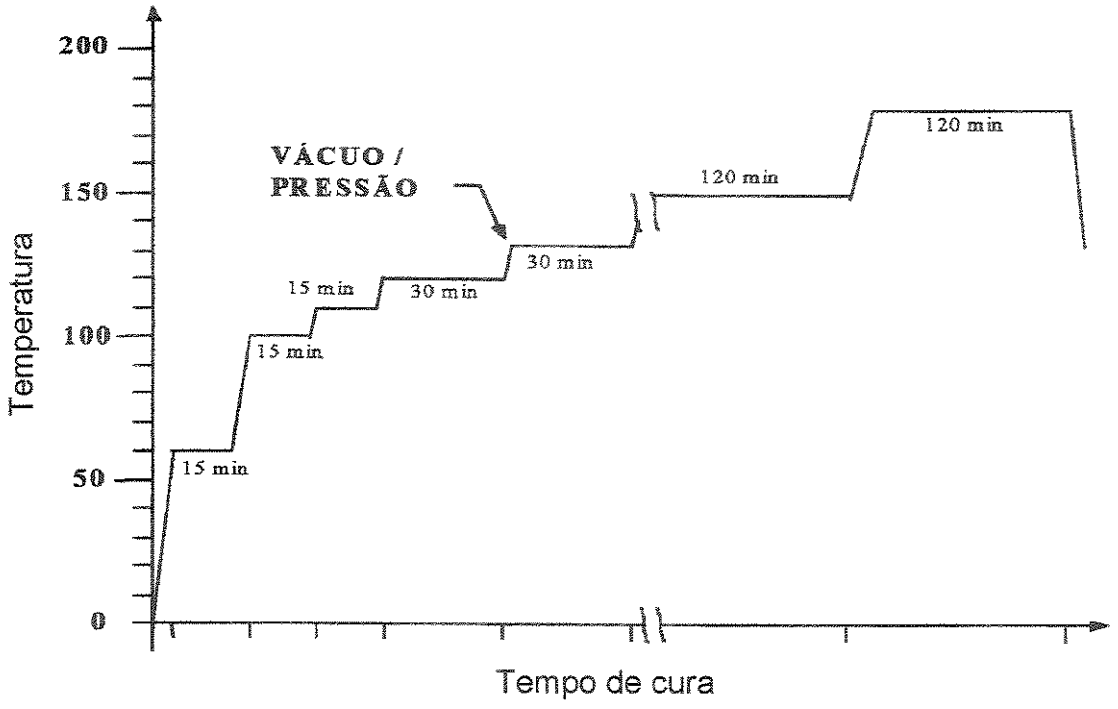


Fig. 5. Ciclo de cura utilizado para resina fenólica resol Resafen 8121. Rampas de temperatura entre os patamares isotérmicos = ~5 °C/min.

Preparação do polissilsesquioxano em ponte, PBFE/APS

O PBFE/APS foi preparado pela reação da resina epoxídica (PBFE) com o γ-aminopropiltrietoxissilano (APS), em quantidades estequiométricas de grupos epoxídicos/–NH_2, à temperatura ambiente, em presença de 1% em massa de catalisador dibutildilaurato de estanho. O material formado foi utilizado como matriz na preparação do compósito HC, sendo curado *in situ*, à temperatura ambiente, por 24 horas, em presença da umidade do ar. O tempo de gel foi de ~90 minutos

Preparação da rede policíclica de silicona, DVDH

A rede policíclica de polissiloxano foi preparada através da reação de hidrossililação entre os oligômeros D_4Vi e D_4H, na proporção de 1:1 em mol, utilizando-se como catalisador o dicloro-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildissiloxano platina (II) (~1% de Pt). A cura da mistura homogeneizada em agitador mecânico, foi realizada à temperatura de 45 °C, em estufa a vácuo (Duo-Vac Oven, Lab-Line Instruments) durante 3 horas.

Preparação do hidrolisado de poli(fenilsilsesquioxano), POSS

O poli(fenilsilsesquioxano), POSS, foi preparado a partir da hidrólise, em presença da umidade do ar, e condensação parcial do feniltrietoxissilano (FTS), na ausência de solvente. Adicionou-se 5% de catalisador dibutildilaurato de estanho ao FTS. O tempo de gel foi de ~60 minutos, à temperatura ambiente. O POSS foi aplicado sobre a superfície dos compósitos CC-SiC_xO_y 3 e HCC-SiC_xO_y 3, ainda como gel, sendo a policondensação terminada *in situ*, à 50 °C, por 2 horas, em estufa a vácuo.

Preparação dos compósitos poliméricos

3.2.1 Compósito PC

O compósito polimérico PC foi obtido utilizando a técnica de bolsa de vácuo *(vacuum bag)*, obedecendo a disposição apresentada esquematicamente na Figura 6. Essa técnica é simples e proporciona a formação de compósitos com ausência de áreas secas. Para assegurar o vácuo foi utilizada uma fita à base de silicona. O filme de Teflon foi utilizado com a finalidade de facilitar a desmoldagem do compósito. É

importante que na desmoldagem não seja empregada força mecânica, a fim de evitar danos estruturais ao laminado, tais como delaminações, rupturas e trincas.

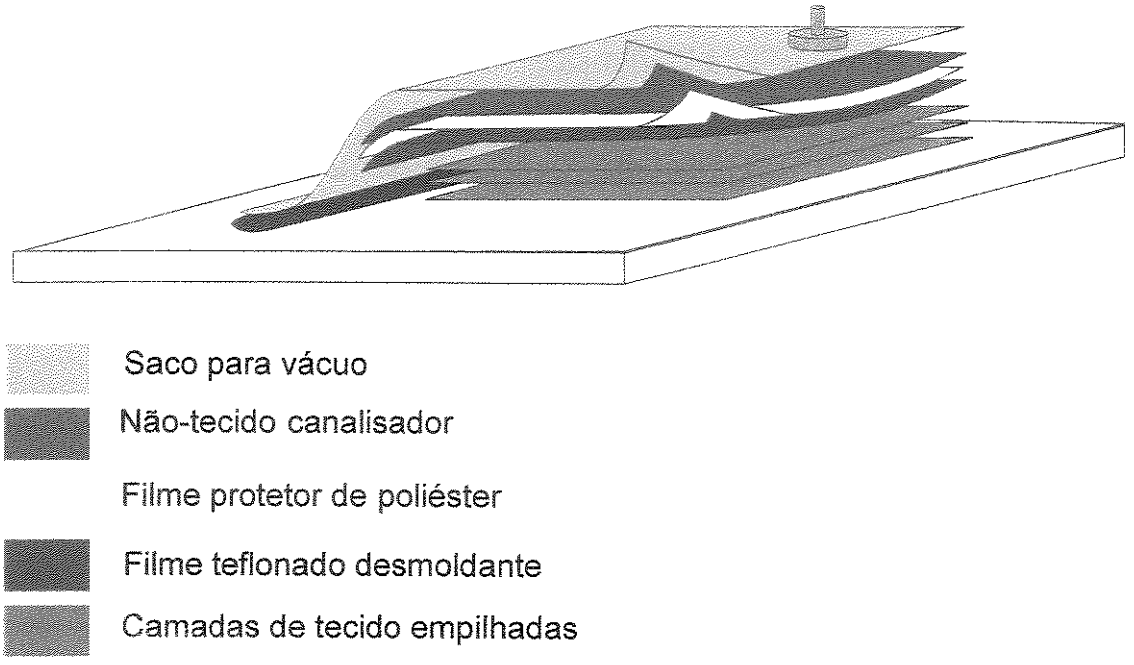


Fig. 6. Disposição do laminado dentro do saco de vácuo.

Utilizando-se essa técnica de moldagem foi obtido um laminado compósito, denominado PC, com 22 camadas de tecido de fibras de carbono do tipo *Plain* (espessura ~5 mm) alternadas a camadas da resina fenólica do tipo resol e curada *in situ*, conforme procedimento descrito anteriormente para a cura da resina fenólica. A resina fenólica foi espalhada sobre as camadas de tecido de fibras de carbono, com auxílio de uma espátula. As etapas de moldagem e o conjunto final podem ser vistos na Figura 7.

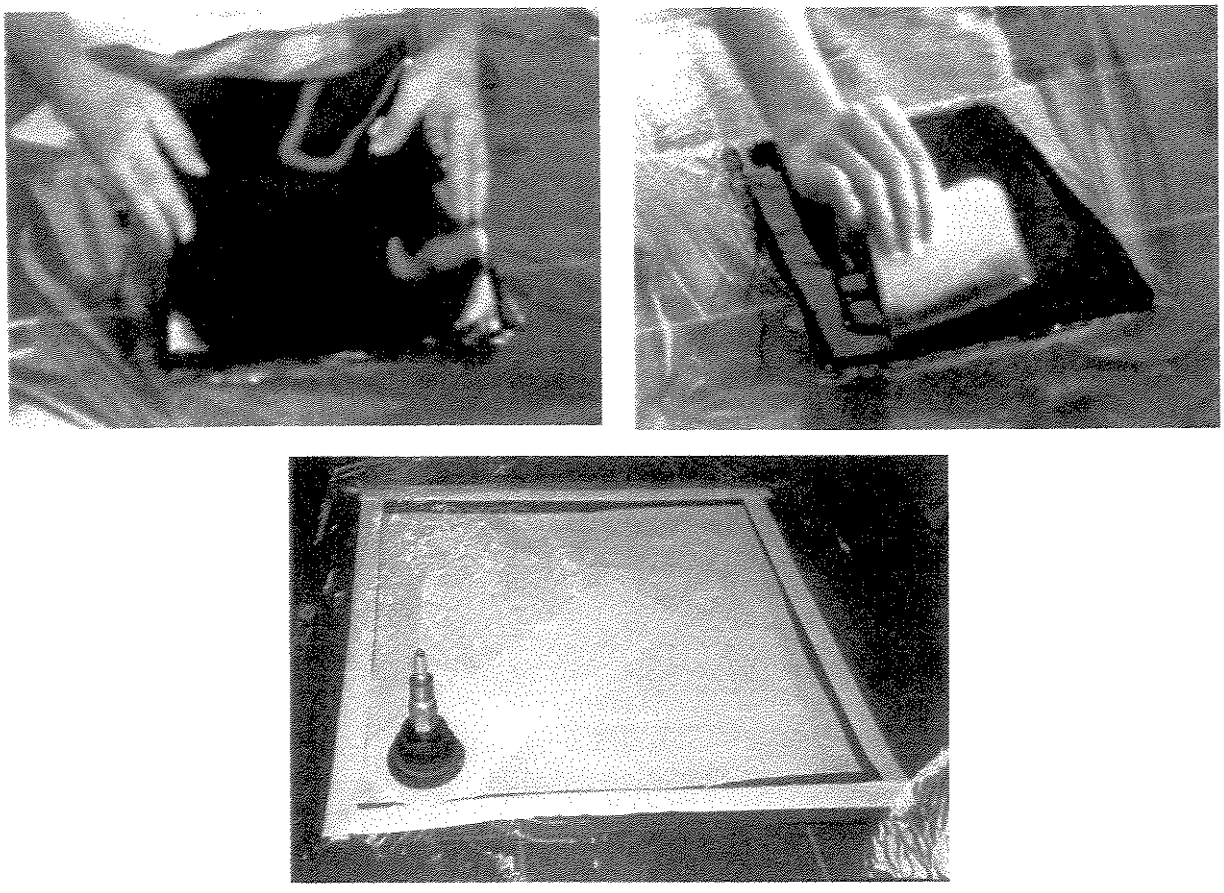


Fig. 7. Etapas de obtenção do laminado PC, pela técnica de moldagem em bolsa de vácuo.

Após a cura da resina, o compósito PC foi devidamente cortado em corpos-de-prova para posteriores caracterizações, incluindo os ensaios de vibração e de cisalhamento Iosipescu, em dimensões exigidas pelas normas correspondentes. Alguns corpos-de-prova foram usinados no formato de pequenas vigas, a fim de acompanhar a resistência termoxidativa, por termogravimetria.

3.2.2 Compósito HC

O compósito polimérico HC foi moldado de forma análoga ao PC, sob a forma de placa plana, com o mesmo número de camadas de tecido de fibras de carbono (22 camadas) alternadas à mistura homogênea de PBFE, APS e do catalisador de Sn,

precursora *in situ* do híbrido polissilsesquioxano em ponte (PBFE/APS). Esta matriz polimérica híbrida utilizada na moldagem do compósito HC foi curada à temperatura ambiente, por 24 horas. O compósito foi devidamente cortado em corpos-de-prova, assim como o compósito PC e submetido aos mesmos ensaios mecânicos e termoxidativos.

3.3 Obtenção dos compósitos cerâmicos

Os compósitos poliméricos PC e HC obtidos foram pirolisados em um forno tubular EDGCON 5P, contendo tubo de alumina, sob um fluxo de argônio de aproximadamente 100 mL/min, utilizando-se o programa de aquecimento, descrito a seguir:

- aquecimento de 25 a 200 °C, a 5 °C/min, seguido de isoterma por 30 min a 200 °C;
- aquecimento de 200 a 500 °C, a 5 °C/min, seguido de isoterma por 30 min a 500 °C;
- aquecimento de 500 a 1000 °C, a 5 °C/min, seguido de isoterma por 1 h a 1000 °C;
- resfriamento de 1000 a 25 °C, a 2 °C/min.

O tratamento térmico de pirólise converteu a matriz de resina fenólica a carbono (C) e a matriz híbrida a C-SiO_2, como será descrito no item 4.1. Os compósitos cerâmicos foram denominados CC e HC/C-SiO_2, respectivamente. Posteriormente, estes compósitos foram submetidos a três processos de infiltração com a mistura de D_4Vi, D_4H e o catalisador de Pt, que por reação de hidrossililação gerou *in situ* uma rede de silicona policíclica (DVDH). As infiltrações foram efetuadas em dessecador, sob vácuo e após cada etapa, foi efetuada nova pirólise, obtendo-se os compósitos denominados CC-SiC_xO_y X e HCC-SiC_xO_y X, onde X=1,2,3. Os ciclos de infiltração/pirólise foram realizados com o objetivo de minimizar a presença de poros nos compósitos.

Recobrimento dos compósitos cerâmicos

A etapa de recobrimento final dos compósitos CC-SiC_xO_y 3 e HCC-SiC_xO_y 3 foi efetuada com o hidrolisado de poli(fenilsilsesquioxano), POSS, o qual foi aplicado com auxílio de um pincel, a fim de se obter uma camada fina e transparente sobre a superfície dos compósitos, com o objetivo de selar a superfície dos mesmos. O filme de POSS foi curado in situ à 50 °C por 2 horas. Os compósitos resultantes foram designados pelas siglas CC-SiC_xO_y/POSS e HCC-SiC_xO_y/POSS.

Caracterização física dos materiais

3.3.1 Ressonância magnética nuclear, RMN

Os espectros de RMN ^{29}Si para as amostras das matrizes cerâmicas, foram registrados usando a técnica de rotação no ângulo mágico (MAS), em espectrômetro Bruker, modelo AC300P, operando a 59,62 MHz. Os espectros foram adquiridos com frequência de rotação entre 3 e 5 kHz, com pulso de 30° e tempo de espera de 60s.

3.3.2 Difração de raios-X, DRX

As análises por difração de raios-X das matrizes cerâmicas resultantes da pirólise da resina fenólica, do DVDH e do PBFE/APS foram efetuadas em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, operando com radiação CuKα (λ=1,5418 Å), com uma tensão de 30 kV e corrente de 20 mA, em amostras pulverizadas.

3.3.3 Espectro infravermelho, IV

Os espectros infravermelho das amostras das matrizes poliméricas (resina fenólica, polissilsesquioxano em ponte e DVDH) e cerâmicas resultantes da pirólise destas, foram obtidos em um espectrômetro Bomem B100, operando no modo de transmissão entre 4000 e 400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1}. Para todas as amostras foi utilizada a técnica convencional de pastilhas de KBr.

3.3.4 Massa específica

As medidas de massa específica aparente foram realizadas em um picnômetro de deslocamento de gases Micromeritics, modelo 1305, utilizando-se He como gás de arraste. As medidas foram realizadas em todas as amostras de compósitos (poliméricos e cerâmicos), após sucessivas purgas do compartimento de análise.

3.3.5 Porosimetria por intrusão de mercúrio

A porosidade aberta dos compósitos após ciclos de infiltração/pirólise foi determinada pela técnica de intrusão de mercúrio, em um porosímetro de mercúrio (PoreSizer 9320, Micromeritics) com pressão de intrusão máxima de 207 MPa. O diâmetro dos poros foi relacionado com a pressão pela equação de Washburn[96], conforme equação 2:

$$P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r_p} \qquad (2)$$

onde: P é a pressão, γ é a tensão superficial do líquido, θ é o ângulo de contato da superfície do sólido com o mercúrio e r_p é o raio do poro.

O ângulo de contato entre o mercúrio e a superfície do sólido foi fixado em 130° e o valor da tensão superficial do mercúrio usado foi de 485 dina/m. Estes valores correspondem a uma faixa efetiva de diâmetro de poros de 360 μm a 6 nm. As amostras foram mantidas sob vácuo à temperatura ambiente, a pressões da ordem de 50 μmHg, até o momento da análise. Todos os dados foram corrigidos após calibração prévia dos penetrômetros.

3.3.6 Termogravimetria, TGA

As termogravimetrias das matrizes poliméricas e do tecido de fibras de carbono foram efetuadas em uma termobalança (TA Instruments, modelo 2950). Amostras de ~10 mg foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob fluxo constante de argônio (100 mL/min). A porcentagem de resíduo obtida a 1000 °C foi designada de rendimento cerâmico.

O comportamento termoxidativo dos compósitos foi também estudado por termogravimetria, realizada no mesmo equipamento utilizado para a determinação do rendimento cerâmico, citado acima. Foram utilizadas amostras de ~ 20 mg, que foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimentos de 20 °C/min, sob fluxo de ar sintético (20% de oxigênio e 80 % de nitrogênio), de 100 mL/min. As amostras permaneceram nesta temperatura até a obtenção de uma massa constante.

3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura, SEM e SEM-EDS

A morfologia da superfície dos compósitos foi observada em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM T300, ou no microscópio com fonte de emissão de campo JEOL JSM-6340F, com voltagem de aceleração de 3 kV. As amostras foram colocadas em um porta amostras metálico, revestido com uma fita condutora de

carbono e recobertos com uma fina camada de ouro, depositada sobre as amostras com auxílio de um metalizador modular de alto vácuo Bal-Tec MED 020.

A incorporação da fase cerâmica de SiC_xO_y foi avaliada pela técnica de espectroscopia de energia dispersa (EDS), utilizando-se como sonda o Si, a 1,74 eV, em microscópio JEOL JSM T300.

Caracterização mecânica dos compósitos

3.3.8 Ensaio de amortecimento

O estudo de vibrações diz respeito ao estudo dos movimentos oscilatórios de corpos e às forças associadas a estes. Todos os corpos dotados de massa e elasticidade são capazes de vibrar. As vibrações podem ser divididas em: vibrações livres e forçadas. As vibrações livres acontecem quando um sistema oscila sob a ação de condições iniciais não nulas (por exemplo, deslocamento) sob a ausência de qualquer força externa. Neste caso, o sistema poderá vibrar com uma ou mais de suas frequências naturais, características da natureza do material e da sua distribuição de sua massa e rigidez. A vibração forçada ocorre sob a excitação de forças externas. Quando a excitação é oscilatória, o sistema linear é obrigado a vibrar na frequência da excitação. Se esta frequência coincide com uma das frequências naturais do sistema, forma-se um estado de ressonância, podendo resultar em amplas e perigosas oscilações. Esta ressonância pode ser a causa de colapsos em estruturas civis e aeronáuticas. Assim sendo, o cálculo das frequências naturais é de fundamental importância.

Os parâmetros que mais influenciam no amortecimento de compósitos são: tipos de fibras de reforço e matrizes usadas, fração volumétrica de fibras, interação fibra/matriz, tipo de configuração do tecido e orientação do reforço[28, 91, 123]. Parâmetros de teste e fatores ambientais (frequência e temperatura durante o teste), também podem afetar os valores de módulo de armazenamento (E`) e fator de amortecimento (ξ). Este último parâmetro pode ser ainda influenciado por fenômenos viscoelásticos e

microplásticos na matriz e pelo escorregamento entre as camadas de fibra e matriz. As características de amortecimento de compósitos são importantes em diversas aplicações, como por exemplo em estruturas espaciais e artigos esportivos. Em resposta a carregamentos transientes ou dinâmicos, as estruturas podem ser submetidas à vibração excessiva, que podem ocasionar níveis de ruído elevado e falha em fadiga.

As amostras selecionadas para o ensaio de vibração foram usinadas em forma de vigas planas (200x20x4,5 mm) e a condição de contorno escolhida para os ensaios foi a condição engastada-livre. As amostras foram engastadas através de um dispositivo de engaste rigidamente fixado a um bloco de metal, com auxílio de parafusos. O comprimento livre de cada amostra, após engaste, foi de 100 mm. A Figura 8 ilustra uma amostra fixada no dispositivo de engaste com uma das extremidades vibrando livremente como uma viga engastada ("cantilever").

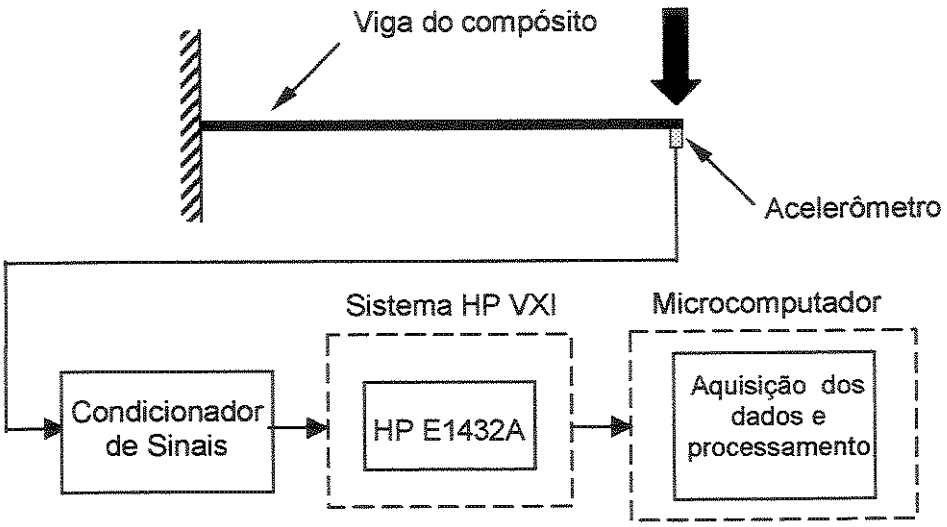


Fig. 8. Detalhe do dispositivo de engaste e da amostra vibrando livremente.

Segundo McConnell[99] existem três maneiras distintas de se excitar uma amostra para medir suas frequências naturais e características de amortecimento. A primeira é através de um carregamento estático que pode ser aplicado e então retirado rapidamente para dar um deslocamento inicial diferente de zero. A segunda forma de se excitar uma amostra é através de uma deflexão estática inicial, juntamente com uma

velocidade inicial diferente de zero, para um tempo inicial igual a zero. A terceira maneira é através de um carregamento na forma de um impulso que fornecerá ao sistema uma velocidade inicial diferente de zero. Este último método foi o escolhido para a execução deste trabalho, e com o auxílio de um martelo de impacto as amostras foram excitadas e a resposta foi medida através de um acelerômetro posicionado no ponto de aplicação da força. Os equipamentos utilizados estão descritos na Tabela 6 .

TABELA 6. Equipamentos utilizados nos ensaios de amortecimento.

Descrição	Fabricante	Modelo
Acelerômetro	Brüel & Kjaer	4371
Sensor de força	Brüel & Kjaer	8200
Martelo de impacto	-	-
Condicionador sinal	Brüel & Kjaer	2626
Sistema de aquisição	Spectral Dynamics	Jaguar

Os parâmetros utilizados no processamento dos sinais estão descritos na Tabela 7.

TABELA 7. Parâmetros utilizados no processamento dos sinais.

Parâmetro	Descrição
Banda de análise	1.000 Hz
Tempo de aquisição	200 ms
Janela de observação	Retangular
Resolução de freqüência	5 Hz
Número de medidas/amostra	5

Ao se aplicar uma excitação harmônica a um sistema, obtém-se uma função de resposta em frequência (FRF), medida através da força de excitação e do movimento vibratório resultante em uma determinada faixa de freqüências. Usualmente, a vibração é medida em termos do movimento oscilatório, com amplitudes decrescentes em função do tempo, e a FRF pode ser expressa em função do deslocamento, da velocidade ou da aceleração. Caso a resposta seja dada em deslocamento, a FRF é conhecida como receptância ou confiância. Se a resposta for dada em velocidade, a FRF será conhecida por mobilidade e se for em aceleração, a FRF é conhecida por acelerância.

Após aquisição e processamento dos sinais, as FRF´s obtidas nos ensaios de cada amostra são transferidas para um microcomputador PC e exportadas para o formato de leitura do aplicativo computacional LMS CADA-PC. As freqüências naturais e os fatores de amortecimento foram estimados pelo método de identificação SDOF (sistemas de um grau de liberdade), denominado "Circle-Fitting"[100], que opera no domínio da freqüência. Esta análise pode também ser avaliada no domínio do tempo. O algoritmo estima os parâmetros a partir da seleção de pontos identificados como valores máximos do módulo da FRF. O módulo de armazenamento é calculado pela equação 3 [30, 99]:

$$E' = \frac{4\pi^2 f^2}{3I}\left[M + \frac{33}{140}\, m\right] L^3 \left[1 + \frac{\Delta^2}{4\pi^2}\right] \qquad (3)$$

onde:

f = freqüência natural

I = momento de inércia da viga ($I = bh^3/12$, b = largura, h = espessura)

m = massa da viga sob vibração

M = massa do acelerômetro

L = comprimento da viga sob vibração

Δ = decaimento logarítmico.

Se o decaimento logarítmico for menor que 1 ($\Delta < 1$), pode-se relacioná-lo ao módulo de perda e ao módulo de armazenamento, conforme a equação 4 [100]:

$$\Delta \cong \pi \frac{E''}{E'} \tag{4}$$

onde E'' = módulo de perda e E' = módulo de armazenamento.

Pode-se obter o coeficiente de perda, tan δ, pela equação 5:

$$\eta = \tan \delta = \frac{\Delta}{\pi} = \frac{E''}{E'} = 2\varsigma \tag{5}$$

onde ς = fator de amortecimento, que também pode ser descrito pela equação 6:

$$\varsigma = \frac{\Delta}{\sqrt{\left(\Delta^2 + 4\pi^2\right)}} \tag{6}$$

Os ensaios de amortecimento têm sido utilizados para caracterizar a frequência de ressonância e a fator de amortecimento durante o processamento de compósitos CRFC[30, 93, 94]. Embora os ensaios de amortecimento pelo método de vibração livre sejam mais simples, do ponto de vista da execução, os ensaios pelo método de vibração forçada são também utilizados[101].

Os ensaios de vibração pelo método de vibração livre foram realizados em colaboração com o Centro Técnico Aeroespacial - Instituto de Aeronáutica e Espaço, Divisão de Integração e Ensaios, em São José dos Campos – SP.

3.3.9 Ensaio de cisalhamento Iosipescu

Os compósitos formados pelo empilhamento de lâminas são susceptíveis de falha em cisalhamento mesmo a baixo nível de carregamento mecânico. Portanto, a

determinação da resistência ao cisalhamento é um parâmetro particularmente importante no projeto de estruturas obtidas com esses materiais[93]. A determinação da propriedade de cisalhamento é uma tarefa difícil, devido à natureza anisotrópica dos compósitos e de sua resposta não linear sob esforços cisalhantes. O ensaio de cisalhamento deve fornecer uma região de cisalhamento puro e uniforme, ser reprodutível, não necessitar de um equipamento especial de ensaios e fornecer uma resposta de tensão/deformação confiável. Para o resultado ser significativo, o modo de falha também deve ser observado. Ele deve ser cisalhante e apresentar uma deformação plástica com evidência de falha por delaminação. Segundo dados da literatura, os compósitos reforçados com tecidos apresentam fratura resultante do cisalhamento da trama/urdume ou da irregularidade no alinhamento das fibras. Todos esses tipos de danos podem ser ocasionados por defeitos introduzidos durante a tecnologia de fabricação utilizada ou por problemas que podem ocorrer durante o uso do material[93].

O procedimento padrão para testes de cisalhamento Iosipescu (duplo entalhe) em compósitos só foi estabelecido em 1993[102], sendo frequentemente utilizado em compósitos uni e bi-direcionais. Porém, é pouco utilizado na obtenção da resistência e do módulo de cisalhamento de compósitos multi-direcionais .

Durante o teste de cisalhamento, a tensão irá atuar diretamente sobre a área transversal do corpo de prova através do entalhe, Figura 9. A finalidade do entalhe é direcionar a aplicação da força para se observar exatamente onde haverá o cisalhamento. Os extensômetros orientados a +45° e –45° em relação ao eixo vertical do corpo de prova (cdp), são utilizados para determinar a deformação em cisalhamento. O sinal elétrico, com leitura em uma Ponte de Wheatstone é convertido em deformação mecânica, permitindo assim a determinação do valor da deformação angular. Através do gráfico tensão de cisalhamento em função da deformação, obtém-se o módulo de cisalhamento, pela inclinação da curva à baixa tensão, ou seja, região elástica. Na seção ac um estado puro e uniforme de tensão é observado se a falha do corpo de prova for perpendicular a esta direção. Considerando o sistema de eixos mostrado na Figura 9, o módulo de cisalhamento a ser obtido é denominado G_{yx} ou G_{12}.

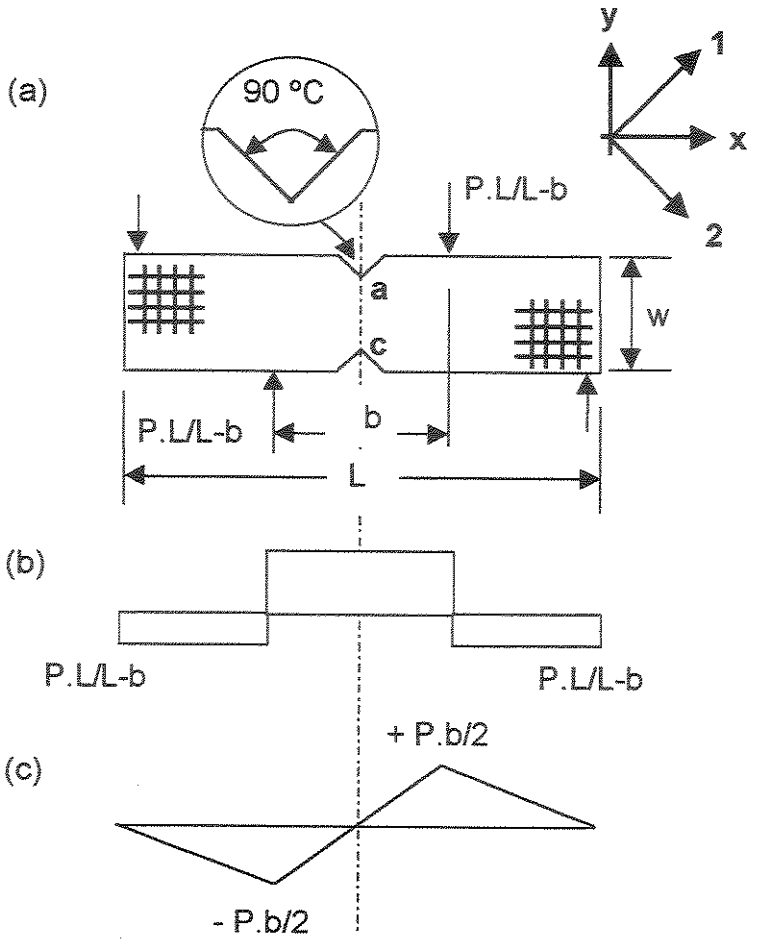


Fig. 9. Geometria da amostra submetida a ensaio de cisalhamento Iosipescu (a), diagrama de cisalhamento (b), diagrama do momento (c).

Os ensaios mecânicos de cisalhamento Iosipescu foram realizados de acordo com a norma ASTM D5379[85], que descreve os procedimentos para realização destes ensaios utilizando-se corpos-de-prova do tipo viga com duplo entalhe em V. Foi utilizada uma máquina universal de ensaios INSTRON 4301, com uma velocidade de ensaio de 0,5 mm/min. Aos corpos-de-prova foram fixados extensômetros do tipo roseta FCA 3-17 (Tokyo Sokky Kenkyujo Co), formando ângulos de +45° e -45° em relação ao eixo vertical, na região central entre os entalhes. A extensometria é uma técnica utilizada para a análise experimental de tensões e deformações em estruturas mecânicas e de alvenaria, desde 1678, quando Robert Hooke concluiu experimentalmente que as tensões são proporcionais às deformações, enquanto não se

ultrapassar o limite elástico[103]. Estas estruturas apresentam deformações que podem ser monitoradas de diversas formas, dentre as quais: por relógio comparador, por detector eletrônico de deslocamento, por fotoelasticidade, por camada frágil, por "strain-gage", etc[104, 105].

Os fundamentos da extensometria iniciaram em 1856 quando William Thomsom Lord Kelvin[106] descobriu que a resistência do cobre ou do ferro aumentavam quando submetidos a um esforço de deformação. Esta descoberta teve por consequência o desenvolvimento de um sensor de resistência denominado extensômetro elétrico ou "strain-gage". O extensômetro elétrico ou "strain-gage", é na sua forma mais completa, um resistor elétrico composto de uma finíssima camada de material condutor, geralmente uma lâmina metálica estampada fotograficamente, depositado sobre uma base isolante elétrica e colado sobre a estrutura ou material sob ensaio. Quando aderidos às superfícies a serem testadas, podem medir mudança dimensional de pouca magnitude definidas como deformação. A deformação gerada no corpo de prova é transmitida por meio da base da lâmina, onde a elongação ou contração ocorre. Como resultado, a resistência da lâmina metálica varia. Como a mudança da resistência é muito pequena, é necessário um circuito constituído de uma ponte de Wheatstone para converter o sinal obtido em saída de voltagem.

Os extensômetros são sensores capazes de converter vários valores físicos mensuráveis como carga, pressão, torque, deslocamento, aceleração e vibração, em sinais elétricos mas, somente em meados da década de 70 que Ruge e Simmons conseguiram medir deformações utilizando extensômetros elétricos aderidos a corpos de prova[106].

Neste trabalho, foi utilizado o extensômetro do tipo roseta que permitiu a obtenção simultânea de deformações transversais e axiais. Através do procedimento gráfico (gráfico tensão de cisalhamento x deformação angular), o módulo em cisalhamento (G_{12}) foi calculado pela inclinação da reta. Este procedimento é usulmente utilizado na obtenção do módulo elástico E. O teste de cisalhamento em si, foi conduzido após adaptação dos corpos-de-prova a um dispositivo confeccionado em aço, como mostra a Figura 10, onde é aplicada uma carga. O equipamento fornece a carga aplicada em função do deslocamento. A representação esquemática do extensômetro posicionado na amostra a ser ensaiada está ilustrado na Figura 11.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO

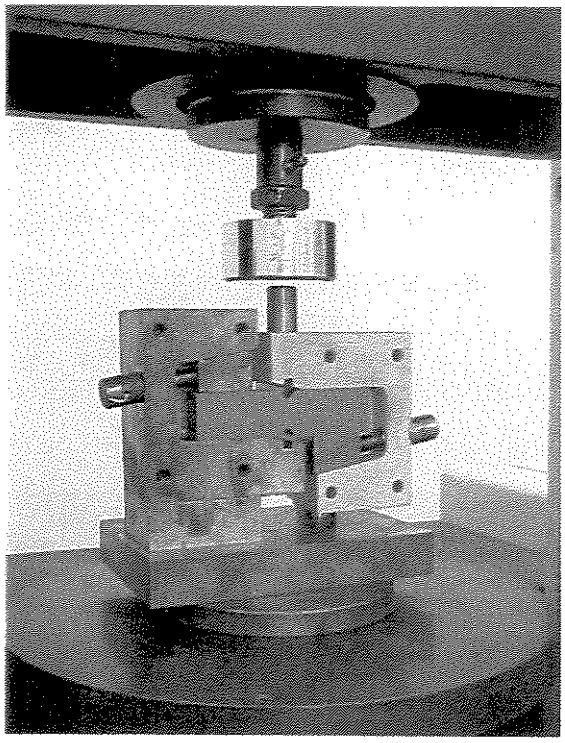


Fig. 10. Foto do dispositivo auxiliar para ensaio de cisalhamento Iosipescu.

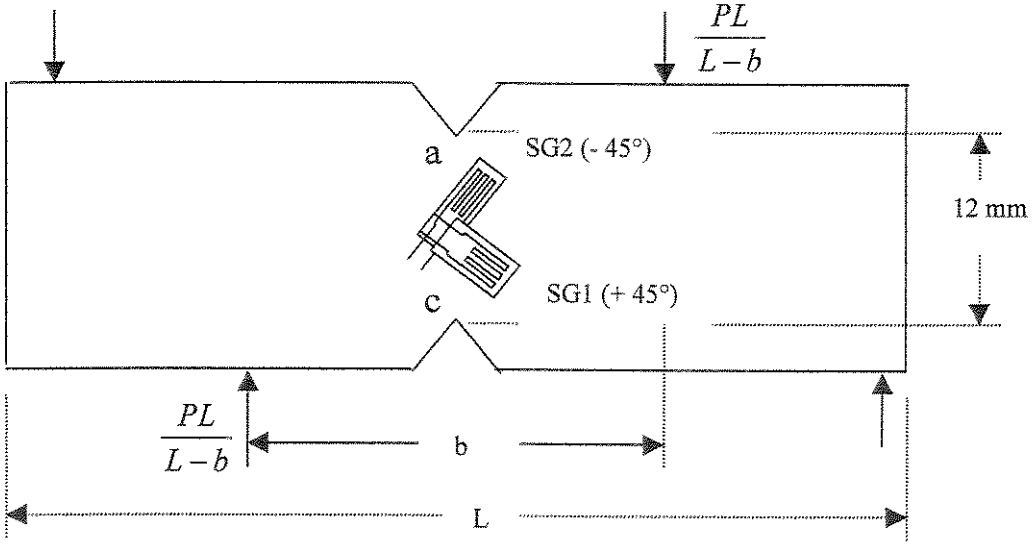


Fig. 11. Representação esquemática de um extensômetro posicionado para ensaio de cisalhamento Iosipescu. Extensômetro SG1 (+ 45°) submetido a esforços de tração e extensômetro SG2 (-45°) submetido a esforços de compressão.

A resistência ao cisalhamento (τ_{12}) é determinada conforme equação 7 [49]:

$$\tau = \frac{P}{dt} \qquad (7)$$

Onde, τ= resistência ao cisalhamento (MPa), P= carga (N), d= distância entre os entalhes e t= espessura do corpo-de-prova (m).

As propriedades em cisalhamento de compósitos têm forte influência da matriz. Desta forma, é possível analisar comparativamente, diferentes compósitos cerâmicos, moldados com matrizes distintas, como por exemplo, CC-SiC_xO_y/POSS e HCC-SiC_xO_y/POSS. O ensaio de cisalhamento Iosipescu foi também realizado nos corpos de prova dos compósitos poliméricos, moldados com a matriz híbrida, HC, e serão discutidos em relação aos compósitos moldados com resina fenólica, PC, cujos resultados são bem estabelecidos na literatura.

Os ensaios de cisalhamento Iosipescu foram realizados em colaboração com o Dr. Luiz Cláudio Pardini do Centro Técnico Aeroespacial - Instituto de Aeronáutica e Espaço, Divisão de Materiais (AMR), em São José dos Campos-SP.

4 Resultados e Discussão

4.1 Matrizes poliméricas

Como citado na parte experimental, neste trabalho, utilizou-se a resina fenólica como matriz na obtenção do compósito polimérico reforçado com fibras de carbono, PC, e o híbrido de polissilsesquioxano em ponte como matriz do compósito polimérico reforçado com fibras de carbono, HC.

A resina fenólica empregada foi do tipo resol, a qual é obtida industrialmente pela condensação de fenol e metanal, em meio básico, sob aquecimento a ~160 °C[107]. As equações que ilustram o processo de obtenção desta resina encontram-se na Figura 12. Como a resina fenólica é rica em grupos ≡C-OH, ela apresenta um bom padrão de adesão a diferentes substratos. A cura final da resina ocorre termicamente, dando origem a um material rígido.

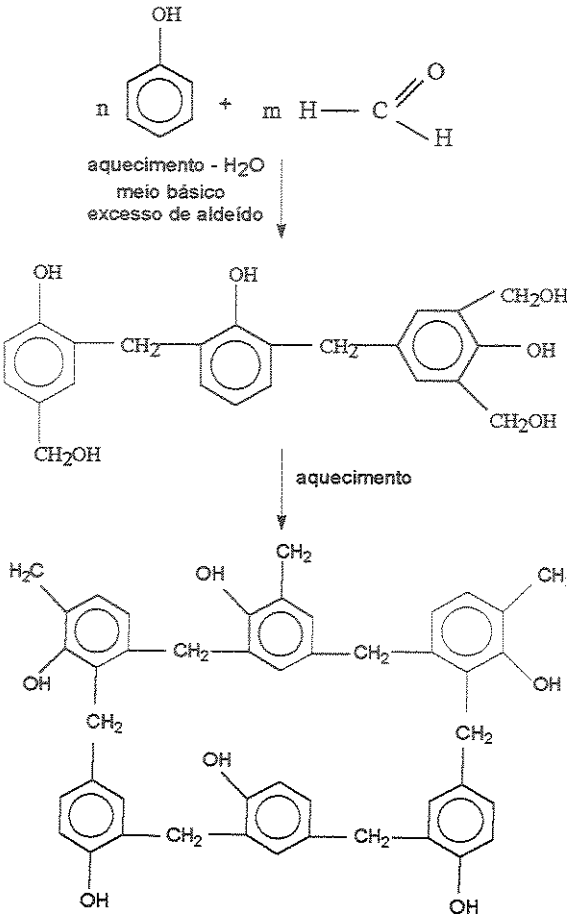


Fig. 12. Reações envolvidas na obtenção da resina fenólica do tipo resol.

A conversão da resina fenólica a carbono, foi estudada por termogravimetria. A curva de TGA para a resina fenólica está apresentada na Figura 13. A resina fenólica apresenta boa estabilidade térmica e o primeiro estágio de perda de massa ocorreu entre 160 e 340 °C, correspondente a ~5% de perda de massa, estando associado principalmente à condensação forçada termicamente, com formação de H_2O, bem como a evolução de prováveis voláteis ocluídos no sistema, como por exemplo, o metanal. O segundo estágio ocorreu de ~340 a 450 °C, e está associado ao início da degradação do polímero, com ruptura de ligações C-H, C-C e C-O, correspondendo à perda de ~20% de massa. Finalmente, acima de 450 °C ocorre a mineralização do material, a carbono, num processo contínuo até ~980 °C, correspondendo a 28% de perda de massa. A quantidade de resíduo a 980 °C foi de ~47%.

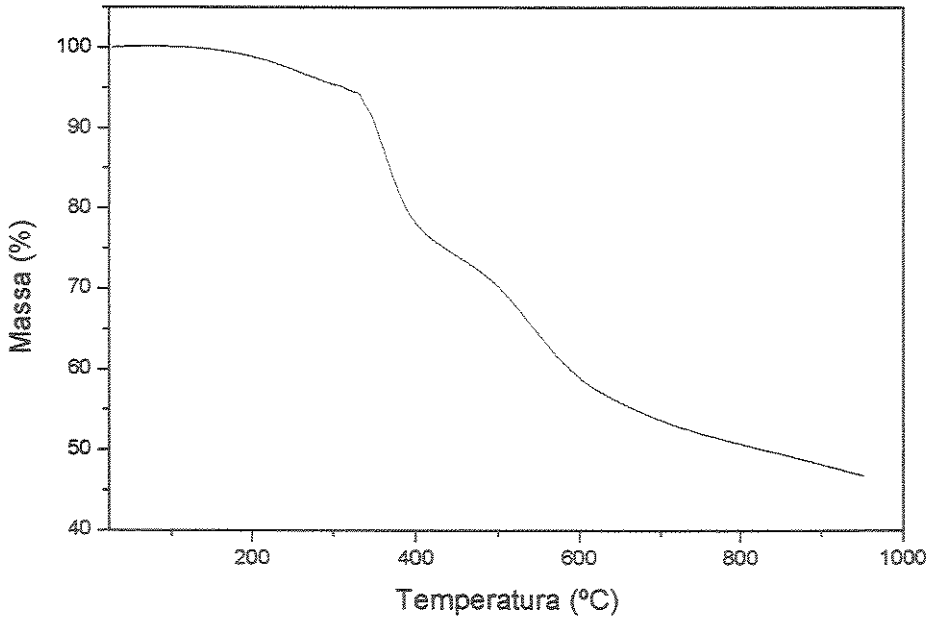
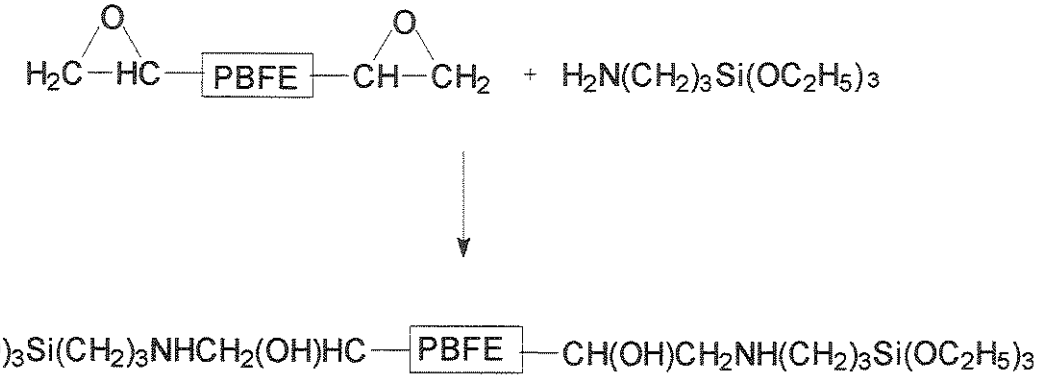


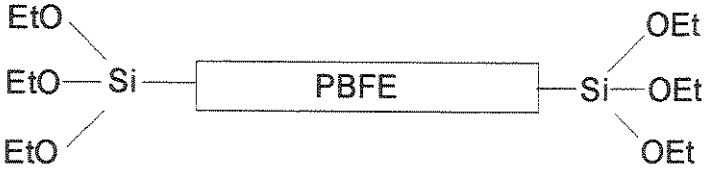
Fig. 13. Curva termogravimétrica da resina fenólica.

A matriz polimérica híbrida foi obtida através de reação de adição do tipo Michael, entre a resina epoxídica (PBFE) e o γ-aminopropiltrietoxissilano (APS), conforme descrito a seguir.

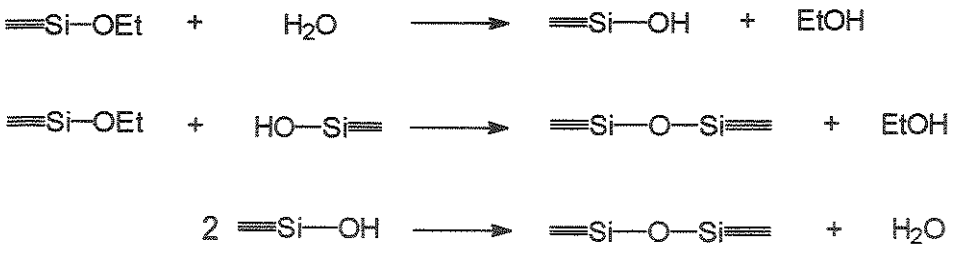


Neste caso, a polimerização da PBFE com APS ocorre pela reação de adição, que se baseia no ataque nucleofílico do grupo $-NH_2$ ao anel de três membros do grupo epoxídico, gerando uma amina e um álcool, ambos secundários, conforme reação a seguir:

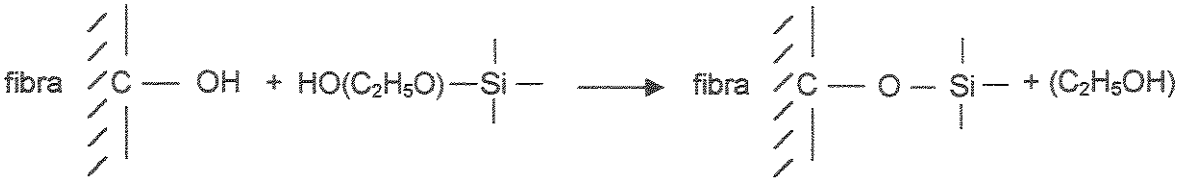
Normalmente, reações entre resinas epoxídicas e aminas podem envolver uma série de reações paralelas. No entanto, se for mantida uma relação estequiométrica de 1(PBFE):2(APS), ou seja, uma quantidade estequiométrica de grupos epoxídico:amina primária ($-NH_2$), estas competições não serão relevantes já que as aminas primárias são mais reativas que as secundárias encontradas no produto de adição[108]. Além disso, o efeito estérico da amina secundária resultante é também um fator limitante para as reações paralelas entre estas e os grupos epoxídicos. Deste modo, o produto da reação entre PBFE e APS é um polímero que apresenta o segmento rígido da resina epoxídica entre finais de cadeia funcionalizados por $-Si(OEt)_3$, conforme ilustrado a seguir:



Os grupos alcoxissilanos terminais em contato com a umidade do ar sofrem hidrólise seguida de condensação, promovendo a reticulação do polímero pela formação de ligações siloxano:



A cura desta resina foi conduzida em temperatura ambiente, dando origem a um material rígido, porém não quebradiço, e transparente. As resinas epoxídicas são comercialmente utilizadas como revestimentos de superfícies e na confecção de materiais estruturais como por exemplo, os materiais compósitos, uma vez que exibem excelente adesão a um grande número de substratos e às fibras de carbono, além de resistência à corrosão, excelente isolamento elétrico e estabilidade térmica[109]. Na interface entre a matriz polimérica de PBFE/APS e a fibra de carbono (reforço) ocorrem reações de condensação entre os grupos Si-OC_2H_5 ou SiOH residuais com os grupos C-OH presentes na superfície das fibras de carbono, conforme ilustrado no esquema abaixo:



Estas reações geram uma interface covalente matriz-fibra, que explica a alta adesão observada entre as fibras de carbono e PBFE/APS no compósito HC. Resinas epoxídicas são quebradiças, o que compromete as propriedades finais exigidas de um material estrutural. Por outro lado, os segmentos siloxanos introduzidos em finais de cadeia são altamente flexíveis. Sendo assim a matriz híbrida PBFE/APS apresentou uma característica principal de tenacidade, o que deve contribuir para o aumento na resistência ao cisalhamento do compósito. Além disso, a presença de segmentos Si-O-Si na cadeia do polímero deve contribuir para uma maior resistência termoxidativa da matriz. Esta resina híbrida possui Si, C, H e O em sua constituição, sendo portanto um precursor potencial de SiC_xO_y no revestimento das fibras de carbono.

A Figura 14 ilustra a curva de TGA obtida para esta resina, sob atmosfera de Ar, até 980 °C. De 80-168 °C, ocorreu a perda de ~3% de massa, provavelmente associada à evolução de H_2O ou EtOH formados por condensação induzida pela temperatura. O estágio principal de degradação da cadeia da resina ocorre de ~300-550 °C, onde ligações C-H, C-C, C-N, N-H e C-O são rompidas. De 550-980 °C, a perda de massa está associada à mineralização do material. A 980 °C a quantidade de resíduos foi baixa, de ~22%.

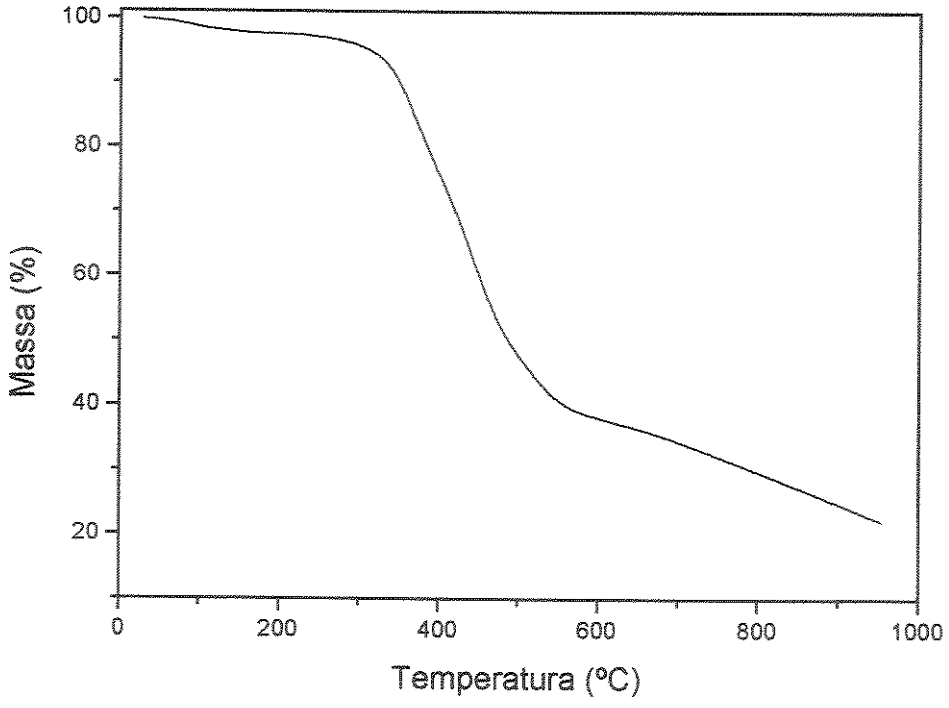


Fig. 14. Curva termogravimétrica da resina híbrida PBFE/APS.

Além da resina fenólica e do PBFE/APS, que foram empregados na obtenção dos compósitos poliméricos PC e HC, respectivamente, este estudo envolveu uma terceira matriz polimérica, constituída de uma rede policíclica de silicona, denominada DVDH. Esta rede foi preparada a partir da reação de hidrossililação entre os oligômeros cíclicos D_4Vi e D_4H, promovendo a adição de grupos hidrogenossilanos (Si-H) a vinilsilanos ($SiCH=CH_2$). Estes oligômeros foram selecionados para atuarem como matriz nas etapas de infiltração dos compósitos cerâmicos, uma vez que apresentam baixa viscosidade (~1 cSt), alta molhabilidade às fibras de carbono e, por estarem envolvidos em uma reação cuja viscosidade da mistura aumenta com o tempo, até a cura completa do polímero. A reação de formação da rede policíclica altamente reticulada encontra-se na Figura 15.

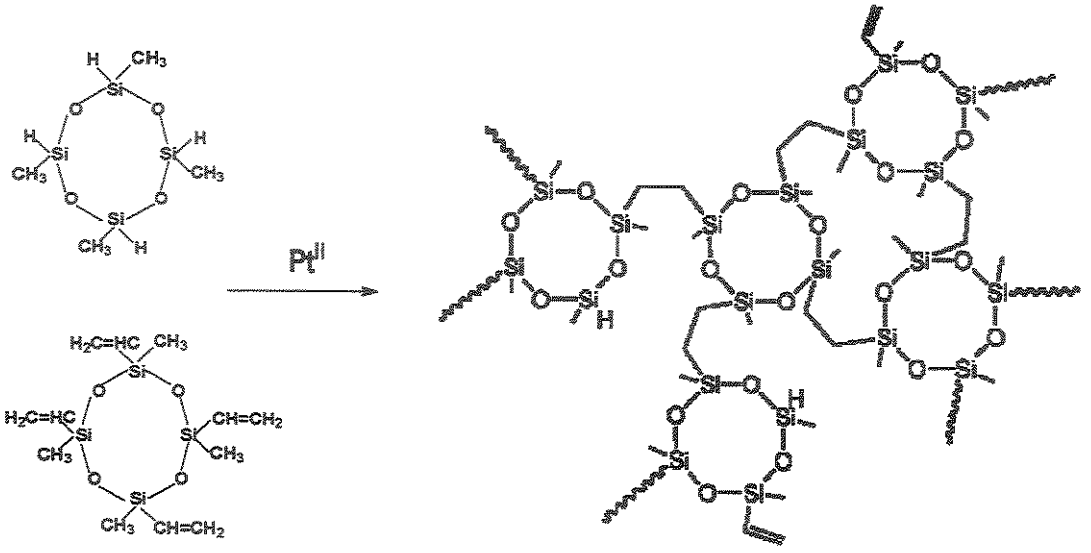


Fig. 15. Reação de hidrossililação entre monômeros D_4H e D_4Vi gerando a rede polimérica DVDH.

A formação da rede DVDH foi conduzida a 45 °C e na sua formação não há evolução de sub-produtos pois está envolvida uma reação de adição. Além disso, em muitos casos, a reação pode ser realizada na ausência de solventes, como foi efetuado no processo de infiltração, facilitando a obtenção de materiais sem trincas ou rachaduras.

A Figura 16 ilustra a curva de TGA, obtida para a conversão da rede DVDH a oxicarbeto de silício. O material apresenta boa estabilidade térmica com o início do processo de perda de massa em ~350 °C, provavelmente pela volatilização de uma pequena quantidade de ciclos que ficaram retidos na rede. De ~450 a 600 °C ocorre a principal etapa de degradação, provavelmente com evolução de CH_4, C_2H_6 e H_2. De 500 a 800 °C ocorre a mineralização do DVDH, acompanhada de reações de redistribuição entre os sítios de Si, gerando SiC_xO_y[71,72]. O rendimento cerâmico obtido a 1000 °C foi de ~82%, sendo este valor superior ao da maioria das redes de polissiloxanos. O alto rendimento cerâmico foi atribuído à estrutura policíclica do material, o que impede a ocorrência de rearranjos inter ou intracadeias, característicos de siliconas lineares. Estes rearranjos promovem a formação de oligômeros voláteis e,

consequentemente, uma perda mais acentuada de massa com o aumento da temperatura[72]. Em princípio, a rede DVDH poderia ter sido utilizada na moldagem de um compósito polimérico reforçado com o tecido de fibras de carbono. Entretanto, a adesão da mistura precursora deste polímero ao reforço não é tão boa quanto a das resinas fenólica e PBFE/APS. Além disso, economicamente esta utilização não seria adequada para a moldagem do compósito.

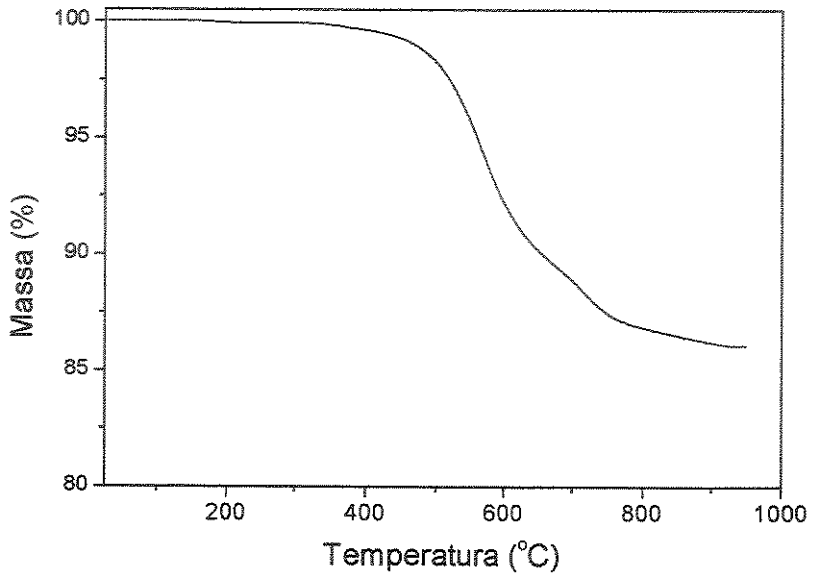


Fig. 16. Curva termogravimétrica da rede de silicona DVDH.

4.2 Matrizes cerâmicas

Os resíduos cerâmicos obtidos por pirólise a 1000 °C das resinas PBFE/APS e DVDH foram caracterizados por RMN MAS ^{29}Si. Os resíduos de pirólise, ainda a 1000 °C, das matrizes RF e PBFE/APS também foram caracterizados por RMN MAS ^{13}C. O espectro do resíduo da RF apresentou uma péssima relação sinal/ruído e, deste modo, não foi considerado. No entanto, para o resíduo cerâmico de PBFE/APS foi possível identificar um pico em ~115 ppm, atribuído à fase $C_{(s)}$ rica em C-sp^2. Como referência, deve-se lembrar que no grafite o deslocamento químico observado para o ^{13}C é 132 ppm, característico de C-sp^2 em estrutura contendo elétrons deslocalizados,

típico dos planos constituintes deste material[72]. Deste modo, o resíduo cerâmico da matriz PBFE/APS, deve conter uma grande abundância de C-sp^2, mas a estrutura molecular deve ser desorganizada o suficiente para impedir a deslocalização de elétrons, ou seja, devem haver duplas ligações relativamente isoladas. A presença da fase carbono justifica a cor preta deste resíduo cerâmico. A análise deste resíduo pela técnica de RMN MAS ^{29}Si mostrou a presença de apenas um pico em –108 ppm, associado a sítios de SiO_4, característicos de sílica (Figura 17). Este sítio é geralmente designado na literatura como tipo-Q. A sílica resultante da pirólise da matriz PBFE/APS deve estar dispersa na fase de $C_{(s)}$.

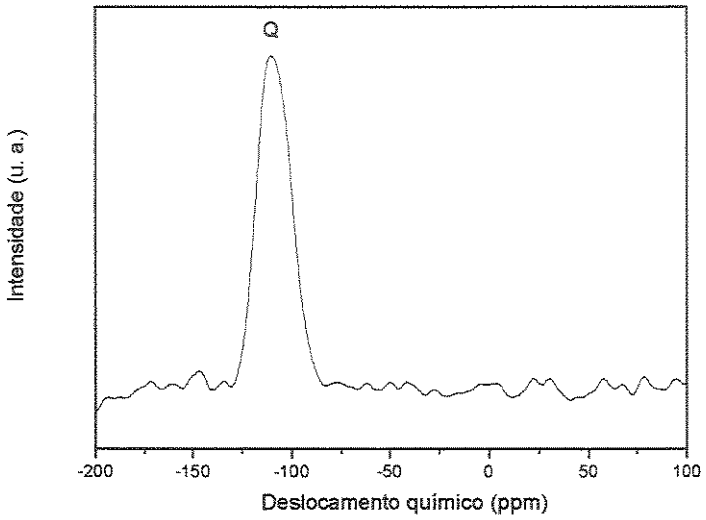


Fig. 17. Espectro de RMN MAS ^{29}Si do C-SiO_2 obtido após pirólise do PBFE/APS a 1000 °C.

O espectro de RMN MAS ^{29}Si do resíduo cerâmico produzido pela pirólise do DVDH a 1000 °C, está ilustrado na Figura 18. Foram observados quatro picos, atribuídos aos sítios de SiC_4, SiO_2C_2, SiO_3C e SiO_4[71-73], designados na literatura como C, D, T, Q, respectivamente[110-112]. Os picos são alargados, indicando se tratar de um sistema relativamente desorganizado. Na Tabela 8 encontram-se as regiões de deslocamentos químicos onde são usualmente observados os sítios de Si em SiC_xO_y[113].

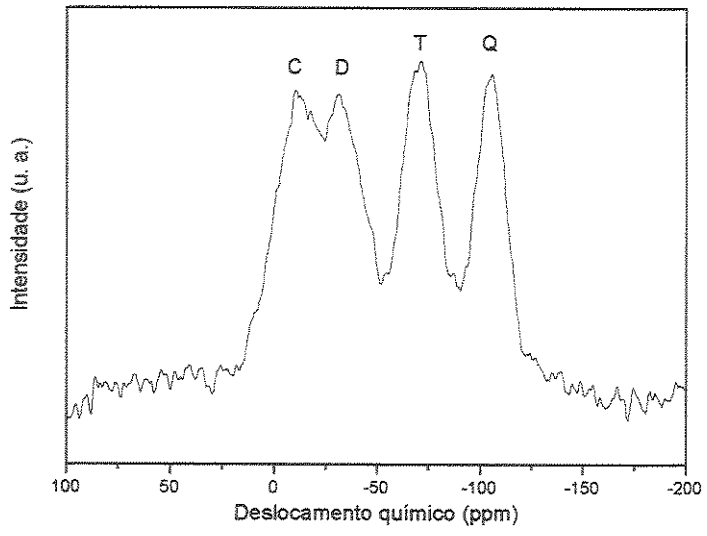


Fig. 18. Espectro de RMN MAS ^{29}Si do SiC_xO_y obtido após pirólise do DVDH a 1000 °C.

TABELA 8. Regiões de deslocamentos químicos (δ) dos diferentes sítios do átomo de silício no espectro de RMN ^{29}Si[113].

Unidade	Sítios	δ (ppm)
C	SiC_4	-11 a –16
D	SiO_2C_2	-32 a –38
T	SiO_3C	-71 a –73
Q	SiO_4	-105 a -109

Buscando um melhor entendimento da conversão das matrizes poliméricas às correspondentes cerâmicas, a evolução estrutural destas foi acompanhada por espectro IV. O monitoramento da conversão resina fenólica-carbono está ilustrado na Figura 19. Os espectros obtidos até 600 °C evidenciaram a presença de absorções muito fracas em 3051 cm^{-1}, características do νC-H de anéis benzênicos presentes na estrutura molecular da resina fenólica, e em ~1510 e 1490 cm^{-1}, correspondentes ao νC=C

destes anéis. Nas regiões entre ~2910-2850 cm^{-1} e em ~1460 cm^{-1}, observou-se o νC-H e a δC-H de $-CH_2$, respectivamente. A amostra pirolisada a 800 °C apresentou um aspecto considerável de mineralização, típica de carbono amorfo, com uma banda larga centralizada a ~1200 cm^{-1} estando, provavelmente, associada às deformações de grupos ≡C-H residuais. À 1000 °C, a amostra não apresentou nenhuma banda correspondente a C-H, nem mesmo foi possível detectar modos associados a C-C, devido à pobre resolução conseguida neste espectro de carbono vítreo, e da baixa intensidade destes modos no espectro IV. Em todos os espectros, houve a interferência das absorções de água, presente como traços no KBr, em ~3450 e 1650 cm^{-1}. Entretanto, a absorção correspondente ao estiramento O-H (3450 cm^{-1}) foi mais intensa na resina fenólica, devido à contribuição de C-OH presente ainda na estrutura molecular desta resina. Esta contribuição diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise, evidenciando a condensação destes grupos álcoois com perda de H_2O. As principais bandas características das ligações químicas envolvidas no material estão descritas na Tabela 9.

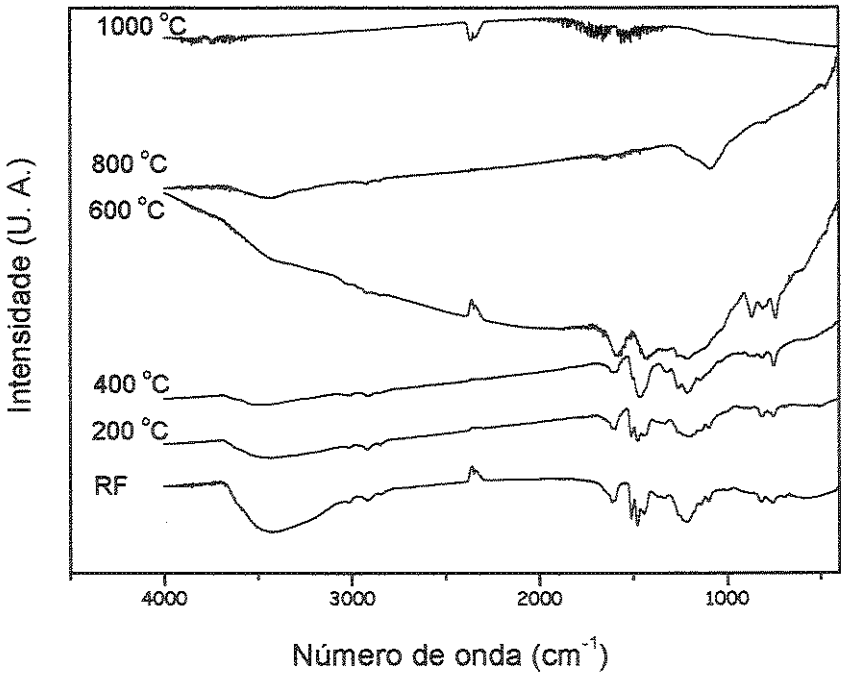


Fig. 19. Espectros IV do produto de pirólise da resina fenólica, em função da temperatura de pirólise.

TABELA 9. Principais absorções observadas na resina fenólica aquecida a diferentes temperaturas de pirólise[113,114].

Bandas (cm^{-1})	Atribuição
3450 e 1650	νO-H
3051	νC-H do anel
2910-2850	νC-H de $-CH_2$
1510 e 1490	νC=C do anel
1460	δC-H de $-CH_2$
1200	δC-H residuais

A Figura 20 ilustra a conversão da resina híbrida PBFE/APS a cerâmica, acompanhada por espectro IV. Uma banda observada em todas as amostras foi a correspondente ao νSi-O-Si, em ~1080 cm^{-1}. À partir de 400 °C, observou-se o alargamento desta banda devido à perda de fragmentos orgânicos, o que deve gerar um enriquecimento em Si-O-Si. Para as amostras aquecidas até 600 °C, observou-se uma banda larga em ~3431 cm^{-1} que corresponde ao νN-H da amina que absorve muito próximo do νO-H de C-OH e da H_2O presente no KBr. Em ~1610 cm^{-1}, observou-se o νC=C dos anéis fenilênicos da estrutura. Em ~780 cm^{-1}, foi observada uma banda, atribuída ao νSi-C. A absorção em ~480 cm^{-1} está associada ao modo de respiração do anel tetrassiloxano, banda D1, constituinte do esqueleto base da rede de siloxano, presente no polissilsesquioxano, similar aos encontrados em silicatos inorgânicos[115, 116]. Este modo foi mais evidente a partir de 200 °C, com o fechamento da rede por condensação forçada termicamente. As principais bandas características das ligações químicas envolvidas na conversão da resina PBFE/APS a cerâmica estão descritas na Tabela 10.

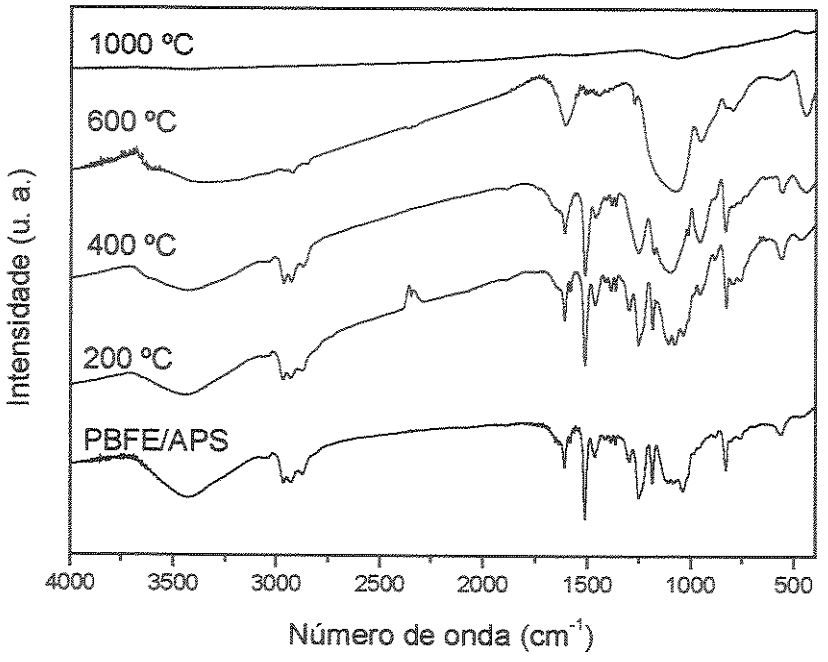


Fig. 20. Espectros IV do produto de pirólise da resina híbrida PBFE/APS, em função da temperatura de pirólise.

TABELA 10. Principais bandas observadas na resina híbrida PBFE/APS aquecida a diferentes temperaturas de pirólise[112].

Bandas (cm^{-1})	Atribuição
3431	νN-H da amina + νO-H (C-OH, H_2O)
1610	νC=C
1080	νSi-O-Si
780	νSi-C
480	Modo de respiração do anel tetrassiloxano

A conversão do DVDH à cerâmica também foi monitorada por espectro IV. A Figura 21 ilustra estes espectros dos resíduos obtidos a diferentes temperaturas de

pirólise. No espectro correspondente às amostras aquecidas a 200 °C, observou-se uma diminuição da intensidade relativa das absorções características dos grupos vinila residuais em 3055 e 1600 cm^{-1} e da banda correspondente à ligação Si-H em ~2160 cm^{-1}, em relação ao espectro do polímero DVDH. A redução da intensidade relativa destas absorções é uma indicação de que durante o aquecimento, houve uma reticulação adicional na rede, induzida por temperatura[71]. No entanto, ainda restaram funções reativas. À 400 °C, ocorreu o desaparecimento das absorções do grupo vinila em 3055 e 1600 cm^{-1} o que sugere a incorporação de todos os grupos vinila na estrutura da rede. Absorções características de grupos orgânicos foram observados até 600 °C. Entretanto, acima desta temperatura, o polímero não apresenta absorções associadas a ligações C-H e o processo de mineralização passa a ser relevante. São observadas apenas bandas alargadas das ligações Si-O-Si e Si-C, em ~1080 e 800 cm^{-1}, respectivamente[115]. As principais bandas características das ligações químicas envolvidas na conversão da rede DVDH a cerâmica estão descritas na Tabela 11.

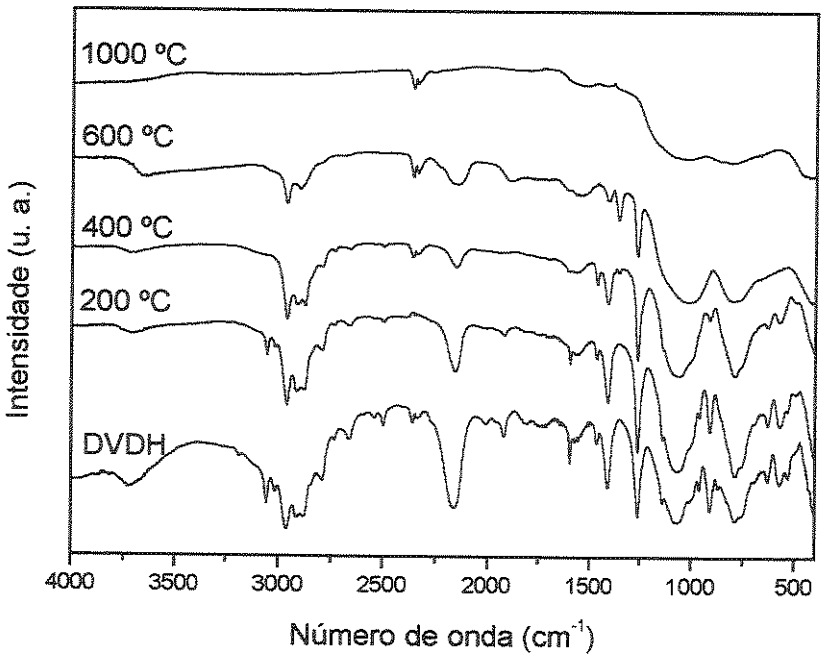


Fig. 21. Espectros IV do produto de pirólise do DVDH, em função da temperatura de pirólise.

TABELA 11. Principais bandas observadas na rede DVDH aquecida a diferentes temperaturas de pirólis[71,114].

Bandas (cm^{-1})	Atribuição
3055	νC-H (vinil)
2160	νSi-H
1600	νC=C (vinil)
1402	δC-H (CH_3)
1255	δC-H (Si-CH_3)
1080	νSi-O-Si
800	νSi-C

Os resíduos cerâmicos obtidos por pirólises da RF, PBFE/APS e DVDH foram tipicamente amorfos, conforme os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 22. O pó cerâmico obtido após pirólise da resina fenólica (Figura 22A) apresentou dois halos muito fracos e largos centralizados em ~23° e 44° (2θ). Deste modo, a resina fenólica utilizada na obtenção do compósito PC produziu uma matriz amorfa de carbono $C_{(s)}$, semelhante a resultados já descritos na literatura[18]. A matriz de PBFE/APS também deu origem a um material amorfo, constituído basicamente por uma fase de $C_{(s)}$ contendo domínios de SiO_2 dispersos. A Figura 22B ilustra o difratograma de raios-X do produto de pirólise a 1000 °C desta matriz, o qual mostra a presença de um halo mais intenso em ~24° (2θ) e outro muito fraco em 44° (2θ). A Figura 22C ilustra o difratograma do resíduo cerâmico obtido a 1000 °C da silicona policíclica DVDH com dois halos largos e fracos em intensidade, típico de material que não apresenta nenhuma ordem estrutural.

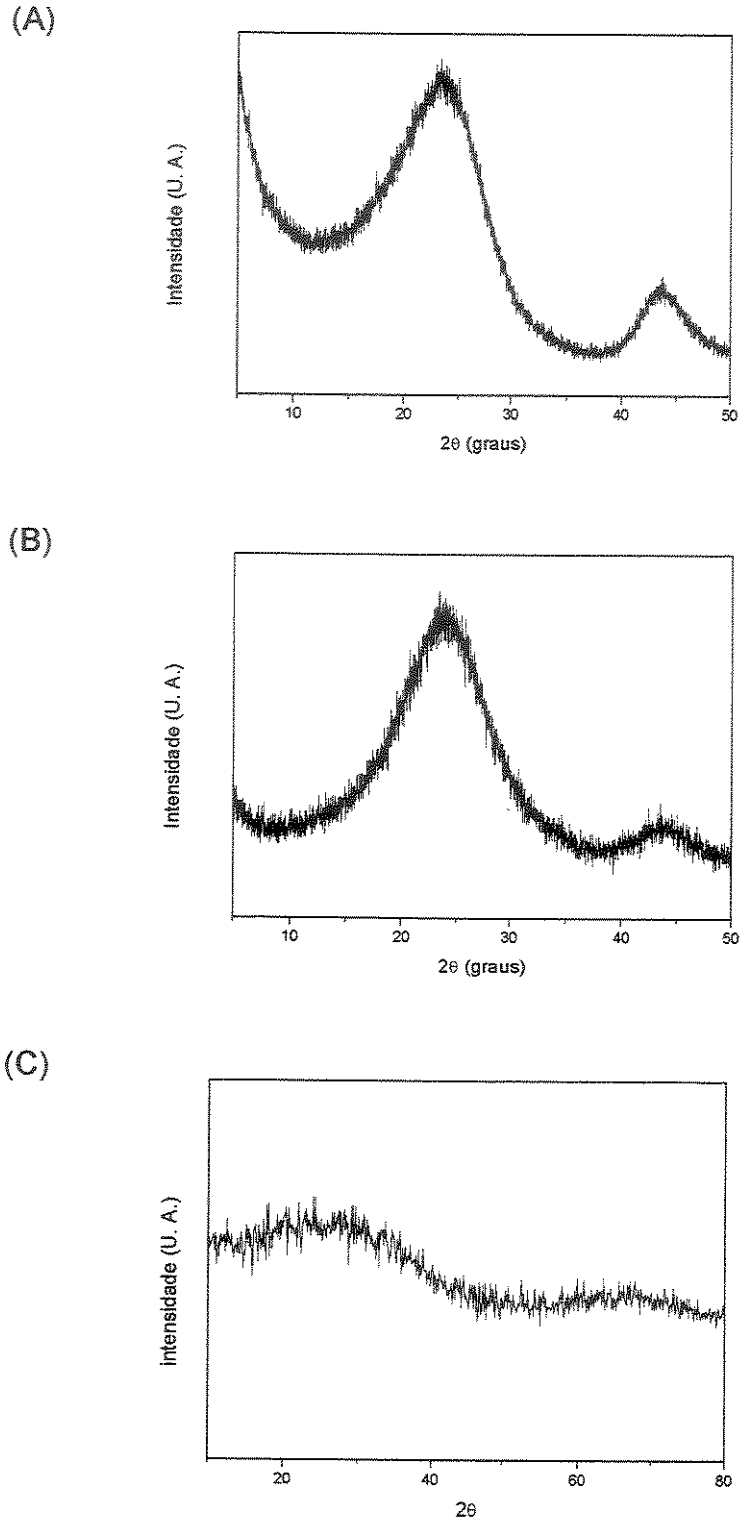


Fig. 22. Difratogramas de raios-X do produto de pirólise a 1000 °C de: (A) RF, (B) PBFE/APS, (C) DVDH.

4.3 Caracterização dos compósitos

4.3.1 Avaliação da massa específica e da porosidade

A análise da fase cerâmica obtida pela pirólise da RF permitiu a caracterização do resíduo, identificando-o como sendo de $C_{(s)}$ amorfo. Deste modo, o compósito derivado de PC, trata-se de um compósito com matriz de $C_{(s)}$ reforçado com tecido de fibras de carbono, denominado CC. Este compósito foi submetido a três ciclos de infiltração, seguidos de pirólise, com DVDH, dando origem aos compósitos da série CC/SiC_xO_y.

A massa específica dos compósitos obtidos foi determinada com o auxílio do picnômetro de hélio. Este instrumento utiliza o método do deslocamento de fluídos e a lei de Boyle para determinar o volume. O gás deve ser capaz de penetrar nos poros abertos maiores que o seu diâmetro e, por esta razão o gás hélio é o mais recomendado uma vez que sua pequena dimensão atômica assegura sua penetração nas cavidades e nos poros, de até ~1Å.

Outra técnica que tem sido extensivamente empregada na caracterização de materiais cerâmicos e compósitos é a porosimetria por intrusão de mercúrio. Proposta em 1921 por Washburn[96], é um dos métodos mais utilizados na determinação da porosidade e da distribuição de tamanhos de poros. É baseada na relação inversa entre a pressão necessária para forçar a intrusão de átomos de mercúrio metálico dentro de um poro cilíndrico e a dimensão deste, ou seja, a pressão é inversamente proporcional ao tamanho dos poros. Como o mercúrio não molha a maioria das substâncias e não penetra nos poros espontaneamente por ação capilar, ele deve ser forçado para dentro dos poros através da aplicação de pressão externa. Este método é capaz de medir poros com diâmetros de 0,003 a 360μm.

Os valores de massa específica, volume cumulativo de poros e porosidade para os compósitos da série PC, são mostrados na Tabela 12. Observou-se um decréscimo na massa específica dos compósitos CC e CC-SiC_xO_y 1, devido à perda de massa na conversão da fase polímero à cerâmica, promovendo grande formação inicial de poros.

No ciclo seguinte (CC-SiC_xO_y 2) foi observado um aumento no valor de massa específica em relação aos valores dos compósitos CC e CC-SiC_xO_y 1. Provavelmente ocorreu a coalescência de poros que no ciclo anterior estavam fechados, tornando-se acessíveis à penetração da matriz DVDH nestes. A porosidade apresentou um aumento muito expressivo do compósito polimérico PC ao cerâmico CC, reduzindo de forma drástica com a introdução da matriz cerâmica de SiC_xO_y em CC-SiC_xO_y 1 e CC-SiC_xO_y 2, os quais apresentaram valores de porosidade praticamente equivalentes. Com a ocorrência de reações de reorganização nas matrizes cerâmicas (SiC_xO_y e C), durante a pirólise, poros que inicialmente encontravam-se fechados podem ter sido abertos, permitindo assim a entrada da matriz DVDH no ciclo de infiltração/pirólise seguinte, ou seja, no compósito CC-SiC_xO_y 3. Os poros que se tornaram acessíveis após o 2º ciclo de infiltração/pirólise foram preenchidos no 3º ciclo, e o valor de porosidade obtido para o compósito CC-SiC_xO_y 3 foi igual a 2,0%. Entretanto, após a deposição de uma camada de poli(fenilsilsesquioxano) neste último, ocorreu o bloqueio da maioria dos poros, levando a um menor valor de porosidade (0,8%) para o compósito CC-SiC_xO_y/POSS. Deste modo, a camada de POSS apresentou um efeito selante no compósito de matriz cerâmica.

TABELA 12. Valores de massa específica, volume total de poros e de porosidade para os compósitos da série PC.

Amostras	Massa específica (g/cm^3)	Volume total de poros (10^{-2} cm^3/g)	Porosidade (%)
PC	1,73	3,2	5,0
CC	1,63	16,7	27,2
CC-SiC_xO_y 1	1,62	11,0	2,5
CC-SiC_xO_y 2	1,65	2,5	3,3
CC-SiC_xO_y 3	1,69	2,0	2,0
CC-SiC_xO_y/POSS*	1,65	0,5	0,8

* após selagem, apenas para comparação.

Os valores de massa específica, volume cumulativo de poros e porosidade para os compósitos da série HC, são mostrados na Tabela 13. De forma semelhante aos compósitos da série anterior, observou-se um decréscimo na massa específica do compósito HC/C-SiO_2 em relação ao polimérico HC, devido à perda de massa na conversão da fase polímero à cerâmica, o que promoveu alto valor de porosidade em HC/C-SiO_2. Isso devido ao decréscimo nos valores de massa destes, após pirólise. No entanto, nos dois ciclos seguintes (HCC-SiC_xO_y 1 e HCC-SiC_xO_y 2) foram observados aumentos significativos nos valores de massa específica em relação aos valores dos compósitos anteriores. Em HCC-SiC_xO_y 3 o valor de massa específica apresentou um ligeiro decréscimo, enquanto que a porosidade mostrou um aumento muito pequeno. Após recobrimento do compósito HCC-SiC_xO_y 3 com um filme de poli(fenilsilsesquioxano), observou-se uma redução significativa nos valores de porosidade. Isso indicou, mais uma vez, o efeito selante do POSS, mesmo sob altas pressões como aquelas impostas durante a técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, mostrando a eficácia deste polímero na cobertura da superfície do compósito cerâmico.

TABELA 13. Valores de massa específica, volume total de poros e de porosidade para os compósitos da série HC.

Amostras	Massa específica (g/cm^3)	Volume total de poros (10^{-2} cm^3/g)	Porosidade (%)
HC	1,50	1,4	2,6
HC/C-SiO_2	1,45	12,3	25,0
HC-SiC_xO_y 1	1,75	4,1	2,1
HC-SiC_xO_y 2	1,82	0,6	3,8
HC-SiC_xO_y 3	1,80	1,3	4,3
HC-SiC_xO_y/POSS*	1,76	0,1	1,4

* após selagem, apenas para comparação.

4.3.2 Propriedades termoxidativas dos compósitos

A resistência termoxidativa dos compósitos das séries PC e HC, obtidos após cada ciclo de infiltração/pirólise, foi avaliada em experimentos desenvolvidos no forno de TGA, sob fluxo de ar sintético. As curvas de massa em função da temperatura encontram-se na Figura 23, para os compósitos da série PC.

Pode-se notar que o compósito PC perdeu totalmente sua massa antes mesmo do final do processo de oxidação a 1000 °C, enquanto que o compósito CC-SiC_xO_y/POSS apresentou 86% de perda de massa nesta condição, evidenciando assim um gradativo efeito protetor da fase cerâmica de SiC_xO_y, em função do número de ciclos de infiltração, seguido de pirólise, e do filme de POSS. Entretanto, observou-se um ganho de ~200 °C na temperatura inicial de perda de massa dos compósitos cerâmicos, em relação ao compósito PC, que é a temperatura onde se inicia, de fato, a degradação dos compósitos. Em termos práticos, houve um ganho de temperatura de trabalho permitido para os compósitos de ~400 a ~600 °C. Além disso, a velocidade de degradação tornou-se menos acentuada com o número de ciclos de infiltração/pirólise da matriz DVDH, dando origem ao SiC_xO_y, o que pode ser constatado pela declividade da curva na degradação.

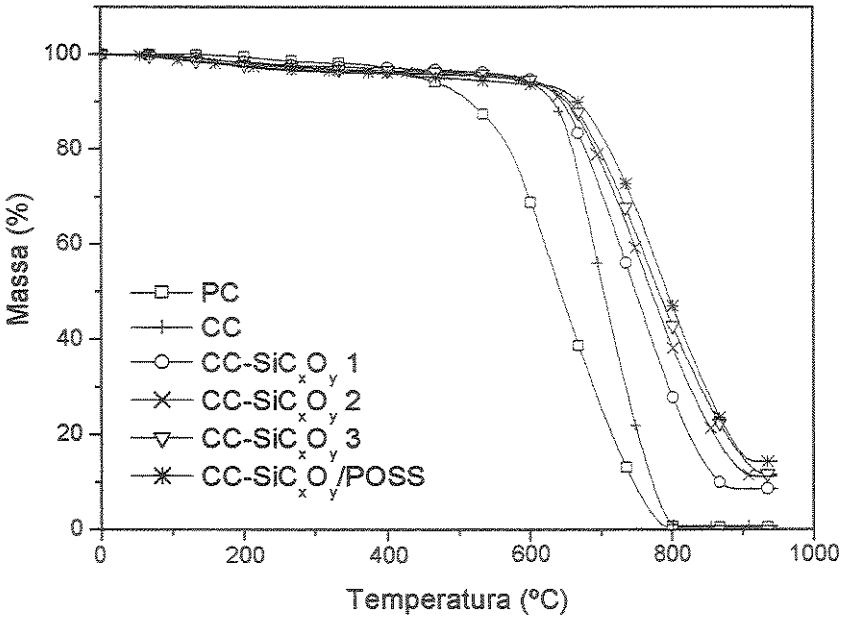


Fig. 23. Curvas termogravimétricas dos experimentos de termoxidação para os compósitos da série PC.

A curva de massa (%) em função da temperatura para os compósitos da série HC estão ilustradas na Figura 24. Foi observado um significativo acréscimo na resistência termoxidativa, em relação aos compósitos da série PC, com aumento dos ciclos de infiltração/pirólise, evidenciando o melhor desempenho da matriz híbrida do PBFE/APS, na obtenção destes compósitos, frente à termoxidação. O compósito HC apresentou taxa de degradação máxima em 800 °C e perdeu 95% de sua massa ao final do processo de oxidação a 1000 °C. No entanto, o fato mais significativo observado foi o aumento da temperatura inicial de degradação com a infiltração do DVDH, precursor do SiC_xO_y. A introdução de SiC_xO_y, durante sucessivos ciclos de infiltração/pirólise contribuiu para uma maior proteção das fibras de carbono em relação à difusão de oxigênio, mesmo quando os compósitos foram submetidos a altas temperaturas. Similares resultados foram observados por Manocha e colaboradores[39] em compósitos cujas fibras de carbono foram recobertas com SiC_xO_y. Já o compósito HCC-SiC_xO_y/POSS apresentou apenas 48% de perda de massa. Para este compósito a taxa de degradação máxima foi em ~890 °C, podendo ser considerado um excelente

desempenho termoxidativo, em relação ao compósito CC-SiC_xO_y/POSS e a outros similares encontrados na literatura[117, 118]. Nesta série de compósitos cerâmicos, a temperatura inicial de degradação foi maior ou igual a 600 °C.

Comparando-se as curvas termogravimétricas para os compósitos HC e PC, pôde-se observar o efeito da incorporação inicial de uma matriz polimérica precursora de uma fase de $C_{(s)}$ contendo SiO_2 disperso, ou seja a matriz híbrida PBFE/APS, que contribuiu para o aumento da estabilidade térmica do material. Esta matriz gerou sítios de SiO_2 dispersos na fase de $C_{(s)}$, tornando-a mais resistente frente à termoxidação.

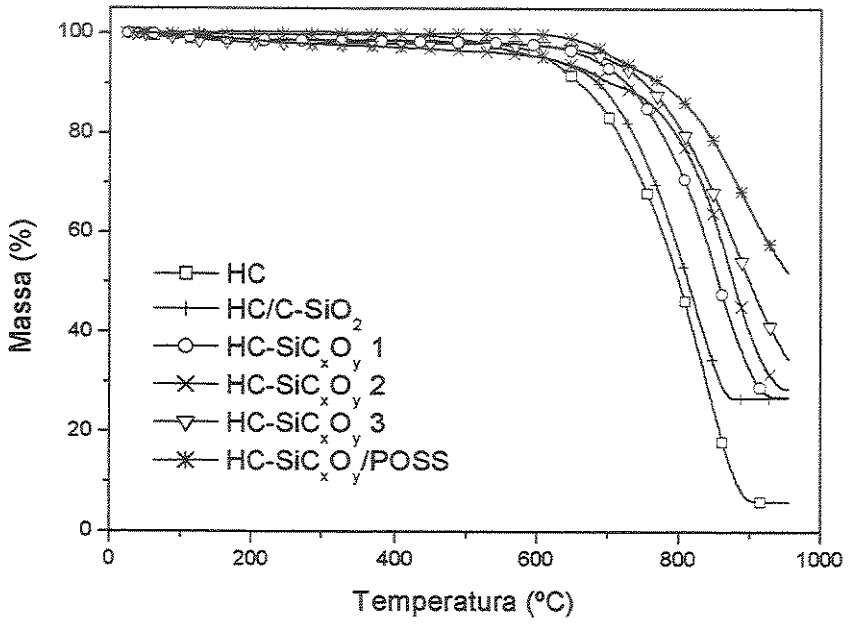


Fig. 24. Curvas termogravimétricas dos experimentos de termoxidação para os compósitos da série HC.

4.4 Estudo morfológico

Na avaliação de um compósito, além dos parâmetros obtidos em ensaios mecânicos, os defeitos físicos do mesmo, tais como: delaminação, fratura, rompimento do reforço, falha na interface fibra/matriz e efeito de arrancamento da fibra (efeito *pull-out)* devem ser examinados. Esses defeitos, introduzidos durante as etapas de processamento foram investigados por microscopia ótica e eletrônica de varredura.

4.4.1 Compósitos poliméricos

O compósito PC apresentou massa específica de 1,73 g/cm^3, após curado. Um defeito comum encontrado em compósitos poliméricos, como por exemplo os manufaturados com resinas termorrígidas, é a presença de vazios. Estes vazios, formados por bolhas de ar aprisionadas na matriz durante o processo de moldagem, ou devido à evolução de componentes voláteis do interior do material à superfície, são normalmente de formato esférico. Como conseqüência destes vazios são gerados canais e trincas, causados pelo encolhimento ou por tensões térmicas e por ciclos de cura inadequados[94, 119, 120]. A análise morfológica de cortes dos compósitos foi efetuada, conforme descrito anteriormente, por microscopia ótica e eletrônica de varredura. No caso da microscopia ótica, o que se observa é o arranjo dos cabos, constituídos de fiibras de carbono, e a fase matriz. No caso da microscopia eletrônica de varredura, são ilustradas fibras, constituintes dos cabos, envolvidas pela matriz. No compósito PC obtido, tanto o resultado de porosidade (5%), determinado pela técnica de intrusão mercúrio, quanto a micrografia ótica (Figura 25A), sugerem a ausência de defeitos aparentes e uma boa adesão da matriz ao tecido de fibras de carbono, permitindo concluir que houve uma boa molhabilidade das fibras de carbono pela matriz de RF. Na micrografia ótica, são observadas regiões com mechas de fibras correspondentes ao urdume (U) e à trama (T) e áreas ricas em RF (R). A ausência de defeitos foi também observada por FESEM, em cortes do compósito (Figura 25B). Pode-se visualizar a

disposição das fibras de carbono no tecido, paralelas entre si. A micrografia sugere ainda que as fibras de carbono foram devidamente recobertas pela resina fenólica.

(A) (B)

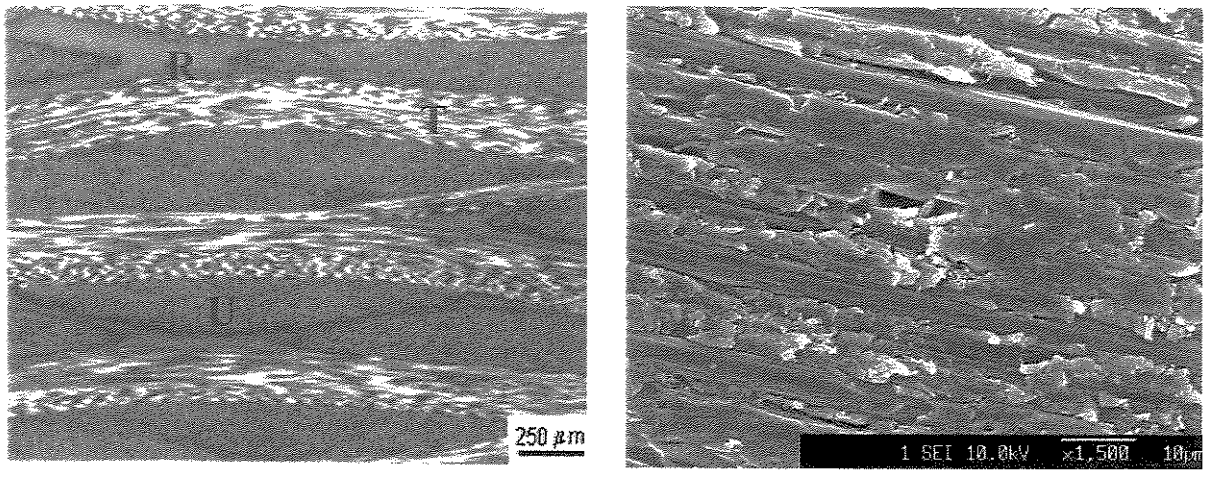


Fig. 25. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito PC.

O compósito HC apresentou massa específica de 1,50 g/cm^3, após curado, e valor de porosidade ainda menor que para o compósito polimérico PC. Não foram detectados defeitos na matriz, como vazios e trincas, Figura 26A. Foi observada boa adesão da matriz PBFE/APS à fibra de carbono e regiões ricas em resina. Micrografias efetuadas por FESEM neste compósito (Figura 26B) também revelaram que as fibras foram completamente envolvidas pela matriz polimérica, com boa adesão na interface. Atribuimos o deslocamento de parte da fibra da matriz, à tensão imposta no compósito pela vibração da serra no momento do corte do corpo de prova.

(A) (B)

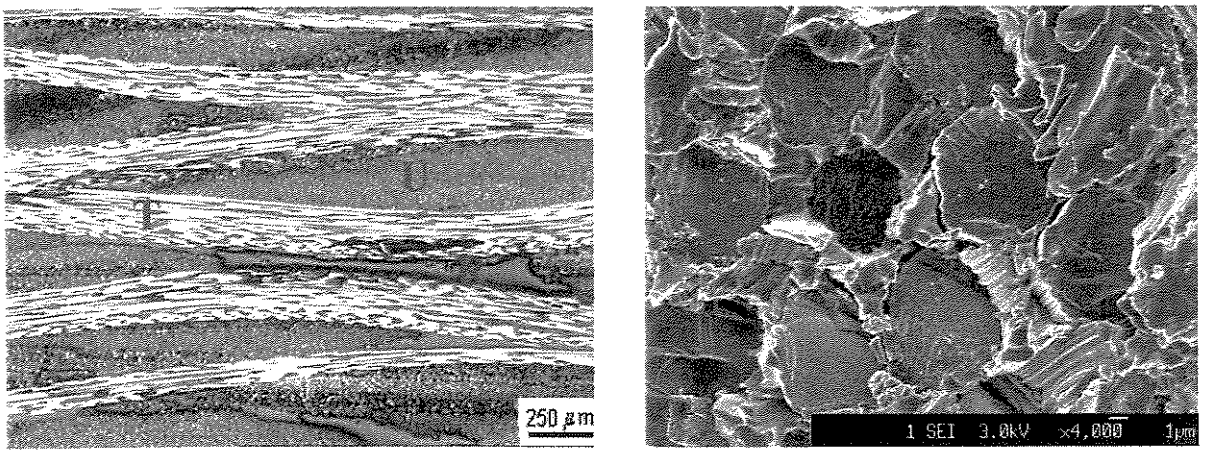


Fig. 26. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito HC.

4.4.2 Compósitos cerâmicos

O compósito CC obtido após a primeira etapa de pirólise à 1000 °C apresentou massa específica de 1,63 g/cm^3, portanto, menor que a do correspondente polimérico, PC, devido à perda de massa do polímero. Na micrografia ótica deste compósito (Figura 27A), foram observadas mudanças unicamente na matriz de carbono, proveniente da resina fenólica. As fibras de carbono componentes do tecido *Plain* são comerciais, e são submetidas a tratamento térmico prévio à temperatura de 1500 °C. Por esse motivo, estas não sofrem mudanças dimensionais durante a pirólise à 1000 °C, sob atmosfera de argônio. Um dos principais fatores que contribuiu para a formação de trincas foi o encolhimento da matriz, pela mineralização da mesma, que no caso de resinas fenólicas, corresponde a ~47% do volume e é uma mudança permanente[121-124]. As mechas correspondentes à trama (T) mantiveram o formato observado no compósito PC e foram observadas trincas transversais (TT). Na micrografia por FESEM, obtida após a primeira pirólise (Figura 27B), observou-se a presença de poros na matriz carbonosa. No entanto, esta matriz continua aderida às fibras de carbono. Este resultado justifica o aumento no valor da porosidade obtido pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio (27,2%).

(A) (B)

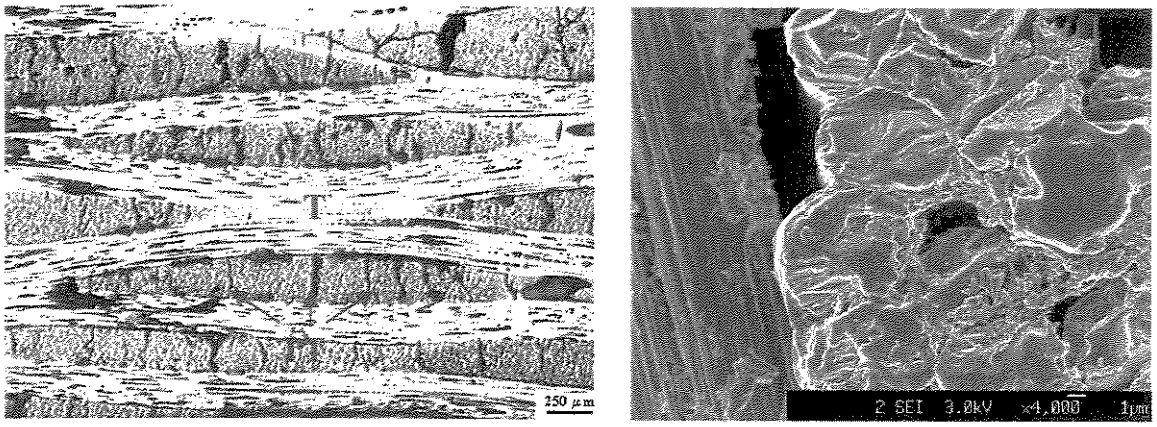


Fig. 27. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito CC.

O compósito CC foi submetido a 3 ciclos de infiltrações a vácuo com a mistura precursora da rede de silicona (DVDH), seguidos de pirólise à 1000 °C, em atmosfera inerte, produzindo a matriz de SiC_xO_y nos compósitos CC-SiC_xO_y X, onde X=1, 2, 3 e corresponde a cada ciclo de infiltração. As micrografias óticas (Figura 28A, 29A, 30A) foram concordantes com os dados obtidos por porosimetria por intrusão de mercúrio, ou seja, observou-se alguns vazios irregulares na superfície do corte do compósito CC-SiC_xO_y 1; uma diminuição do tamanho dos vazios e um maior número de trincas no compósito CC-SiC_xO_y 2, presença de poros pequenos e um menor número de trincas no compósito CC-SiC_xO_y 3. Neste último, as trincas foram transversais na matriz cerâmica, características de tensões térmicas ocorridas durante as sucessivas etapas de pirólise. As microgafias obtidas por FESEM (Figura 28B, 29B, 30B) da superfície dos cortes dos compósitos revelaram regiões com poros redondos, provavelmente inacessíveis à entrada de polímero, e vários de formato irregular. A quantidade de vazios diminuiu com o número de ciclos de infiltração/pirólise. Em CC-SiC_xO_y 2 observou-se um discreto aumento no volume dos poros redondos, provavelmente pela coalescência de poros menores da matriz. Embora não se tenha dados sobre o valor da transição vítrea da fase cerâmica, é possível que perto de 1000 °C esta matriz consiga ter mobilidade suficiente para coalescer poros. No 3º ciclo de infiltração/pirólise observou-se uma uniformidade no volume de espaços vazios entre as mechas e os cabos de fibras de carbono e poros de tamanhos menores que nos compósitos

anteriores, indicando que esta etapa de infiltração foi efetiva no preenchimento dos defeitos existentes nos compósitos anteriores.

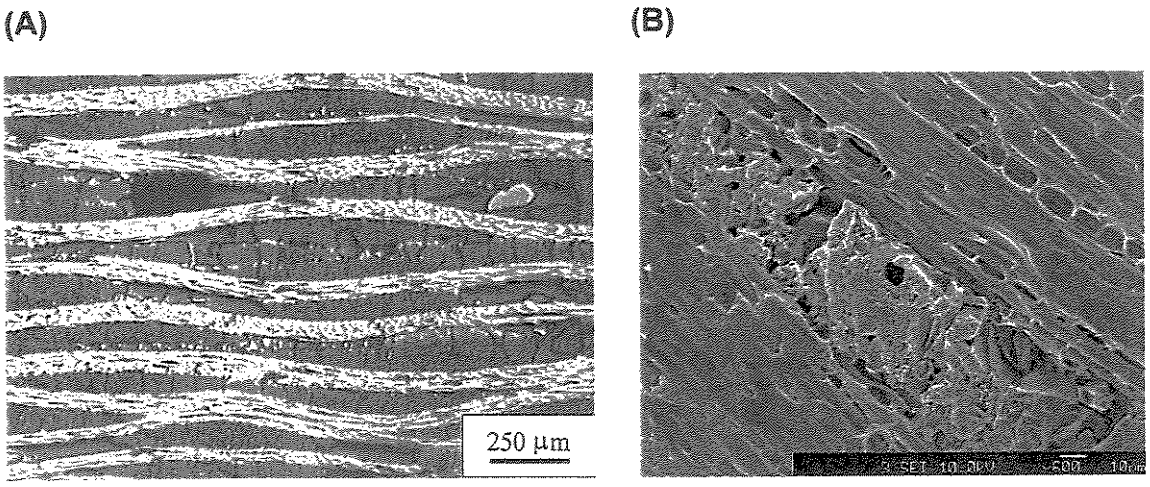


Fig. 28. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito CC-SiC_xO_y 1.

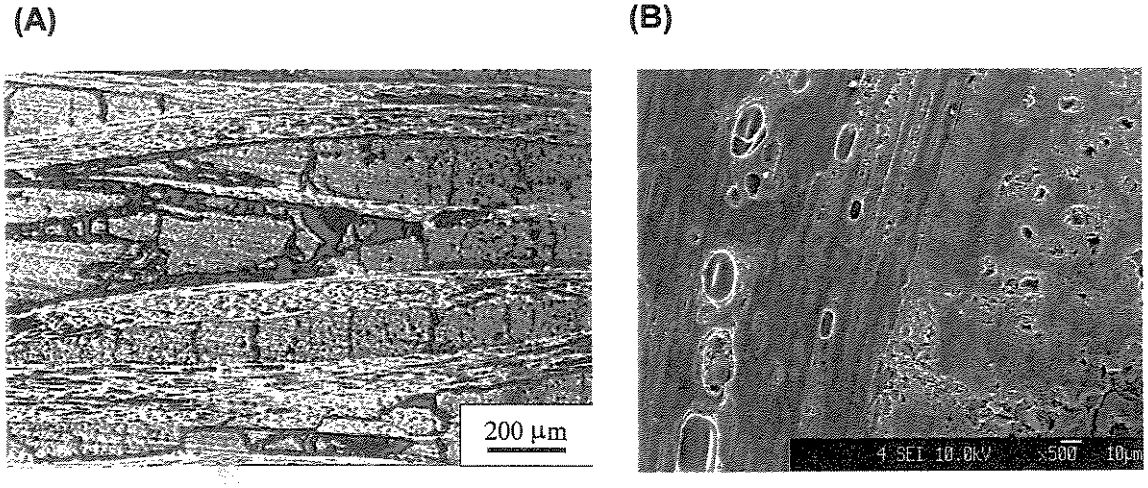


Fig. 29. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito CC-SiC_xO_y 2.

(A) (B)

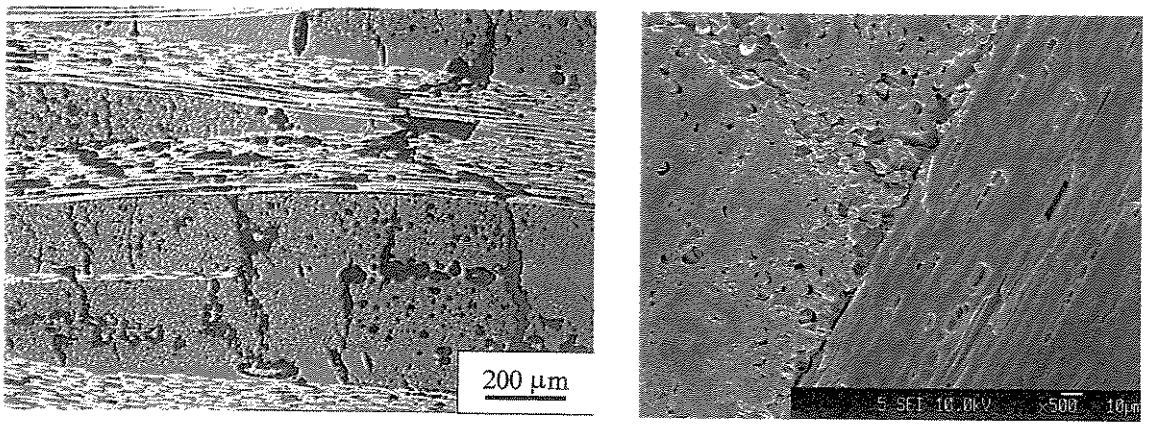


Fig. 30. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito CC-SiC_xO_y 3.

Para todos os compósitos foi observada uma boa adesão da fase cerâmica às fibras de carbono, fundamental para que apresentem maior estabilidade termoxidativa que o compósito CC.

A matriz de SiC_xO_y foi monitorada por microscopia eletrônica de varredura e também por SEM acoplada à técnica de EDS. As imagens das Figuras 31A, 32A, 33A correspondem aos compósitos CC-SiC_xO_y 1, CC-SiC_xO_y 2, CC-SiC_xO_y 3, respectivamente. Nas imagens das Figuras 31B, 32B, 33B são apresentadas as micrografias correspondentes ao mesmo campo de observação da superfície de um corte realizado nos compósitos ilustrados ao lado, onde os pontos claros (áreas brancas), correspondem ao Si proveniente da matriz cerâmica de SiC_xO_y. Foi observado o enriquecimento em Si (aumento dos pontos claros) com o número de ciclos de infiltração/pirólise de DVDH. Além disso, observou-se uma disitribuição uniforme da fase cerâmica entre as fibras, nos compósitos.

(A) (B)

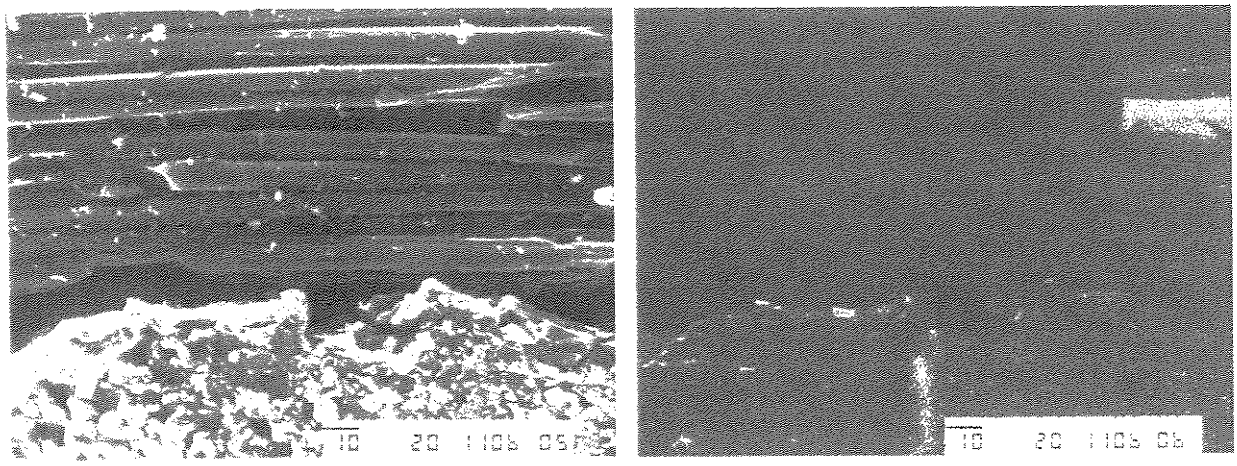


Fig. 31. SEM (A) e mapeamento de Si (B) da superfície de corte do compósito CC-SiC_xO_y 1.

(A) (B)

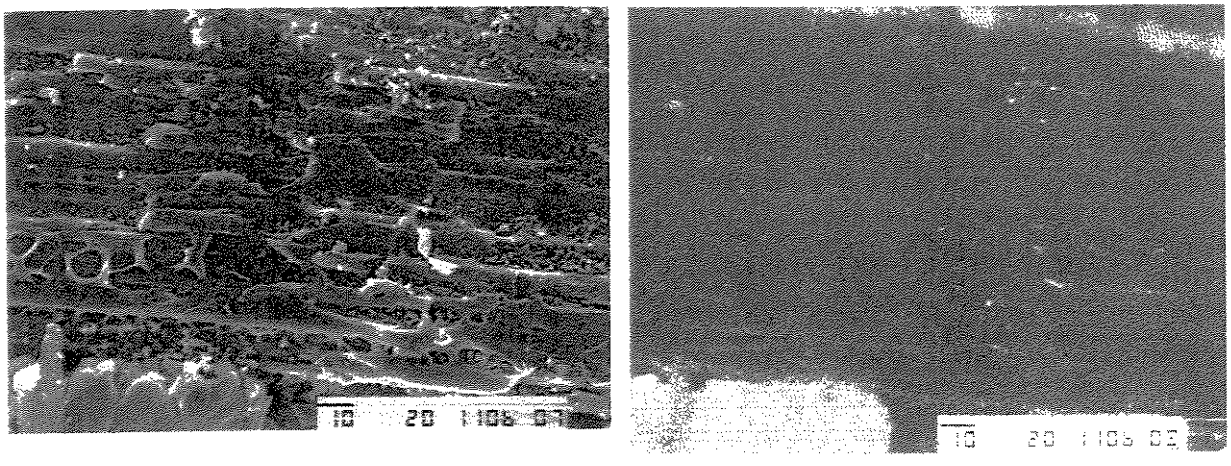


Fig. 32. SEM (A) e mapeamento de Si (B) da superfície de corte do compósito CC-SiC_xO_y 2.

(A) (B)

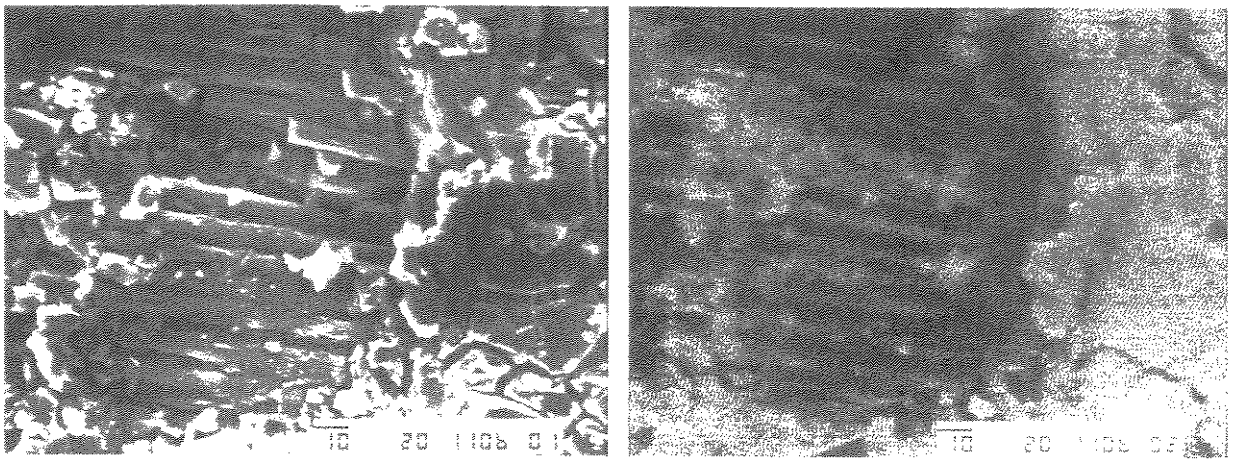


Fig. 33. SEM (A) e mapeamento de Si (B) da superfície de corte do compósito CC-SiC_xO_y 3.

A pirólise do compósito HC à 1000 °C, em atmosfera inerte, deu origem ao compósito HC/C-SiO_2, ou seja, a uma matriz de $C_{(s)}$ contendo SiO_2 disperso. A massa específica para o compósito cerâmico HC/C-SiO_2, determinada pela técnica de picnometria de hélio, foi de 1,45 g/cm^3, um pouco inferior ao de seu precursor HC (1,50 g/cm^3). Na micrografia ótica deste compósito (Figura 34A), foram também observadas mudanças unicamente na matriz cerâmica, proveniente da contração da matriz híbrida. As regiões ricas em matriz cerâmica podem ser visualizadas na parte inferior da micrografia. Algumas trincas tranversais foram ainda observadas na matriz mas com menor incidência do que no compósito CC. A micrografia obtida por FESEM (Fig. 34B) revela e presença de espaços vazios entre as fibras de carbono, distribuídas aleatoriamente na superfície do corte.

(A) (B)

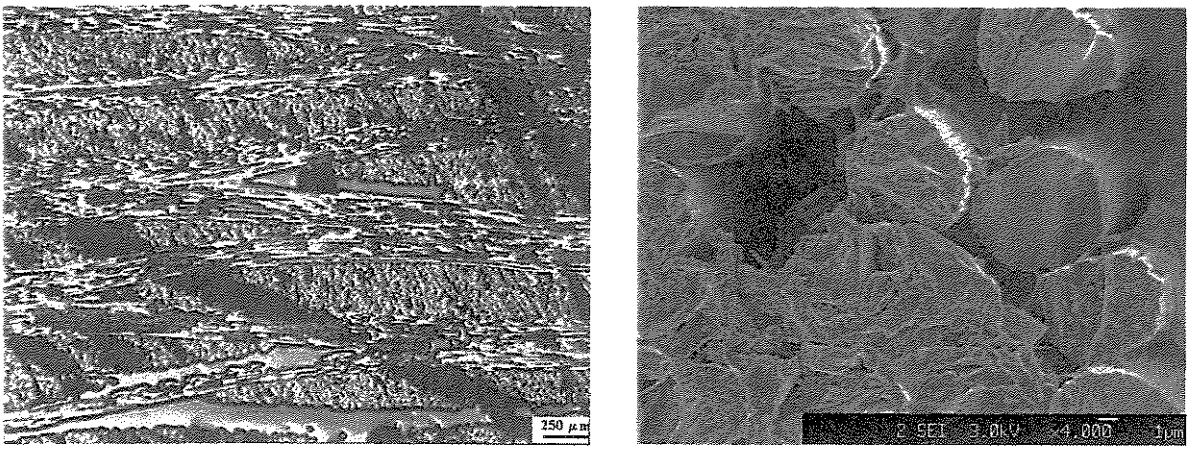


Fig. 34. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito HC/C-SiO_2.

O compósito HC/C-SiO_2, assim como o compósito CC, foi submetido a 3 ciclos de infiltrações a vácuo com a mistura precursora da rede de silicona (DVDH), seguidos de pirólise à 1000 °C, em atmosfera inerte. De modo similar ao anterior, os compósitos foram denominados HCC-SiC_xO_y X, onde X=1, 2, 3. As micrografias óticas apresentadas nas Figuras 35A, 36A e 37A ilustram a superfície de cortes efetuados nos compósitos descritos acima. Pode-se notar que após o 1º ciclo de infiltração/pirólise, a presença de poros e trincas foi consideravelmente reduzida, em comparação ao compósito anterior, HC/C-SiO_2. Não foram observadas mudanças significativas nas micrografias óticas dos compósitos HCC-SiC_xO_y 1 e HCC-SiC_xO_y 2 o que pode ser justificado a partir da análise dos resultados obtidos pela técnica de intrusão de mercúrio, que revelou apenas uma pequena variação nos valores de porosidade. Essa análise revelou ainda um aumento nos valores de porosidade para o compósito HCC-SiC_xO_y 3 e é concordante com a micrografia ótica correspondente a este compósito que mostra regiões com maior incidência de trincas transversais e poros.

De modo geral, nas Figuras 35B, 36B e 37B observou-se que tanto as matrizes poliméricas quanto as cerâmicas apresentaram boa adesão às fibras de carbono, distribuindo-se uniformemente no compósito. Embora os valores de porosidade e algumas imagens das microscopias óticas tenham revelado que os compósitos da série

HC apresentaram mais defeitos que os da série PC, observou-se que as sucessivas etapas de infiltração/pirólise contribuiram para a obtenção de estruturas menos porosas em ambas as séries.

(A) (B)

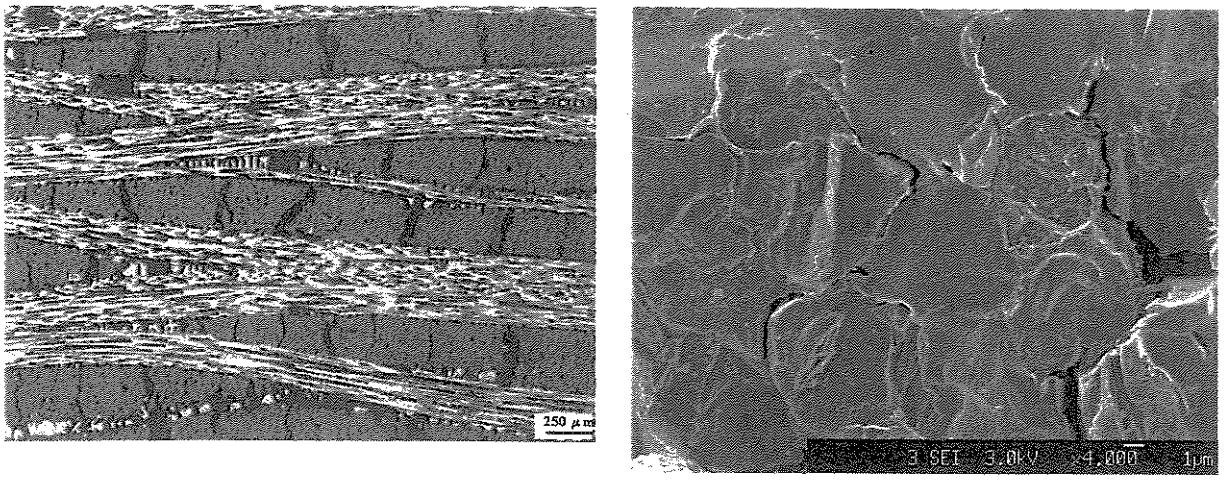


Fig. 35. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito HCC-SiC_xO_y 1.

(A) (B)

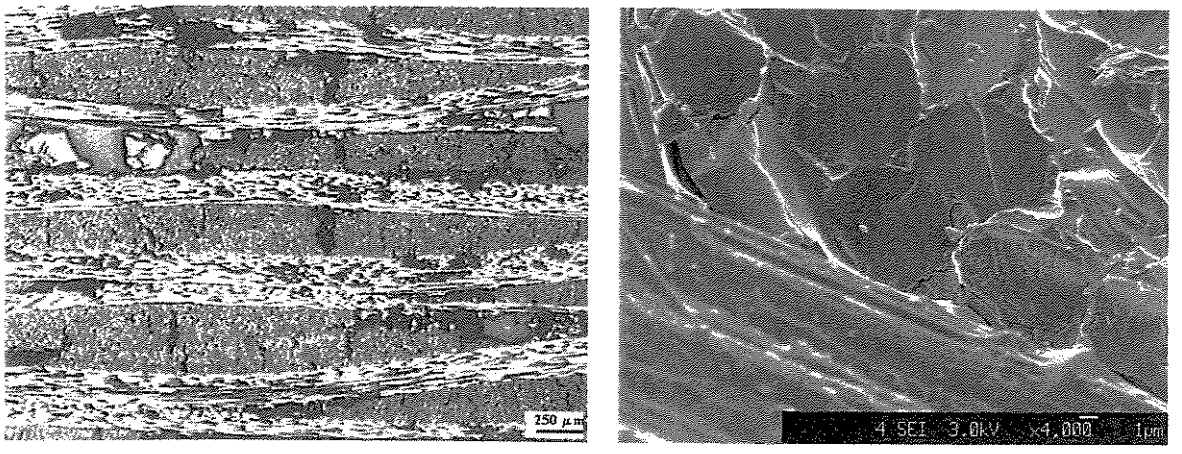


Fig. 36. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito HCC-SiC_xO_y 2.

(A) (B)

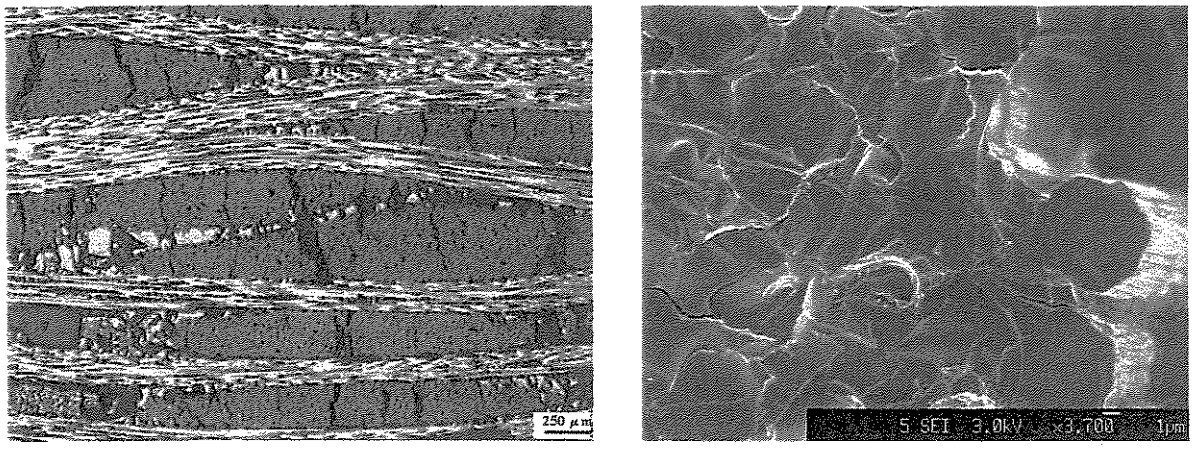


Fig. 37. Micrografia ótica (A) e FESEM (B) da superfície de corte do compósito HCC-SiC_xO_y 3.

As Figuras 38A, 39A, 40A, 41A e 42A ilustram outras imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os compósitos em questão. Para todos os compósitos da série foi observada boa adesão fibra-matriz. Na micrografia do compósito HCC-SiC_xO_y/POSS não foi possível visualizar a superfície da fibra de reforço devido ao recobrimento com o filme de POSS. Isso indica que este filme selou a superfície do compósito e as imperfeições presentes neste, de forma homogênea.

As imagens obtidas por mapeamento de Si (Figuras 38B, 39B, 40B, 41B e 42B) revelaram o aumento da quantidade de Si, e, portanto da fase cerâmica de SiC_xO_y com o número de ciclos de infiltração/pirólise, de forma mais uniforme que nos compósitos da série PC.

(A) (B)

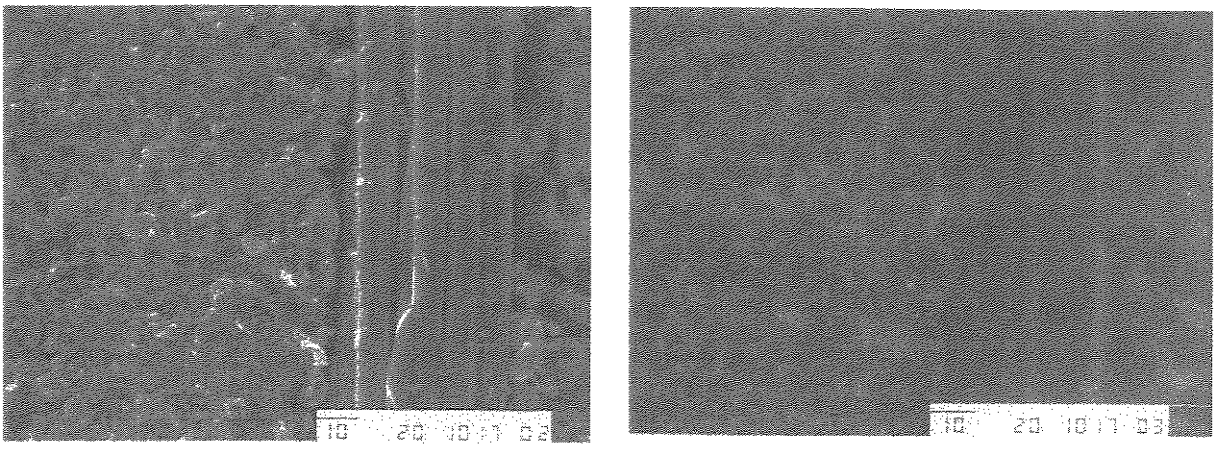


Fig. 38. SEM (A) e mapeamento de Si (B) da superfície de corte do compósito HC/C-SiO_2.

(A) (B)

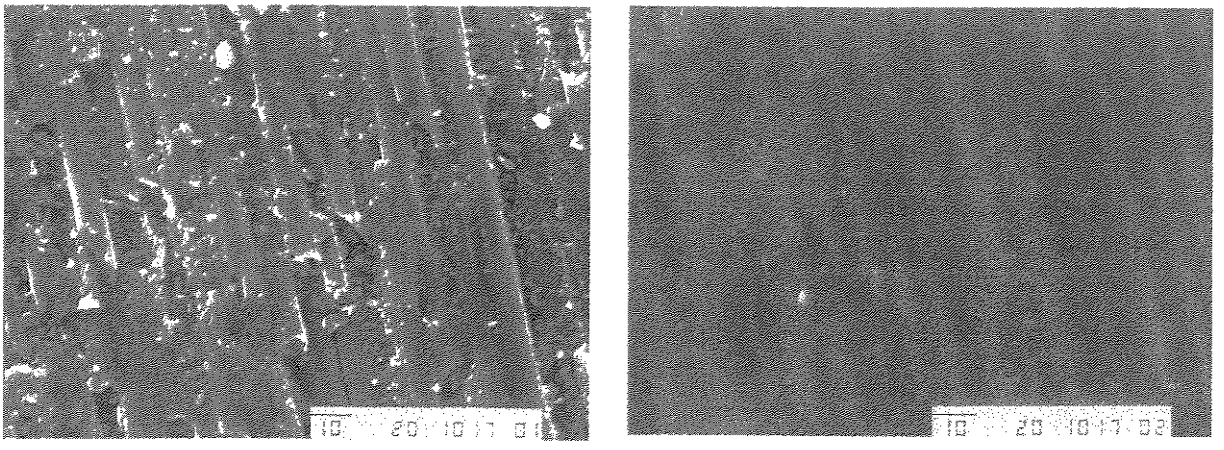


Fig. 39. SEM (A) e mapeamento de Si (B) da superfície de corte do compósito HCC-SiC_xO_y 1.

(A) (B)

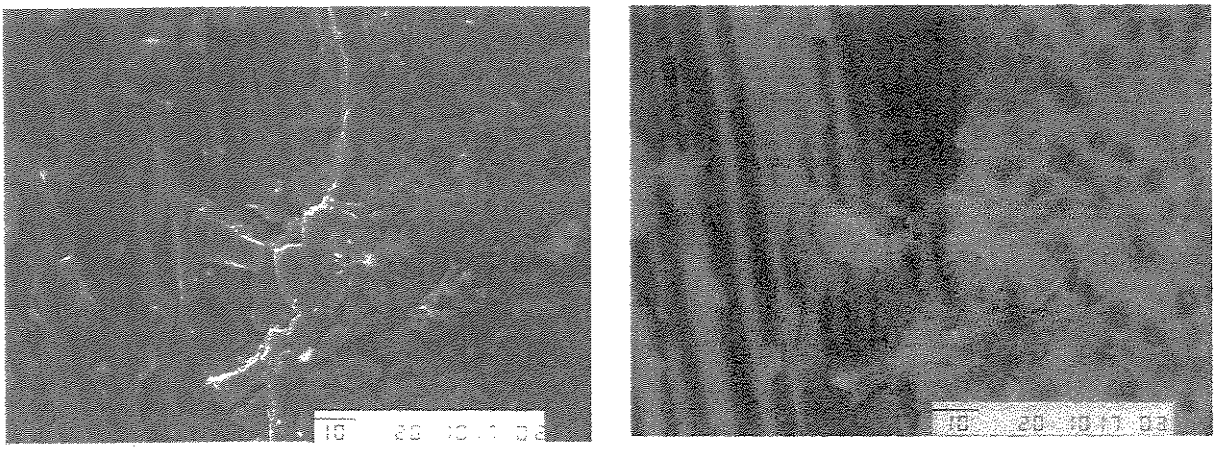


Fig. 40. SEM (A) e mapeamento de Si (B) da superfície de corte do compósito HCC-SiC_xO_y 2.

(A) (B)

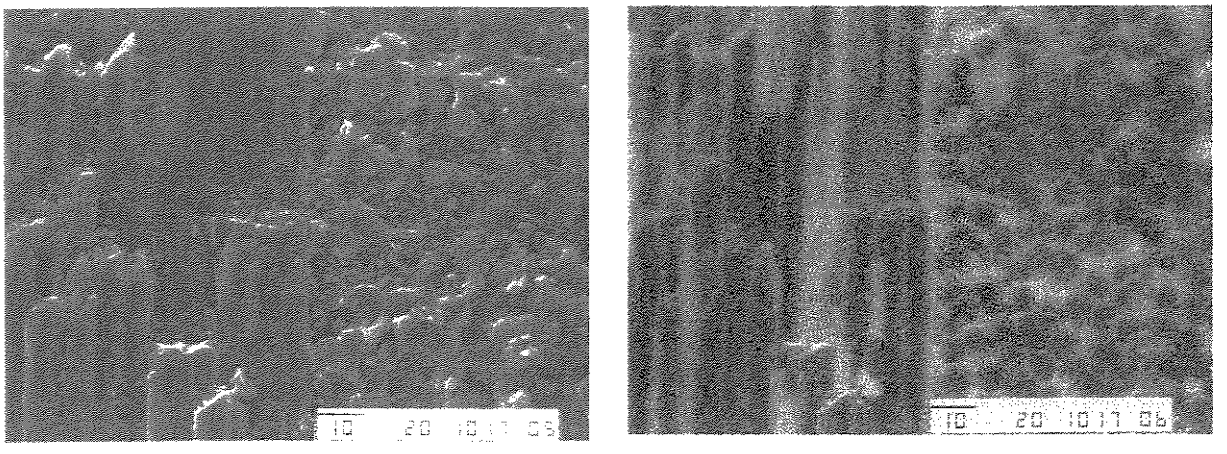


Fig. 41. SEM (A) e mapeamento de Si (B) da superfície de corte do compósito HCC-SiC_xO_y 3.

(A) (B)

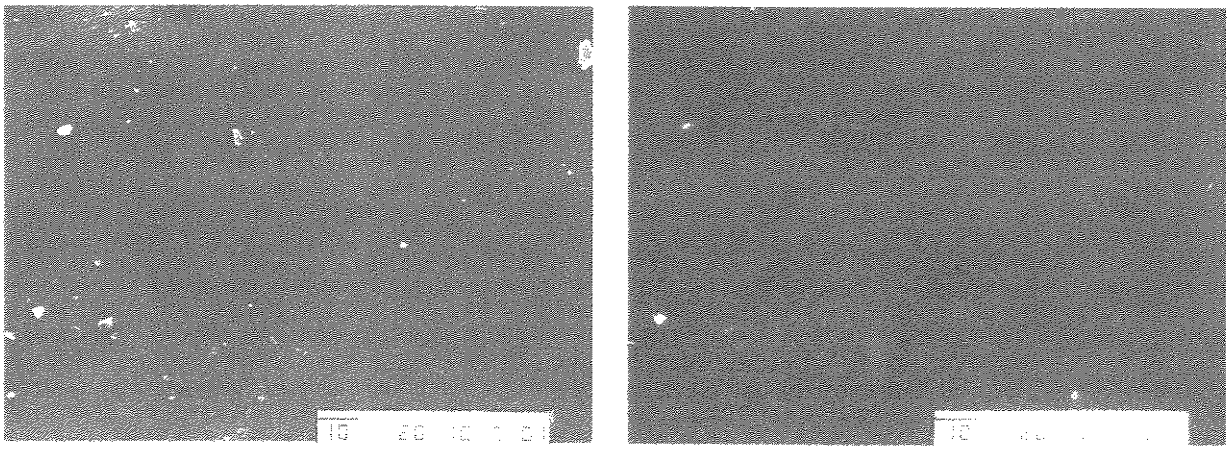


Fig. 42. SEM (A) e mapeamento de Si (B) da superfície de corte do compósito HCC-SiC_xO_y/POSS.

4.5 Estudo das propriedades mecânicas dos compósitos

4.5.1 Ensaio de amortecimento

Compósitos com boa adesão fibra/matriz e baixa porosidade exibem pouca dissipação de energia durante o ciclo de amortecimento. Nos compósitos em questão, a dissipação de energia é devida à fricção interna causada por escorregamento de planos em regiões com pouca adesão fibra/matriz ou por delaminações. Áreas ou regiões com trincas, poros ou fibras rompidas também são responsáveis por dissipação de energia durante o amortecimento[91]. O fator que reflete o nível de fricção interna do material é denominado fator de amortecimento (ς).

A Figura 43 ilustra uma amostra fixada no dispositivo de engaste com uma das extremidades vibrando livremente como uma viga engastada. A amostra foi usinada em forma de viga plana e a condição de contorno escolhida para o ensaio foi a engastada-livre. Ao implementar esta condição, precauções foram tomadas no sentido de se garantir uma base de engaste suficientemente rígida, evitando assim que as

freqüências naturais da base fiquem fora da faixa de freqüências investigada. Por este motivo, as amostras foram engastadas através de um dispositivo de engaste rigidamente fixado a um bloco de metal, com auxílio de parafusos. O comprimento livre de cada amostra, após engaste, foi de 100 mm. Um martelo de impacto foi utilizado para aplicar uma excitação impulsiva à amostra e a resposta foi medida através de um acelerômetro posicionado no ponto de aplicação da força.

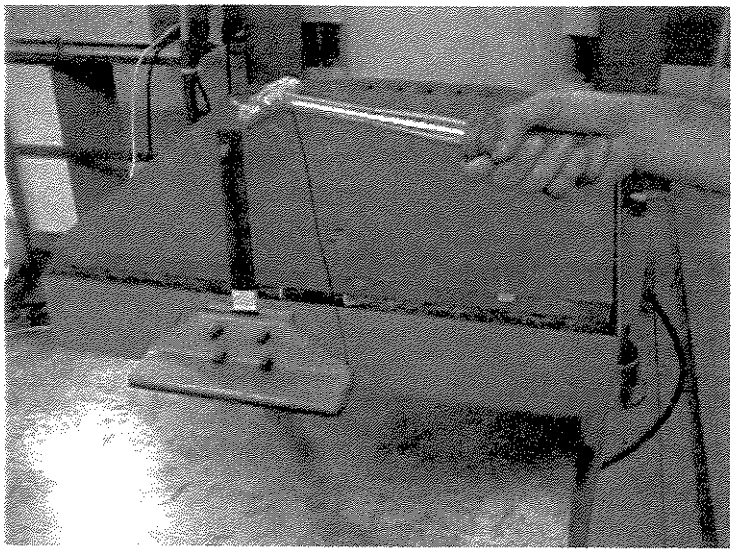
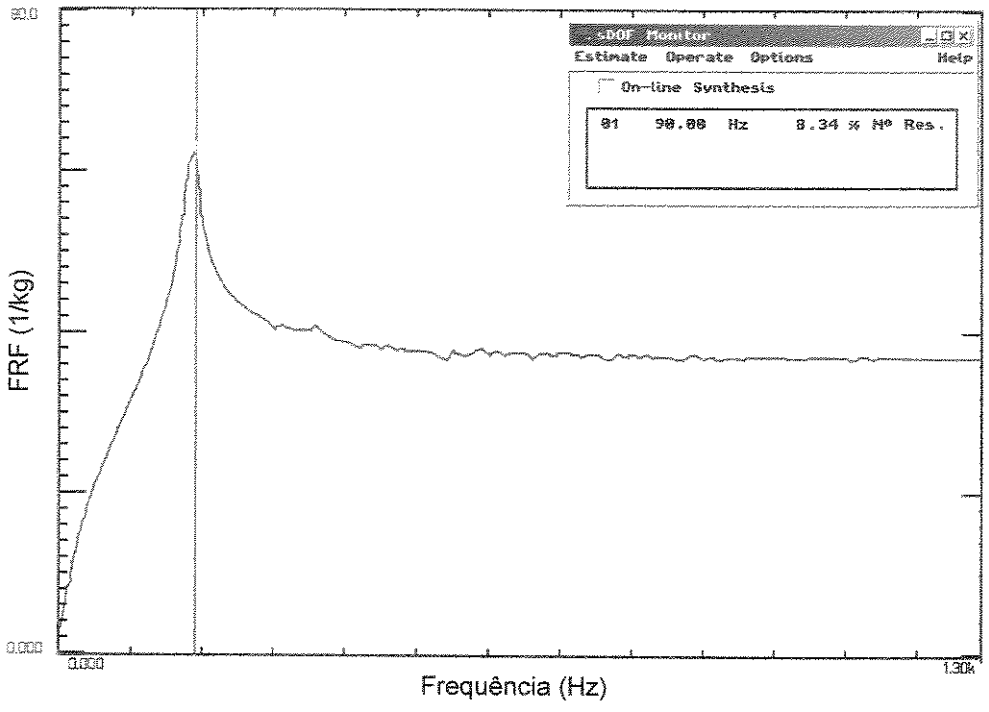


Fig. 43. Detalhe do dispositivo de engaste e da amostra vibrando livremente.

Após aquisição e processamento dos sinais, as funções de resposta em freqüência (FRF) obtidas no ensaio foram transferidas para um microcomputador PC e exportadas para o formato de leitura do aplicativo computacional LMS CADA-PC. As freqüências naturais e os fatores de amortecimento foram estimados pelo método de identificação denominado sistema de um grau de liberdade (SDOF) que opera no domínio da freqüência denominado "Circle-Fitting"[100]. O algoritmo estima os parâmetros modais a partir da seleção de pontos identificados como valores máximos do módulo da FRF, conforme indicado na Figura 44. Não foi detectado ruído durante a aquisição das FRF´s, fato este que contribuiu para a obtenção de picos de frequência precisos e bem definidos. A Tabela 14 contém os resultados obtidos nos ensaios de amortecimento por vibração livre para os compósitos PC (polimérico) e CC-SiC_xO_y/POSS (cerâmico). As vigas foram usinadas com o mesmo comprimento a fim de permitir a comparação dos valores obtidos[30, 94].

(A)



(B)

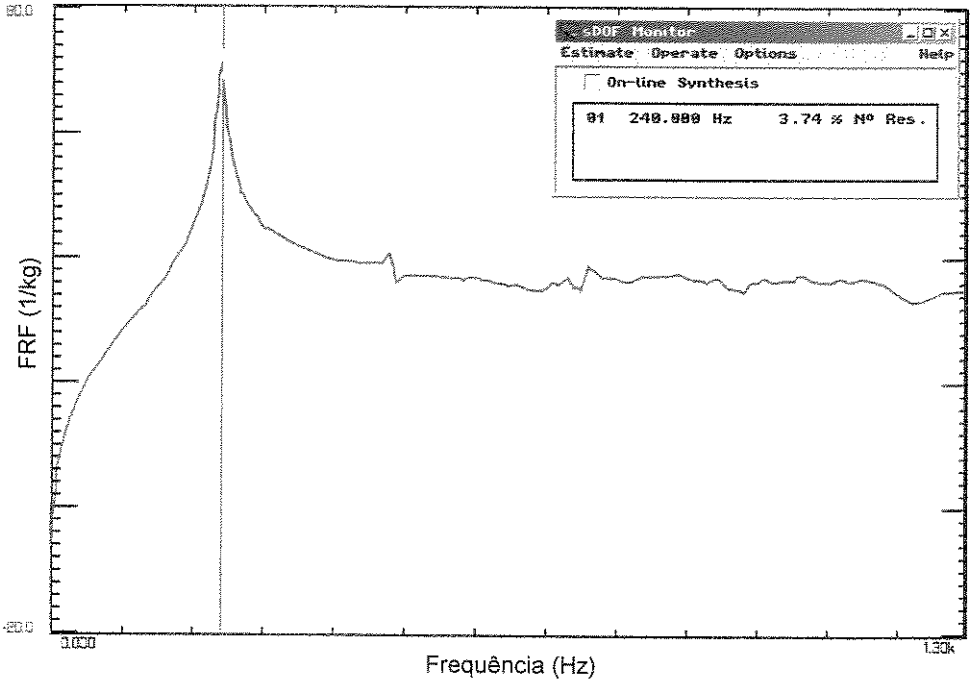


Fig. 44. FRF´s obtidas para os compósitos PC (A) e CC-SiC_xO_y/POSS (B).

TABELA 14. Resultados do ensaio de amortecimento de vibração para os compósitos PC e CC-SiC_xO_y/POSS.

	f (Hz)*	ς	E´ (GPa)	E´´ (GPa)	Δ	Tan δ
PC	90	0,083	11,7	0,19	0,052	0,017
CC-SiC_xO_y/POSS	240	0,037	82,4	6,03	0,230	0,073

* vigas com o mesmo comprimento livre = 100mm

O fenômeno de amortecimento em materiais compósitos reforçados por fibras deriva essencialmente da matriz e da interface fibra/matriz. Isso ocorre porque a principal fonte de amortecimento interno depende da viscoelasticidade associada ao deslizamento relativo na interface entre a fibra e a matriz.

Em geral, para os compósitos carbonizados observa-se um acréscimo nas frequências de ressonância e, como consequência deste fato, um decréscimo no módulo de armazenamento, em relação aos compósitos poliméricos devido, principalmente, ao surgimento de poros e trincas após pirólise[94]. Comparando-se PC com CC-SiC_xO_y/POSS, observou-se o acréscimo tanto no valor da frequência de ressonância quanto no módulo de armazenamento (E'). O aumento de E' após sucessivas etapas de pirólise ocorreu devido ao alto módulo elástico do carbono vítreo (25 GPa), matriz constituinte do compósito CC-SiC_xO_y/POSS, em relação ao módulo elástico da resina fenólica (5 GPa), matriz formadora do compósito PC. Além disso, o compósito foi recoberto com POSS que é uma resina vítrea de silicona. O aumento observado no E' refletiu no aumento do módulo de perda (E"). Geralmente, compósitos com boa adesão e pouca porosidade exibem pouca dissipação de energia durante ciclos de amortecimento e, consequentemente, baixos valores de módulo de perda em relação aos correspondentes compósitos poliméricos.

Como mencionado anteriormente, os valores do fator de amortecimento (ς) estão diretamente relacionados com o comportamento viscoelástico do material[94] e refletem a dissipação de energia entre dois ciclos sucessivos de amortecimento. Portanto, o compósito cerâmico CC-SiC_xO_y/POSS dissipa proporcionalmente metade da energia correspondente ao compósito polimérico, entre ciclos consecutivos.

Compósitos cerâmicos usualmente apresentam redução nos valores de Tan δ e de decaimento logarítmico (Δ), em relação aos poliméricos. No entanto foi obervado um comportamento contrário nos compósitos PC e CC-SiC_xO_y/POSS, devido aos sucessivos ciclos de infiltração/pirólise que contribuiram para a redução nos valores de porosidade, e o recobrimento com um filme de POSS. Ambos os parâmetros (Tan δ e Δ) podem ser inversamente relacionados à porosidade do material, ou seja, quanto maiores os valores de porosidade, menores serão os valores de Tan δ e de Δ. A Tan δ refletiu os valores de E' e E" dos materiais analisados.

O mesmo ensaio dinâmico foi efetuado para os compósitos da série HC. Os valores de frequência, identificados como valores máximos da FRF, foram obtidos nas curvas ilustradas nas Figuras 45, 46 e 47.

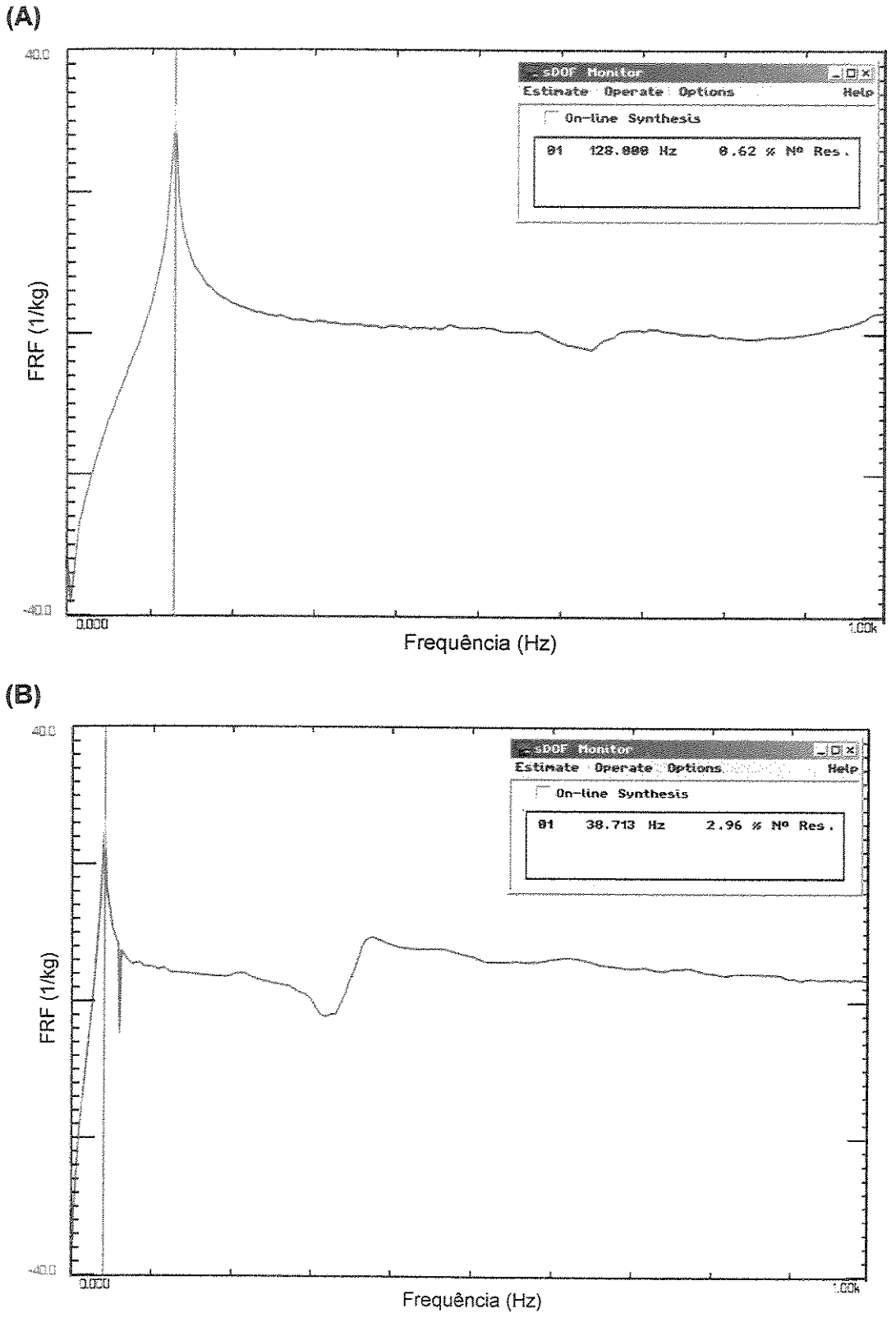


Fig. 45. FRF´s obtidas para os compósitos HC (A), HC/C-SiO_2 (B).

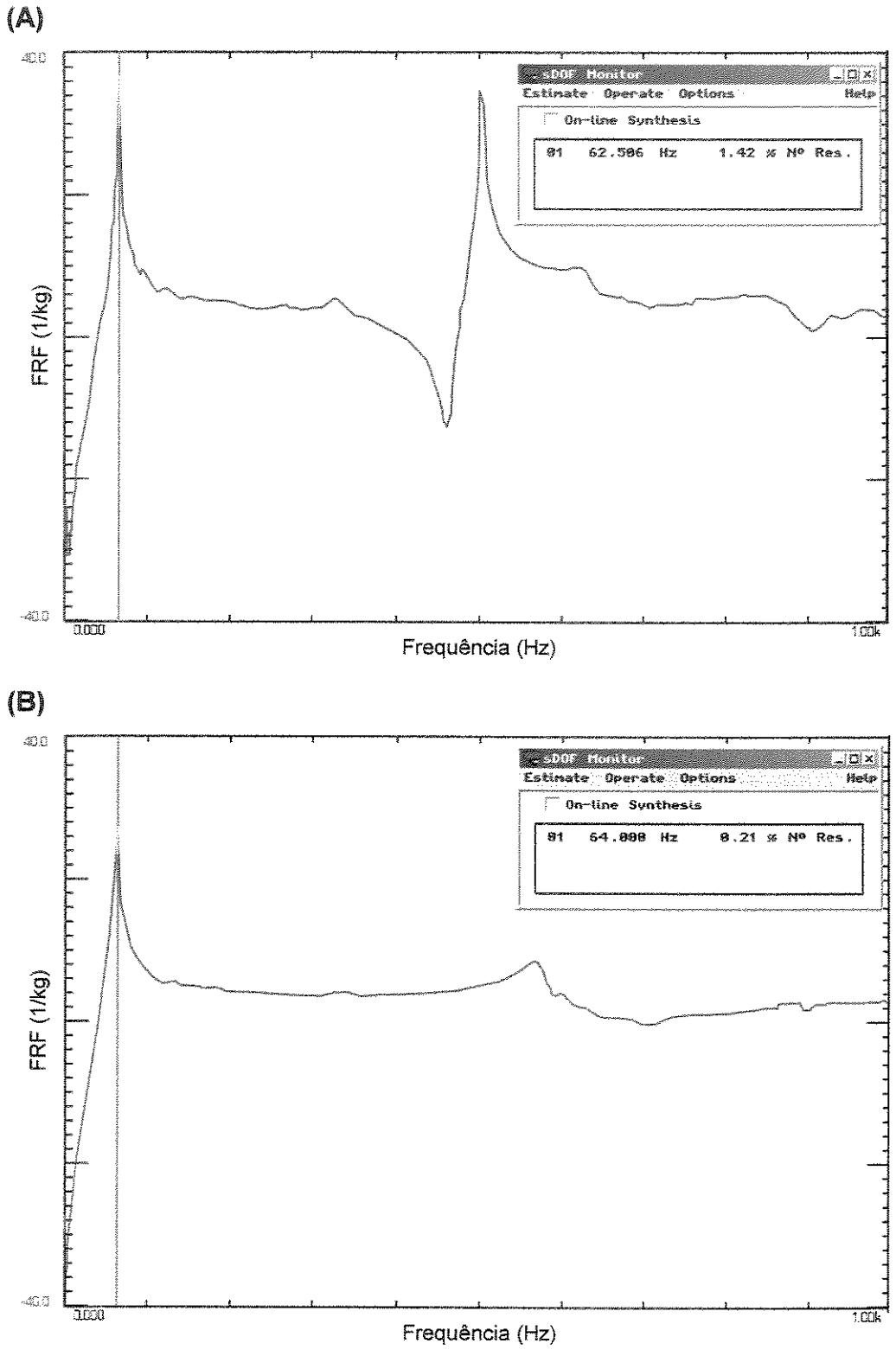


Fig. 46. FRF´s obtidas para os compósitos HCC-SiC_xO_y 1(A), HCC-SiC_xO_y 2 (B).

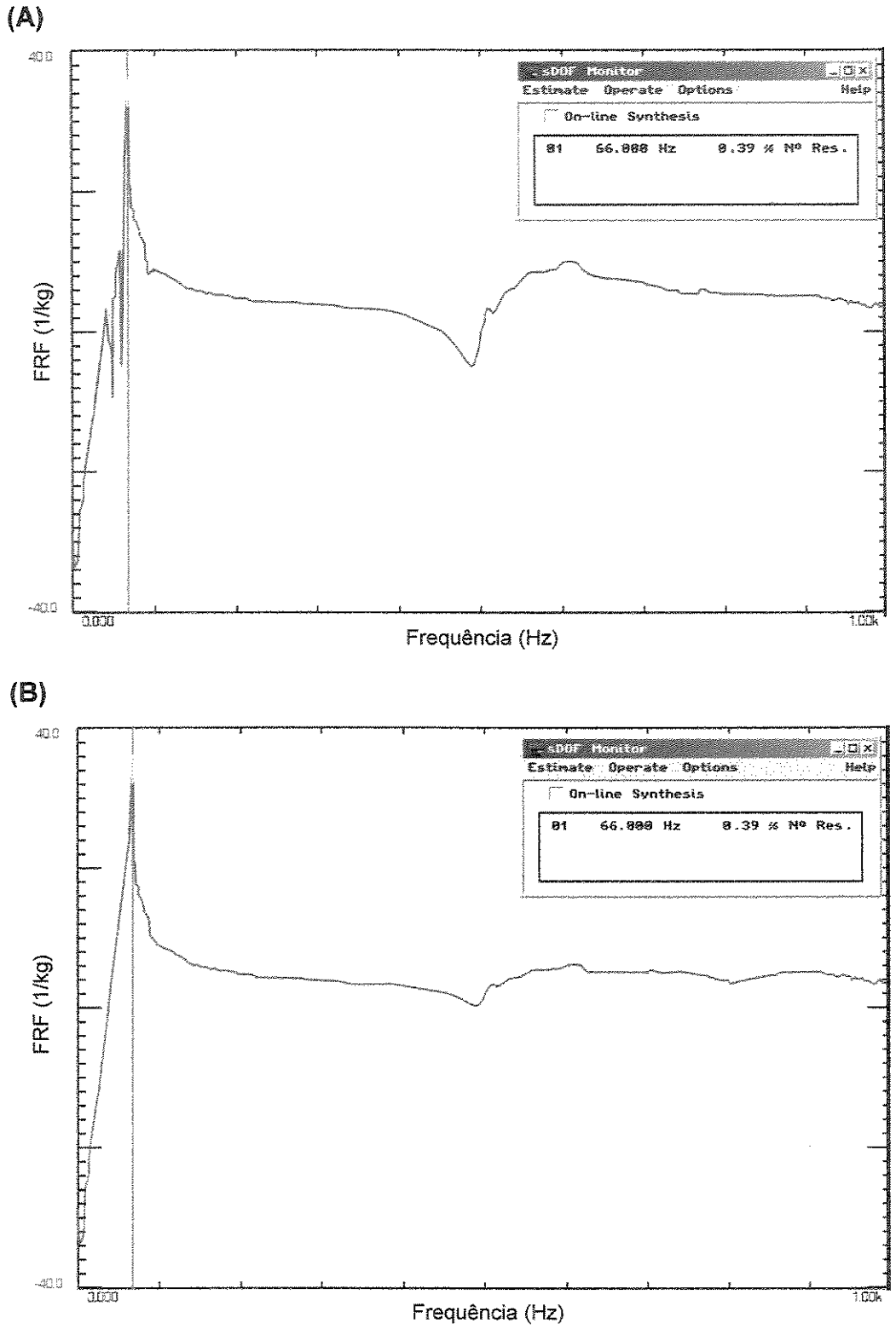


Fig. 47. FRF´s obtidas para os compósitos HCC-SiC_xO_y 3 (A) e HCC-SiC_xO_y/POSS (B).

Na Tabela 15 encontram-se os resultados obtidos nos ensaios de amortecimento por vibração livre para os compósitos da série HC. Após conversão do compósito HC à cerâmica (HC/C-SiO_2) foi observada uma grande redução no valor de frequência, f. As etapas de infiltração/pirólise seguintes, contribuíram para o aumento nos valores da frequência de ressonância, como consequência do aumento na rigidez do material. Para os compósitos da série PC, foi observada uma tendência inversa, ou seja, após etapas de infiltração/pirólise houve aumento no valor da frequência, em relação ao compósito polimérico. Após a conversão do compósito polimérico HC ao cerâmico HC/C-SiO_2, observou-se ainda o aumento nos valores de Tan δ e ς. Esses parâmetros refletem a capacidade de dissipação de energia dos materiais. Nos compósitos cerâmicos, com alta porosidade, a capacidade dissipativa é maior que nos compósitos poliméricos. Com a redução da porosidade, devido as sucessivas etapas de densificação, esses valores voltaram a diminuir.

A conversão do compósito HC à cerâmica, induziu à formação de trincas e poros na microestrutura do compósito HC/C-SiO_2 e foi responsável pela diminuição nos valores de módulo de armazenamento (E'). Em seguida, foi observado um aumento gradativo nos valores de E' como consequência das etapas de densificação.

Os valores de E" para esta série de compósitos também apresentou comportamento diferente do observado na série de compósitos anterior, PC, Tabela 14. O alto valor de E" observado para o compósito HC foi devido à matriz polimérica híbrida formadora deste. Compósitos obtidos com matrizes viscoelásticas exibem maior dissipação de energia que os compósitos com matriz cerâmica. Já os compósitos submetidos a sucessivas etapas de infiltração/pirólise, devido à boa adesão fibra/matriz e pouca porosidade, exibem baixa dissipação de energia e, consequentemente, baixos valores de módulo de perda.

Os resultados obtidos para o compósito HCC-SiC_xO_y/POSS no ensaio de amortecimento foram idênticos aos obtidos para o compósito anterior, HCC-SiC_xO_y 3, uma vez que ambos os materiais tiveram o mesmo número de infiltrações e pirólises e diferem entre si somente no fato de que o compósito HCC-SiC_xO_y/POSS, foi adicionalmente recoberto com uma fina camada de POSS.

TABELA 15. Resultados do ensaio de amortecimento de vibração para os compósitos da série HC.

	f (Hz)*	ς	E´ (GPa)	E´´ (GPa)	Δ	Tan δ
HC	128	0,006	22,9	0,28	0,038	0,012
HC/C-SiO_2	38,7	0,029	2,1	0,12	0,182	0,058
HCC-SiC_xO_y 1	62,5	0,014	5,7	0,16	0,088	0,028
HCC-SiC_xO_y 2	64	0,002	6,0	0,02	0,013	0,004
HCC-SiC_xO_y 3	66	0,004	6,4	0,05	0,025	0,008
HCC-SiC_xO_y/POSS	66	0,004	6,3	0,05	0,025	0,008

* vigas com o mesmo comprimento livre = 100mm

Comparando-se os resultados obtidos para os compósitos poliméricos das duas séries (PC e HC), concluiu-se que o compósito HC possui maior rigidez que o compósito PC, provavelmente como consequência da maior reticulação da matriz PBFE/APS, utilizada na moldagem do compósito HC que a da matriz RF utilizada na moldagem do compósito PC. Deve-se lembrar que o mero de silsesquioxano PBFE/APS é hexafuncional, ou seja, possui seis funções Si-OEt que sob hidrólise/condensação gera uma resina tridimensional altamente reticulada.

Os resultados obtidos para os dois compósitos cerâmicos finais (CC-SiC_xO_y/POSS e HCC-SiC_xO_y/POSS) permitem concluir que o compósito cerâmico CC-SiC_xO_y/POSS possui maior capacidade dissipativa que o compósito HCC-SiC_xO_y/POSS. É sabido que regiões com defeitos contribuem para a dissipação de energia e, embora o compósito CC-SiC_xO_y/POSS tenha apresentado menor valor de porosidade (0,8%) que o HCC-SiC_xO_y/POSS (1,4%), acredita-se que novos sítios dissipadores de energia (por exemplo, novas interfaces) tenham se formado durante a densificação e que isto tenha contribuído para a obtenção de um maior valor de fator de amortecimento para o primeiro. Em relação aos compósitos poliméricos PC e HC, o

primeiro também apresentou maior fator de amortecimento mas menor frequência de ressonância.

4.5.2 Ensaio de cisalhamento Iosipescu

O ensaio de cisalhamento Iosipescu ocorreu conforme descrito no item 3.3.9 e os parâmetros obtidos, resistência (τ_{12}) e módulo de cisalhamento (G_{12}), para o compósito CC-SiC_xO_y/POSS são apresentados na Tabela 16.

TABELA 16. Valores de resistência e módulo de cisalhamento obtidos pelo ensaio de cisalhamento Iosipescu.

Propriedades	CC-SiC_xO_y/POSS
τ_{12} (MPa)	12 ± 3,6
G_{12} (GPa)	19,3 ± 1,8

A Figura 48 mostra a curva típica de tensão em função da deformação total obtida para o compósito CC-SiC_xO_y/POSS. Pode-se observar que a curva obtida em cisalhamento Iosipescu possui um formato de semi-parábola similar às curvas obtidas durante um ensaio de tração estático. A fratura dos corpos de prova ocorreu perpendicular à superfície lateral do entalhe, formando um ângulo de 45° com as forças cisalhantes, induzidas por um estado puro de tensão na região central ac da amostra. Esse modo de falha é característico de materiais com fratura frágil, como os materiais compósitos cerâmicos. Embora não se tenha dados de valores de resistência e de módulo em cisalhamento para o compósito PC, sabe-se que há influência do tipo de matriz utilizada nestes valores[125]. O valor da resistência ao cisalhamento obtido para o compósito CC-SiC_xO_y/POSS é menor que o obtido para compósitos CRFC bidirecionais, que é de ~50 MPa. Entretanto, o módulo de cisalhamento apresentou valores similares. Os valores de τ_{12} e G_{12} para o compósito CC-SiC_xO_y/POSS são

característicos de materiais com microestrutura cuja presença de defeitos (porosidade e microtrincas) é inerente ao material[125].

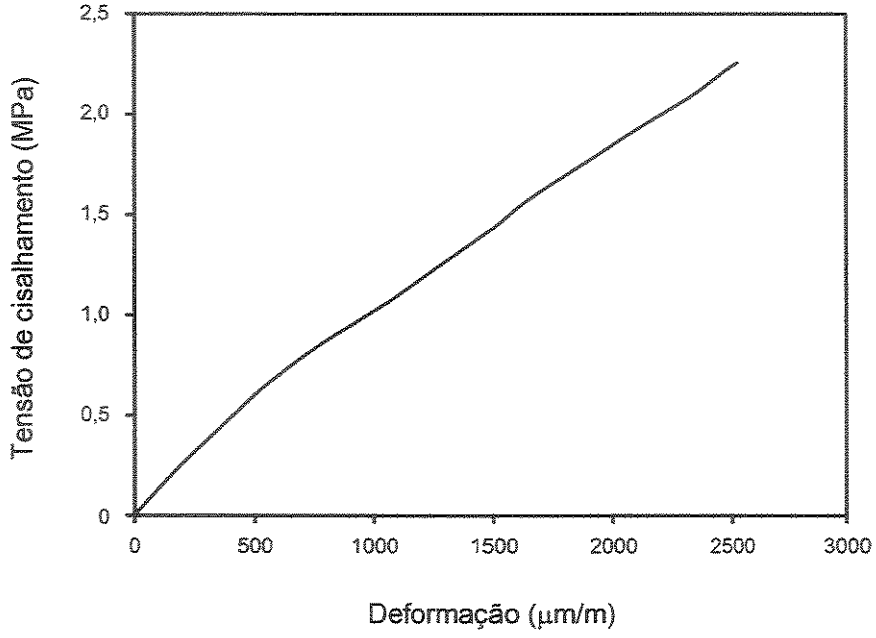


Fig. 48. Curva tensão/deformação obtida durante o ensaio de cisalhamento Iosipescu para o compósito CC-SiC_xO_y/POSS.

Da série HC, dois lotes de amotras (HC e HCC-SiC_xO_y/POSS) foram selecionados para os testes de cisalhamento Iosipescu. Os valores de resistência (τ_{12}) e de módulo em cisalhamento (G_{12}) obtidos para os compósitos HC e HCC-SiC_xO_y/POSS estão apresentados na Tabela 17, e mostram dependência da natureza da matriz nos compósitos em questão.

TABELA 17. Valores de resistência e módulo de cisalhamento obtidos pelo ensaio de cisalhamento Iosipescu.

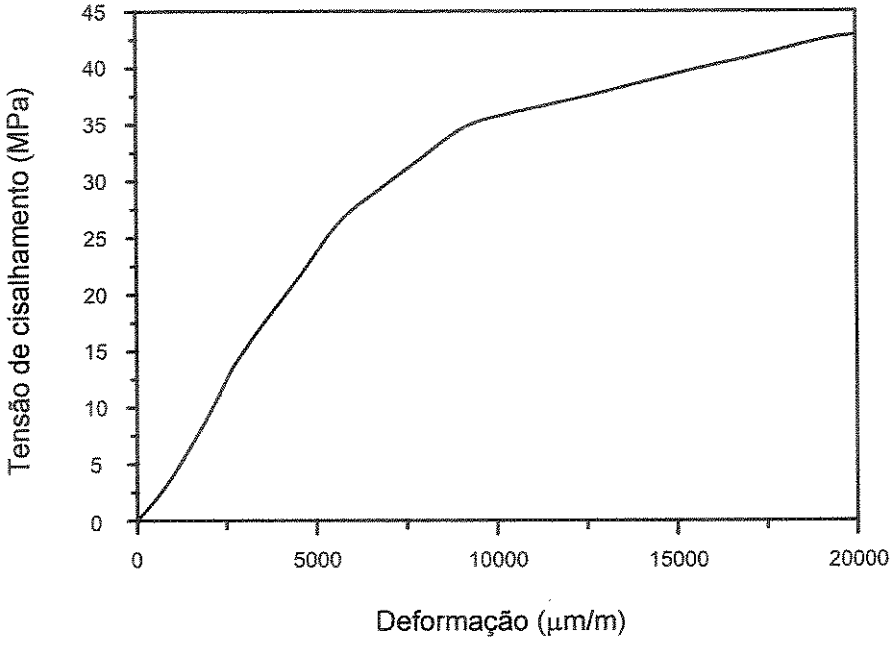
Propriedades	HC	HCC-SiC_xO_y/POSS
τ_{12} (MPa)	44,2±1,9	14,2±4,1
G_{12} (GPa)	2,2±0,5	15,0±2,0

Os valores de resistência e de módulo de cisalhamento, para a resina epoxídica pura, similar à utilizada na obtenção da matriz polimérica (PBFE/APS) empregada na preparação do compósito HC, são 44 MPa e 1,5 GPa, respectivamente[126], ou seja, similares aos resultados obtidos para o compósito HC. A curva de tensão em função da deformação total obtida para este compósito (Figura 49A) mostrou um comportamento não-linear até a falha do cdp. Não foi observada a fratura dos cdp´s, ou seja, as amostras não se romperam completamente. Para os compósitos cujo elemento de reforço é orientado perpendicularmente à direção do carregamento (L), o mecanismo de falha do cdp é principalmente atribuído ao escorregamento das fibras e ao descolamento na interface fibra/matriz. Por outro lado, para os compósitos cujas fibras de reforço são orientadas paralelamente à direção do carregamento (L), a falha do cdp deve ocorrer por trincamento interlaminar, na região mediana do comprimento da viga. No caso das vigas do compósito HC, as propriedades de cisalhamento são principalmente dominadas pela matriz e pela interface desta com as fibras de reforço e o modo de falha está associado com os mecanismos de deformação.

Já os resultados obtidos para o compósito cerâmico HCC-SiC_xO_y/POSS, mostraram ser dependentes da microestrutura. A Figura 49B mostra a curva de tensão em função da deformação obtida para o compósito HCC-SiC_xO_y/POSS. Obviamente, a comparação direta dos resultados entre as amostras dos compósitos polimérico e cerâmico não é possível, uma vez que as matrizes formadores destes compósitos são diferentes. Novamente, foi observada a não-linearidade da curva de tensão x deformação porém, com menor intensidade que a observada na curva da amostra do compósito polimérico, HC. O valor de módulo obtido para este compósito está

associado ao alto módulo de cisalhamento verificado em materiais cerâmicos convencionais[127].

(A)



(B)

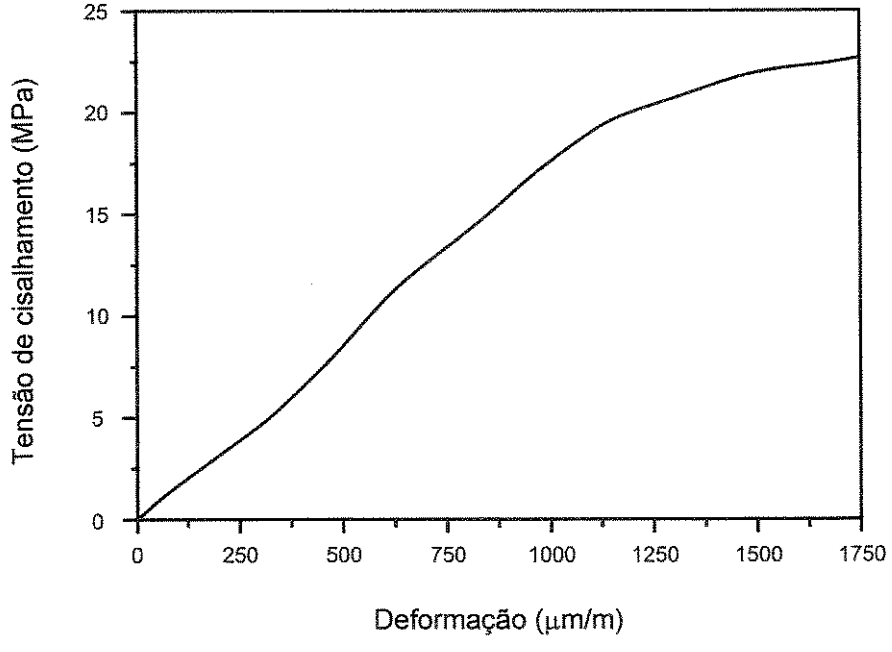
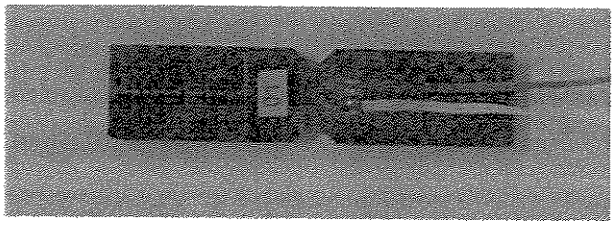


Fig. 49. Curva tensão/deformação obtida durante o ensaio de cisalhamento Iosipescu para os compósitos HC (A) e HCC-SiC_xO_y/POSS (B).

Devido a natureza frágil dos compósitos de matriz cerâmica, o modo de falha observado nas 5 amostras ocorreu entre os entalhes, conforme ilustrado na Figura 50B. Outro problema típico de materiais cerâmicos é o alto desvio observado nos dados experimentais.

(A)



(B)

Fig. 50. Modos de falha dos compósitos HC (A) e HCC-SiC_xO_y/POSS (B).

Comparando-se os resultados obtidos para os dois cdp´s cerâmicos, ou seja, CC-SiC_xO_y/POSS e HCC-SiC_xO_y/POSS, observou-se que a variação nos valores está dentro do erro experimental. Os resultados de resistência e módulo de cisalhamento entre estas 2 amostras foram similares. Novamente, atribuiu-se a dependência destes resultados à microestrutura dos materiais. Em ambas as séries, foram observados baixos valores de porosidade e uma boa adesão fibra/matriz, que foi mais evidente nos compósitos HCC-SiC_xO_y/POSS, conforme observado nas microscopias.

5 Conclusões

Neste estudo, foi possível demonstrar que o híbrido de polissilsesquioxano em ponte (PBFE/APS) é uma matriz polimérica de bom desempenho para a obtenção de compósitos poliméricos e cerâmicos eforçados com tecido de fibras de carbono. Esta matriz polimérica apresentou uma excelente adesão às fibras de carbono, além de ser precursora de C-SiO_2, ou seja, de domínios de SiO_2 dispersos numa fase de $C_{(s)}$. Deste modo, este sistema polimérico pode ser utilizado em substituição a resinas fenólicas na obtenção de compósitos reforçados com tecidos de fibras de carbono.

A utilização da rede policíclica DVDH gerada *in situ* na infiltração dos compósitos cerâmicos obtidos com matrizes fenólica e PBFE/APS, seguida de etapas de pirólise foi efetiva no preenchimento da porosidade, devido à baixa viscosidade e alta molhabilidade dos precursores D_4Vi e D_4H. DVDH deu origem a uma fase de SiC_xO_y com alta porcentagem de sítios carbídicos, o que justifica o efeito de proteção termoxidativa observado, em função do número de ciclos de infiltração/pirólise. O recobrimento destes compósitos com filme de poli(fenilsilsesquioxano) permitiu a obtenção dos compósitos CC-SiC_xO_y/POSS e HCC-SiC_xO_y/POSS com resistência termoxidativa superior a dos compósitos CC-SiC_xO_y e HCC-SiC_xO_y. O compósito HCC-SiC_xO_y/POSS apresentou maior resistência termoxidativa que o compósito CC-SiC_xO_y/POSS.

Os ensaio de amortecimento forneceram parâmetros para a escolha de um material compósito termo-estrutural, cujas propriedades podem ser modificadas sem grandes alterações na geometria e na massa dos mesmos. Estes parâmetros revelaram a dependência com a porosidade e a interface fibra/matriz. O aumento da porosidade refletiu no aumento do fator de amortecimento enquanto que defeitos observados na interface contribuiram para a diminuição nos valores de frequência. A provável fragilização das fibras de carbono no compósito HC/C-SiO_2, observada após pirólise do compósito HC, contribuiu para a mudança na tendência dos resultados obtidos através do ensaio de amortecimento desta série.

Os parâmetros obtidos em ensaios de cisalhamento Iosipescu para os compósitos cerâmicos apresentaram dependência com os parâmetros microestruturais e com o tipo de matriz cerâmica. O compósito HCC-SiC_xO_y/POSS apresentou melhor desempenho que o compósito CC-SiC_xO_y/POSS como consequência da maior adesão da amtriz híbrida às fibras de carbono que a da matriz RF. Para os compósitos cerâmicos foi observada uma fratura frágil, com rompimento completo os corpos de prova.

Finalmente, é possível concluir que os compósitos da série HC possuem maior estabilidade termoxidativa e maior resistência ao cisalhamento que os compósitos da série PC, evidenciando o melhor desempenho da matriz PBFE/APS, na obtenção compósitos estruturais, que a resina fenólica. No entanto, foi observada uma deficiência dos compósitos cerâmicos provenientes da matriz híbrida, no que diz respeito à capacidade de amortecimento. A variação significativa no valor do fator de amortecimento e de frequência do compósito HC/C-SiO_2 em relação ao compósito HC, forneceu uma indicação consistente da formação de defeitos na estrutura do mesmo, comprometendo sua utilização em situações cuja vibração seja excessiva. Em tais situações a utilização do compósito CC-SiC_xO_y/POSS é mais indicada.

6 Referências bibliográficas

1. Mathews, F. L.; Rawling, R. D. *Composite Materials: Engineering and Science*; Chapman & Hall: London, **1994**.
2. Savage, G. *Carbon-Carbon Composites*; Chapman & Hall: London, **1993**.
3. Ngai, T. *International Encyclopedia of Composites*; VCH Publishers: New York, **1991**.
4. Michell, A. J.; Wills, D. *Appita* **1978**, *31*, 347.
5. Campbell, M. D.; Coutts, R. S. P.; Michell, A. J.; Wills, D. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development* **1980**, *19*, 596.
6. Semsarzadeh, M. A. *Plastic Engineering* **1985**, *41*, 47.
7. Delmonte, J., *Technology of Carbon and Graphite Fiber Composites.* Robert E. Krieger Publishing Company, Florida, **1987**.
8. Porter, J. R.; Lange, F. F.; Chokshi, A. H. *American Ceramic Society Bulletin* **1987**, *66*, 343.
9. Brown, A. S. *Aerospace America* **1998**, *6*, 26.
10. Mroz, C. *American Ceramic Society Bulletin* **1993**, *72*, 89.
11. Greene, H. J.; Mansfeld, F. *Corrosion* **1997**, *53*, 920.
12. Narula, C. K.; Allison, J. E.; Bauer, D. R.; Gandhi, H. S. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 984.
13. Karnezis, P. A.; Durrant, G.; Cantor, B. *Materials Characterication* **1998**, *40*, 87.
14. Seyferth, D.; Czubarow, P. *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 10.
15. Yajima, S.; Shishido, T.; Kayano, H. *Nature* **1976**, *264*, 237.
16. Bledzki, A. K.; Gassan, J. *Progress in Polymer Science* **1999**, *24*, 221.
17. Allan, G. G.; Neogi, A. N. *Journal of Adhesion* **1971**, *3*, 13.
18. Iannace, S.; Ali, R.; Nicolais, L. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *79*, 1084.
19. Matias, M. C.; de La Orden, M. U.; Sanchez, C. G.; Urreaga, J. M. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *75*, 256.

20. Rials, T. G.; Wolcott, M. P.; Nassar, J. M. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *80*, 546.

21. Gatenholm, P.; Bertilsson, H.; Mathiasson, A. *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, *49*, 197.

22. Ishak, Z. A. M.; Aminullah, A.; Ismail, H.; Rozman, H. D. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *68*, 2189.

23. Suttor, D.; Erny, T.; Greil, P. *Journal of the American Ceramic Society* **1997**, *80*, 1831.

24. Park, S.-J.; Seo, M.-K.; Ma, T.-J.; Lee, D.-R. *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, *252*, 249.

25. Ziegler, G.; Richter, I.; Suttor, D. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **1999**, *30*, 411.

26. Fitzer, E.; Gadow, R. *American Ceramic Society Bulletin* **1986**, *65*, 326.

27. Viricelle, J. P.; Goursat, P.; Hourlier, D. B. *Composies Science and Technology* **2001**, *61*, 607.

28. Chandra, R.; Singh, S. P.; Gupta, K. *Composite Structures* **1999**, *46*, 41.

29. D'Almeida, J. R.; Monteiro, S. N. *Polymer Testing* **1999**, *18*, 407.

30. Pardini, L. C.; Pina, S. R. O.; Ribeiro, M.; Dias, J. C. Características de amortecimento de compóstos obtidos com tecidos de reforco híbrido carbono/vidro; *5° Congresso Brasileiro De Polímeros;* Águas de Lindóia-SP, **1999**.

31. Fujii, T.; Amijima, S.; Li, F.; Sagami, T. *Journal of Composite Materials* **1992**, *26*, 2493.

32. Thomas, C. R., McEnaney, B.; Mays, T., Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1993**.

33. Maxwell, J. *Plastics and Rubber* **1983**, *8*, 45.

34. Peltonen, P. *Plastics, Rubber and Composites* **1995**, *23*, 111.

35. Gupta, V. B.; Mittal, R. K.; Sharma, P. K. *Polymer Composites* **1989**, *10*, 16.

36. Broutman, L. J.; Krock, R. H. *Composite Materials*; Academic: New York, **1974**.

37. Pittman Jr., C. U.; Jiang, W.; Yue, Z. R.; Gardner, S.; Wang, L.; Toghiani, H.; Leon y Leon, C. A. *Carbon* **1999**, *37*, 1797.

38. Donnet, J. B.; Bansal, R. C. *Carbon Fibres*; Marcel Dekker: New York, **1999**.

39. Manocha, L. M.; Manocha, S.; Patel, K. B.; Globar, P. *Carbon* **2000**, *38*, 1481.

40. Hoffman, W. P.; Ehrburger, P. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis* **1989**, *15*, 275.

41. Donnet, J. B.; Bansal, R. C. *Carbon Fibres*; Marcel Dekker: New York, **1990**.

42. Schou, T. W. *Fiber and Whiskers*; VCH Publisher: New York, **1993**.

43. Mano, E. B. *Introdução a Polímeros*; Edgard Blücher : São Paulo, **1985**.

44. Yasuda, E.; Tanabe, Y.; Manocha, L. M.; Kimura, S. *Carbon* **1988**, *26*, 225.

45. Woodbridge, R. *Principles of Paint Formulation*; Chapman and Hall: New York, **1991**.

46. Morgans, W. *Outlines of Paint Technology*; Halsted Press: New York, **1990**.

47. Prane, J. *Introduction to Polymers and Resins*; Federation of Societies for Coatings Technology: Philadelphia, **1986**.

48. Galgoci, E.; Komar, P. *Paint and Coating Industry* **1994**, *8*, 50.

49. Zhou, G.; Green, E. R.; Morrison, C. *Composites Science and Technology* **1995**, *55*, 187.

50. Tita, V.; Carvalho, J.; Lirani, J. *Materials Research* **2001**, *4*, 315.

51. Hayes, B. S.; Seferis, J. C. *Polymer Engineering and Science* **2001**, *11*, 170.

52. Ellis, B. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*; Blackie Academic & Professional: London, **1993**.

53. Lewis, J. C.; Redferm, B.; Cowlard, F. C. *Solid-State Electronics* **1963**, *6*, 251.

54. Cowlard, F. C. *Design Engineer* **1970**, *3*, 49.

55. Yajima, S.; Hayashi, J.; Omori, M. US Patent nº 4.052.430, **1978**.

56. Tsuzuku, T.; Kobayashi, H. *Proc. 5th Conference on Carbon: Internal Friction of Carbon Materials*; Pergamon Press: New York, **1962**.

57. Wu, T. M.; Lee, Y. C.; Chen, Y. L. *Journal of Advanced Materials* **1996**, *27*, 22.

58. Yajima, S.; Hayashi, J.; Omori, M. *Chemistry Letters* **1975**, 931.

59. Yajima, S.; Omori, M.; Hayashi, J.; Okamura, K.; Matsuzawa, T.; Liaw, C. F. *Chemistry Letters* **1976**, 551.

60. Bright, J. D.; Shetty, D. K.; Griffin, C. W.; Limaye, S. Y. *Journal of American Ceramic Society* **1989**, *72*, 1891.

61. Marshall, D. B.; Ritter, J. E. *Ceramic Bulletin* **1987**, *66*, 309.

62. Greil, P.; Emy, T.; Suttor, D. *Ceramic Processing Science and Technology*; The American Ceramic Society: Westerville, **1995**.

63. Gozzi, M. F.; Yoshida, I. V. P. *European Polymer Journal* **1997**, *33* (8), 1301.

64. Kipping, F. S. *Journal of Chemistry Society* **1924**, *125*, 2291.

65. Burkhard, C. A. *Journal of American Chemical Society* **1949**, *71*, 963.

66. Ingham, R. K.; Gilman, H. *Inorganic Polymers*; Academic: New York, **1962**.

67. Soraru, G. D.; Dallapiccola, E.; D´Andrea, G. *Journal of American Ceramic Society* **1996**, *79*, 2074.

68. Gozzi, M. F.; Yoshida, I. V. P. *Macromolecules* **1995**, *28*(21), 7235.

69. Monthioux, M.; Delverdier, O. *Journal of European Ceramic Society* **1996**, *16*, 721.

70. Colombo, P.; Modesti, M. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1999**, *14*, 103.

71. Schiavon, M. A.; Radovanovic, E.; Yoshida, I. V. P. *Powder Technology* **2002**, *123*, 232.

72. Radovanovic, E.; Gozzi, M. F.; Gonçalves, M. C.; Yoshida, I. V. P. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, *248*, 37.

73. Schiavon, M. A.; Redondo, S. U. A.; Pina, S. R. O.; Yoshida, I. V. P. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2002**, *304*, 92.

74. Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 1409.

75. Chung, S. W.; Shin, J. P.; Park, N. H.; Park, J. W. *Japanese Journal of Applied Physics, Part I: Regular Papers and Short Notes* **1999**, *38*, 5214.

76. Lin, C. F.; Tung, I. C.; Feng.M.S *Japanese Journal of Applied Physics, Part I: Regular Papers and Short Notes* **1999**, *38*, 6253.

77. Chang, T. C.; Liu, P. T.; Mor, Y. S.; Sze, S. M.; Yang, Y. L.; Feng, M. S.; Pan, F. M.; Dai, B. T.; Chang, C. Y. *Journal of Electrochemistry Society* **1999**, *146*, 3802.

78. Greene, J. P.; Wilkes, J. O. *Polymer Enginnering and Science* **1995**, *35*, 1670.

79. Shah, P.; Stewart, E.; Yasbak, G. *Polymer Engineering and Science* **1995**, *35*, 1670.

80. Costa, M. L.; Almeida, S. F. M. R. M. C. *Composites Science and Technology* **2001**, *61*, 2101.

81. Pina, S. R. O.; Pardini, L. C.; Yoshida, I. V. P. Obtenção e caracterização de compósitos C-C-SiC_xO_y recobertos com POSS; *XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais;* Natal-RN, **2002**.

82. Levine, S. R., Noor, A. K.; Venneri, S. L.; Levine, S. R., American Society of Mechanical Engineers, New York, **1992**.

83. ASTM D2343 - Standard Test Method for Tensile Properties of Glass Fiber Strands, Yarns, and Rovings Used in Reinforced Plastics, **2003**.

84. ASTM D790 - Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, **2003**.

85. ASTM D256 - Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, **2003**.

86. ASTM D5379M-98 - Standard test method for shear properties of composite materials by the V-notched beam method, **1998**.

87. ASTM Standard E 756 - Standard Method for Measuring Vibration Damping properties of Materials, **1983**.

88. Botelho, E. C.; Rezende, M. C. *Polímeros: Ciencia e Tecnologia* **2002**, *12*, 153.

89. Nohara, E. L. Estabelecimento de parametros de processamento de compósitos CRFC aplicados na área de elementos de friccao. Sao Jose dos Campos. Tese de Doutorado - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, **1998**.

90. Greil, P. *Journal of American Ceramic Society* **1995**, *78(4)*, 835.

91. Tarnopol´skii, Y. M.; Arnautov, A. K.; Kulakov, V. L. *Composites Part A* **1999**, *30*, 879.

92. Wang, C.; Zhu, Z.; Hou, X.; Li, H. *Carbon* **2000**, *38*, 1821.

93. Gibson, R. F. *Vibration Test Methods for Dynamic-Mechanical-Property Characterization. Manual on Experimental Methods for Mechanical Testing of Composites*; Elsevier Applied Science Publishers: London, **1989**.

94. Vaidya, U. K.; Mahfuz, H.; Jeelani, S. *Journal of Advanced Materials* **1995**, *1*, 41.

95. Vaidya, U. K.; Raju, P. K.; Kowbel, W. *Carbon* **1992**, *30*, 925.

96. Lucato, D. Contribuicao ao projeto e validacao de trem de pouso, tipo wittman, em lamina ortotropica transversa de material composto vidro e epoxi, para aeronaves enquadradas no f.A.R. Part-23 . Sao Carlos. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de Sao Carlos, 1991.

97. Bruneton, E.; Tallaron, C.; Gras-Naulin, N.; Cosculluela, A. Carbon 2002, 40, 1919.

98. Webb, P. A.; Orr, C. Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument Corp; Norcross, USA, 1997.

99. McConnell, K. G. Vibration Testing - Theory and Practise; John Wiley & Sons: New York, 1995.

100. Maia, N. M. M. Theoretical and Experimental Modal Analysis; John Wiley & Sons Inc.: 1997.

101. Nielsen, L. E.; Landel, R. F. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*; Marcel Dekker: New York, **1994.**

102. Suh, J. D.; Chang, S. H.; Lee, D. G.; Choi, J. K.; Park, B. S. *Journal of Material Process Technology* **2001**, *113*, 178.

103. Cerný, M.; Glogar, P.; Manocha, L. M. *Carbon* **2000**, *38*, 2139.

104. Hoffmann, K. *An Introduction to Measurements Using Strain-Gages*; Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH: Darmstadt, **1989**.

105. Stern, F. B. *Experimental Mechanics* **1979**, *19*(6), 221.

106. Perry, C. C. *Experimental Mechanics* **1984**, *24*(4), 286.

107. Keil, S. *Reports in Applied Measurements* **1988**, *4*(2), 39.

108. Yasuda, E.; Tanabe, Y.; Manocha, L. M.; Kimura, S. *Carbon* **1988**, *26*(2), 225.

109. May, C. A. *Epoxy Resins Chemistry and Technology*; Basel, New York, **1988**.

110. Bischoff, R.; Cray, S. E. *Progress in Polymer Science* **1999**, *24*, 185.

111. Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *Journal of Materials Science* **1995**, *30*, 2313.

112. Kalfat, R.; Babonneau, F.; Gharbi, N.; Zarrouk, H. *Journal of Materials Science* **1996**, *6*, 1673.

113. Belot, B.; Corriu, R. J. P.; Leclerq, D.; Mutin, P. H.; Voiux, A. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1992**, *30*, 613.

114. Renlund, G. M.; Prochazka, S.; Doremus, R. H. *Journal of Materials Research* **1991**, *6 (12)*, 2723.

115. Belamy, L. J. *The Infrared of Complex Molecules*; John Wiley and Sons: New York, **1966**.

116. Xiaochun, L.; King, T. A. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, *204*, 235.

117. Bornhauser, P.; Calzaferri, G. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 2035.

118. Manocha, L. M.; Manocha, S. M. *Carbon* , **1995**, *33*, 435.

119. Gee, S. M.; Little, J. A. *Journal of Materials Science* , **1991**, *26*.

120. Jortner, J. *Carbon* **1986**, *24*, 603.

121. Peters, P. W. M.; Albsersten, H. *Journal of Materials Science* **1993**, *28*, 1059.

122. Pardini, L. C. The structure and properties of SiC-modified carbon fibre reinforced carbon composites. Bath. Tese de Doutorado - University of Bath, **1994**.

123. Snell, L.; Nelson, A.; Moilan, P. *Carbon* **2001**, *39*, 991.

124. Lee, K. J.; Lin, J. H. C.; Ju, C. *Materials Chemistry and Physics* **2003**, *78*, 760.

125. Liu, J. Y. Shear test fixture design for orthotropic materials; *International Community for Composite Engineering (ICCE/7);* Denver, Colorado, **2000**.

126. Pina, S. R. O.; Barros, E.; Yoshida, I. V. P. Identificação de propriedades dinâmicas de vigas de compósitos cerâmicos C/C-SiC_xO_y; *Anais do I Simpósio Mineiro de Ciência dos Materiais;* Ouro Preto, MG, **2001**.

127. Liu, K.; Piggott, M. R. *Composites* **1995**, *26*, 829.