

CARLOS ALBERTO LINDHOLM BARBOSA

MONITORAMENTO DO PROCESSO DE DENSIFICAÇÃO DE COMPÓSITOS  
TERMOESTRUTURAIS DE CARBONO REFORÇADO COM FIBRAS DE CARBONO  
POR TOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA E RESISTIVIDADE ELÉTRICA

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia  
do Campus de Guaratinguetá, Universidade  
Estadual Paulista, para a obtenção do título de  
Doutor em Engenharia Mecânica na área de  
Projetos e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho  
Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Cláudio Pardini

Guaratinguetá  
2012

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| B238m | <p>Barbosa, Carlos Alberto Lindholm</p> <p>Monitoramento do processo de densificação de compósitos termoestruturais de carbono reforçado com fibras de carbono por tomografia computadorizada e resistividade elétrica / Carlos Alberto Lindholm Barbosa.- Guaratinguetá : [s.n.], 2012</p> <p>176 f.: il.</p> <p>Bibliografia: f. 151-164</p> <p>Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho</p> <p>Co orientador: Prof. Dr. Luiz Cláudio Pardini</p> <p>1. Compósitos poliméricos 2. Fibras de carbono 3. Tomografia I. Título</p> <p>CDU 620.1</p> |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

CARLOS ALBERTO LINDHOLM BARBOSA

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

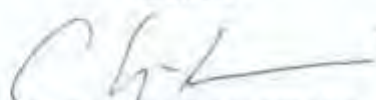


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

  
Prof. Dr. EDSON COCCHIERI/BOTELHO  
Orientador / Unesp-Feg

  
Prof. Dr. MICHELLE LEALI COSTA  
Unesp-Feg

  
Prof. Dr. CHOYU OTANI  
ITA/Departamento de Física

  
Prof. Dr. ANTONIO ANCELOTTI JUNIOR  
UNIFEL/DEM

  
Prof. Dr. MARIA LUISA GREGORI  
IAE/DCTA

Agosto de 2012

## **DADOS CURRICULARES**

**CARLOS ALBERTO LINDHOLM BARBOSA**

|            |                                                                                                                                          |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NASCIMENTO | 27.09.1962 – TAUBATÉ / SP                                                                                                                |
| FILIAÇÃO   | Ruy Barbosa<br>Olga Lindholm Barbosa                                                                                                     |
| 1980/1984  | Curso de Graduação<br>Engenharia Mecânica – Universidade de Taubaté                                                                      |
| 1987/1989  | Curso de Pós-Graduação “Lato Sensu” em Administração de<br>Produção e Materiais, nível de Especialização, na Universidade de<br>Taubaté. |
| 2001/2004  | Curso de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica,<br>nível de Mestrado, no Instituto Tecnológico de Aeronáutica.              |

À minha esposa Veruska, que me incentivou a  
realizar este trabalho, e aos meus filhos Lucas  
e Giovanna.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho, pela oportunidade de trabalhar neste projeto e pelo incentivo e apoio que foi fundamental para a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Cláudio Pardini pela participação fundamental durante todo o trabalho e pelas orientações e esclarecimentos inestimáveis.

Ao Dr. Suelio Marinho de Queiroz, diretor da TOMOVALE – Centro Médico de Diagnóstico por Imagem, por ceder o equipamento de tomografia computadorizada para a realização deste trabalho.

Ao técnico em radiologia da TOMOVALE, Antonio Cláudio de Almeida Nascimento, pela realização das tomografias.

Aos técnicos da Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) pelos serviços prestados.

Aos técnicos da Divisão de Química (AQI) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) pelas análises realizadas.

Ao técnico Milton Venâncio Lobo da Divisão de Mecânica (AME) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) pelo apoio na realização dos experimentos.

Aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG pelo apoio na realização dos experimentos.

Ao Engenheiro Valderci José Giacomelli, chefe da Divisão de Mecânica (AME/IAE) pela autorização para a utilização dos meios necessários à realização do trabalho.

Ao Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) por fornecer os meios necessários à execução deste trabalho.

À minha esposa Veruska Nascente Gomes Barbosa pelo incentivo para que eu pudesse concluir o trabalho.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino.”

Leonardo da Vince

BARBOSA, C. A. L. **Monitoramento do processo de densificação de compósitos termoestruturais de carbono reforçado com fibras de carbono por tomografia computadorizada e resistividade elétrica.** 2012. 176 f. (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

## RESUMO

Os compósitos termoestruturais de carbono reforçados com fibras de carbono (CRFC) apresentam propriedades termo-mecânicas adequadas para aplicações a altas temperaturas (1000 a 2800°C). Estes materiais tem sido utilizados em componentes aeroespaciais, tais como, gargantas de tuberias de foguete, freios de aeronaves e escudos de reentrada. O processo de manufatura desses materiais, entretanto, é complexo, envolvendo multi-etapas que culminam em uma massa específica adequada com um mínimo de porosidade. O trabalho tem como objetivo correlacionar parâmetros e eficiência de processo como uma ferramenta de controle de qualidade. Compósitos CRFC foram obtidos a partir de preformas tridirecional (3D) e tetradirecional (4D), por meio de sucessivos ciclos iterativos de densificação, que envolveram etapas de impregnação, que correspondem ao preenchimento de poros com resina fenólica, carbonização a 1000°C e grafitização a 2000°C. Medidas e cálculos de percentual de vazios ao final de cada etapa de densificação foram realizadas e os resultados comparados com valores teóricos. Análises por difração de raios-X e espectroscopia Raman indicaram que a matriz carbonosa teve sua estrutura cristalina alterada no processo de densificação, quando a temperatura de tratamento térmico muda de 1000 °C para 2000 °C. As etapas de processamento do compósito CRFC foram monitoradas por meio dos ensaios de resistividade elétrica e por tomografia computadorizada de raios-X. A diminuição do volume de porosidade, como consequência da incorporação contínua de matriz carbonosa nos compósitos, resultou na diminuição da resistividade elétrica à medida que o número de etapas de processo em direção ao ciclo total de processo. A porosidade medida por tomografia computadorizada revelou valores entre 7 e 11% e massa específica entre 1,16 e 1,20 g/cm<sup>3</sup> para os compósitos CRFC, após o sexto etapa de processamento, mostrando-se uma técnica resolutiva e eficaz no controle de processo e garantia da qualidade final dos materiais obtidos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Compósitos termoestruturais. Preforma. Processo de densificação. Resistividade elétrica. Tomografia computadorizada. Processamento de imagens. Porosidade.

BARBOSA, C. A. L. **Monitoring of the densification process of thermo composite carbon fiber reinforced carbon by computed tomography and electrical resistivity.** 2012. 176 f. (Doctorate in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

### **ABSTRACT**

Carbon fiber reinforced carbon matrix (CFRC) exhibits adequate thermomechanical properties for applications at high temperatures (1000-2800 °C). These materials have been used in aerospace components such as rocket nozzle throats, aircraft brakes and reentry shields. However, the manufacturing process of these materials is complex and involves multi-step proceeding which results in an adequate density with a minimum porosity. This work aims to correlate processing parameter and related processing efficiency as a quality control tool. CFRC composites were obtained from multi-directional having three directions (3D) and four directions (4D) by means of successive and iterative cycles involving densification steps by impregnating the performs, which involves the filling of pores with a phenolic resin, carbonization at 1000 °C and graphitization to 2000 °C. Measurements and calculations of percentage of voids at individual processing steps of densification were performed and the results compared with the theoretical values. Analysis by X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy showed that carbonaceous matrix had its crystal structure changed over the densification process, as heat treatment temperature changes from 1000 °C to 2000 °C. The steps of processing of the CFRC composite were monitored by electrical resistivity and by X-ray computed tomography. The decrease in pore volume, as a consequence of the increase in carbon matrix volume fraction in the composites, resulted in a lower electrical resistivity, as the number of processing steps went towards to completion of total processing cycles. The porosity measured by computed tomography revealed values in between 7 and 11% and a bulk density of between 1,16 and 1,20 g/cm<sup>3</sup> for the CFRC composites, after the sixtieth step of processing, showing the efficacy and resolute capability of computed tomography as a tool for process controlling and final quality assurance of the materials.

**KEYWORDS:** Thermostructural composites. Preform. Densification process. Electrical resistivity. Computed tomography. Image processing. Porosity.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1 – Desenho esquemático de tubeira de veículo espacial (GONÇALVES, 2002).....                                                                                                        | 23 |
| Figura 2.1 – Módulo Órion – NASA (DINGELL; JOHNS; WHITE, 2007) .....                                                                                                                          | 26 |
| Figura 2.2 – Monocristal de grafite (a) e estrutura turbostrática da fibra de carbono (b) (CLAUß, 2008; HOFFMAN; HURLEY; LIU, 1991) .....                                                     | 29 |
| Figura 2.3 – Resistência à tração e módulo de Young de fibras de carbono obtidas de precursor PAN em função da temperatura de tratamento térmico (DONNET, 1998) .....                         | 30 |
| Figura 2.4 – Curvas típicas de resistência à tração e módulo de Young em função da temperatura de tratamento térmico para fibras de carbono derivadas de precursor piche (DONNET, 1998) ..... | 31 |
| Figura 2.5 – Representação de uma lâmina de tecido bi-direcional (PARDINI, 2006).....                                                                                                         | 33 |
| Figura 2.6 – Tipos de preformas (KO, 1989) .....                                                                                                                                              | 34 |
| Figura 2.7 – Representação esquemática de preforma 2D com costura (DU, 1996) .....                                                                                                            | 35 |
| Figura 2.8 – Exemplo de preformas 3D ortogonais manufaturadas com varetas tendo diferentes números de cabos de fibras (NGAI, 1991) .....                                                      | 36 |
| Figura 2.9 – Típica construção 7D com as varetas inseridas nas diagonais (THOMAS, 1993) .....                                                                                                 | 37 |
| Figura 2.10 – Diagrama do processo de obtenção de perfis pelo método de pultrusão (GONÇALVES, 2008).....                                                                                      | 38 |
| Figura 2.11 – Preformas multidirecionais: (A) Tetradirecional vértice-diagonal; (B) Tetradirecional 0/60 Planar; (C) Ortogonal (PARDINI, 2009).....                                           | 38 |
| Figura 2.12 – Geometria da célula unitária da preforma 3D com e sem espaçamento (PARDINI, 2006).....                                                                                          | 40 |
| Figura 2.13 – Modelo de estrutura do carbono vítreo (JENKINS; KAWAMURA, 1976).....                                                                                                            | 43 |
| Figura 2.14 – Rendimento em carbono de piche de petróleo em função da pressão de carbonização (SAVAGE, 1993).....                                                                             | 45 |
| Figura 2.15 - Massa específica de piche e resina fenólica em função da temperatura (PARDINI, 2004).....                                                                                       | 46 |
| Figura 2.16 – Processo de obtenção do CRFC à baixa pressão (McALLISTER, 1983).....                                                                                                            | 50 |
| Figura 2.17 - Massa específica em função do número de ciclos de impregnação e da pressão utilizado no processo (JOO, 2002).....                                                               | 51 |
| Figura 2.18 – Diagrama ilustrativo para caracterização de CRFC (GONÇALVES, 2008).....                                                                                                         | 53 |

|                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.19 – Esquema do espectro eletromagnético (PIDWIMY; VALERY, 2008).....                                                                                                                                                                           | 55 |
| Figura 2.20 – Representação do efeito Compton (CATTIN, 2012).....                                                                                                                                                                                        | 57 |
| Figura 2.21 – Representação do efeito fotoelétrico (BUSSE).....                                                                                                                                                                                          | 57 |
| Figura 2.22 – Representação da atenuação: (a) fótons incidentes em função da espessura de um meio absorvedor e (b) gráfico que representa esta atenuação (SOARES; LOPES, 2000).....                                                                      | 58 |
| Figura 2.23 – Componentes principais de um sistema de tomografia (TETZNER, 2008).....                                                                                                                                                                    | 60 |
| Figura 2.24 – Escala de Hounsfield (SOARES; LOPES, 2000).....                                                                                                                                                                                            | 61 |
| Figura 2.25 – Representação de uma imagem digital (SOUZA; CORREIA; 2007).....                                                                                                                                                                            | 63 |
| Figura 2.26 – Imagem e seu respectivo histograma (COSTA, 2005).....                                                                                                                                                                                      | 64 |
| Figura 2.27 – Representação dos elementos (a) pixels e (b) voxels (OLIVEIRA, 2002).....                                                                                                                                                                  | 65 |
| Figura 3.1 – Etapas de densificação das preformas.....                                                                                                                                                                                                   | 71 |
| Figura 3.2 – Início da montagem da preforma 4D – planar $0/\pm 60^\circ$ . Posicionamento de varetas na posição vertical, em gabarito de espuma de poliuretano.....                                                                                      | 74 |
| Figura 3.3 – Sequência de construção da preforma 4D planar $0/\pm 60^\circ$ .....                                                                                                                                                                        | 75 |
| Figura 3.4 – Detalhe do vaso de pressão e estufa utilizado na produção do CRFC.....                                                                                                                                                                      | 76 |
| Figura 3.5 – Diagrama das preformas 3D ortogonal e 4D planar, com os eixos globais x,y,z.....                                                                                                                                                            | 77 |
| Figura 3.6 – Forma final da preforma cilíndrica 3D ortogonal.....                                                                                                                                                                                        | 77 |
| Figura 3.7 – Diagrama esquemático de um espectrofotômetro de espalhamento Raman (CAMPBELL; PETHRICK; WHITE, 2000).....                                                                                                                                   | 81 |
| Figura 3.8 – Representação esquemática do sistema usado para a determinação da resistividade elétrica (ASTM C611, 1984).....                                                                                                                             | 83 |
| Figura 3.9 – Equipamentos utilizados na determinação da resistividade elétrica das amostras de compósito CRFC 3D e 4D.....                                                                                                                               | 84 |
| Figura 3.10 – Tomógrafo Asteion 4 mult-slice de 5ª geração, utilizado neste trabalho.....                                                                                                                                                                | 85 |
| Figura 3.11 – Metodologia empregada na avaliação não-destrutiva do compósito CRFC.....                                                                                                                                                                   | 86 |
| Figura 3.12 – Metodologia de análise de imagens utilizando ImageJ.....                                                                                                                                                                                   | 87 |
| Figura 4.1 – Perfil de perda de massa e respectiva taxa de perda de massa da resina fenólica utilizada na manufatura das preformas 3D e 4D – massa inicial de 6mg e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio..... | 90 |
| Figura 4.2 – Análise por TGA de vareta pultrusada de fibra de carbono e resina fenólica (60% de fibras em volume) – taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio.....                                                 | 91 |
| Figura 4.3 – Célula unitária da preforma 3D ortogonal.....                                                                                                                                                                                               | 93 |

|                                                                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 4.4 – Célula unitária da preforma 4D planar.....                                                                                         | 93  |
| Figura 4.5 – Curva do perfil de impregnação/carbonização/grafitização (incremento de massa específica) para a preforma 3D.....                  | 100 |
| Figura 4.6 – Curva do perfil de impregnação(I)/carbonização(C)/grafitização(G) (incremento de massa específica) para a preforma 4D.....         | 102 |
| Figura 4.7 – Fluxograma de cálculo dos parâmetros teóricos das preformas 3D e 4D.....                                                           | 103 |
| Figura 4.8 – Evolução da massa específica da preforma 3D para vários níveis de eficiência de impregnação ( $Y_I$ ).....                         | 105 |
| Figura 4.9 – Evolução da massa específica da preforma 4D para vários níveis de eficiência de impregnação ( $Y_I$ ).....                         | 105 |
| Figura 4.10 – Espectroscopia Raman para resina fenólica tratada a 1000°C.....                                                                   | 106 |
| Figura 4.11 – Espectroscopia Raman para resina fenólica tratada a 2000°C.....                                                                   | 107 |
| Figura 4.12 – Difratoograma de raios-X da resina fenólica tratada a 1000°C.....                                                                 | 108 |
| Figura 4.13 – Difratoograma de raios-X da resina fenólica tratada a 2000°C.....                                                                 | 109 |
| Figura 4.14 – Curvas de carbonização/grafitização teórica e experimental para a preforma 3D.....                                                | 112 |
| Figura 4.15 – Curvas de carbonização/grafitização teórica e experimental para a preforma 4D.....                                                | 112 |
| Figura 4.16 – Evolução de vazios teórico e experimental para preforma 3D.....                                                                   | 114 |
| Figura 4.17 – Evolução de vazios teórico e experimental para preforma 4D.....                                                                   | 114 |
| Figura 4.18 – Evolução da massa específica experimental das preformas 3D e 4D confrontada com a massa específica teórica com $Y_I = 50\%$ ..... | 116 |
| Figura 4.19 – Evolução da massa específica experimental do compósito 3D confrontada com a massa específica teórica com $Y_I = 30\%$ .....       | 117 |
| Figura 4.20 – Evolução da massa específica experimental do compósito 4D confrontada com a massa específica teórica com $Y_I = 30\%$ .....       | 117 |
| Figura 4.21 – Perfil da resistividade elétrica da preforma 3D ortogonal durante o processo de densificação pelo método de quatro pontos.....    | 120 |
| Figura 4.22 – Perfil da resistividade elétrica da preforma 4D planar durante o processo de densificação pelo método de quatro pontos.....       | 120 |
| Figura 4.23 – Perfil da resistividade elétrica com a porosidade da preforma 3D.....                                                             | 121 |
| Figura 4.24 – Perfil da resistividade elétrica com a porosidade da preforma 4D.....                                                             | 122 |
| Figura 4.25 – Resistividade elétrica em função do aumento da fração em massa de matriz pirolisada na preforma 3D.....                           | 123 |

|                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 4.26 – Resistividade elétrica em função do aumento da fração em massa da matriz pirolisada na preforma 4D.....                                                                                                                | 123 |
| Figura 4.27 – Regiões utilizadas para medir os HU's dos anéis de grafite.....                                                                                                                                                        | 128 |
| Figura 4.28 – Anéis de grafite com massa específica de (a) 1,48 g/cm <sup>3</sup> ; (b) 1,57 g/cm <sup>3</sup> ; (c) 1,61 g/cm <sup>3</sup> ; (d) 1,66 g/cm <sup>3</sup> ; (e) 1,75 g/cm <sup>3</sup> e respectivos histogramas..... | 129 |
| Figura 4.29 – Curva de calibração do tomógrafo.....                                                                                                                                                                                  | 130 |
| Figura 4.30 – Regressão linear entre os números de Hounsfield (HU) e a massa específica dos anéis de grafite.....                                                                                                                    | 131 |
| Figura 4.31 – Compósito CRFC 4D 2G: (a) corte de 0,5 mm; (b) corte de 2 mm e respectivos histogramas da região delimitada.....                                                                                                       | 133 |
| Figura 4.32 – Posições de medição dos números de HU nos cortes dos compósitos CRFC 3D e 4D.....                                                                                                                                      | 134 |
| Figura 4.33 – Evolução do número de HU médio nas seções transversais do compósito CRFC 3D.....                                                                                                                                       | 135 |
| Figura 4.34 – Evolução do número de HU médio nas seções transversais do compósito CRFC 4D.....                                                                                                                                       | 135 |
| Figura 4.35 – Evolução do coeficiente de atenuação linear do compósito CRFC 3D durante o processo de densificação.....                                                                                                               | 136 |
| Figura 4.36 – Evolução do coeficiente de atenuação linear do compósito CRFC 4D durante o processo de densificação.....                                                                                                               | 137 |
| Figura 4.37 – Imagens 8 bits das seções transversais do compósito CRFC 3D nas etapas: impregnação 4 (A); carbonização 6 (B); grafitização 5 (C) e seus respectivos histogramas.....                                                  | 144 |
| Figura 4.38 – Imagens 8 bits das seções transversais do compósito CRFC 4D nas etapas: impregnação 4 (A); carbonização 5 (B); grafitização 6 (C) e seus respectivos histogramas.....                                                  | 145 |
| Figura 4.39 – Evolução do percentual de vazios durante a carbonização da preforma 3D....                                                                                                                                             | 146 |
| Figura 4.40 – Evolução do percentual de vazios durante a grafitização da preforma 3D.....                                                                                                                                            | 147 |
| Figura 4.41 – Evolução do percentual de vazios durante a carbonização da preforma 4D....                                                                                                                                             | 147 |
| Figura 4.42 – Evolução do percentual de vazios durante a grafitização da preforma 4D.....                                                                                                                                            | 148 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 2.1 – Propriedades típicas das fibras de carbono (WALSH, 2009; ZHENG; FELDMAN, 1995) .....                                                  | 32  |
| Tabela 2.2 – Preformas 3D manufaturadas com fibras de carbono (McALLISTER, 1983) ...                                                               | 36  |
| Tabela 2.3 – Frações volumétricas de fibras nas direções principais das preformas 3D ortogonal, 4D 0/60 e 4D vértice diagonal (RIBEIRO, 2006)..... | 39  |
| Tabela 2.4 – Propriedades em cisalhamento no plano para os CRFC 1D, 2D e 3D à temperatura ambiente (SHEEHAN; BUESKING; SULLIVAN, 1994).....        | 41  |
| Tabela 2.5 – Precursores orgânicos para matrizes carbonosas (BUCKLEY, 1988).....                                                                   | 42  |
| Tabela 2.6 – Propriedades da resina fenólica moldada e pirolisada (SEIBOLD, 1975).....                                                             | 44  |
| Tabela 3.1 – Características da resina fenólica Crios CR 2830.....                                                                                 | 69  |
| Tabela 3.2 – Principais características da fibra de carbono Torayca T300 (GONÇALVES, 2008).....                                                    | 70  |
| Tabela 3.3 – Ciclo de cura empregado na etapa de polimerização das preformas.....                                                                  | 75  |
| Tabela 4.1 – Parâmetros para cálculo de densificação das preformas 3D e 4D.....                                                                    | 89  |
| Tabela 4.2 – Frações volumétricas nas direções principais das preformas 3D e 4D.....                                                               | 92  |
| Tabela 4.3 – Massa específica e frações volumétricas das preformas 3D e 4D.....                                                                    | 94  |
| Tabela 4.4 - Massas específicas das preformas 3D ortogonal e 4D planar (antes e após pirólise a 1000°C).....                                       | 94  |
| Tabela 4.5 – Parâmetros teóricos obtidos nas etapas de processamento do compósito CRFC 3D.....                                                     | 99  |
| Tabela 4.6 – Parâmetros teóricos obtidos nas etapas de processamento do compósito CRFC 4D.....                                                     | 101 |
| Tabela 4.7 – Posição dos picos, $I_D/I_G$ e $L_a$ da resina fenólica em função da temperatura.....                                                 | 107 |
| Tabela 4.8 – Parâmetros da estrutura cristalina da resina fenólica tratada termicamente.....                                                       | 110 |
| Tabela 4.9 – Massas específicas teóricas e experimentais para as preformas 3D e 4D.....                                                            | 111 |
| Tabela 4.10 – Percentual de vazios teóricos e experimentais para as preformas 3D e 4D.....                                                         | 113 |
| Tabela 4.11 – Resistividade elétrica de alguns materiais carbonosos.....                                                                           | 119 |
| Tabela 4.12 – Dados da reta de calibração do Tomógrafo e valor médio de HU e desvio-padrão para energia efetiva dos fótons de 75KeV.....           | 130 |
| Tabela 4.13 – Valores médios de HU dos compósitos CRFC 3D e 4D.....                                                                                | 131 |
| Tabela 4.14 – Comparação entre as massas específicas medidas e as calculadas para CRFC 3D com base na equação (4.4).....                           | 137 |

|                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 4.15 – Comparação entre as massas específicas medidas e as calculadas para CRFC 4D com base na equação (4.4).....                 | 138 |
| Tabela 4.16 – Comparação entre as massas específicas medidas e as calculadas para CRFC 3D com base na regressão linear da Fig. 4.30..... | 139 |
| Tabela 4.17 – Comparação entre as massas específicas medidas e as calculadas para CRFC 4D com base na regressão linear da Fig. 4.30..... | 140 |
| Tabela 4.18 – Parâmetros escolhidos na análise das imagens para a preforma 3D.....                                                       | 141 |
| Tabela 4.19 – Parâmetros escolhidos na análise das imagens para a preforma 4D.....                                                       | 142 |
| Tabela 4.20 – Porosidade estimada dos compósitos CRFC 3D e 4D.....                                                                       | 143 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|        |                                                              |
|--------|--------------------------------------------------------------|
| AME    | - Divisão de Mecânica                                        |
| AMR    | - Divisão de Materiais                                       |
| AQI    | - Divisão de Química                                         |
| ASTM   | - <i>American Society for Testing and Materials</i>          |
| CAQ    | - Laboratório de Análises Químicas                           |
| CMC    | - Compósito de Matriz Cerâmica                               |
| CRFC   | - Carbono Reforçado com Fibras de Carbono                    |
| C-SiC  | - Compósito de matriz de SiC reforçado com fibras de carbono |
| CVD    | - Deposição Química em Fase Gasosa                           |
| CVI    | - Infiltração Química em Fase Gasosa                         |
| DICOM  | - Padrão para Comunicação e Armazenamento de Imagens Médicas |
| DIMARE | - Grupo de Diamantes e Materiais Relacionados                |
| FOV    | - Campo de Visão                                             |
| IAE    | - Instituto de Aeronáutica e Espaço                          |
| INPE   | - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais                  |
| LAS    | - Laboratório Associado de Sensores e Materiais              |
| NASA   | - <i>National Aeronautics and Space Administration</i>       |
| NIST   | - <i>National Institute of Standard and Technology</i>       |
| PAN    | - Poliacrilonitrila                                          |
| PIC    | - Impregnação e Carbonização sob Pressão                     |
| PRFC   | - Plástico Reforçado com Fibras de Carbono                   |
| RMS    | - Espectroscopia Raman                                       |
| ROI    | - Região de Interesse                                        |
| TGA    | - Análise Termogravimétrica                                  |
| UNESP  | - Universidade Estadual Paulista                             |
| VLS    | - Veículo Lançador de Satélites                              |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|           |                                          |
|-----------|------------------------------------------|
| A         | Área da seção transversal                |
| Ci        | Etapa de carbonização                    |
| $d_{hkl}$ | Distância entre planos atômicos          |
| $d_{002}$ | Distância interplanar                    |
| E         | Campo elétrico                           |
| FC30      | Protocolo de varredura ou filtro         |
| FC60      | Protocolo de varredura ou filtro         |
| $f(x, y)$ | Intensidade luminosa do ponto (x, y)     |
| Gi        | Etapa de grafitização                    |
| $G_{1C}$  | Tenacidade à fratura                     |
| HU        | Unidade Hounsfield                       |
| I         | Corrente de elétrons                     |
| $I_D$     | Área da banda D do espectro de Raman     |
| $I_G$     | Área da banda G do espectro de Raman     |
| Ii        | Etapa de impregnação                     |
| $I_0$     | Intensidade de feixe de fótons incidente |
| $I_{(x)}$ | Intensidade de feixe de fótons emergente |
| J         | Densidade da corrente elétrica           |
| k         | Constante de Scherrer                    |
| L         | Distância entre eletrodos                |
| $L_a$     | Largura da unidade básica estrutural     |
| $L_c$     | Altura da unidade básica estrutural      |
| n         | Fluxo de elétrons                        |
| P         | Pressão                                  |
| pi        | Concentração de mistura                  |
| q         | Carga eletrônica                         |
| R         | Resistência elétrica                     |
| Tg        | Temperatura de transição vítrea          |
| U         | Diferença de potencial                   |
| Ue        | Tensão de aceleração                     |
| v         | movimento de elétrons                    |
| $V_{cv}$  | Volume de carbono vítreo                 |

|                     |                                                                      |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------|
| $V_{fc}$            | Volume de fibra de carbono                                           |
| $V_{MATRIZ}$        | Volume da matriz                                                     |
| $V_{VARETA}$        | Volume da vareta                                                     |
| $V_{VAZIOS}$        | Volume de vazios                                                     |
| $x$                 | Espessura                                                            |
| $Y_l$               | Eficiência de impregnação                                            |
| $Y_w$               | Rendimento em carbono                                                |
| $Y_v$               | Eficiência de densificação volumétrica                               |
| $w_l$               | Nível de janela                                                      |
| $ww$                | Largura da janela                                                    |
| $W_c$               | Massa do compósito                                                   |
| $W_i$               | Massa da amostra imersa em água                                      |
| $W_{MATRIZ}$        | Massa da matriz                                                      |
| $W_s$               | Massa da amostra seca                                                |
| $W_{VARETA}$        | Massa da vareta                                                      |
| $Z$                 | Número atômico                                                       |
| $\beta_{002}$       | Largura a meia altura do pico (002)                                  |
| $\beta_{001}$       | Largura a meia altura do pico (100)                                  |
| $\delta$            | Resistividade elétrica                                               |
| $\delta_{cv}$       | Resistividade elétrica do carbono vítreo (ou matriz pirolisada)      |
| $\delta_{fc}$       | Resistividade elétrica da fibra de carbono                           |
| $\delta_m$          | Resistividade elétrica da matriz                                     |
| $\delta_v$          | Resistividade elétrica da vareta                                     |
| $\delta_{3D-AXIAL}$ | Resistividade elétrica na direção axial do compósito tridirecional.  |
| $\delta_{4D-AXIAL}$ | Resistividade elétrica na direção axial do compósito tetradirecional |
| $\theta_{hkl}$      | Posição angular                                                      |
| $\theta_{002}$      | Posição angular do pico (002)                                        |
| $\theta_{001}$      | Posição angular do pico (001)                                        |
| $\lambda$           | Comprimento de onda do raio-X                                        |
| $\rho_{ar}$         | Massa específica do ar                                               |
| $\rho_c$            | Massa específica aparente do compósito                               |
| $\rho_i$            | Massa específica aparente do componente i                            |
| $\rho_{agua}$       | Massa específica aparente da água                                    |
| $\rho_m$            | Massa específica aparente da matriz impregnada                       |

|                         |                                                                        |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| $\rho_{\text{MATRIZ}}$  | Massa específica aparente da matriz                                    |
| $\rho_{\text{mc-1000}}$ | Massa específica aparente da matriz carbonosa tratada a 1000°C         |
| $\rho_{\text{mc-2000}}$ | Massa específica aparente da matriz carbonosa tratada a 2000°C         |
| $\rho_{\text{mf}}$      | Massa específica aparente da matriz fenólica moldada                   |
| $\rho_{\text{m-carb}}$  | Massa específica teórica da matriz carbonizada                         |
| $\rho_{\text{m-graf}}$  | Massa específica teórica da matriz grafitizada                         |
| $\rho_{\text{p}}$       | Massa específica aparente da matriz pirolisada                         |
| $\rho_{\text{pref}}$    | Massa específica teórica da preforma                                   |
| $\rho_{\text{pref-I}}$  | Massa específica teórica da preforma após impregnação                  |
| $\rho_{\text{pref-C}}$  | Massa específica teórica da preforma após carbonização                 |
| $\rho_{\text{pref-G}}$  | Massa específica teórica da preforma após grafitização                 |
| $\rho_{\text{v}}$       | Massa específica aparente da vareta unidirecional                      |
| $\rho_{\text{VARETA}}$  | Massa específica aparente da vareta unidirecional                      |
| $\rho_{\text{v-1000}}$  | Massa específica aparente da vareta unidirecional carbonizada a 1000°C |
| $\rho_{\text{v-2000}}$  | Massa específica aparente da vareta unidirecional grafitizada a 2000°C |
| $\mu$                   | Coeficiente de atenuação linear                                        |
| $\mu_{(\text{xy})}$     | Coeficiente de atenuação linear em função da posição                   |
| $\mu_{\text{água}}$     | Coeficiente de atenuação linear da água                                |
| $\mu_{\text{m}}$        | Coeficiente de atenuação em massa                                      |
| $\sigma$                | Condutividade elétrica                                                 |
| 3D                      | Tridirecional                                                          |
| 4D                      | Tetradirecional                                                        |
| $\%M_i$                 | Porcentagem em massa do componente i                                   |
| $\%M_{\text{m-imp}}$    | Porcentagem em massa de matriz impregnada                              |
| $\%M_{\text{m-carb}}$   | Porcentagem em massa de matriz carbonizada                             |
| $\%M_{\text{m-graf}}$   | Porcentagem em massa de matriz grafitizada                             |
| $\%V_i$                 | Porcentagem em volume do componente i                                  |
| $\%V_{\text{m-imp}}$    | Porcentagem em volume de matriz impregnada                             |
| $\%V_{\text{m-carb}}$   | Porcentagem em volume de matriz carbonizada                            |
| $\%V_{\text{m-graf}}$   | Porcentagem em volume de matriz grafitizada                            |
| 2 $\theta$              | Ângulo de reflexão dos raios-X                                         |

## SUMÁRIO

|                                                                                                          |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO.....</b>                                                                        | <b>21</b>  |
| 1.1 Considerações Iniciais.....                                                                          | 21         |
| 1.2 Motivação e Justificativa.....                                                                       | 23         |
| 1.3 Objetivo.....                                                                                        | 23         |
| <b>CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>                                                             | <b>25</b>  |
| 2.1 Introdução.....                                                                                      | 25         |
| 2.2 Reforços para CRFC.....                                                                              | 27         |
| 2.2.1 Fibra de Carbono.....                                                                              | 28         |
| 2.3 Preformas para CRFC.....                                                                             | 33         |
| 2.3.1 Preformas Multidirecionais.....                                                                    | 35         |
| 2.4 Matrizes carbonosas para densificação dos CRFC.....                                                  | 41         |
| 2.5 Processos de densificação de Carbono Reforçado com Fibra de Carbono.....                             | 47         |
| 2.5.1 Processo via gasosa.....                                                                           | 47         |
| 2.5.2 Processo via líquida.....                                                                          | 49         |
| 2.6 Controle de processo.....                                                                            | 52         |
| 2.6.1 Tomografia Computadorizada.....                                                                    | 54         |
| 2.6.1.1 Processamento de Imagens.....                                                                    | 62         |
| 2.6.2 Resistividade elétrica.....                                                                        | 66         |
| <b>CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                                               | <b>69</b>  |
| 3.1 Materiais.....                                                                                       | 69         |
| 3.1.1 Varetas de compósito unidirecional.....                                                            | 69         |
| 3.1.2 Material de impregnação.....                                                                       | 70         |
| 3.2 Metodologia.....                                                                                     | 70         |
| 3.2.1 Cálculo de densificação das preformas.....                                                         | 72         |
| 3.2.2 Preparação das preformas.....                                                                      | 73         |
| 3.2.3 Análise por difração de Raios-X.....                                                               | 78         |
| 3.2.4 Espectroscopia Raman.....                                                                          | 79         |
| 3.2.5 Metodologia para o cálculo das massas específicas.....                                             | 81         |
| 3.2.6 Metodologia para a determinação do perfil de decomposição térmica.....                             | 82         |
| 3.2.7 Resistividade elétrica do compósito CRFC.....                                                      | 83         |
| 3.2.8 Tomografia Computadorizada de Raios-X.....                                                         | 84         |
| 3.2.9 Análise das imagens.....                                                                           | 87         |
| <b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                                            | <b>89</b>  |
| 4.1 Cálculo da densificação das preformas tridirecional ortogonal (3D) e tetradirecional plana (4D)..... | 89         |
| 4.1.1 Configuração das preformas.....                                                                    | 91         |
| 4.1.2 Cálculo das impregnações/pirólises para preformas 3D.....                                          | 95         |
| 4.1.3 Cálculo das impregnações/pirólises para preformas 4D.....                                          | 100        |
| 4.2 Eficiência do processo de densificação das preformas.....                                            | 104        |
| 4.3 Resultados das análises por espectroscopia Raman.....                                                | 106        |
| 4.4 Resultados das análises por difração de raios-X.....                                                 | 108        |
| 4.5 Resultados do processamento experimental das preformas 3D e 4D.....                                  | 110        |
| 4.6 Resistividade elétrica das preformas 3D e 4D.....                                                    | 118        |
| 4.7 Tomografia computadorizada das preformas 3D ortogonal e 4D planar.....                               | 126        |
| 4.8 Análise de imagem por tomografia computadorizada.....                                                | 141        |
| <b>CAPÍTULO 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>                                                              | <b>149</b> |
| 5.1 Conclusões.....                                                                                      | 149        |

|                                                                                                                  |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....                                                                        | 150        |
| <b>CAPÍTULO 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>                                                                | <b>151</b> |
| <b>APÊNDICE A – Imagens das seções transversais das preformas 3D obtidas por tomografia computadorizada.....</b> | <b>165</b> |
| <b>APÊNDICE B – Imagens das seções transversais das preformas 4D obtidas por tomografia computadorizada.....</b> | <b>171</b> |

## CAPÍTULO I INTRODUÇÃO

### 1.1 Considerações iniciais

A partir da década de 60, os materiais compósitos de alto desempenho foram introduzidos, de maneira definitiva, na indústria aeroespacial. O desenvolvimento de fibras de carbono, boro e quartzo, por exemplo, ofereceram ao projetista a oportunidade de flexibilizar os projetos estruturais, atendendo às necessidades de desempenho em voo de aeronaves e veículos de reentrada. Os avanços dos compósitos criaram novas oportunidades para estruturas de alto desempenho e com baixo peso, favorecendo o desenvolvimento de foguetes e aeronaves de geometrias complexas (REZENDE; BOTELHO, 2000).

O advento da corrida espacial proporcionou o desenvolvimento de novos materiais tais como, os compósitos carbono/carbono (compósitos de Carbono Reforçados com Fibras de Carbono-CRFC) constituídos por uma matriz de carbono, proveniente de precursores à base de resinas ou piches. Esta classe de compósito termoestructural procura aliar as propriedades de alto desempenho das fibras de carbono com as características singulares do carbono.

Os materiais carbonosos, em suas diferentes formas estruturais, apresentam alta resistência mecânica em temperaturas de até 2800°C, na ausência de oxigênio, boa resistência à corrosão, baixa expansão térmica, inércia química e resistência a variações súbitas de temperatura. Estas propriedades tornam este material atrativo para aplicações a elevadas temperaturas (800 - 2500°C) em atmosfera inerte e condições ablativas (REZENDE; BOTELHO, 2000).

Apesar do CRFC ser susceptível à oxidação a temperaturas superiores a 500°C, este fator torna-se menos relevante quando a aplicação do compósito for por um curto período de duração, como nos casos de gargantas de tubeiras de foguetes à base de propelente sólido ou componentes com a função de proteção térmica, como em veículos de reentrada. Ainda no campo aeroespacial, os CRFC estão sendo utilizados em bordas de ataques de aeronaves supersônicas e do ônibus espacial (*Space Shuttle*) da NASA, componentes estes que chegam a atingir temperaturas de até 1500°C, devido ao atrito com a atmosfera e, em sistemas de freios de aeronaves supersônicas, devido à sua baixa taxa de desgaste com a temperatura, aos bons coeficientes de atrito e de calor específico, que proporcionam um atrito brando durante o período de frenagem. O potencial de frenagem do compósito carbono/carbono é cerca de quatro a cinco vezes superior aos sistemas convencionais (metálicos) aumentando, assim, a

segurança da aeronave. Este sistema oferece, ainda, uma economia de peso, quando comparado com os convencionais (REZENDE, 2000)

Os compósitos carbono/carbono, além de suas aplicações no setor aeroespacial, têm encontrado aplicações em células combustível como eletrodos e outros componentes estruturais, devido à sua excelente resistência à corrosão e boas propriedades térmicas e elétricas. A aplicação dos compósitos CRFC em reatores de energia por fusão e fissão também é promissora por apresentar como características: baixo número atômico, baixa seção de choque com neutrons, alta estabilidade térmica, não se funde, excelente resistência ao choque térmico, tolerância a danos por neutrons, baixo coeficiente de expansão térmica, alta resistência mecânica, baixo módulo de Young, resistência à erosão por jateamento de plasmas e baixa liberação de gases (REZENDE; BOTELHO, 2000).

No Brasil a implantação da indústria aeroespacial teve o seu início na década de 1970. A opção de produzir motores-foguetes a propelente sólido exigiu o desenvolvimento de materiais e processos destinados à produção de peças em compósitos poliméricos ablativos. No caso das tubeiras dos foguetes desenvolvidos no IAE, a solução encontrada foi a utilização de CRFC para a confecção das gargantas.

A produção de materiais resistentes ao calor, como os compósitos CRFC utilizados em gargantas de tubeiras de veículos lançadores, e demais materiais utilizados em estruturas sujeitas a reentradas atmosféricas (proteções térmicas), tornou-se de importância estratégica para o êxito do Programa Espacial Brasileiro. A situação atual do programa VLS-1, no tocante ao provisionamento dos materiais (compósitos CRFC), mostra total dependência de fornecedores estrangeiros para o atendimento de nossos requisitos. O custo atual de uma garganta de tubeira importada é de, no mínimo, US\$1,500.00/kg.

A Figura 1.1 mostra uma representação esquemática de uma tubeira utilizada em veículos espaciais.

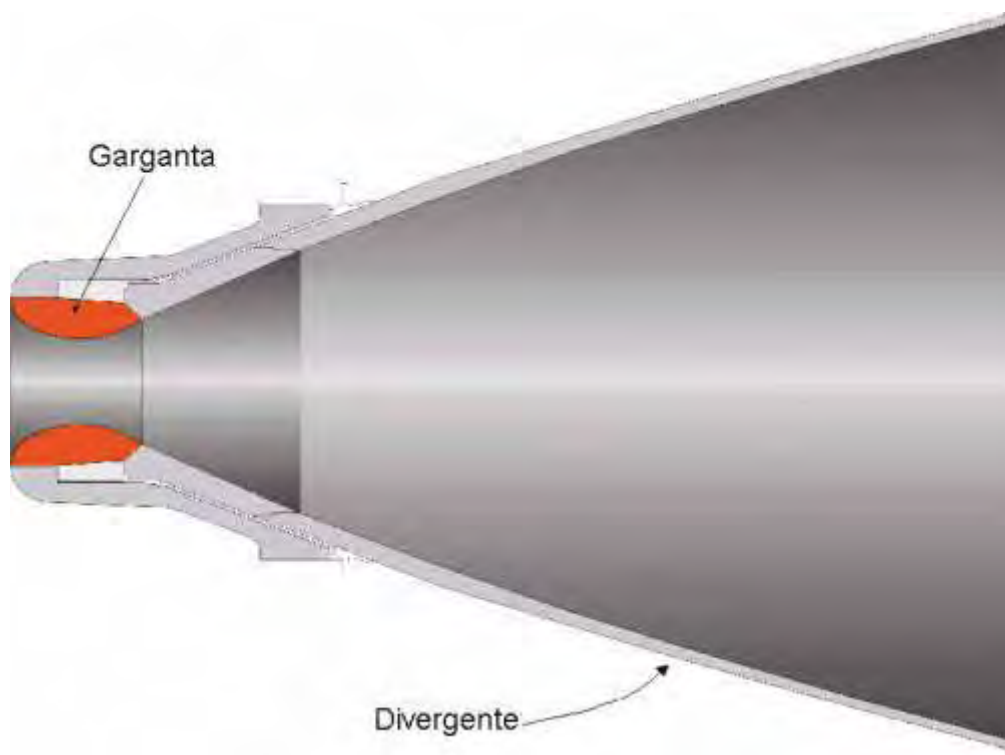


Figura 1.1 – Desenho esquemático de tubeira de veículo espacial (GONÇALVES, 2002).

## 1.2 Motivação e justificativa

O desenvolvimento de tecnologia nacional para a produção de materiais compósitos termo-estruturais, utilizados em tuberias de foguetes e em proteções térmicas, é fundamental para o êxito de um programa aeroespacial brasileiro. Para isso, conhecimento dos processos produtivos e caracterização desses compósitos termo-estruturais se faz necessária, possibilitando o domínio dessa tecnologia estratégica. As propriedades térmicas e mecânicas desses materiais, e notadamente os compósitos Carbono/Carbono, são maximizadas e otimizadas pela redução de porosidade ao final do ciclo de processamento, cujo monitoramento pode ser executado pela técnica de tomografia computadorizada de raios-X.

## 1.3 Objetivo

O presente trabalho tem por objetivos :

- avaliar o processamento de preformas tri-direcionais (3D) e tetra-direcionais (4D) no que tange ao incremento de massa específica, submetidas à tratamento térmico até 2000 °C ;

- avaliar e comparar os resultados experimentais obtidos com o cálculo teórico das densificações e respectiva eficiência de processo.

- estabelecer parâmetros de controle de qualidade e caracterização do processamento de preformas tri-direcionais (3D) e tetra-direcionais (4D), que mimetizem a produção de gargantas de tubeira de foguete, bem como proteções térmicas termo-estruturais re-irradiativas, manufaturadas em compósitos Carbono/Carbono ;

- monitoramento das etapas do processo de densificação de compósitos Carbono/Carbono, a partir de preformas 3D e 4D, pela técnica de tomografia computadorizada ;

- monitoramento das etapas do processo de densificação por meio de medidas de resistividade elétrica de compósitos Carbono/Carbono, a partir de preformas 3D e 4D, que permitiam avaliar as mudanças estruturais e morfológicas, notadamente a redução de porosidade, durante as etapas do processo de densificação.

## CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Introdução

A integridade estrutural dos veículos espaciais é garantida com o uso de uma proteção térmica adequada pois, em muitas situações, os mesmos estão sujeitos a elevadas temperaturas durante sua operação. Os fluxos térmicos a que os veículos espaciais estão sujeitos podem ser oriundos tanto de fenômenos aerotermodinâmicos externos quanto internos ao veículo. Assim, a utilização de proteção térmica se faz necessária quando a fuselagem dos veículos sofre aquecimento cinético decorrente das condições de voo, como é o caso dos veículos de reentrada, ou em decorrência da ação erosiva dos gases gerados pela combustão do propelente, como ocorre com as tubeiras de foguete (BEHREND; MULLER, 2004; SIDDIQUI; BALASUBRAHMANYAM, 2005).

A proteção térmica de veículos espaciais pode ser feita com diferentes tipos de materiais, cuja escolha depende do fluxo térmico que determinada região sofrerá. Dentre os materiais utilizados como isolantes térmicos para este tipo de aplicação, os mais empregados atualmente são a cortiça impregnada com resina fenólica, de uso na coifa principal do Veículo Lançador de Satélites (VLS) brasileiro, a borracha nitrílica, nos envelopes motores do VLS, os compósitos de fibra de carbono e resina fenólica, as ligas de titânio para altas temperaturas como Ti-48Nb-2Cr, placas cerâmicas, os compósitos de carbono reforçado com fibra de carbono (CRFC), os compósitos com matriz híbrida de carbono/carbeto de silício (C/SiC) e os compósitos de fibras de carbetto de silício e matriz de carbetto de silício (SiC/SiC). A Figura 2.1 apresenta o módulo Órion da NASA, que levará os astronautas de volta à Lua por volta de 2020, podendo ser observado a partir desta Figura que o módulo possui um escudo térmico na parte inferior para protegê-lo durante a etapa de reentrada na atmosfera terrestre (DINGELL; JOHNS; WHITE, 2007).



Figura 2.1 – Módulo Órion – NASA (DINGELL; JOHNS; WHITE, 2007).

Existem materiais que quando expostos a ambientes extremamente severos com relação à temperatura e fluxo de calor, comportam-se de maneira a favorecer a proteção térmica por meio do “processo de ablação”. Esses materiais são conhecidos como materiais ablativos e são aplicados nas estruturas dos veículos espaciais isolando-as dos efeitos térmicos do ambiente, podendo também proporcionar uma maior resistência à ação erosiva dos gases de combustão. O fenômeno de ablação, portanto, pode ser definido como um mecanismo de proteção ao calor que é baseado no princípio de absorção de energia térmica a partir de vários fenômenos endotérmicos, como fusão, sublimação, vaporização, transformações químicas e decomposição do material, resultando em isolamento térmico (THIMOTHEO, 1986; VASSALLO et al., 1959).

Os compósitos termoestruturais se referem a uma classe de compósitos destinados a aplicações que requerem que as propriedades mecânicas do material sejam mantidas em temperaturas superiores à 1000°C. Dentre os materiais inseridos na classe de compósitos termoestruturais, os compósitos de carbono reforçado com fibra de carbono (CRFC) constituem uma família de materiais compósitos avançados baseados em fibras precursoras de carbono embebidas em uma matriz de carbono. Esta composição única confere ao CRFC propriedades tais como baixa massa específica, alta condutividade térmica e resistência ao choque térmico, baixa expansão térmica e alto módulo, em relação a materiais cerâmicos e metálicos. O CRFC tem sido utilizado em aplicações aeroespaciais, principalmente em discos de freios de aeronaves, escudos de reentrada e partes de tuberias de foguete (WINDHORST; BLOUNT, 1997).

O desenvolvimento do CRFC foi posterior aos dos materiais plásticos reforçados com fibras de carbono (PRFC), razão esta motivada por aplicações envolvendo elevadas temperaturas (1000 a 2500°C) (SAVAGE, 1993). O primeiro CRFC foi obtido acidentalmente em 1958, durante uma análise química para a determinação do teor de fibras de carbono contido num material plástico reforçado. Uma das etapas do procedimento consistia em expor a amostra do compósito à atmosfera oxidante em altas temperaturas. Porém, por erro do operador, a amostra foi tampada em um recipiente, e assim, o material orgânico foi pirolizado ao invés de ser oxidado, resultando na obtenção de um material promissor para aplicações em altas temperaturas (McALLISTER; LACHMAN, 1983).

A etapa inicial na produção de um compósito CRFC encontra-se no preparo do substrato de fibras de carbono, que pode ser na forma de um arranjo de tecidos empilhados bidirecionais ou multidirecionais, fibras curtas (feltro ou manta), preformas trançadas ou multidirecionais construídas com varetas de fibra de carbono (PARDINI, 2006; PARDINI, 2000).

O processo a ser utilizado na manufatura do CRFC vai depender da escolha do precursor carbonoso. As técnicas normalmente utilizadas na obtenção de CRFC são: (i) impregnação em fase líquida; (ii) infiltração em fase gasosa; e (iii) combinação de ambos processos. No processo de impregnação em fase líquida geralmente utilizam-se resinas termorrígidas (por exemplo resina fenólica) ou piche que pode ser de petróleo ou de alcatrão de hulha. No processo de infiltração em fase gasosa utiliza-se um gás rico em átomos de carbono (metano, propileno) que se decompõe no substrato de fibra de carbono (SAVAGE, 1993; MANOCHA, 2003).

## **2.2 Reforços para CRFC**

Os elementos de reforço são responsáveis pela resistência do componente e podem ser classificados de acordo com suas características físicas e geométricas. Propriedades tais como dureza, resistências à tração e ao cisalhamento, rigidez, tenacidade e resistência térmica, são parâmetros importantes de projeto na escolha de um determinado material de reforço (GONÇALVES, 1997).

Existem vários tipos e diferentes formas de reforços que atualmente vêm sendo empregados na obtenção de compósitos estruturais. Entre os tipos de reforços destacam-se as fibras de carbono, fibras cerâmicas e as fibras poliméricas. A seleção apropriada do tipo,

quantidade e orientação das fibras é muito importante e influencia as propriedades e características de um compósito, tais como massa específica, resistência e módulo de tração, resistência ao impacto, resistência à fadiga, condutividades térmica e elétrica e custo (HAWYES; CURTIS; SOUTIS, 2001; MALLICK, 1993; WU, et al, 1996).

No início dos anos 60 dois laboratórios industriais dos Estados Unidos obtiveram o compósito CRFC utilizando como reforço tecidos de fibra de carbono, obtidas a partir de materiais celulósicos (rayon), impregnadas com resina fenólica, a partir de técnicas de moldagem com subsequente carbonização (McALLISTER; LACHMAN, 1983). No entanto, foram necessários muitos anos de desenvolvimento para gerar dados e estabelecer a metodologia de obtenção do CRFC como material de engenharia.

### **2.2.1 Fibra de carbono**

As fibras de carbono se destacam dentre os materiais de reforço utilizados em CRFC devido a seus elevados valores de módulo de elasticidade (250 GPa) bem como suas propriedades termofísicas, tais como coeficiente de expansão térmica ( $10^{-6}\text{K}^{-1}$ )(GAY; HOAS; TSAI, 2003) e condutividade térmica ( $>100\text{ W/mK}$  para fibra de carbono a partir do piche) (JOHNSON, 1989).

As fibras de carbono podem ser oriundas de poliacrilonitrila (PAN), piche e materiais celulósicos. O que há em comum no processamento desses materiais para gerar as fibras são os processos de tratamento térmico que podem ser executados na faixa de 500 até 1500°C para as fibras de carbono de alta resistência mecânica (acima de 2,5 GPa), e até 2500°C convertendo o material precursor em fibras de alto módulo com estrutura carbonosa próxima da estrutura da célula de grafite.

Cada precursor vai gerar um tipo de microestrutura que será responsável pelas propriedades intrínsecas de cada fibra de carbono produzida. Nas fibras de carbono oriundas do precursor poliacrilonitrila (PAN), por exemplo, a estrutura da cadeia linear polimérica é transformada em uma estrutura planar durante a fase de estabilização oxidativa (200°C a 300°C) e subsequente carbonização (ESLAMI; SHOKUHFAR; SEDGHI, 2007).

Planos basais orientados ao longo do eixo das fibras são formados durante o estágio de carbonização (1000°C a 1500°C) de modo que, a estrutura da fibra muda de um conjunto de cadeias de polímero para um conjunto de “fitas” lamelares de grafite hexagonal. Neste estágio o teor de carbono aumenta acima de 90% e uma estrutura tri-dimensional, próxima da

estrutura do carbono amorfo com microcristais, é formada. O comprimento das “fitas” pode ser aumentado e sua orientação axial melhorada durante a fase de grafitação (acima de 2000°C). À medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta ocorrem reordenamentos que resultam em um material com empilhamento basal mais definido, mais empacotado aumentando de tamanho durante este tratamento, até se aproximarem da estrutura ideal hexagonal do grafite (KOSTIKOV, 1995; WALSH, 2001).

Nas fibras de carbono encontra-se presente uma estrutura de camadas, mas ao contrário do grafite, os planos basais não estão nítidamente empilhados, mas tem um arranjo mais aleatório (MASSON, 1995). As camadas também não são planas, mas sim onduladas, por isso esta estrutura é chamada “turbostrática” (CLAUß, 2008; HOFFMAN; HURLEY; LIU, 1991). A Figura 2.2 apresenta a estrutura cristalina de um grafite perfeito e a estrutura turbostrática presente nas fibras de carbono.

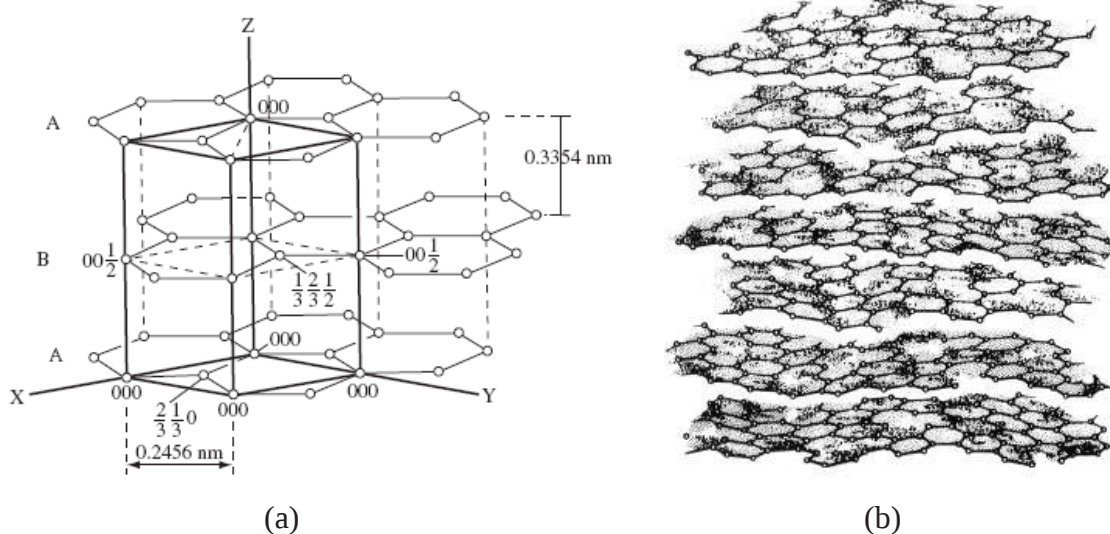


Figura 2.2 – Monocristal de grafite (a) e estrutura turbostrática da fibra de carbono (b) (CLAUß, 2008; HOFFMAN; HURLEY; LIU, 1991).

Dentre os precursores de fibras de carbono a PAN é a matéria-prima que vem sendo mais utilizada, sendo esta a responsável por aproximadamente 90% das fibras de carbono comerciais, pois oferece a possibilidade de controle das reações físico-químicas envolvidas, uma produção contínua, permitindo obter propriedades específicas na fibra de carbono final, dentro de uma faixa estreita de valores de resistência mecânica (KOSTIKOV, 1995). Além

disso, embora as fibras de PAN possuam um custo maior em relação às fibras de rayon, estas vêm sendo extensivamente utilizadas como fonte de fibras de carbono, pois seu rendimento em carbono fixo, de aproximadamente 40 a 45%, é quase o dobro do obtido com fibras de rayon (CLAUß, 2008). Por outro lado, as fibras de carbono oriundas de PAN apresentam maior resistência mecânica quando comparadas às fibras de piche e, por essa razão, é o único tipo de fibra de carbono que se pode utilizar em peças estruturais críticas (EDIE, 1998). A Figura 2.3 apresenta um gráfico de resistência à tração de fibras de carbono obtidas de PAN, em função da temperatura de tratamento térmico. A resistência à tração das fibras de carbono aumenta até o limite de tratamento térmico próximo a 1500°C, devido à crescente formação de lamelas regulares de hexágonos de carbono que vão se alinhando na direção longitudinal da fibra (EDIE, 1998).

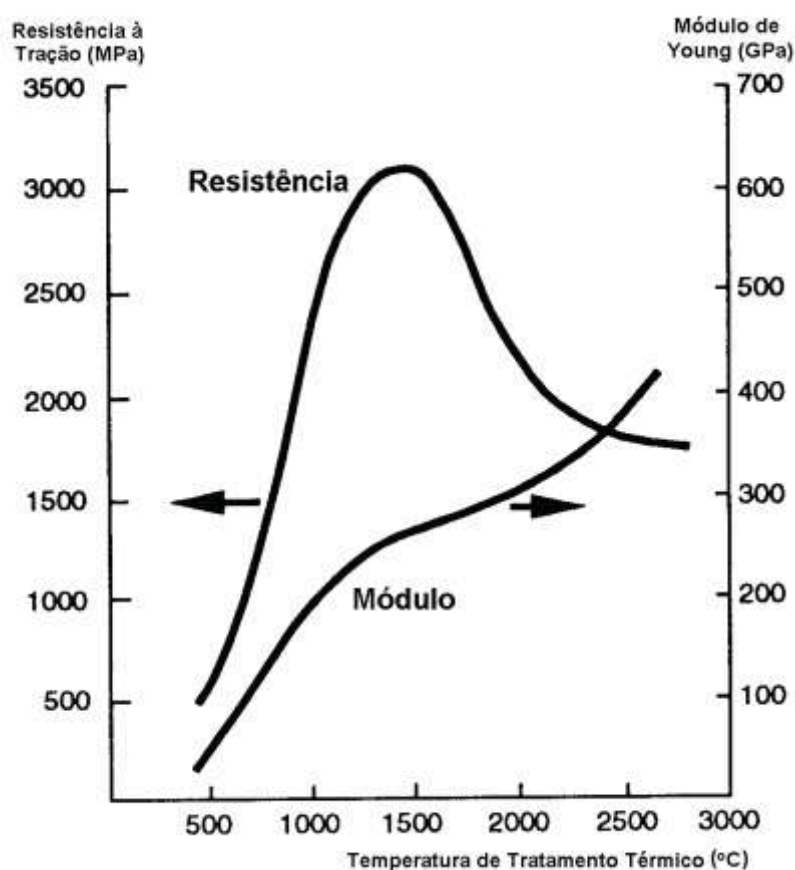


Figura 2.3 – Resistência à tração e módulo de Young de fibras de carbono obtidas de precursor PAN em função da temperatura de tratamento térmico (DONNET, 1998).

As fibras produzidas a partir do precursor piche são, em geral, mais rígidas, apresentando valores mais elevados do módulo de tração e de condutividades elétrica e

térmica (ARAI, 1993). As suas propriedades mecânicas variam com a temperatura de tratamento térmico, apresentando um contínuo aumento da resistência à tração e do módulo de elasticidade com a temperatura de tratamento, como pode ser observado na Figura 2.4. Estas também possuem massa específica superior, sendo os valores típicos cerca de  $1,8 \text{ g/cm}^3$  para as fibras PAN e cerca de  $2,1 \text{ g/cm}^3$  para as fibras de piche. O piche também tem a vantagem de permitir um rendimento que pode chegar aos 85% enquanto que no caso de PAN o rendimento teórico máximo (baseado no mero  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})-$ ) é apenas 68% (BUCKLEY, 1993). A Tabela 2.1 apresenta as propriedades típicas das fibras de carbono quando diversos precursores são considerados.

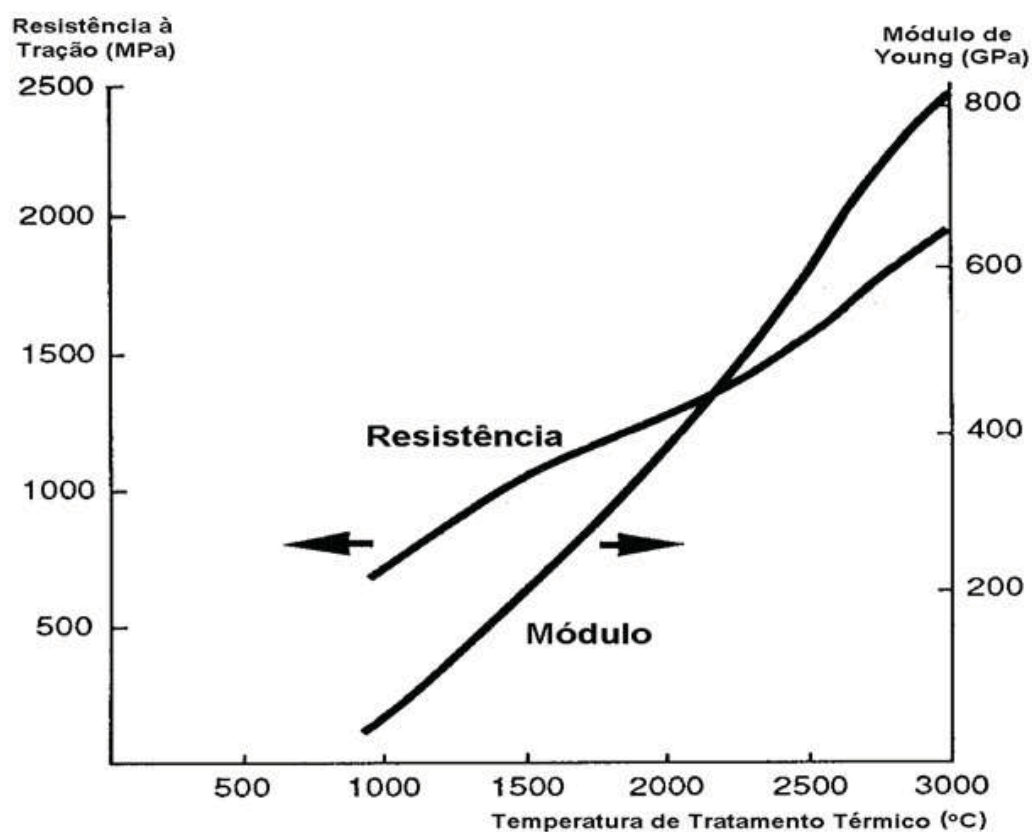


Figura 2.4 – Curvas típicas de resistência à tração e módulo de Young em função da temperatura de tratamento térmico para fibras de carbono derivadas de precursor piche (DONNET, 1998).

Tabela 2.1 – Propriedades típicas das fibras de carbono (WALSH, 2009; ZHENG; FELDMAN, 1995).

| Propriedades                     | Unidade                                 | PAN                  |             | Piche       |                   | Rayon                |             |
|----------------------------------|-----------------------------------------|----------------------|-------------|-------------|-------------------|----------------------|-------------|
|                                  |                                         | Módulo Intermediário | Módulo Alto | Módulo Alto | Módulo Ultra Alto | Módulo Intermediário | Módulo Alto |
| Diâmetro                         | $\mu\text{m}$                           | 5 – 6                | 5 - 8       | 11          | 10                | 18                   | -           |
| Massa específica                 | $\text{g/cm}^3$                         | 1,8                  | 1,9         | 2,0         | 2,2               | 1,67                 | 1,82        |
| Resistência à tração             | GPa                                     | 3,4 – 6,2            | 5,5         | 1,9 – 2,7   | 2,4               | 1,9                  | 2,5         |
| Módulo elástico                  | GPa                                     | 290 – 297            | 345 - 448   | 380 - 620   | 690 - 965         | 390                  | 520         |
| Deformação                       | %                                       | 1,3 – 2,0            | 0,7 – 1,0   | 0,5         | 0,3 – 0,4         | 0,5                  | 0,5         |
| Condutividade Térmica            | W/m.K                                   | 20                   | 50 - 80     | -           | 400 – 1.100       | -                    | -           |
| Coefficiente de Expansão Térmica | $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ | -0,55 (*)            | -0,75       | -0,9        | -1,6              | -                    | -           |
| Resistividade Elétrica           | $\mu\Omega.\text{m}$                    | 14,5                 | 9,0         | 9,0         | 1,3 – 2,2         | 10                   | -           |

(\*) O coeficiente de expansão térmica da fibra de carbono apresenta valores negativos (retração).

### 2.3 Preformas para CRFC

Desde o surgimento dos compósitos na década de 1940 que a forma mais usual de manufatura utilizada é o empilhamento simples de camadas individuais de tecidos bi-direcionais ou camadas unidirecionais com orientação definida ou empilhamento de mantas de fibras picadas. A Figura 2.5 ilustra a representação de uma lâmina de tecido bi-direcional usada na produção de compósitos. Este tipo de construção apresenta uma limitação estrutural quando o compósito é submetido a esforços fora do plano das fibras, o que compromete sua utilização em estruturas de maior responsabilidade estrutural. Os compósitos formados pelo simples empilhamento de camadas unidirecionais de fibras ou tecidos bidirecionais são mais suscetíveis à fratura interlaminar, ou delaminação entre as camadas. Por exemplo, compósitos unidirecionais com matriz epóxi apresentam valores de  $G_{1C}$  próximos a  $150 \text{ J/m}^2$ , enquanto que compósitos bi-direcionais manufaturados com tecido agulhado de fibra de vidro e resina epóxi apresenta valores de  $G_{1C}$  de  $5 \text{ KJ/m}^2$  (GRADY, 1993; VEIDT, 1997).

Além da baixa tenacidade à fratura interlaminar inerente aos compósitos, as tensões térmicas geradas pelos ciclos de processamento (tratamento térmico) ou em decorrência do regime de trabalho, como é o caso das gargantas de tubeiras, provocam o descolamento de camadas de tecido de fibras de carbono. A solução para suplantar essa deficiência foi obtida pela disposição de parte do reforço de fibras em direções fora do plano principal de reforço obtendo-se, dessa forma, uma estrutura constituída de fibras em multi-direções. Essa nova arquitetura de fibras deu origem a estruturas com reforço multidirecional, as chamadas preformas (PARDINI, 2000; SHEEHAN; BUESKING; SULLIVAN, 1994; KLEIN, 1986; KO, 1989).

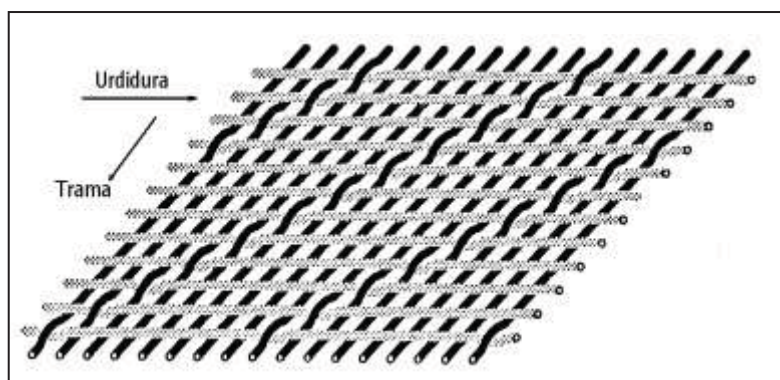


Figura 2.5 – Representação de uma lâmina de tecido bi-direcional (PARDINI, 2006).

As preformas (do termo inglês *preform*) são definidas aqui genericamente como uma estrutura de fibras de reforço não impregnadas e prontas para moldagem, tendo uma orientação de fibras definida ou aleatória e com uma geometria predefinida e adequada ao processamento do compósito. Esse conceito de reforço abriu novas perspectivas aos compósitos fazendo com que aplicações de elementos estruturais espessos fossem sendo testadas (PARDINI, 2006).

Portanto, diversos tipos de construções com a utilização de fibras dão origem às mais variadas arquiteturas de preformas. A Figura 2.6 mostra alguns exemplos de preformas.

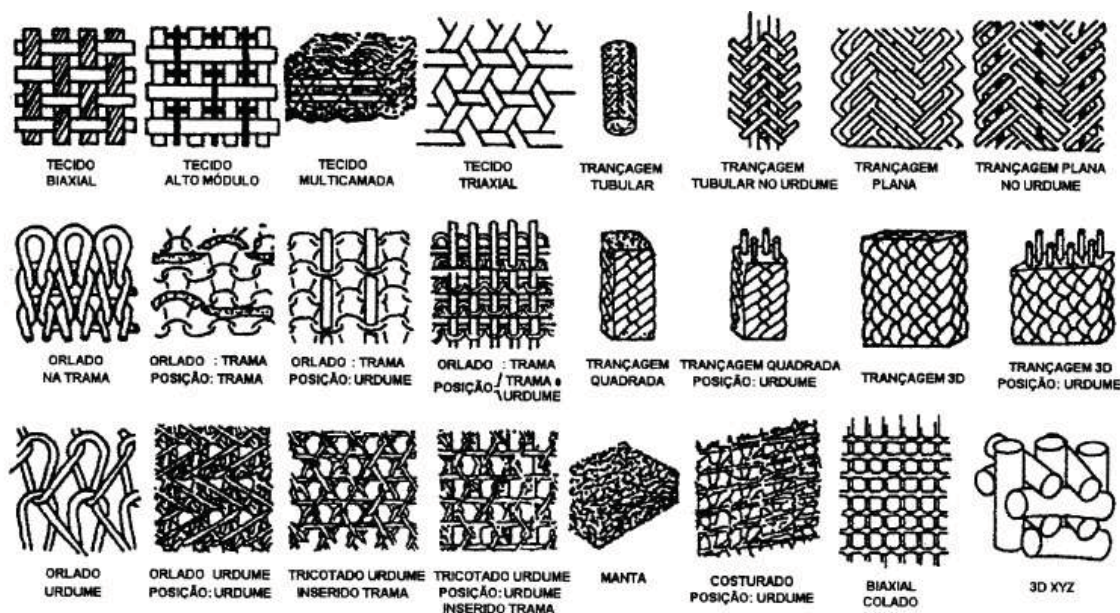


Figura 2.6 – Tipos de preformas (KO, 1989).

As preformas são o ponto de partida para a obtenção de CRFC, sendo que a preforma que consiste de camadas de tecido de fibra de carbono 2D costuradas entre si com filamentos do mesmo material do tecido, foram as primeiras soluções encontradas para a obtenção dos CRFC (PARDINI, 2006). Os filamentos ou cabos são inseridos através da espessura das camadas de reforço de modo a proporcionar uma resistência interlaminar maior à preforma. A Figura 2.7 apresenta uma preforma do tipo costurada.

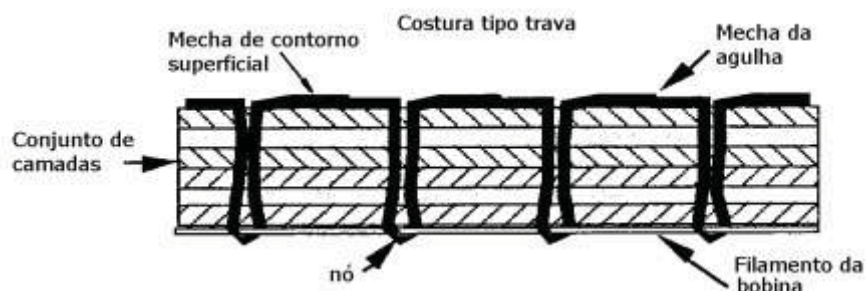


Figura 2.7 – Representação esquemática de preforma 2D com costura (DU, 1996).

### 2.3.1 Preformas multidirecionais

A necessidade de se obter estruturas sólidas de maior volume foi o caminho natural das pesquisas de concepção de preformas. A costura de camadas de reforços planos, embora fosse uma opção adequada para a confecção de compósitos destinados a estruturas delgadas, apresentava limitações para a obtenção de estruturas com espessuras maiores do que 100 mm (GONÇALVES, 2008). A solução encontrada foi a construção de preformas multidirecionais em que as fibras são posicionadas em três ou mais direções. As preformas multidirecionais são fabricadas usando-se uma variedade de técnicas incluindo tecelagem de fios secos, inserção de cabos em tecidos empilhados, bobinagem filamental, montagem de cabos rígidos pultrudados e pela combinação destas técnicas (FITZER; MANOCHA, 1998).

Uma das preformas mais comum é a tridirecional (3D) em que as fibras são posicionadas nos três eixos cartesianos. A Figura 2.8 mostra exemplos típicos de preformas 3D ortogonais. O tipo de cabo, espaçamento entre os cabos e o número de cabos por unidade de área pode variar nas três direções da preforma, de modo que pode-se obter uma preforma com a massa específica desejada e determinadas frações volumétricas de fibras em diferentes direções quando tais parâmetros são manipulados. Por exemplo, uma preforma 3D ortogonal 1.1.1 é uma construção balanceada com um cabo por unidade de área nas direções X, Y e Z (McALLISTER; LACHMAN, 1983). A Tabela 2.2 apresenta as principais características para preformas 3D manufaturadas com dois tipos de fibras de carbono de alto módulo elástico, Thornel 50 e Thornel 75 que apresentam, respectivamente, resistência mecânica de 1,90 e 2,1 GPa bem como módulo elástico de 380 e 520 GPa.

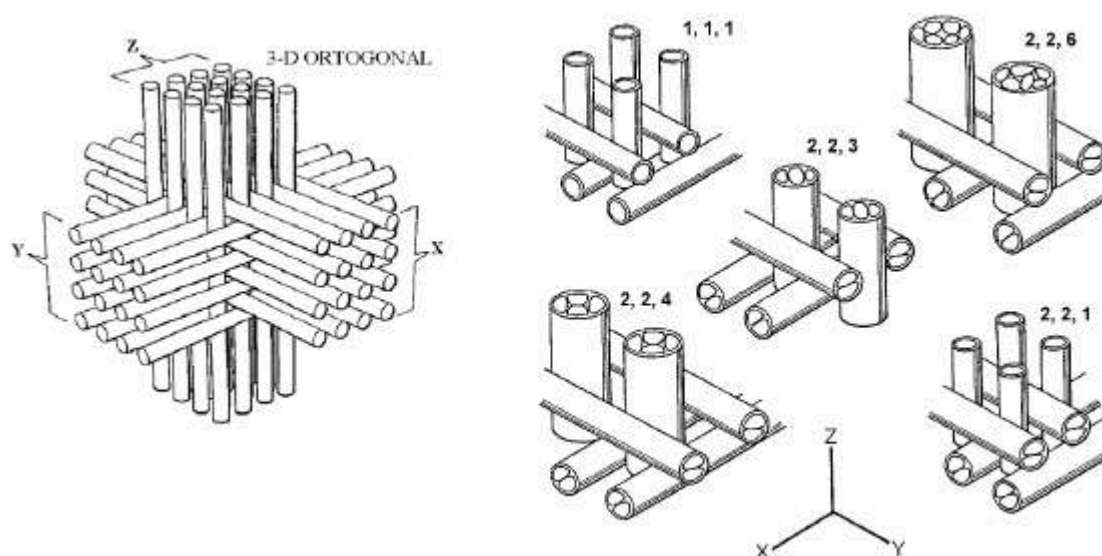


Figura 2.8 – Exemplo de preformas 3D ortogonais manufaturadas com varetas tendo diferentes números de cabos de fibras (NGAI, 1991).

Tabela 2.2 – Preformas 3D manufaturadas com fibras de carbono (McALLISTER; LACHMAN, 1983).

|                         | Massa específica     | Número de cabos |   |   | Espaçamento entre cabos (mm) |      | Volume de fibras (%) <sup>b</sup> |      |      |
|-------------------------|----------------------|-----------------|---|---|------------------------------|------|-----------------------------------|------|------|
|                         |                      | X               | Y | Z | X,Y                          | Z    | X                                 | Y    | Z    |
| Fibra de carbono        | (g/cm <sup>3</sup> ) |                 |   |   |                              |      |                                   |      |      |
| Thornel <sup>a</sup> 50 | 0,64                 | 1               | 1 | 1 | 0,56                         | 0,58 | 0,14                              | 0,14 | 0,13 |
|                         | 0,68                 | 2               | 2 | 1 | 1,02                         | 0,58 | 0,14                              | 0,14 | 0,12 |
| Thornel <sup>a</sup> 75 | 0,65                 | 2               | 2 | 1 | 0,84                         | 0,58 | 0,12                              | 0,12 | 0,09 |
|                         | 0,70                 | 1               | 1 | 2 | 0,56                         | 0,58 | 0,09                              | 0,09 | 0,17 |

<sup>a</sup> Marca Registrada – Union Carbide Corporation

<sup>b</sup> Fração volumétrica de fibras em cada direção ortogonal.

Dependendo da configuração da preforma, os compósitos produzidos a partir de preformas multidirecionais poderão apresentar maior fração em volume de fibras e propriedades isotrópicas em relação às demais preformas. Desta forma, estruturas com quatro direções (4D) ou mais são obtidas por se inserir fibras cruzando os quatro cantos ou as quatro faces de uma estrutura retangular ou pela combinação de construções 4D com 3D ortogonal, e

com até 11 direções distintas. A Figura 2.9 apresenta uma construção do tipo 7D onde as fibras são inseridas nas diagonais de uma estrutura 3D.

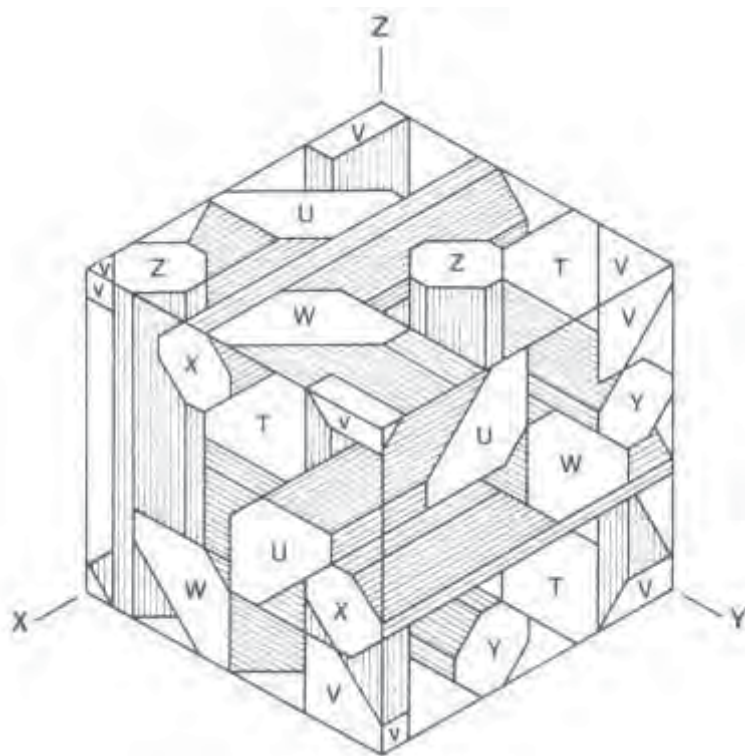


Figura 2.9 – Típica construção 7D com as varetas inseridas nas diagonais (THOMAS, 1993).

As estruturas multidirecionais também podem ser produzidas por meio da montagem de cabos de fibras aglutinados pela utilização do processo de pultrusão (Figura 2.10). Este é um método contínuo de fabricação, mecanizado, para obtenção de produtos de seção uniforme. Neste processo os cabos de reforço são impregnados e se aglutinam na entrada de um molde aquecido, cuja seção transversal dá a geometria do perfil a ser obtido. Os perfis de compósitos produzidos pelo processo de pultrusão são utilizados na fabricação de escadas, passarelas, grades de piso, pontes, eletrocalhas, etc. Neste processo é possível a obtenção de varetas delgadas de pequeno diâmetro pré-enrígidas. Com essas varetas tem-se o ponto de partida para a montagem de uma preforma multidirecional de fibras de reforço possibilitando obter peças monolíticas de grande volume em uma infinidade de configurações devido à interconexão das varetas, em posições pré-definidas das mesmas (GONÇALVES, 2008).

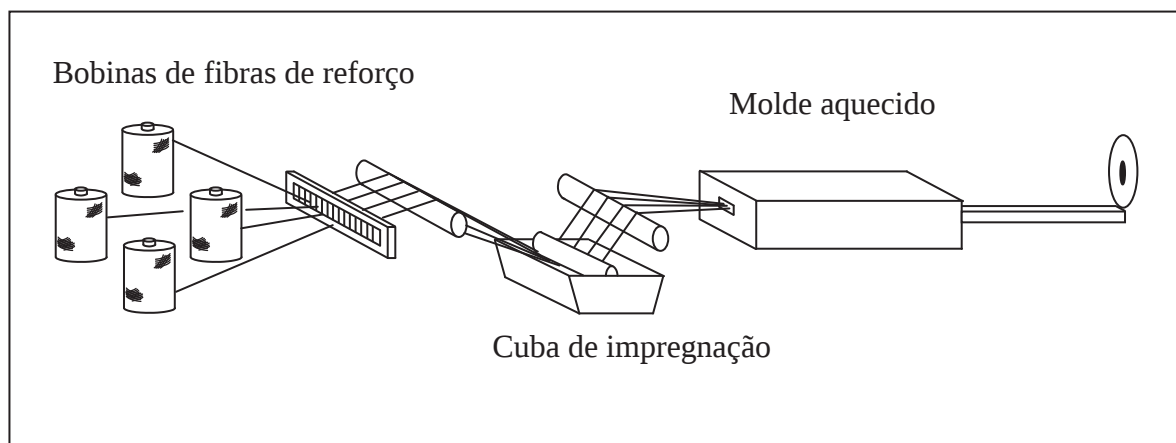


Figura 2.10 – Diagrama do processo de obtenção de perfis pelo método de pultrusão (GONÇALVES, 2008).

As preformas, de uma maneira geral, são obtidas em dimensões próximas à do componente a ser manufaturado, evitando-se assim custos adicionais de usinagem. São inúmeras as variações possíveis de reforço multidirecional que podem ser utilizadas; a Figura 2.11 apresenta algumas destas construções que podem ser obtidas pelo uso de varetas unidirecionais pultrudadas, utilizando um gabarito, ou pelo uso de fibras secas, utilizando equipamentos automatizados.

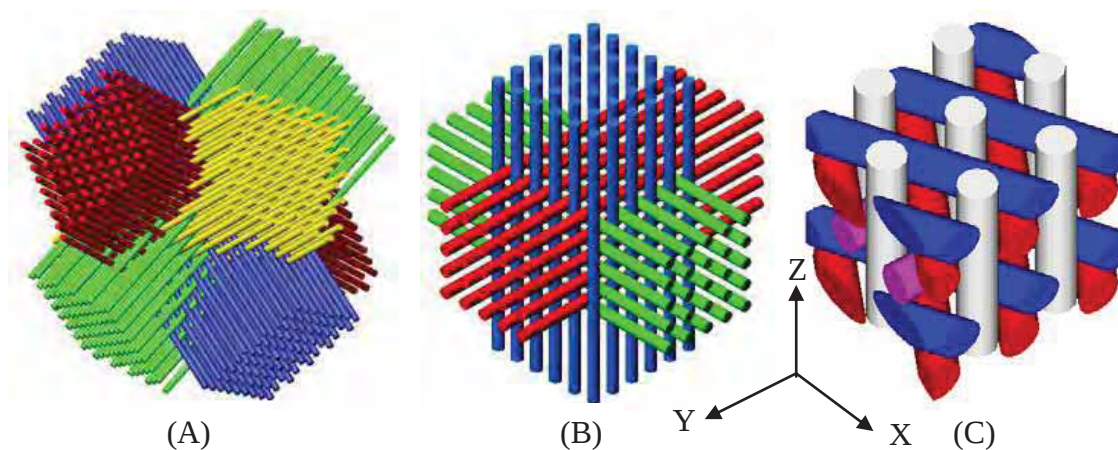
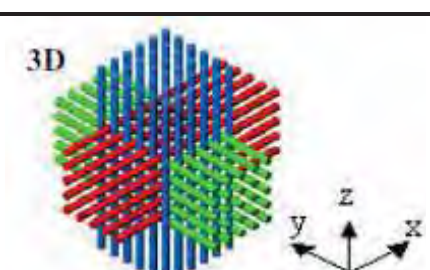
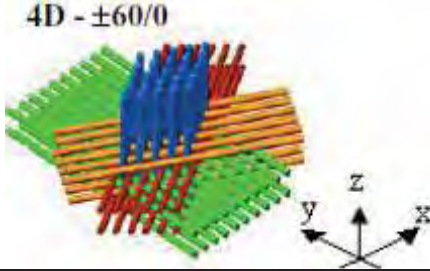


Figura 2.11 – Preformas multidirecionais: (A) Tetradiagonal vértice-diagonal; (B) Ortogonal; (C) Tetradiagonal 0/60 Planar (PARDINI, 2009).

A preforma 4D vértice-diagonal, Figura 2.11(A), é manufaturada com varetas dispostas nas diagonais de um cubo. O ângulo formado entre estas varetas é, portanto,  $70^{\circ} 30'$ . A preforma 4D 0/60 Planar, Figura 2.11(C), tem ângulos correspondentes às orientações das varetas. As preformas 4D vértice-diagonais têm uma disposição de reforços mais equilibrada em relação às preformas 4D 0/60 Planar e 3D ortogonais, Figura 2.1(B), sendo assim, apresentam maior isotropia nas propriedades térmicas e mecânicas (PARDINI, 1998).

Na concepção das preformas multidirecionais as varetas são dispostas regularmente e se repetem no volume da estrutura, de modo que, as preformas são constituídas de uma estrutura elementar repetitiva, ou célula unitária, cuja repetição forma o compósito todo e que representa também a arquitetura da preforma. A Tabela 2.3 mostra a célula unitária das preformas 3D ortogonal, 4D 0/60 e 4D trapezoidal (vértice-diagonal) e as frações em volume de fibras nas direções correspondentes, levando-se em conta a utilização de varetas de 2 mm de diâmetro com uma fração em volume de fibras de carbono de 60% em cada vareta.

Tabela 2.3 – Frações volumétricas de fibras nas direções principais das preformas 3D ortogonal, 4D 0/60 e 4D vértice diagonal (RIBEIRO, 2006).

| Preforma                                                                                                                 | Célula unitária | Eixo       | Fração volumétrica de fibras |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------|------------------------------|
| <b>3D</b><br>                         |                 | X          | 0,1178                       |
|                                                                                                                          |                 | Y          | 0,1178                       |
|                                                                                                                          |                 | Z          | 0,1178                       |
| <b>4D - <math>\pm 60/0</math></b><br> |                 | X+60       | 0,0785                       |
|                                                                                                                          |                 | X-60       | 0,0785                       |
|                                                                                                                          |                 | Y          | 0,0785                       |
|                                                                                                                          |                 | Z          | 0,1020                       |
| <b>4D - TRAPEZOIDAL</b><br>           |                 | Diagonal 1 | 0,1020                       |
|                                                                                                                          |                 | Diagonal 2 | 0,1020                       |
|                                                                                                                          |                 | Diagonal 3 | 0,1020                       |
|                                                                                                                          |                 | Diagonal 4 | 0,1020                       |

O volume de varetas, ou fibras de reforço, em uma preforma, ou estrutura de fibras é calculado pela equação (2.1).

$$\%V_i = \frac{\%M_i \times \rho_{\text{preforma}}}{\rho_i} \quad (2.1)$$

onde:  $\%V_i$  = % em volume do componente i, no compósito (ou preforma);

$\%M_i$  = % em massa do componente i, no compósito ou preforma;

$\rho_{\text{preforma}}$  = massa específica aparente da preforma (ou compósito);

$\rho_i$  = massa específica aparente do componente (preforma ou compósito).

As seções transversais das varetas utilizadas nestas preformas podem ser quadradas, circulares ou hexagonais, e os diâmetros normalmente utilizados são de 1 e 2 mm, embora outros diâmetros possam ser empregados dependendo da aplicação. Estas preformas podem apresentar varetas com ou sem espaçamento, conforme exemplifica a Figura 2.12, e obviamente se constitui também em um método de controle de fração volumétrica de fibras. Esse tipo de construção de preformas pode ser utilizado na fabricação de CRFC para elementos de gargantas de tubeiras de foguete assim como de outros componentes termo-estruturais.

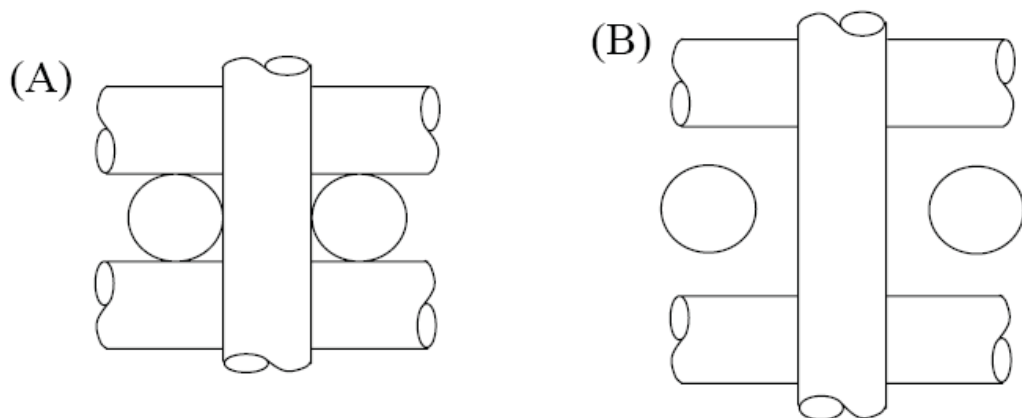


Figura 2.12 – Geometria da célula unitária da preforma 3D (A) sem espaçamento e (B) com espaçamento (PARDINI, 2006).

O desenvolvimento dos CRFC obtidos a partir de preformas multidirecionais veio colaborar na solução do problema da baixa tenacidade à fratura interlaminar, inerente aos compósitos (<100 MPa). Essa solução tecnológica propicia uma distribuição mais uniforme de propriedades termomecânicas ao material. Propriedades tais como tenacidade à fratura e resistência ao cisalhamento são superiores ao dos compósitos laminares. A Tabela 2.4 lista a resistência ao cisalhamento e o módulo em cisalhamento para os CRFC 1D, 2D e 3D.

Tabela 2.4 – Propriedades em cisalhamento no plano para os CRFC 1D, 2D e 3D à temperatura ambiente (SHEEHAN; BUESKING; SULLIVAN, 1994).

| Construção         | Fração volumétrica de fibra |      |      | Resistência ao cisalhamento (MPa) | Módulo elástico em cisalhamento (GPa) |
|--------------------|-----------------------------|------|------|-----------------------------------|---------------------------------------|
|                    | x                           | y    | z    | x-y                               | x-y                                   |
| Unidirecional – 1D | 0,65                        | 0    | 0    | 7-14                              | 4,0-7,0                               |
| Bidirecional – 2D  | 0,31                        | 0,30 | 0    | 7-14                              | 4,0-7,0                               |
| Tridirecional – 3D | 0,13                        | 0,13 | 0,21 | 21-27                             | 1,4-2,1                               |

O posicionamento de fibras em direções múltiplas permite o aumento na tenacidade à fratura ( $G_{1C}$  ou  $K_{1C}$ ) devido ao mecanismo de fratura que possibilita o bloqueio de trincas e sua propagação, que são processos que consomem energia durante a fratura. Como resultado, o compósito manufaturado com preformas multidirecionais exibe maior tenacidade à fratura em relação a compósitos manufaturados pelo simples empilhamento de camadas de reforço (KO, 1989; NGAI, 1991).

Testes de tenacidade à fratura realizados em CRFC contendo fibras de alto desempenho resultaram em valores de energia de fratura (trabalho médio por unidade de área projetada de fratura para propagar uma trinca) de  $2 \times 10^4 \text{ J.m}^{-2}$  para o compósito 1D e  $3 \times 10^3 \text{ J.m}^{-2}$  para o compósito 2D com propagação de trincas na direção perpendicular às fibras. A título de comparação, materiais poliméricos apresentam valores de  $10^3$  a  $10^4 \text{ J.m}^{-2}$  e metais dúcteis exibem valores de até  $10^5 \text{ J.m}^{-2}$  (SHEEHAN; BUESKING; SULLIVAN, 1994).

## 2.4 Matrizes carbonosas para densificação dos CRFC

As matrizes carbonosas utilizadas no processo de densificação de CRFC são obtidas a partir da pirólise controlada de resinas termorrígidas, piches de alcatrão de hulha ou de

petróleo, ou pela decomposição de gases hidrocarbonetos, como por exemplo metano, propileno, etc. A Tabela 2.5 apresenta os diversos tipos de matrizes termorrígidas e piches que podem ser utilizados na obtenção de materiais carbonosos, apresentando o conteúdo em carbono na molécula e seu correspondente rendimento em carbono final após pirólise. Observa-se que o rendimento em carbono das resinas termorrígidas são inferiores aos valores encontrados para os piches mesofásico e sintético.

Tabela 2.5 – Precursores orgânicos para matrizes carbonosas (BUCKLEY, 1988).

| Matriz                     | Conteúdo de carbono (%) | Rendimento em carbono após pirólise (%) |
|----------------------------|-------------------------|-----------------------------------------|
| Resinas termorrígidas      |                         |                                         |
| Álcool poli-furfural       | 75                      | 63                                      |
| Fenólica                   | 78                      | 50 a 60                                 |
| Epóxi-novolaca             | 74                      | 55                                      |
| Poliimida                  | 77                      | 49                                      |
| Piches                     |                         |                                         |
| Alcatrão de hulha          | 90                      | 56                                      |
| Alcatrão vegetal           | 69                      | 30                                      |
| Petróleo (10 MPa)          | 88                      | 80                                      |
| Mesofásico                 | >90                     | 85                                      |
| Piches sintéticos          |                         |                                         |
| Truxeno                    | 95                      | 87                                      |
| Isotruxeno                 | 95                      | 70                                      |
| Blendas Resina/Piche       |                         |                                         |
| Fenólica (60%)             | 78                      | 75                                      |
| Álcool poli-furfural (60%) | -                       | 67                                      |
| Epóxi Novolaca (60%)       | -                       | 60                                      |

Os carbonos obtidos a partir do processo de pirólise em estado sólido de polímeros termorrígidos formam estruturas denominadas de “carbono vítreo”. Esses materiais caracterizam-se por serem isotrópicos, não grafitizáveis e de fratura frágil.

O carbono vítreo não é totalmente amorfo, ele possui uma estrutura de planos de carbono, que se assemelha a fitas entrelaçadas, apresentando ordenação bidirecional desses planos e arranjo ao acaso na terceira direção, conforme apresentado na Figura 2.13. Tal estrutura é denominada de turbostrática (JENKINS; KAWAMURA, 1976). A rede de fitas disposta de forma aleatória e a presença de ligações  $sp^3$  impedem um maior ordenamento da estrutura mesmo sob tratamento térmico a altas temperaturas ( $T > 2000^\circ\text{C}$ ).

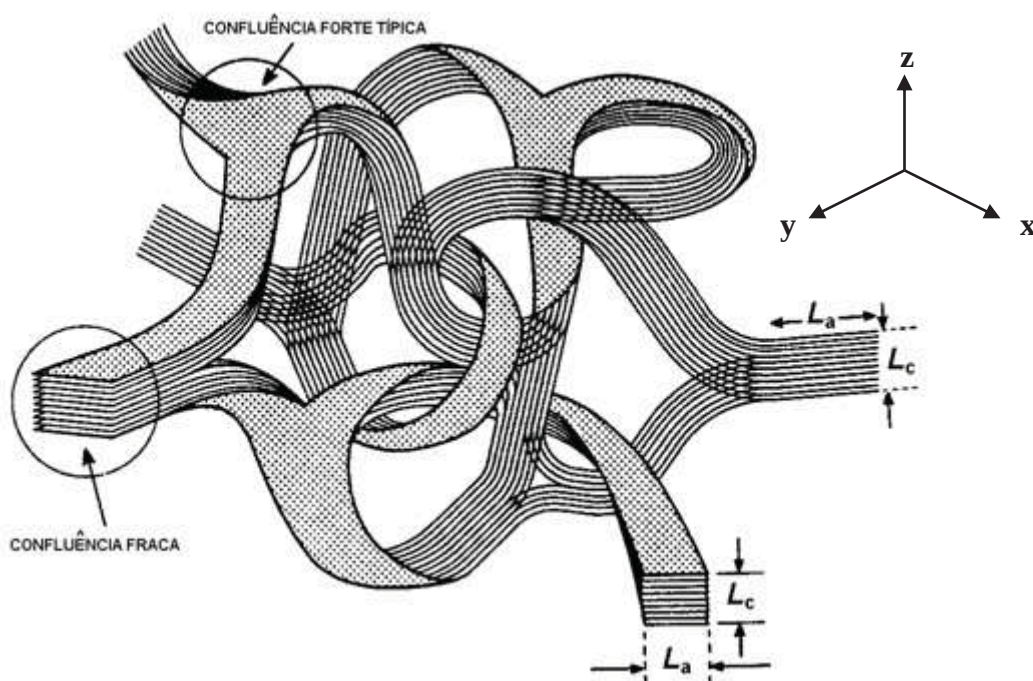


Figura 2.13 – Modelo de estrutura do carbono vítreo (JENKINS; KAWAMURA, 1976).

A resina fenólica é atualmente o polímero mais utilizado para a obtenção de carbono vítreo, sendo esta convertida neste material carbonoso a partir de um tratamento térmico entre  $1000$  e  $1400^\circ\text{C}$ , na ausência de oxigênio (PARDINI, 2006). O uso desta resina é atribuído ao seu conteúdo residual em carbono ser de 50 a 60% conforme Tabela 2.5 e, também, devido aos seus elevados graus de ligações cruzadas após sua cura, proporcionando a obtenção de peças sem distorções dimensionais, em função do

encolhimento controlado da matriz durante a carbonização. A Tabela 2.6 apresenta as principais mudanças nas propriedades da resina fenólica após pirólise à 1000°C.

Tabela 2.6 – Propriedades da resina fenólica moldada e pirolisada (SEIBOLD, 1975).

|                                       | Moldada | Pirolisada |
|---------------------------------------|---------|------------|
| Massa específica (g/cm <sup>3</sup> ) | 1,25    | 1,50       |
| Resistência à Tração (MPa)            | 60      | 110        |
| Módulo de Elasticidade (GPa)          | 4       | 30         |

O tratamento térmico da resina fenólica para formação de carbono vítreo proporciona variações na sua massa específica, encolhimento e perda de massa em função da temperatura. Quando a resina fenólica é submetida a um tratamento térmico de até 1000°C ocorre uma perda de massa equivalente a 45%, representando um encolhimento linear de ~20% até 1000°C e, neste caso, um encolhimento volumétrico de ~50% (LÜDENBACH; PETERS; BUNK, 1999). A região de maior perda de massa situa-se entre 300 e 600°C (WIELAGE et al., 2003).

A utilização de piche como matriz precursora na manufatura de CRFC é uma extensão da tecnologia utilizada na indústria de processamento de grafites sintéticos. Os piches são uma mistura oligomérica de hidrocarbonetos polinucleares aromáticos. O objetivo é aproveitar as vantagens do alto rendimento de carbono (~50% em peso de carbono fixo à pressão atmosférica e ~85% em peso à ~100 MPa) (DIEFENDORF, 1987), alta massa específica (~2,0 g/cm<sup>3</sup>), e a característica de grafitização. A Figura 2.14 apresenta o efeito da pressão no processo de carbonização no rendimento em carbono final para o piche de petróleo.

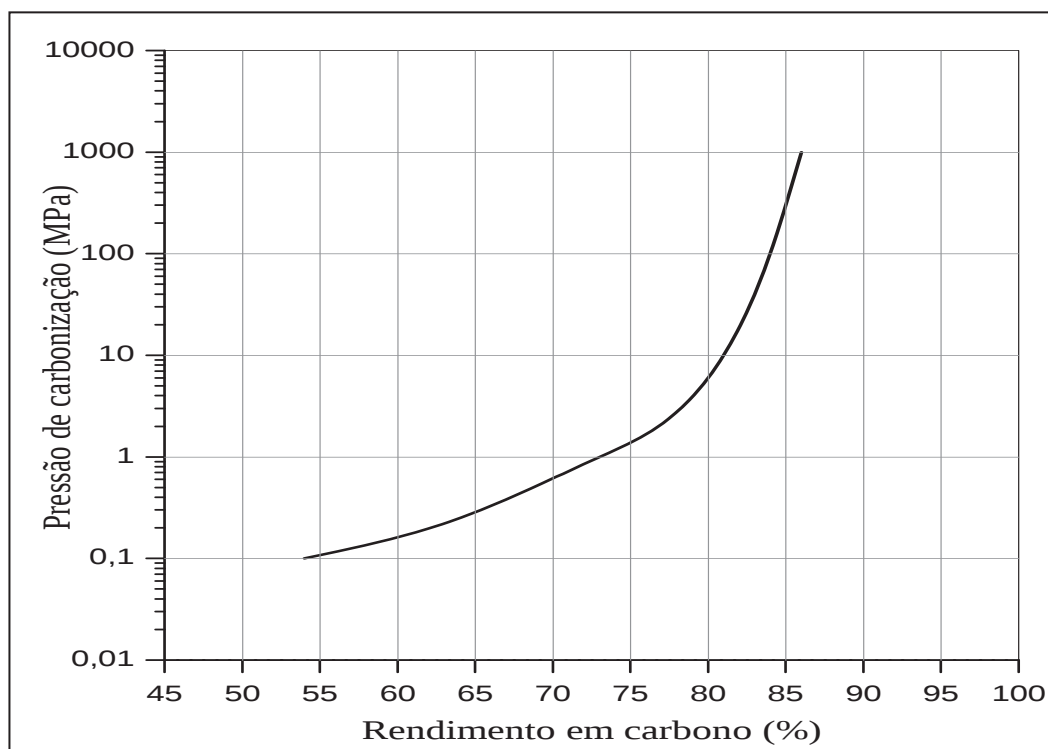


Figura 2.14 – Rendimento em carbono de piche de petróleo em função da pressão de carbonização (SAVAGE, 1993).

Piches são polímeros termoplásticos que apresentam macromoléculas planares, com características oposta às fortes ligações cruzadas das resinas termorrígidas e possuem um baixo ponto de fusão ( $\sim 120^{\circ}\text{C}$ ) e baixa viscosidade (0,8 a 1,4 Pa.s a  $160^{\circ}\text{C}$ ) (MANOJ, et al., 2012). A maior parte dos piches quando submetidos à pirólise passam por uma fase cristalina líquida conhecida por mesofase, que, no processo de grafitação formam estruturas alinhadas e paralelas de grandes moléculas aromáticas, ou seja, estruturas que promovem a formação gráfica (PARDINI, 2006).

Matrizes carbonosas obtidas a partir da pirólise de piches dão origem a materiais carbonosos com melhores propriedades termo-mecânicas devido ao fato de que os hidrocarbonetos aromáticos componentes dos piches são progressivamente alinhados e orientados durante o processo de pirólise formando uma estrutura ordenada de planos basais gráficos (BUCKLEY; EDIE, 1993). Os piches podem ser obtidos a partir da destilação de petróleo, da destilação de carvão mineral durante a produção de coque metalúrgico, da destilação de coque vegetal e de origem mineral (gilsonita) (JULIÃO, 2002; SELMO, 2002). A Figura 2.15 apresenta a variação típica da massa específica de piche e de resina termorrígida (fenólica) em função da temperatura de tratamento térmico evidenciando as diferenças em relação à massa específica intrínseca destas matrizes. Estas diferenças

influenciam diretamente na massa específica final do compósito (PARDINI, 2004). Observa-se que a massa específica do piche aumenta continuamente com a temperatura de tratamento até aproximadamente 1500°C estabilizando-se, a partir desta temperatura, acima de 2,0 g/cm<sup>3</sup>. No caso da resina fenólica, observa-se um aumento significativo da massa específica a partir de 1800°C, atingindo cerca de 1,8 g/cm<sup>3</sup> acima de 2500°C. A utilização de piche como matriz precursora na obtenção de compósitos CRFC nem sempre é viável, pois depende de equipamento específico que submeta a preforma a alta pressão (~100 MPa) ou necessita muitos ciclos de impregnação quando o processo de densificação é realizado a baixa pressão encarecendo o processo.

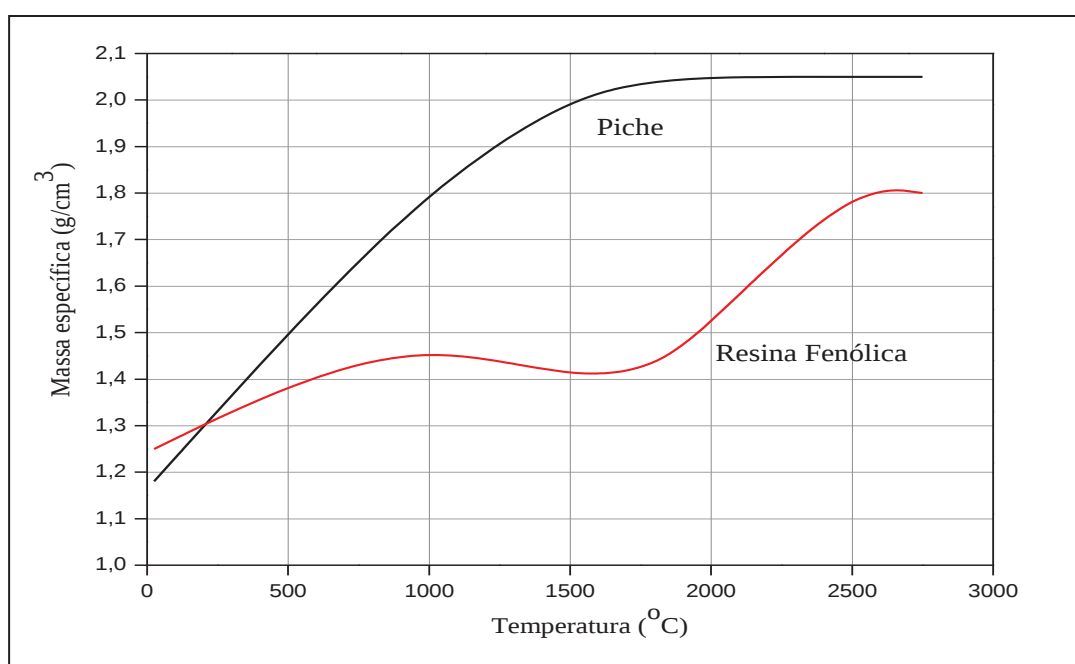


Figura 2.15 - Massa específica de piche e resina fenólica em função da temperatura (PARDINI, 2004).

Os materiais carbonosos também podem ser obtidos por intermédio do processo de decomposição química em fase gasosa de precursores gasosos de hidrocarbonetos dando origem ao carbono pirolítico ou grafite pirolítico. A pirólise dos gases ocorre em temperaturas na faixa de 1000-2500°C. A estrutura do carbono pirolítico depende basicamente dos seguintes fatores: tipo de gás utilizado como precursor, razão carbono/hidrogênio na mistura, tipo e geometria do substrato utilizado na deposição, temperatura e pressão de deposição, tipo e geometria do reator. A matriz de carbono pirolítico apresenta alta anisotropia, e a massa específica situa-se entre 2,0 e 2,2 g/cm<sup>3</sup>, a condutividade térmica na direção dos planos basais (direção ab) encontra-se na faixa de 190-390 (W/m.K), semelhante ao cobre, e a resistividade elétrica na direção ab encontra-se entre 4 e 5 (μΩ.m) (PIERSON, 1993).

## 2.5 Processos de densificação de Carbono Reforçado com Fibra de Carbono

A densificação é um processo que visa aumentar a massa específica aparente da preforma por se introduzir matriz de carbono no interior da estrutura de modo que se possa atingir uma porosidade residual entre 5 e 10%, dependendo do tipo da estrutura.

A definição da geometria da preforma estabelecerá qual o processo de densificação mais adequado para a obtenção do CRFC final, levando-se em consideração os requisitos de propriedades térmicas, mecânicas e elétricas necessárias no produto final. Atualmente, dois processos para a densificação do CRFC vem sendo mais utilizados, são eles: impregnação em fase líquida e impregnação em fase gasosa.

### 2.5.1 Processo via gasosa

A deposição química em fase gasosa (CVD) pode ser definida como sendo um processo físico-químico no qual uma fase sólida se forma, geralmente na superfície de um substrato, por reação química a partir de precursores gasosos. O processo CVD caracteriza-se, portanto, por essa deposição superficial. Na realidade, o processo de manufatura de compósitos termoestruturais via gasosa, compreende a infiltração de gases ricos em átomos de carbono no interior da preforma porosa, e subsequente deposição destes gases sobre a superfície das fibras, sendo este processo muitas vezes denominado infiltração química em fase gasosa (CVI). A impregnação da preforma pelo método gasoso é realizada por um processo de infiltração/deposição em fase gasosa (CVI – *chemical vapor infiltration*). O termo infiltração tem por objetivo distinguir a deposição do carbono que ocorre no interior da preforma porosa de fibras de carbono, do processo de deposição pirolítica convencional de recobrimento superficial, amplamente utilizado na produção de semicondutores, ferramentas de corte e inclusive na proteção à oxidação de compósitos CRFC (SAVAGE, 1993).

O processo resultante da decomposição ou reação de gases, como o metano, por exemplo, nucleia e agrega a matriz carbonosa no substrato previamente aquecido. Este processo é lento (podendo chegar a meses) e resulta em produtos altamente grafitizáveis, gerando produtos de alta condutividade térmica ( $\sim 200 \text{ W/m.K}$ ) e maior resistência mecânica (DELHAES, 2002; BUCKLEY; EDIE, 1993).

O processo CVI envolve uma difusão de carbono ativo suportado por um gás através do substrato de fibras, de modo que favoreça uma deposição uniforme da matriz de carbono.

Parâmetros como tipo de preforma, gás, temperatura, e pressão influenciam significativamente na eficiência do processo e, conseqüentemente, nas características e uniformidade da matriz de carbono. O processo CVI/CVD tem utilidade na produção de compósitos de matriz cerâmica (CMC), onde técnicas de processamento por fusão são impraticáveis. A maior desvantagem na utilização desta técnica é o alto custo do processo devido a este ser muito lento, onde o compósito permanece em temperaturas acima de 1000°C por centenas de horas (DELHAES, 2002).

Nem todos os gases que contém átomos de carbono são adequados aos processos de deposição de carbono em substratos, e na prática somente hidrocarbonetos, como por exemplo, o metano ( $\text{CH}_4$ ), o etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), o propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) e o eteno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), são geralmente empregados, pois estes são de fácil manipulação, há disponibilidade em escala industrial e são de baixo custo (ROVILLAIN et al., 2001; BEAUGRAND et al., 2001).

As técnicas de deposição CVI para densificação de compósitos CRFC se dividem em cinco tipos, sendo elas: deposição isotérmica, gradiente térmico, isotérmico com fluxo forçado, gradiente térmico e fluxo forçado e pulsado (DELHAES, 2002). O processo ainda comercialmente mais utilizado é o de infiltração gasosa isotérmica, que depende somente da difusão dos reagentes para o transporte de material, e geralmente operam em pressão reduzida (1 a 10kPa) para o controle da taxa de deposição, podendo acomodar em um único reator um grande número de peças de várias dimensões.

No processo CVD/CVI a taxa de deposição é influenciada pela geometria do forno, tipo de precursor gasoso, vazão de gás, diluição do gás reagente, pressão, temperatura do forno/substrato e pelo tipo de substrato (PARDINI, 2006). A massa específica dos CRFC obtidos por meio do processo CVI depende dos parâmetros citados acima e estas podem vir a aumentar de 100 a 200 %, caso a mesma venha a ser manufaturada com fibras de carbono.

Embora o tempo para o processo de infiltração gasosa seja muito mais longo do que o utilizado pela rota em fase líquida, o processo CVI apresenta vantagens quando comparado a outros métodos de obtenção de compósitos, pois permite a infiltração a nível atômico ou molecular, podendo assim controlar a microestrutura da matriz. A peça densificada por CVI tem sua forma final próxima do formato desejado, e esse processo minimiza, como um todo, os danos mecânicos às fibras pelo fato de utilizar baixas pressões (1 a 50 kPa) e temperaturas (1000 a 1500°C) (BOURRAT et al., 2006; PARDINI, 2006; VIGNOLES et al., 2004; THOMAS; CUNNINGHAN, 1993).

### 2.5.2 Processo via líquida

Outro método muito utilizado para a densificação de CRFC consiste na impregnação líquida, sendo este realizado utilizando-se resinas termorrígidas, tais como fenólicas e furânicas e piches termoplásticos derivados do alcatrão de hulha e de resíduos de petróleo. O processo de impregnação líquida é, em geral, o método preferido na obtenção de CRFC em forma de blocos de grandes dimensões ou de estruturas multidirecionais, apesar de ser também utilizado para a densificação final de CRFC do tipo uni ou bidirecionais (SAVAGE, 1993).

A utilização de resinas termorrígidas se deve à sua relativa facilidade de impregnação nas fibras de carbono, e sua ampla base tecnológica de dados oriundos da indústria de compósitos convencionais. O processo de impregnação líquida que utiliza resina é similar às técnicas de laminação de compósitos reforçados com matriz polimérica (SHEEHAN; BUESKING; SULLIVAN, 1994).

Além do elevado rendimento de carbono fixo e da facilidade de impregnação das fibras de carbono, a matriz precursora para ser adequada deve ainda preencher os seguintes requisitos: (i) o encolhimento volumétrico da matriz durante a pirólise não deve danificar as fibras de carbono; (ii) os poros formados durante a pirólise deverão ser do tipo aberto e acessíveis, para facilitar as subseqüentes re-impregnações visando aumentar a massa específica do CRFC e, conseqüentemente, melhorar as propriedades mecânicas do material final; e (iii) a temperatura de transição vítrea do polímero ( $T_g$ ) não deve ser muito abaixo da temperatura inicial das reações de decomposição/carbonização, com o intuito de evitar a formação de um material com elevada viscosidade durante o processo de carbonização que, com a evolução dos gases resultantes da pirólise, poderá dar origem a uma estrutura extremamente porosa (SAVAGE, 1993).

O processo de densificação do CRFC, por impregnação de resinas termorrígidas é via de regra lento e caro, pois necessita de vários ciclos de densificação, devido ao rendimento de carbono ser limitado. Por esta razão, vem crescendo as pesquisas sobre a adequabilidade do piche de alcatrão de hulha e de petróleo, e de resinas termoplásticas poli-aromáticas como matrizes precursoras de compósitos CRFC (FATHOLLAHI; CHAU; WHITE, 2005).

Há duas opções básicas de piches para a densificação de CRFC: o piche de alcatrão de hulha, subproduto da destilação do carvão mineral durante a produção de coque metalúrgico, que tem função aglomerante (McNEIL, 1980), e o piche de petróleo, obtido por meio da destilação fracionada, com função impregnante (DUTRA; CASTRO; ANDRADE, 2008).

O processo de densificação de CRFC via impregnação líquida de piche pode ser realizado a altas e baixas pressões. O processo de densificação a alta pressão é chamado na literatura de PIC (Impregnação e carbonização sob pressão). Inicialmente, ocorre a impregnação da preforma com piche liquefeito, a vácuo e em temperaturas em torno de 250°C, sendo este processo realizado em recipiente adequado. Em seguida, ocorre uma segunda fase, onde a temperatura é mantida entre 600 e 650°C, a pressões de 6,8 a 100 MPa. O processo é conduzido até 1000°C para completar a conversão do material em carbono. Sob pressão o rendimento em carbono de coque de piche pode chegar a 85% em massa (SOHDA; SHINAGAWA; ISHII, 1999; SAVAGE, 1993).

O processo de densificação a baixa pressão de CRFC geralmente é conduzido sob pressão próxima da atmosférica, e envolve mais de 10 ciclos em muitos casos. A preforma de fibras de carbono é impregnada sob vácuo e, em alguns casos, é aplicada pressão para garantir a penetração do material impregnante na estrutura. Após a impregnação, o compósito é carbonizado em atmosfera de nitrogênio em temperaturas de 650-1100°C. Dependendo das especificações de projeto, o material é então tratado termicamente acima de 2600°C (grafitização), em atmosfera de argônio. Este ciclo de densificação é repetido várias vezes até que a massa específica do compósito atinja o valor máximo limitado pelo processo (BUCKLEY, 1993). A Figura 2.16 ilustra o processo de obtenção do CRFC à baixa pressão.

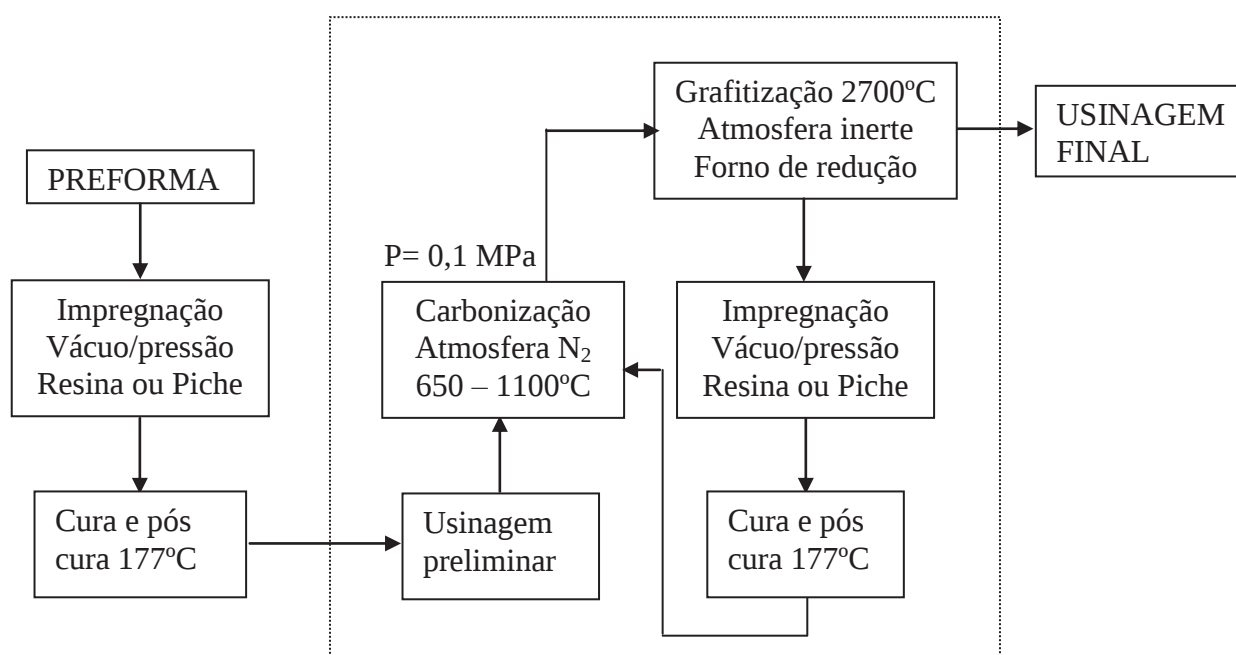


Figura 2.16 – Processo de obtenção do CRFC à baixa pressão (McALLISTER, 1983).

A obtenção do compósito a partir de matrizes termoplásticas, portanto, é fortemente influenciada pelas condições de seu processamento. Quando realizado à pressão atmosférica (preformas impregnadas e posteriormente pirolizadas) apresenta elevada porosidade devido à evolução de voláteis resultante do processo de pirólise.

Assim, a pressão utilizada durante o processamento tem grande influência no rendimento em carbono da matriz carbonosa derivada de piche, resultante do confinamento de voláteis durante o processo de pirólise, como ilustrado na Figura 2.17 (EDWARDS et al., 1989; OH et al., 1999). O aumento de pressão proporciona o incremento em carbono fixo do piche, e possibilita a obtenção de CRFC com massa específica próxima de  $2,0 \text{ g/cm}^3$ , em apenas cinco ciclos de densificação (OH et al., 1999).

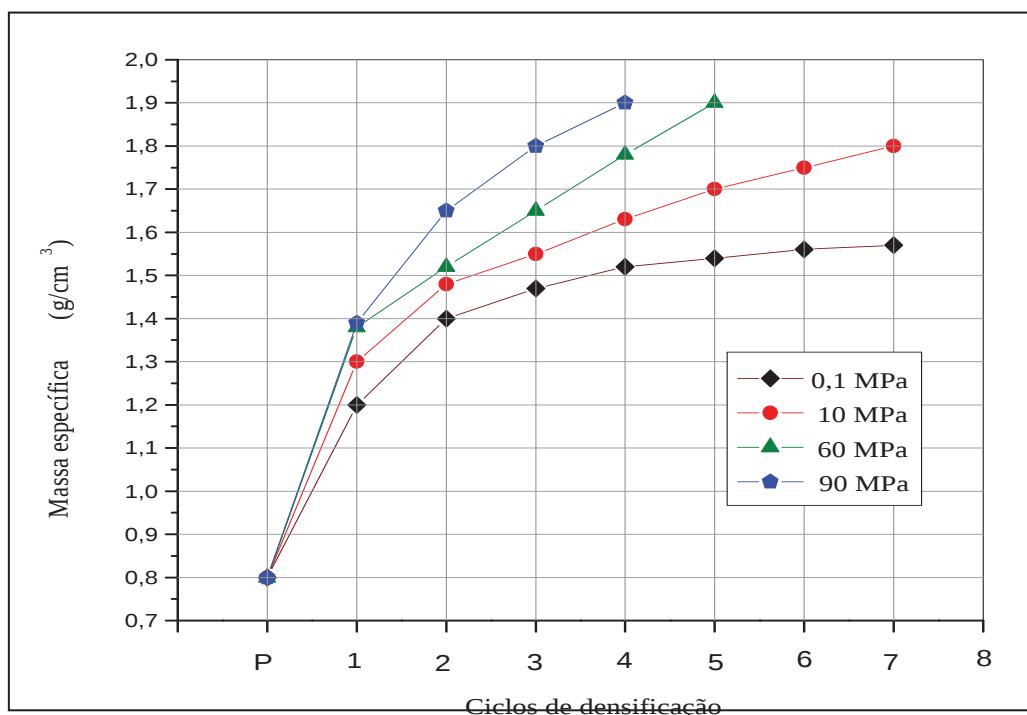


Figura 2.17 - Massa específica em função do número de ciclos de impregnação e da pressão utilizado no processo (JOO, 2002).

Os processos via fase líquida, impregnação/pirólise de piches e resinas fenólicas, necessitam de muitos estágios de re-impregnação para obtenção de um CRFC com porosidade reduzida. Os vazios e macrotrincas originados nos CRFC obtidos via impregnação líquida a pressões elevadas com a utilização de piche, são normalmente menores que os vazios e

macrotincas encontrados em compósitos manufaturados pelo processo CVD ou mesmo os que são obtidos via impregnação líquida com a utilização de resina fenólica (MANOCHA, 2003).

O processo de manufatura de CRFC deve se adequar ao componente que se deseja obter, no entanto, em qualquer etapa de processamento pode-se optar por metodologias diferentes para obter o CRFC adequado para aplicações específicas. A matriz de carbono obtida por CVD ou via piche geralmente apresenta uma estrutura laminar altamente grafitizável, mas a estrutura oriunda da resina fenólica normalmente não é grafitizável. A resistência mecânica em tração da matriz de carbono obtida via processo CVD depende da microestrutura e do grau de grafitização, podendo chegar a 100 MPa. Para a matriz oriunda do piche, a resistência mecânica depende da porosidade e geometria do poro, atingindo 60 MPa para tamanhos de grãos muito finos (1 $\mu$ m) (KOTLENSKY, 1965).

## **2.6 Controle de processo**

A eficiência do processo de manufatura de CRFC precisa ser avaliada e para tanto utiliza-se técnicas não destrutivas, como tomografia de raios-X e resistividade elétrica, bem como análises comparativas entre a massa específica teórica e a experimental. A Figura 2.18 apresenta o fluxograma do controle de qualidade do processo de obtenção de um CRFC. Ensaio não-destrutivo são técnicas que permitem avaliar um corpo sem modificar as suas características físicas, mecânicas e dimensionais e sem comprometer o seu uso futuro.

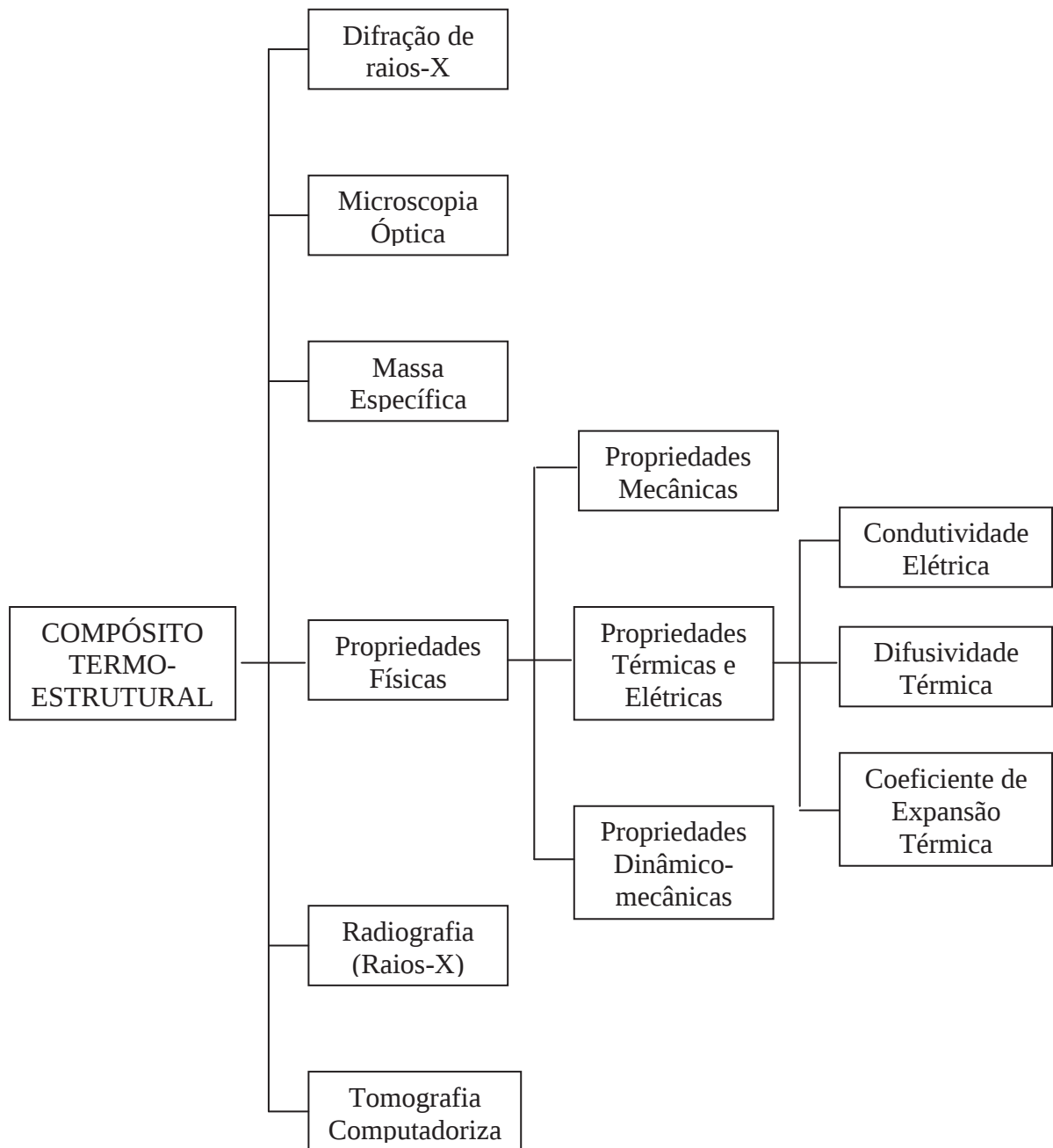


Figura 2.18 – Diagrama ilustrativo para caracterização de CRFC (GONÇALVES, 2008).

### 2.6.1 Tomografia computadorizada

A tomografia de raios X, uma das técnicas mais utilizadas na medicina para a visualização do interior do corpo humano, vem sendo cada vez mais empregada como técnica não-destrutiva em aplicações industriais (BUYNAK; BOSSI, 1995; ZHU et al., 1996). Alguns exemplos de aplicações são a detecção de defeitos em componentes poliméricos, metálicos e cerâmicos, a avaliação de processos de fabricação e o controle de qualidade em linhas de produção. Por consequência, aplicação da tomografia computadorizada em estruturas aeroespaciais tem se mostrado um dos principais métodos que auxilia na caracterização dos materiais (HANKE; FUCHS; UHLMANN, 2008; DOUARCHE et al., 2001).

A palavra tomografia vem do grego tomos (seção) + graphie do francês (representação gráfica). Tomografia, portanto, refere-se a qualquer técnica que permita a visualização da seção transversal de um objeto. Assim, a tomografia é considerada como um ensaio não-destrutivo, possibilitando visualizar o interior de um corpo sem a necessidade de técnicas invasivas que possam resultar na perda da integridade do material em análise (KAK; SLANEY, 2001).

A importância da tomografia computadorizada encontra-se na capacidade de distinguir quantitativamente pequenas diferenças na atenuação da radiação no corpo examinado, de modo que esta diferença pode ser relacionada às diferenças de densidades físicas no corpo (GODOI, 2010).

O raio-X é uma onda eletromagnética de alta energia, sendo seu comprimento de onda muito curto (da ordem de  $10^{-12}$  m) e sua frequência da ordem de  $10^{16}$  Hz. O comprimento de onda do raio-X está próximo do raio- $\gamma$ , que é radioativo. Com este comprimento de onda muito curto, estes raios tem a capacidade de penetrar e atravessar a matéria. A Figura 2.19 apresenta o espectro eletromagnético em diversas faixas, denominadas de bandas espectrais.

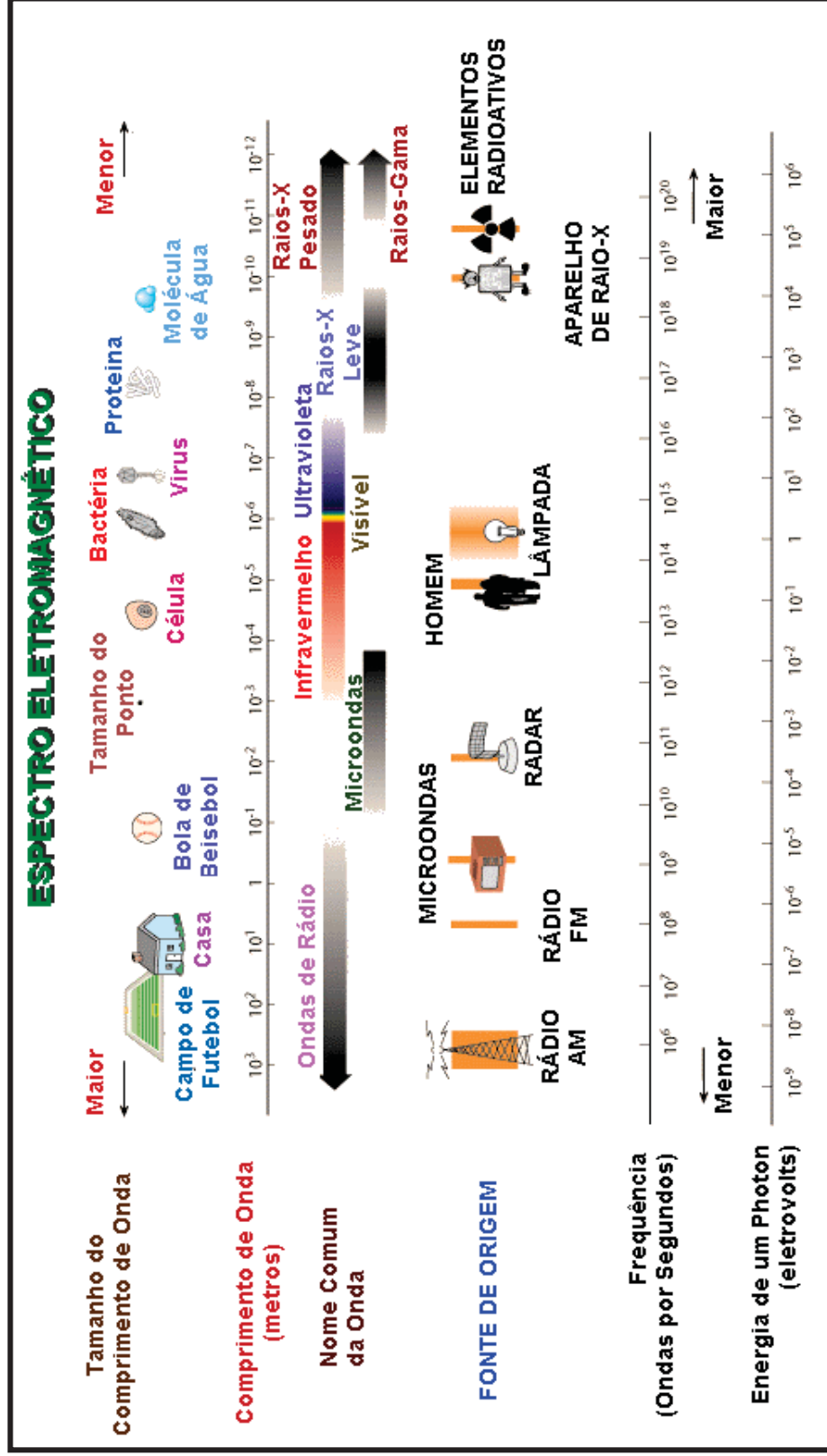


Figura 2.19 – Esquema do espectro eletromagnético (PIDWIMY; VALERY, 2008).

Os raios-X, por serem radiações de natureza eletromagnética, propagam-se através de qualquer material, ou mesmo no vácuo (SOARES; LOPES, 2003). Esta radiação é produzida de muitas maneiras, mas todas encontram-se envolvidas com a emissão de energia cinética que os elétrons carregam. A forma mais comum ocorre quando há o bombardeamento de um material metálico por um feixe de elétrons. Na colisão, os elétrons emitem energia na forma de fótons, com as mais diversas energias (frequências). Algumas delas estão situadas na faixa conhecida como radiação X, enquanto outras são frequências na faixa do infravermelho (calor), ultravioleta e luz visível.

Pode-se gerar raios X em tubos onde elétrons de um emissor (cátodo), que são formados a partir de uma corrente de elétrons  $I$ , são acelerados por uma tensão positiva (tensão de aceleração  $U_e$ ). Desta forma, é gerado um feixe colimado em direção a uma placa metálica (ânodo). A energia cinética que o elétron adquire com essa aceleração é determinada pela tensão aplicada  $U_e$ . Esta energia cinética pode ser expressa em elétrons-volt [eV].

A maneira como o feixe irá interagir com o meio dependerá da energia desta radiação, bem como das características do meio, uma vez que o processo de interação é um fenômeno probabilístico. Para uma faixa de energia entre 5 e 150 keV, apenas dois tipos de interação são consideradas importantes, sendo estas: espalhamento incoerente (Compton) e efeito fotoelétrico. Estas interações são responsáveis pela formação de imagens tomográficas onde o espalhamento Compton é predominante nas energias médias (60 a 150 keV) e o efeito fotoelétrico é predominante a baixa energia ( $E < 50$  keV), principalmente em materiais de alto número atômico (JENKINS; GOULD; GEDCKE, 1981).

O espalhamento Compton é um caso particular de espalhamento de fótons pela camada de elétrons, onde a interação é realizada pelos elétrons mais externos do átomo, no qual o fóton incidente é absorvido, arrancando um elétron do átomo e gerando a emissão de um outro fóton, espalhado em um ângulo  $\theta$  em relação a sua direção original. O fóton continua então o seu caminho numa direção diferente e com menor energia. A energia do fóton espalhado dependerá somente do ângulo de espalhamento e não do material do alvo, que influenciará apenas na intensidade do feixe espalhado. A Figura 2.20 mostra a representação do efeito Compton.

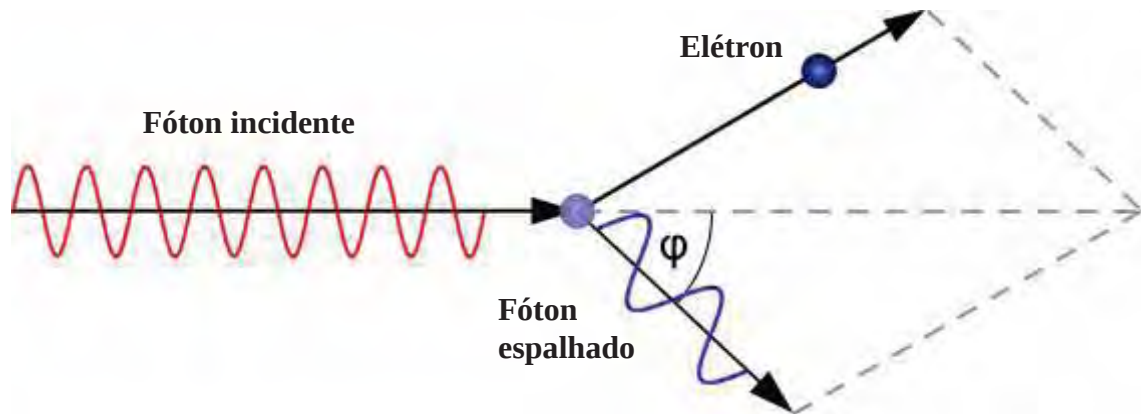


Figura 2.20 – Representação do efeito Compton (CATTIN, 2012).

O efeito fotoelétrico é a emissão de um elétron ligado, devido à incidência de radiação eletromagnética. Quando um feixe de fótons de baixa energia atinge um material, há uma probabilidade de que os fótons do feixe interajam com os elétrons das camadas mais externas do átomo cedendo-lhes energia para que estes sejam retirados. A probabilidade de acontecer o efeito fotoelétrico é proporcional à densidade do material que o fóton atinge. Esta probabilidade aumenta com o número atômico do alvo atingido, na razão de  $Z^3$ . No processo de interação fotoelétrico, o fóton incidente é absorvido pelo material e um elétron é ejetado. A Figura 2.21 mostra a representação do efeito fotoelétrico.

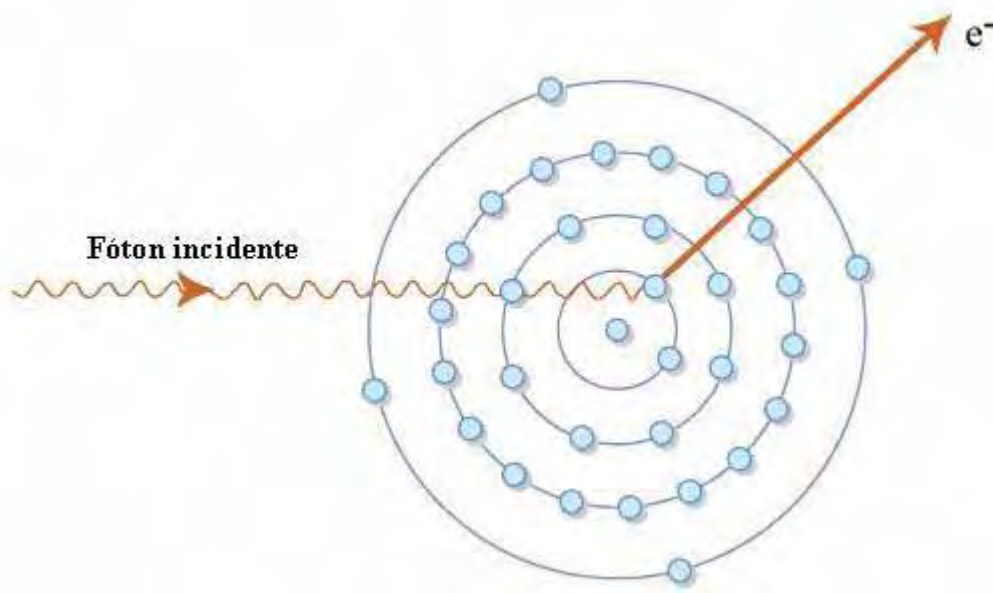


Figura 2.21 – Representação do efeito fotoelétrico (BUSSE, 2012).

Quando um feixe de fótons monoenergéticos com intensidade  $I_0$  (fótons/cm<sup>2</sup>/s) incide, perpendicularmente, à superfície de um material de espessura  $x$ , parte da energia é absorvida e uma fração atravessa o material sem interagir com este. Quanto maior for a espessura de um determinado material, mais a radiação será bloqueada, ou atenuada, dependendo da natureza química e física do material em análise. A intensidade  $I(x)$ , do feixe emergente observada do lado oposto, correspondente aos fótons que não sofreram qualquer interação e está associada à intensidade  $I_0$  do feixe incidente, pela lei de Beer-Lambert, (eq. 2.2). A Figura 2.22 mostra a atenuação dos fótons incidentes em função da espessura de um meio absorvedor.

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.2)$$

onde:  $I_0$  = intensidade do feixe de fótons emitida;

$I(x)$  = intensidade do feixe de fótons após interação;

$x$  = espessura do material;

$\mu$  = coeficiente de atenuação total ou linear.

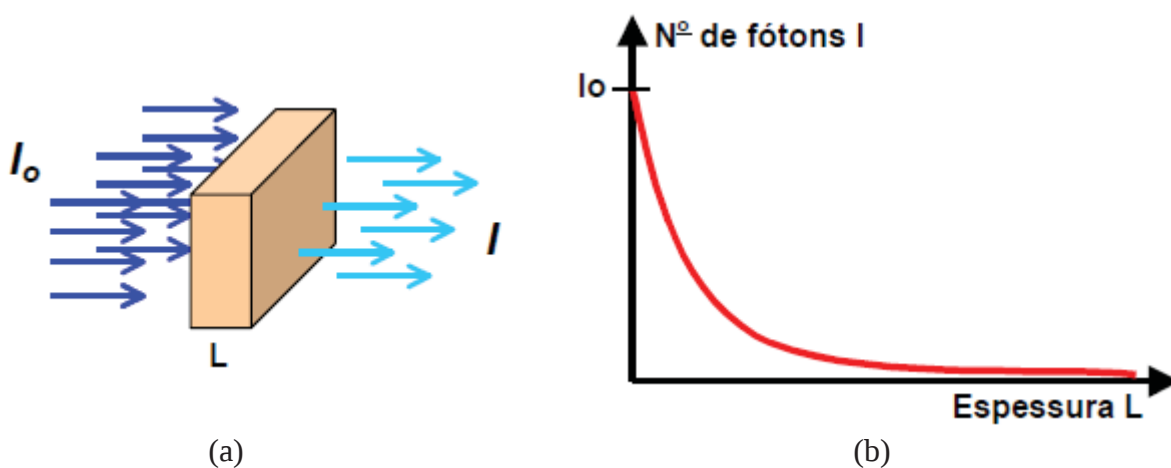


Figura 2.22 – Representação da atenuação: (a) fótons incidentes em função da espessura de um meio absorvedor e (b) gráfico que representa esta atenuação (SOARES; LOPES, 2000).

O coeficiente de atenuação linear de todos os materiais depende da energia do fóton presente no feixe e do número atômico dos elementos no material. Como a atenuação é dada pela massa do material, o coeficiente de atenuação de massa é geralmente caracterizado por  $\mu/\rho$ .

Enquanto as técnicas radiológicas convencionais produzem imagens sobrepostas ou somadas de um objeto, equipamentos tomográficos giram para dividir um objeto em cortes axiais, organizando as seções obtidas em imagens paralelas e espacialmente consecutivas (HUDA, 1995). Para que haja essa transformação, o processo totalmente mecânico da radiografia convencional foi substituído e melhorado graças às novas tecnologias em sensores, materiais e sistemas digitais. Atualmente, a alta qualidade das imagens resulta dos complexos sistemas computacionais e de uma mecânica de precisão.

De maneira simplificada, a imagem de um exame de tomografia computadorizada, (o tomograma) é gerada a partir de um feixe de raios-X estreito e um detector montado no lado diametralmente oposto (SOARES; LOPES, 2000). Como o cabeçote e o detector estão conectados mecanicamente, estes se movem de forma sincronizada. Quando o conjunto cabeçote-detector faz uma rotação em torno de um objeto, as estruturas deste objeto atenuam o feixe de raios-X de acordo com a densidade e número atômico médio de cada parte deste objeto. A intensidade da radiação detectada pelos sensores de raios-X varia de acordo com esse padrão, sendo que para cada ângulo de incidência do feixe, obtém-se uma projeção do objeto em estudo, como se fosse a sombra da área iluminada do objeto. Na realidade, essa projeção é uma lista de valores de intensidades de radiação fornecidas pelos detectores. No final da rotação, o conjunto cabeçote-detector retorna para a posição inicial, a mesa com o objeto se movimenta em alguns milímetros e o tomógrafo começa uma nova varredura ou corte. Esse processo é repetido inúmeras vezes, tantas quantas forem os cortes necessários, gerando, assim, uma grande quantidade de dados a serem manipulados pelo computador. A Figura 2.23 apresenta, de forma simplificada, as partes que constitui um tomógrafo.

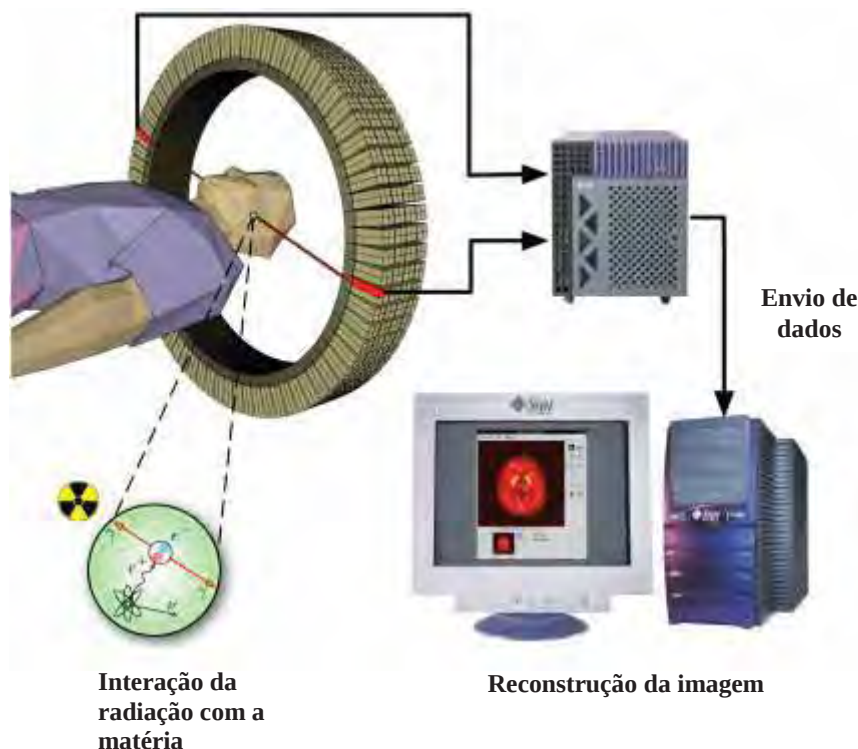


Figura 2.23 – Componentes principais de um sistema de tomografia (TETZNER, 2008).

Os dados obtidos, intensidade de raios X, a posição da mesa e a posição do cabeçote quando da obtenção dos dados, são todos armazenados no computador que faz parte do sistema de aquisição. A partir de equações matemáticas adequadas aplicadas sobre esses valores, torna-se possível a determinação de relações espaciais e de densidades entre as estruturas internas de uma região selecionada de um determinado objeto de estudo. O tomograma calculado (imagem apresentada na tela), consiste em uma matriz de valores de atenuação, ou seja, em um cálculo inverso, uma matriz com valores de radiação absorvida pelo objeto. Visualmente, os valores de atenuação são apresentados no monitor na forma de tons de cinza criando, assim, uma imagem em corte do objeto irradiado.

A imagem tomográfica, embora pareça ser a representação quase perfeita do objeto em exame, na realidade é um conjunto de números, transformados em tons de cinza, que informam a densidade de cada ponto do objeto. Os valores de atenuação para cada conjunto de projeção são registrados no computador e a imagem tomográfica computadorizada é reconstruída por meio de um processamento computacional complexo. O número finito de valores de atenuação correspondente ao objeto varrido é organizado na forma de uma matriz ou tabela. Uma vez que o computador obtenha uma lista de valores com todas as atenuações medidas pelos sensores, torna-se possível identificar o valor da densidade ou da atenuação em cada *pixel* (ponto de cinza) da imagem a ser gerada.

Em tomografia computadorizada, os valores de atenuação são medidos em unidades Hounsfield (HU), de modo que a matriz da imagem é normalmente apresentada em unidades HU. Os valores de atenuação do ar e da água (definido como -1000 HU e 0 HU, respectivamente) representam pontos fixos na escala de densidade do tomógrafo computadorizado e mantêm-se inalterados mesmo com a variação da tensão do tubo. Assim, cada unidade Hounsfield é equivalente a 0,1% da atenuação da água. A Figura 2.24 apresenta a escala de Hounsfield. Nessa escala são apresentados também, para efeito de exemplo, a correspondência entre os órgãos e tecidos do corpo humano com as unidades Hounsfield.

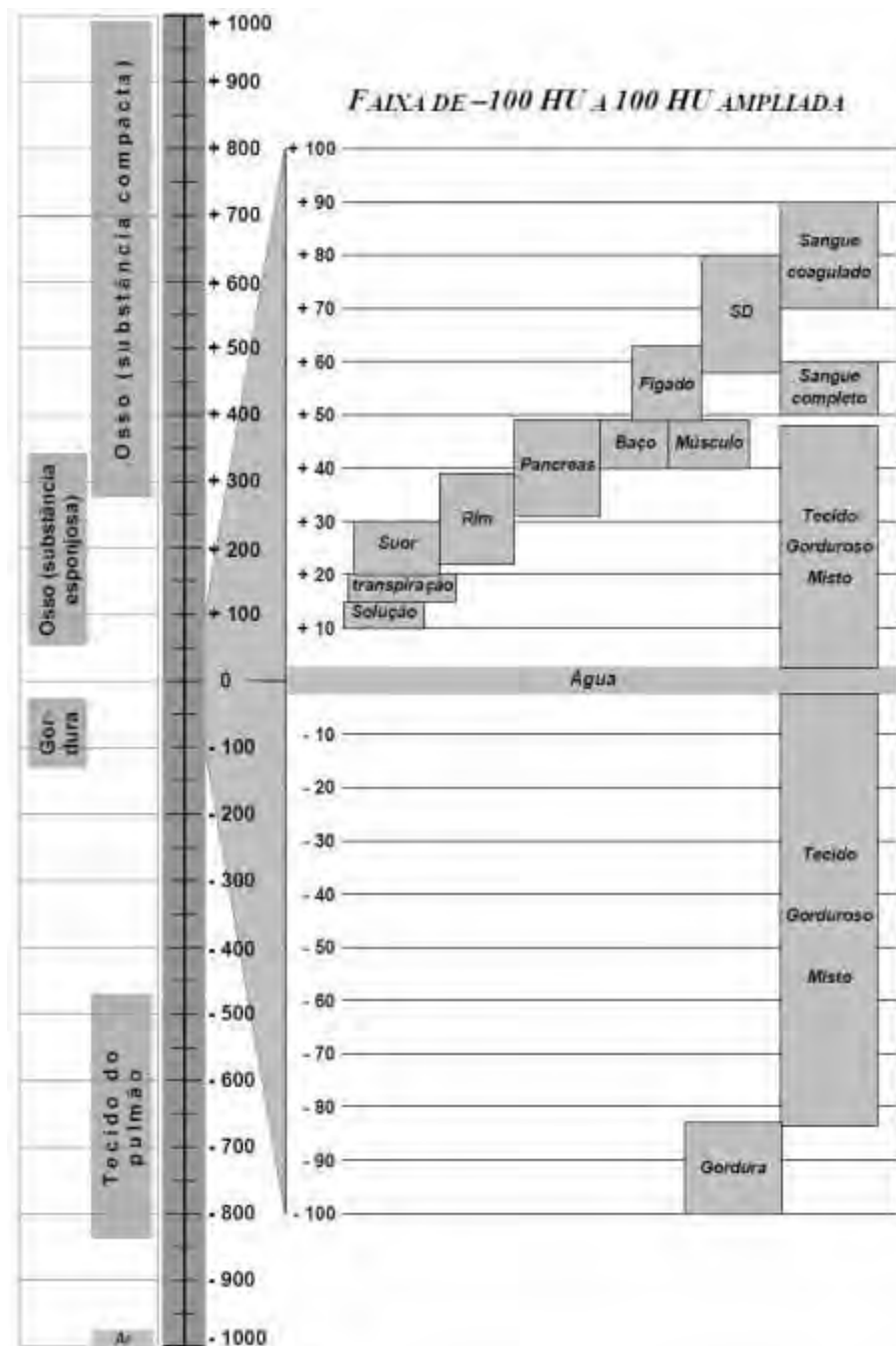


Figura 2.24 – Escala de Hounsfield (SOARES; LOPES, 2000).

A unidade Hounsfield (HU), representa a média aritmética de todos os valores de atenuação medidos num volume elementar individual. A equação (2.3) permite o cálculo do Hounsfield de um objeto.

$$HU_{(x,y)} = \frac{\mu(x,y) - \mu_{\text{água}}}{\mu_{\text{água}}} \times 1000 \quad (2.3)$$

onde:  $HU_{(x,y)}$  = unidade Hounsfield como função da posição;

$\mu_{(x,y)}$  = coeficiente de atenuação para raios X do material, também como função da posição;

$\mu_{\text{água}}$  = coeficiente de atenuação para raios X da água.

### 2.6.1.1 Processamento de imagens

O processamento de imagens digitais é uma área da computação que procura transformar e analisar imagens de forma a extrair informações relevantes, realçando e identificando estruturas, padrões e objetos, assim como melhorar a qualidade, de modo a otimizar a visualização. Dentre as inúmeras aplicações do processamento de imagens, alguns exemplos importantes a que esta técnica vem sendo aplicada são o sensoriamento remoto, a detecção de defeitos em componentes e o tratamento de imagens médicas.

O processamento de imagens digitais trabalha geralmente com a representação matricial de uma imagem. Neste modelo, cada elemento da matriz, denominado pixel é identificado por suas coordenadas  $x$  e  $y$  (GONZALES; WOODS, 1992; MARQUES FILHO; VIEIRA NETO, 1999). Um pixel é o elemento básico de uma imagem de dimensões finitas na representação de uma imagem digital. Quanto maior a quantidade de pixels melhor a resolução da imagem e, conseqüentemente, maior o seu tamanho. A Figura 2.25 apresenta a representação de uma imagem digital.

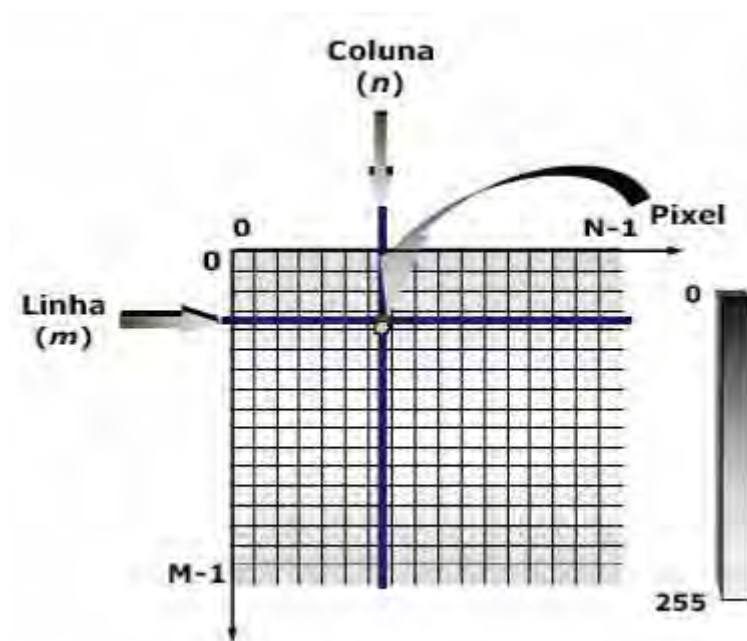


Figura 2.25 – Representação de uma imagem digital (SOUZA; CORREIA; 2007).

Neste exemplo, cada pixel é representado por um valor que indica a intensidade de brilho, denominado nível de cinza, sendo que esta quantidade de níveis de cinza depende da quantidade de bits utilizada na representação de cada pixel. Em uma imagem monocromática, o valor  $f(x,y)$  de cada pixel representa a intensidade luminosa do ponto  $(x,y)$ . Em uma imagem de 8 bits, por exemplo, o valor mínimo (0) corresponde à intensidade luminosa nula, ou preto total. Por outro lado, o valor máximo (255) representa a intensidade luminosa máxima, ou branco total (GONZALES; WOODS, 1992; MARQUES FILHO; VIEIRA NETO, 1999). Com o objetivo de representar a distribuição dos tons de cinza de uma imagem, utiliza-se um histograma, que fornece a informação sobre quantos pixels na imagem possuem cada valor possível de tom de cinza (que no caso de imagens de 8 bits, variam de 0 a 255) ou, de forma equivalente, qual a proporção da imagem que corresponde a cada valor de tom de cinza. A Figura 2.26 ilustra uma imagem com seu respectivo histograma (COSTA, 2005). O limite esquerdo do gráfico corresponde ao preto e o lado direito ao branco.

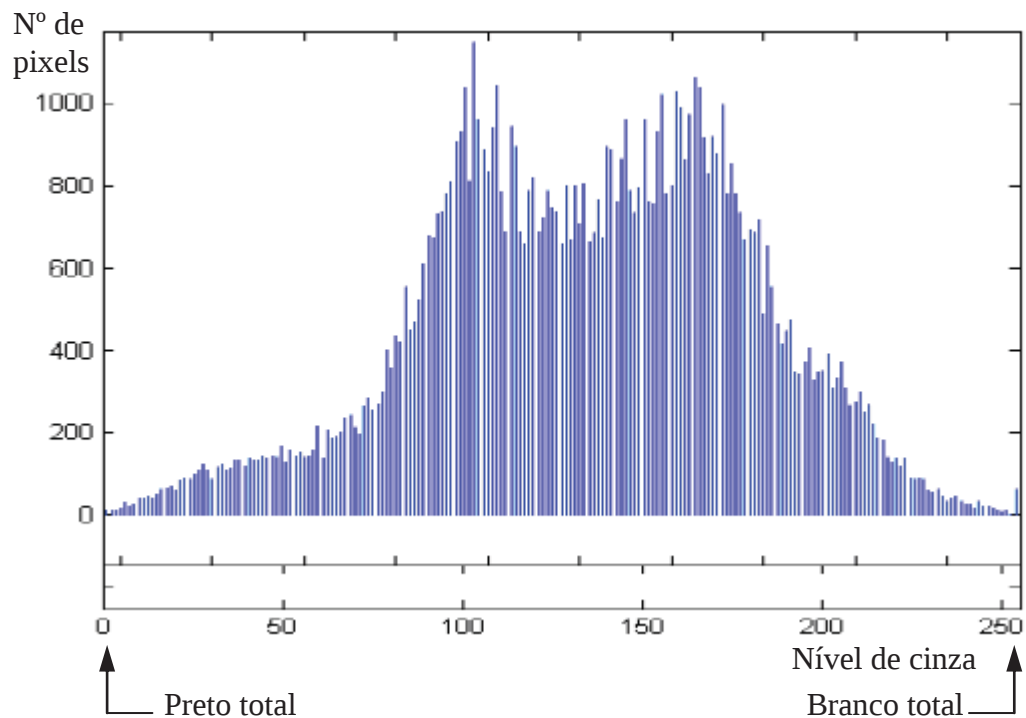
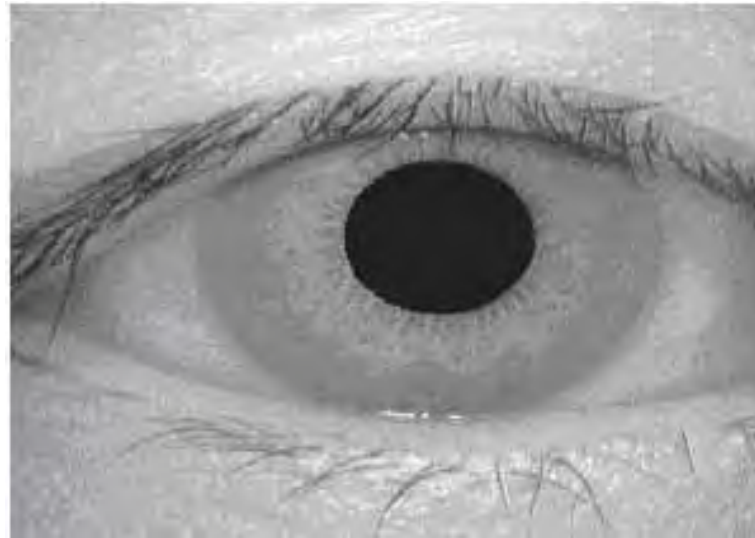


Figura 2.26 – Imagem e seu respectivo histograma (COSTA, 2005).

Uma imagem monocromática é uma função de intensidade de luz bidimensional  $f(x,y)$ , onde  $x$  e  $y$  denotam coordenadas espaciais e o valor de  $f$  no ponto  $(x,y)$  é proporcional ao brilho (ou nível de cinza) da imagem neste ponto. Esta função também pode ser vista como uma superfície no espaço  $(x,y,z)$ , onde para cada ponto  $(x,y)$  plota-se na coordenada  $z$  o valor de  $f(x,y)$  (ELBERN, 2007). Assim, em tomografia de raios X, uma imagem monocromática representa a distribuição bidimensional do coeficiente de atenuação do material em cada ponto. Portanto, regiões mais claras de uma tomografia representam zonas com coeficientes

de atenuação maiores (ou zonas mais densas), e regiões mais escuras correspondem a zonas de menor atenuação (ou zonas menos densas) (KAK; SLANEY, 2001).

O *pixel* não tem uma dimensão ou comprimento definido pois depende do tamanho do campo de visão e da matriz de imagem. Assim, sabendo-se o valor do campo de visão e a matriz escolhida, pode-se calcular o quanto este representa, ou qual a dimensão de cada *pixel*. O campo de visão, ou *field of view* (FOV) representa o tamanho máximo do objeto em estudo que ocupa a matriz, por exemplo, uma matriz pode ter 512 pixels em colunas e 512 pixels em linhas, e se o campo de visão for de 12 cm, cada pixel vai representar cerca de 0,023 cm ( $12 \text{ cm}/512$ ). Quanto maior o número de pixels numa matriz melhor é a sua resolução espacial, o que permite uma melhor diferenciação espacial entre as estruturas (LEITE; AMARO; OTADUY, 2007).

Dada a leitura dos arquivos de imagem, o sistema reúne as informações dos pontos espaciais (pixel), em uma matriz numérica, onde cada elemento da matriz representa a intensidade de brilho na imagem, de forma que cada pixel, seja transformado em uma célula de volume denominada Voxel (*volume element*), conforme demonstrado na Figura 2.27.

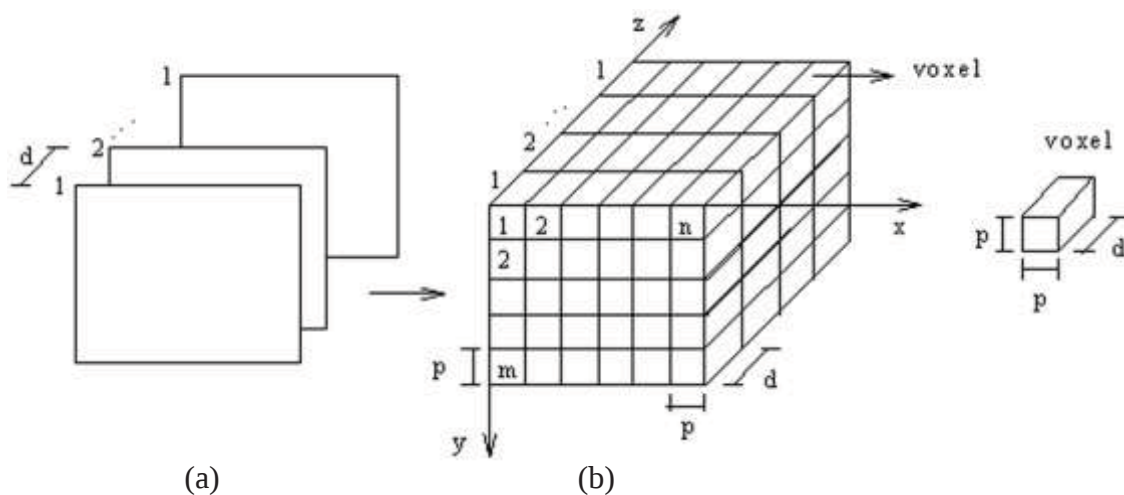


Figura 2.27 – Representação dos elementos (a) pixels e (b) voxels (OLIVEIRA, 2002).

Transformadas os pixels da imagem em voxel, as matrizes bidimensionais são agrupadas, em uma matriz tridimensional, contendo toda a informação necessária para a reconstrução do volume da estrutura analisada.

Em tomografia computadorizada valores de atenuação para a reconstrução da imagem, variando de -1000 HU a +1000 HU, são convencionalmente apresentados numa correspondência com vários níveis de cinza. Contudo, o olho humano normalmente só pode

distinguir entre 20 e 30 tons diferentes, o que significa que, não pode visualizar todas as nuances densitométricas mensuráveis pelo computador. Como forma de produzir contrastes vividos mesmo em diferenças densitométricas suaves, foi desenvolvido a “janela da imagem”. O conceito de janela torna possível a expansão da escala de cinza (largura da janela ou *window width*) e determina o contraste da imagem. O nível da janela (*window level*) determina o centro da escala de densidades. A largura e o nível da janela são utilizados para otimizar a aparência de imagens de tomografia computadorizada. O ajuste da largura e do nível da janela afetam somente a imagem visualizada (níveis de contraste e brilho). A posição da janela é definida como o valor do centro da janela usada para exibir o tom de cinza médio, de modo que o observador seleciona-a de acordo com as características de atenuação da estrutura de interesse (CARLOS, 2001)

### 2.6.2 Resistividade elétrica

Dentre as muitas propriedades físicas da matéria, suas propriedades elétricas são estritamente importantes tanto do ponto de vista acadêmico, para o entendimento do comportamento da matéria, quanto do ponto de vista tecnológico, para a caracterização de novos materiais e controle de processo. Dentro deste conceito, a teoria das bandas de energia vem sendo utilizada para explicar a estrutura eletrônica que determina as propriedades elétricas dos materiais. As propriedades elétricas dos sólidos são caracterizadas essencialmente em termos da estrutura eletrônica e, particularmente, em termos da diferença entre os níveis de energia das “bandas” de condução (onde existe corrente elétrica) e de valência, denominada *gap* de energia. Os materiais isolantes elétricos possuem um *gap* “largo” entre as bandas de condução e valência, necessitando de grande energia para promover um elétron para a banda de condução. Em contrapartida, os materiais condutores apresentam níveis de condução e de valência sobrepostos, possuindo, assim, elétrons livres na banda de condução, não havendo necessidade de energia adicional para produzir corrente elétrica (KITTEL, 1996).

Quando um material condutor está sob ação de um campo elétrico ( $E$ ), a densidade de corrente produzida ( $J$ ) é diretamente proporcional ao campo elétrico aplicado (eq. 2.4).

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (2.4)$$

Onde  $\sigma$  é uma constante denominada de condutividade. Assim, quanto maior for a condutividade de um material, menor deve ser o campo  $E$  para criar uma mesma densidade de corrente  $J$ . O recíproco da condutividade é chamado de resistividade ( $\delta$ ). A expressão acima pode ser escrita de acordo com a equação (2.5).

$$\vec{E} = \delta \cdot \vec{J} \quad (2.5)$$

A resistividade elétrica é um dos parâmetros físicos de grande importância, utilizado na caracterização elétrica de materiais, que é uma característica ou propriedade física de cada material. A resistividade elétrica para um material não poroso pode ser expressa pela equação (2.6) (ZORIN, 1986).

$$\delta = q \cdot v \cdot n \quad (2.6)$$

onde:  $q$  = carga eletrônica;

$v$  = movimento de elétrons no condutor;

$n$  = concentração do fluxo de elétrons.

A resistividade elétrica é uma medida física que encontra-se diretamente relacionada à resistência do material a passagem de um fluxo de corrente elétrica através de uma seção transversal definida, sendo esta determinada a partir da equação (2.7) (ASTM C611, 1984).

$$\delta = \frac{R \cdot A}{L} \quad (2.7)$$

onde:  $\delta$  = resistividade elétrica, em  $\Omega \cdot m$ ;

$R$  = resistência elétrica, em  $\Omega$ ;

$A$  = área da seção transversal, em  $m^2$ ;

$L$  = distância entre os eletrodos de medição, em  $m$ ;

A resistência elétrica,  $R$ , de um dado material utilizada na equação acima pode ser determinada pela primeira Lei de Ohm, equação 2.8 (CELZARD et al., 2002).

$$\delta = \frac{U}{I} \quad (2.8)$$

Onde:  $U$  = diferença de potencial ou tensão elétrica, em V;

$I$  = corrente elétrica, em A.

Na caracterização da resistividade elétrica é importante lembrar que a corrente elétrica é determinada pelo transporte de portadores de carga, enquanto que a condutividade térmica é determinada principalmente pelo transporte de fônons (VOVCHENKO et al., 2003).

A condutividade elétrica em grafite e materiais carbonosos tem sido atribuída à sua estrutura molecular formada por planos com estrutura hexagonal, nos quais as ligações entre átomos de carbono consistem de uma ligação simples no plano grafítico, simétrica com respeito à direção C-C e um enlace  $\pi$  entre orbitais  $P_z$ , perpendicular ao plano dos átomos. Devido à superposição entre estes orbitais, os elétrons  $\pi$  que neles participam, estão ligados ao plano com menor energia que os correspondentes aos enlaces. A existência destes elétrons móveis definem as propriedades elétricas dos materiais carbonosos e grafites (REYNOLDS, 1968).

O processo de condução eletrônica em alguns materiais carbonosos ocorre por meio de partículas condutoras do tipo grafite separadas por microporos (HERNANDEZ et al., 1982). A resistividade elétrica do CRFC depende de uma combinação de fatores, que inclui a condutividade elétrica da fibra de carbono e da matriz, temperatura de tratamento térmico, fração volumétrica de fibras e a porosidade (SCHUELER; JOSHI; SCHULTE, 2001). Durante o tratamento térmico de carbonização ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) e de grafitação ( $\geq 2000^\circ\text{C}$ ) do CRFC, ocorre o alinhamento dos planos basais da matriz de carbono paralela ao eixo da fibra, aumentando consideravelmente a condutividade elétrica do compósito na direção longitudinal (GAIER et al., 2003).

Não é comum encontrar na literatura valores de resistividade de CRFC. Alguns autores envolvidos na pesquisa de CRFC aplicados ao controle térmico, mediram a resistividade elétrica de compósitos CRFC manufaturados com fibras de carbono picadas e obtiveram valores de resistividade elétrica após tratamento térmico de grafitação de  $0,63$  a  $1,84 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  para compósitos de fibra de carbono de alta resistência baseada na PAN e de  $0,86$  a  $1,72 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  para compósitos de fibra de carbono de alto módulo baseado na PAN, ambos com matriz de piche. Neste mesmo trabalho, os autores apresentaram valores de resistividade elétrica entre  $0,4$  a  $0,9 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  para compósitos CRFC obtidos a partir de fibras de carbono baseado no piche com matriz de piche mesofase (DAHAMI et al., 2001). Os valores de resistividade elétrica geralmente diminuem após a grafitação devido ao aumento da cristalinidade da estrutura durante o tratamento térmico.

## CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritas as matérias-primas e as etapas de processo utilizadas para a obtenção e caracterização do compósito CRFC.

### 3.1 Materiais

Para a realização das etapas da parte experimental desse trabalho foram utilizados os materiais que serão descritos a seguir.

#### 3.1.1 Varetas de compósito unidirecional

Para a obtenção das preformas de CRFC, foram utilizadas varetas de compósito de fibra de carbono e resina fenólica obtidas pelo método de pultrusão, fornecidas pela empresa CENIC. As varetas circulares possuem diâmetro de 2,0 mm, com fração volumétrica de fibras de 60% e massa linear de ~5,5 g/m. A montagem das preformas foi realizada nas configurações tridirecional ortogonal (3D) e tetradirecional planar (4D), utilizando-se da técnica de impregnação líquida.

A resina fenólica utilizada na produção das varetas de fibra de carbono pultrudadas, usadas na confecção das preformas, foi a Crios CR 2830. A Tabela 3.1 apresenta as principais características da resina fenólica.

Tabela 3.1 – Características da resina fenólica Crios CR 2830.

| Massa Específica<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Tipo  | Solvente | PH  | Teor de<br>Sólidos (%) | Viscosidade Brookfield<br>mPa.s (20°C) |
|------------------------------------------|-------|----------|-----|------------------------|----------------------------------------|
| 1,22                                     | Resol | Etanol   | 7,8 | 58,98                  | 165                                    |

A fibra de carbono utilizada na produção das varetas pultrusadas foi a Torayca T300 da empresa Toray Carbon Fibers. A Tabela 3.2 apresenta as principais características da fibra de carbono utilizada neste trabalho.

Tabela 3.2 – Principais características da fibra de carbono Torayca T300 (GONÇALVES, 2008).

| <b>Propriedade</b>     | <b>Valor</b>           |
|------------------------|------------------------|
| Módulo de Elasticidade | 230 (GPa)              |
| Deformação             | 1,5 %                  |
| Massa específica       | 1,78 g/cm <sup>3</sup> |
| Diâmetro do filamento  | 7,5 µm                 |
| Número de filamentos   | 3000                   |
| Porcentagem de carbono | 93 %                   |
| Tex                    | 198 g / 1000 m         |

### 3.1.2 Material de impregnação

O polímero utilizado como material impregnante das preformas também foi a resina fenólica tipo resol CR 2830, anteriormente apresentada.

## 3.2 Metodologia

Neste trabalho são descritas as análises teóricas realizadas e os processos experimentais executados visando obter um monitoramento adequado do processo de densificação do compósito CRFC.

O trabalho teórico envolveu o cálculo das massas específicas, massa de fibra/resina e volume de poros das preformas após cada etapa de impregnação, carbonização e grafitização. Os resultados dos cálculos teóricos foram comparados com os dados obtidos experimentalmente, de forma a avaliar o processo de densificação das preformas.

A caracterização das matérias-primas envolveu a realização de ensaios de análise estrutural cristalográfica por difração de raios-X, espectroscopia de espalhamento Raman e análise termogravimétrica. O processo de densificação das preformas foi avaliado a partir de ensaios de resistividade elétrica, tomografia computadorizada e análises de imagens. A Figura 3.1 apresenta as principais etapas de execução deste trabalho.

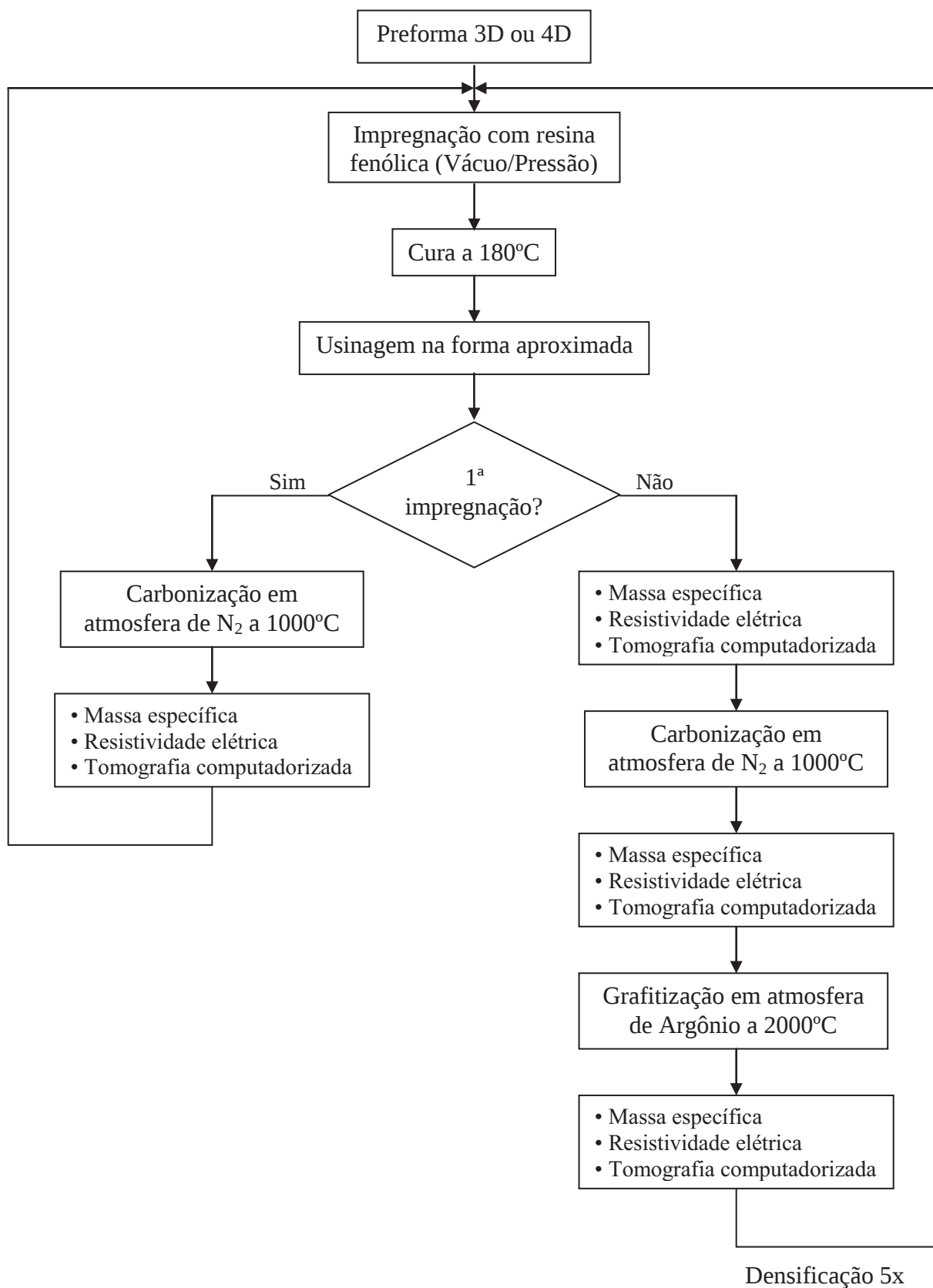


Figura 3.1 – Etapas de densificação das preformas.

### 3.2.1 Cálculo de densificação das preformas

O processo de densificação das preformas pode ser avaliado baseando-se nos resultados de cálculos teóricos que indicam, a cada ciclo de impregnação e pirólise, características do compósito em etapas específicas do processamento.

Sabe-se que as propriedades de um compósito são dependentes do volume de reforço e da matriz que o compõe. Há relações simples que permitem calcular tanto o volume de fibras (ou reforço, ou varetas) quanto o volume da matriz de uma preforma (MATTHEWS; RAWLINGS, 1994). Estas relações são representadas pelas equações (3.1), (3.2) e (3.3).

$$\rho_c = \rho_{VARETA} \cdot V_{VARETA} + \rho_{MATRIZ} \cdot V_{MATRIZ} ; \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{\rho_c} = \frac{W_{VARETA} / W_c}{\rho_{VARETA}} + \frac{W_{MATRIZ} / W_c}{\rho_{MATRIZ}} ; \quad (3.2)$$

$$\%V_i = \frac{\%M_i \cdot \rho_c}{\rho_i} ; \quad (3.3)$$

onde:  $\rho_c$  = massa específica aparente do compósito (ou preforma);

$\rho_{vareta}$  = massa específica da vareta;

$\rho_{matriz}$  = massa específica da matriz;

$V_{vareta}$  = volume de varetas;

$V_{matriz}$  = volume da matriz;

$W_{vareta}$  = massa de varetas;

$W_{matriz}$  = massa de matriz;

$W_c$  = massa do compósito.

$\%V_i$  = % em volume do componente i, no compósito (ou preforma);

$\%M_i$  = % em massa do componente i, no compósito (ou preforma);

$\rho_i$  = massa específica aparente do componente i.

Outro fator a ser utilizado para avaliar o processo de densificação da preforma é a eficiência da densificação. Este parâmetro é calculado de acordo com a Equação 3.4 (RELLICK, 1990).

$$Y_v = Y_w \cdot Y_l \cdot \frac{\rho_m}{\rho_p}; \quad (3.4)$$

onde:  $Y_v$  = eficiência da densificação volumétrica;

$Y_w$  = rendimento em carbono;

$Y_l$  = eficiência de impregnação;

$\rho_m$  = massa específica da matriz impregnada;

$\rho_p$  = massa específica da matriz pirolisada.

O rendimento em carbono da resina fenólica ( $Y_w$ ) é obtido por meio da análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera inerte a uma taxa de 10°C/minuto. A eficiência de impregnação ( $Y_l$ ) é a razão entre o volume de matriz impregnada no final do ciclo e o volume de vazios que havia no início do ciclo de densificação.

### 3.2.2 Preparação das preformas

Foram preparadas duas preformas com configuração de reforço tridirecional ortogonal (3D) e tetradirecional planar (4D). Estas preformas foram construídas com varetas de carbono pultrusadas com 2 mm de diâmetro posicionadas de forma que cada uma tocasse as varetas vizinhas. O início do processo de manufatura dos compósitos CRFC começou pela montagem das estruturas esqueléticas das preformas, sendo que para ambos os compósitos (3D e 4D), as montagens foram executadas manualmente e, nessa etapa, tomaram as formas geométricas desejadas. Os procedimentos de montagem são descritos no relatório técnico de Gonçalves (2006).

Para as montagens foi necessário, primeiramente, a elaboração de gabaritos específicos e criteriosos. Esses gabaritos são considerados como os “moldes” onde as varetas são posicionadas e podem ser implementados de duas formas simples. Utiliza-se uma placa de espuma de poliuretano rígido onde sobre a sua superfície é colado um desenho em papel do posicionamento das varetas perpendiculares. Outra maneira possível requer o uso de uma base

metálica usinada, onde os orifícios representam o posicionamento das varetas perpendiculares verticais da preforma.

De posse dos gabaritos procede-se a montagem dos esqueletos das preformas. O primeiro passo no processo de montagem da preforma é a colocação das varetas perpendiculares, conforme ilustra a Figura 3.2, nas posições definidas no gabarito.



Figura 3.2 – Início da montagem da preforma 4D – planar  $0/\pm 60$ . Posicionamento de varetas na posição vertical, em gabarito de espuma de poliuretano.

A construção das preformas é um processo longo e trabalhoso e deve ser conduzido de forma cuidadosa para evitar erros no posicionamento das varetas nas direções pré-definidas. Com o objetivo de impedir que as varetas saiam de suas posições durante o manuseio da preforma, aplica-se um adesivo de secagem rápida na superfície da preforma, que é eliminado durante o tratamento térmico. A construção das preformas foram efetuados no Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), nos laboratórios da Divisão de Materiais (AMR). A Figura 3.3 mostra uma sequência de construção de uma preforma 4D.

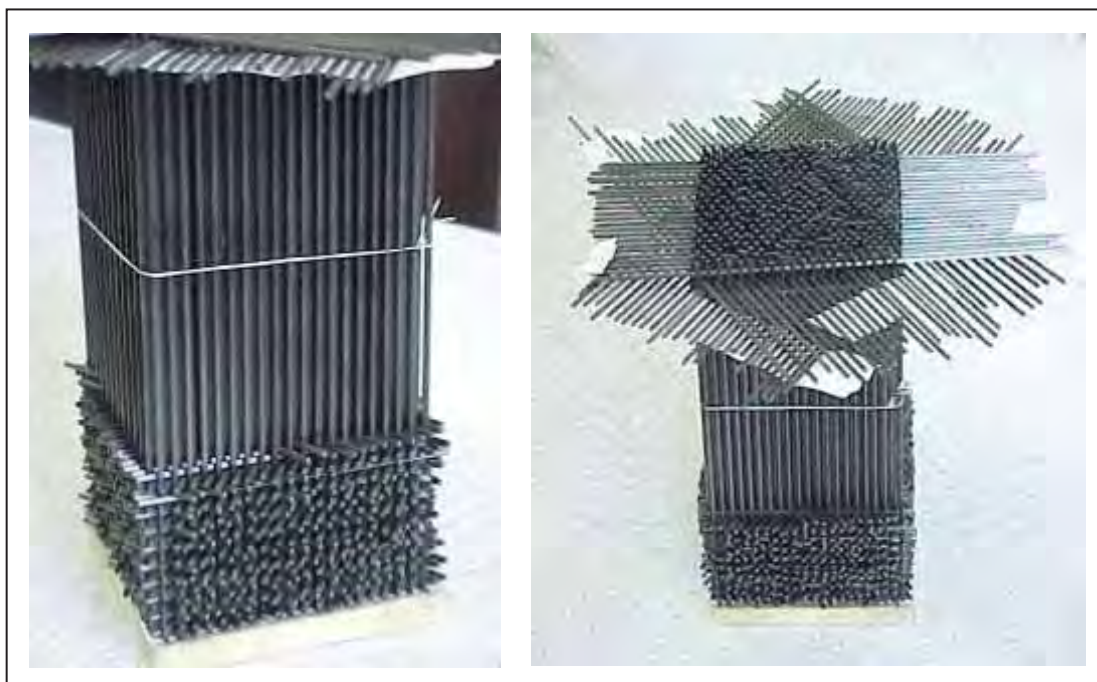


Figura 3.3 – Sequência de construção da preforma 4D planar  $0/\pm 60^\circ$ .

Depois que as varetas estão posicionadas, as preformas são submetidas à fase de impregnação via fase líquida utilizando-se resina fenólica. As preformas embebidas na resina fenólica são inseridas no interior de um vaso metálico que por sua vez foi colocado dentro de uma estufa. O vaso é lacrado e inicia-se o ciclo de cura com aplicação de vácuo e pressão. O ciclo de cura empregado está descrito na Tabela 3.3. A Figura 3.4 mostra o equipamento utilizado para a impregnação e cura das preformas CRFC 3D e 4D. Esta etapa do processo de densificação foi realizada no Laboratório de Produtos Compósitos da Divisão de Mecânica (AME) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE).

Tabela 3.3 – Ciclo de cura empregado na etapa de polimerização das preformas.

| Tempo (horas) | Temperatura (°C) | Pressão (MPa) | Vácuo (KPa) |
|---------------|------------------|---------------|-------------|
| 1             | 80               | -             | -74,5       |
| 12            | 80               | 0,45 – 0,55   | -74,5       |
| 3             | 180              | 0,45 – 0,55   | -           |



Figura 3.4 – Detalhe do vaso de pressão e estufa utilizado na produção do CRFC.

A próxima etapa na obtenção do CRFC corresponde à carbonização, conforme mostra a Figura 3.1, onde a preforma é submetida à temperatura de 1000°C em ambiente inerte de gás nitrogênio a uma taxa de 1°C/min, sendo então mantido nesta temperatura por 1 hora. Finalmente, a terceira e última etapa do processo de obtenção do CRFC corresponde à grafitação. Nesta etapa a preforma é submetida à temperatura de 2000°C em um forno resistivo em atmosfera de argônio. Esse processo foi executado na Divisão de Materiais (AMR) do IAE. O processo de tratamento à 2000°C tem por objetivo promover a conversão do material desordenado, onde a estrutura tem características isotrópicas, em ordenado ou grafítico onde há alto grau de anisotropia.

Cada uma das preformas foram submetidas a seis ciclos de impregnação/carbonização e cinco ciclos de grafitação. A preforma 3D ortogonal foi obtida com dimensões aproximadas de 75 mm de diâmetro e 175 mm de altura enquanto que a preforma 4D planar 0/±60° foi obtida com 85 mm de diâmetro e 180 mm de altura. A Figura 3.5 apresenta a configuração das preformas 3D ortogonal e 4D planar 0/±60° com os respectivos eixos globais x, y e z, das preformas calculadas e também conforme apresentado na Figura 2.11.

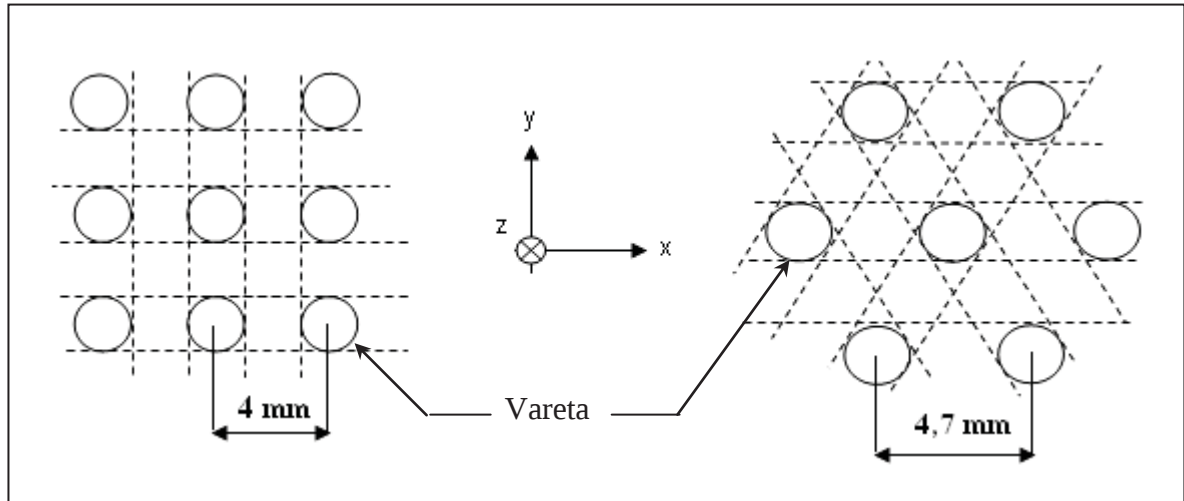


Figura 3.5 – Diagrama das preformas 3D ortogonal e 4D planar, com os eixos globais x,y,z.

A forma final das preformas após as etapas de impregnação e pirólise pode ser observada na Figura 3.6 que apresenta a preforma 3D ortogonal.

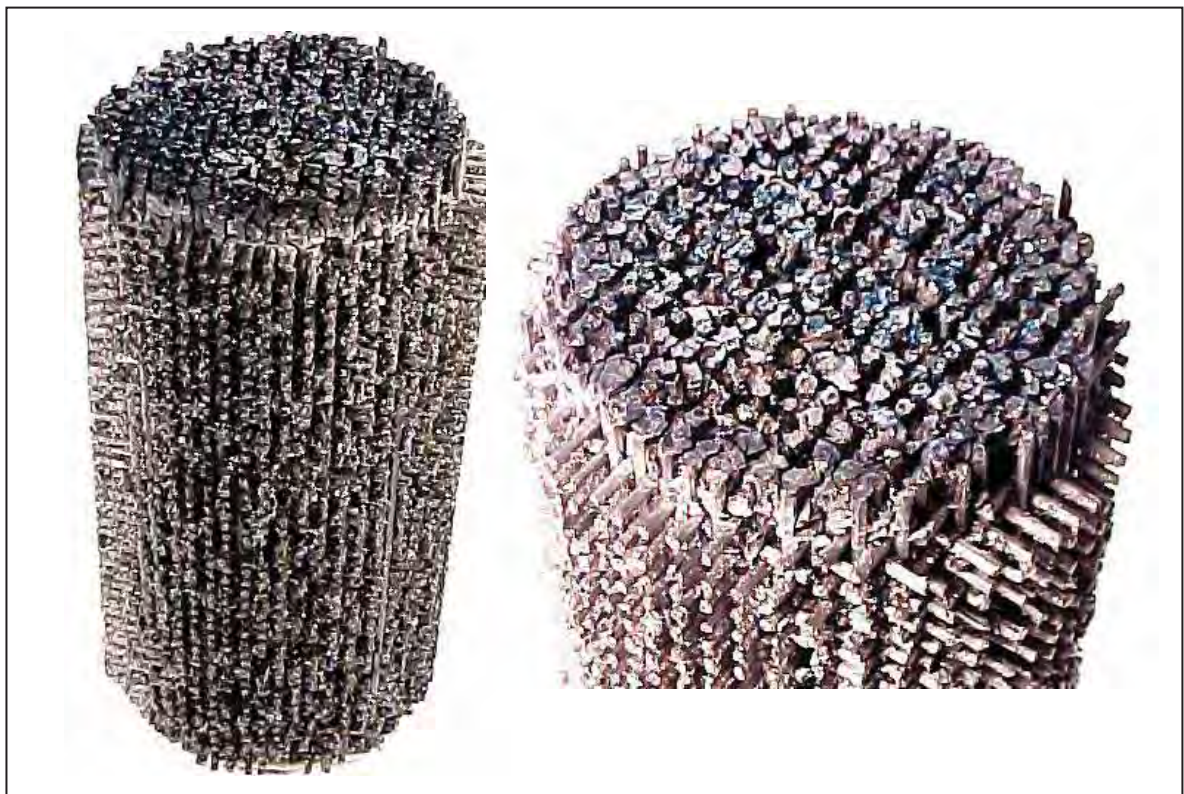


Figura 3.6 – Forma final da preforma cilíndrica 3D ortogonal.

### 3.2.3 Análise por difração de raios-X

Amostras de resina fenólica polimerizada tratada a 1000°C e 2000°C foram caracterizadas pela técnica de difração de raios-X. A análise estrutural de materiais por difração de raios-X baseia-se no estudo do diagrama da difração produzida pela reflexão do feixe de raios-X incidente sobre a amostra. Quando raios-X de uma dada frequência atingem um átomo, estes interagem com seus elétrons, fazendo-os vibrar com a mesma frequência do feixe de raios-X. Como os elétrons se tornam cargas elétricas em vibração, estes re-irradiam os raios-X sem mudar de frequência (REED-HILL, 1982). A relação entre o comprimento de onda ( $\lambda$ ) do feixe de raios-X, os ângulos de difração ( $2\theta_{hkl}$ ) e a distância entre cada conjunto de planos atômicos paralelos de um retículo cristalino ( $d_{hkl}$ ), é dada pela equação de Bragg (equação 3.5) (REYNOLDS, 1968):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} \quad (3.5)$$

onde n corresponde a ordem de difração (JENKINS; GOULD; GEDCKE, 1981).

A distância interplanar ( $d_{002}$ ) é determinada de acordo com a equação de Bragg, (equação 3.6).

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}} \quad (3.6)$$

onde:  $d_{002}$  = distância interplanar em nm;

$\lambda$  = comprimento de ondas dos raios-X (0,154 nm);

$\theta_{002}$  = posição angular do pico (002).

Os parâmetros da estrutura cristalina ( $L_{002} = L_c$  = altura do empilhamento ou tamanho do cristalito na direção do eixo c e  $L_a$  = largura do empilhamento ou tamanho do cristalito na direção do eixo a) são determinados a partir da equação de Scherrer, que são descritas respectivamente pelas equações (3.7) e (3.8) (MONTES-MORÁN; YOUNG, 2002).

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta_{002} \cdot \cos \theta_{002}} \quad (3.7)$$

$$L_a = \frac{k\lambda}{\beta_{001} \cdot \cos \theta_{001}} \quad (3.8)$$

onde:  $L_{hkl}$  – largura do empilhamento, em nm;

$k$  – constante de Scherrer ( $k= 0,89$  e  $1,84$  para  $L_c$  e  $L_a$  respectivamente);

$\beta_{002}$  – largura a meia altura do pico (002) em radianos;

$\beta_{001}$  – largura a meia altura do pico (100) em radianos.

### 3.2.4 Espectroscopia Raman

A luz, que é uma das formas de radiação eletromagnética interage com a matéria de diversas maneiras algumas dessas envolvendo a transferência de energia entre fótons e moléculas. Diferenças de energia eletromagnética podem ser observadas pela variação no comprimento de onda e o resultado de uma transferência de energia pode ser medido por meios espectrométricos. A interação de um feixe de luz de comprimento de onda definido com uma substância qualquer, será dependente da estrutura molecular dessa substância podendo ser a luz incidente: transmitida, refletida, absorvida ou dispersada pelas suas moléculas (SANDOVAL; SALINAS, 1990).

A reflexão e a transmissão acontecem com pouca ou nenhuma mudança na energia radiante, de forma que a luz é refletida ou transmitida no mesmo comprimento de onda da radiação incidente. A luz é absorvida em comprimentos de onda correspondentes às diferenças de energia entre dois estados eletrônicos da molécula. A maior parcela da luz dispersada ocorre sem ganho ou perda de energia e é denominada de espalhamento Rayleigh.

Raman descobriu, no entanto, que uma pequena parcela da luz dispersada por uma molécula, mostra um deslocamento constante de frequência da luz incidente, que indica transferência de energia da molécula ou para a molécula.

Esta mudança de frequência, que representa a diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton dispersado, é equivalente à diferença entre dois estados de energia vibracional da molécula e é essa diferença de energia que é medida na espectroscopia Raman (RMS).

A espectroscopia Raman é uma das melhores maneiras de obter informações sobre a estrutura de diamantes, grafites, negros de fumo, compósitos CRFC e nanotubos de carbono (ROBERTSON, 2002). Trata-se de uma técnica simples, rápida, não destrutiva, propícia para se estimar a microestrutura de compósitos termoestruturais e para testar suas propriedades micromecânicas. Permite o exame e a aquisição de características espectrais de áreas menores do que  $1\mu\text{m}^2$  (GONÇALVES, 2008).

Um monocristal de grafite possui uma banda de absorção centrada em  $1580\text{ cm}^{-1}$  com simetria  $E_{2g}$  denominada “G” para grafite. Grafites com estrutura mais desordenada apresentam uma banda centrada em  $1350\text{ cm}^{-1}$  de simetria  $A_{1g}$  denominada “D” para desordem.

A banda G dos espectros Raman é devida às vibrações que correspondem ao estiramento das ligações C=C em anéis aromáticos ou em cadeias lineares de carbonos com hibridização  $sp^2$  ao passo que a banda D é devida apenas à deformação de anéis com seis átomos de carbono. Esta banda D representa a diferença no grau de ordenação dos átomos de carbono em relação à ordenação existente no grafite (TUINSTRA; KOENIG, 1970; FERRARI, 2007; CASTIGLIONI et al., 2001).

Tuinstra e Koenig (1970) verificaram que a relação entre as áreas das bandas  $I_D / I_G$  pode ser utilizada para comparar a quantidade de anéis nos cristalitos de grafite existentes nos negros de fumo. Notaram que a relação entre a intensidade do pico D e a do pico G varia inversamente com o comprimento do cristalito ( $L_a$ ) e desenvolveram, então, uma equação empírica (equação (3.9)) para calcular  $L_a$  (em nm), utilizando a relação entre as áreas das duas bandas (GRUBER; ZERDA; GERSPACHER, 1994).

$$L_a = \frac{4,35}{I_D / I_G} \quad (3.9)$$

Quanto menor o valor dessa relação maior a quantidade de anéis nos cristalitos, maior o tamanho médio dos cristalitos e menor o número de domínios de “ilhas” de grafite, o que representa um material com estrutura mais ordenada.

Amostras de resina fenólica polimerizada e tratada a 1000°C e 2000°C e amostras de varetas de fibra de carbono impregnadas com resina fenólica foram analisadas no espectrofotômetro Raman Renishaw modelo 3000, com acoplamento de um microscópio Olympus modelo BH2-UMA com lente ULWD-50x e ocular 10x. Como fonte de luz foi utilizado um laser com lâmpada He/Ne, Spectra Physics modelo 127 com comprimento de onda de 514,5 nm. Com o objetivo de melhorar a relação sinal ruído, foram feitas aquisições utilizando 3 acumulações de 30 segundos, totalizando 90 segundos de exposição por amostra. A potência do feixe aplicada na amostra foi de 0,5 mW. A análise espectrográfica Raman foi realizada no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), pertencente ao Grupo de Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE). A Figura 3.7 mostra um diagrama esquemático de um espectrofotômetro de espalhamento Raman.

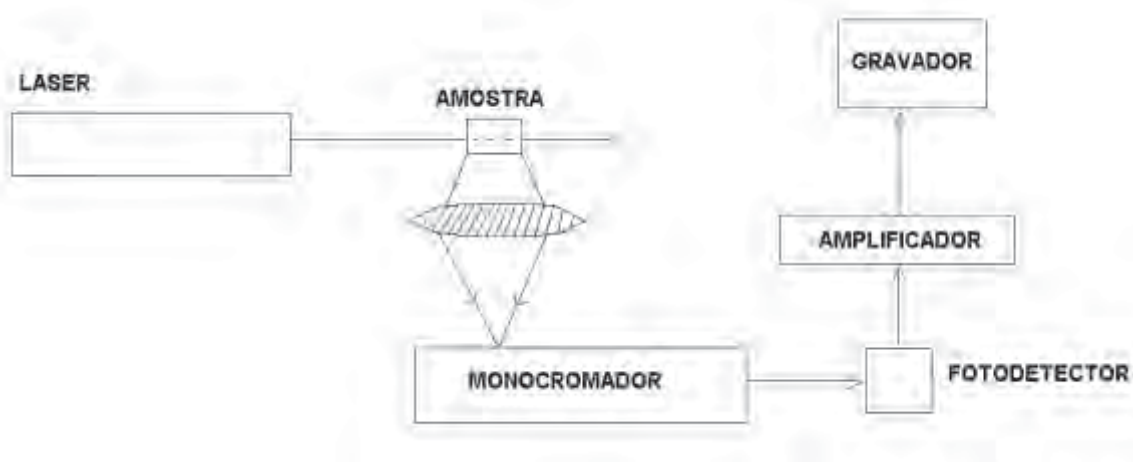


Figura 3.7 – Diagrama esquemático de um espectrofotômetro de espalhamento Raman (CAMPBELL; PETHRICK; WHITE, 2000).

O equipamento foi previamente calibrado com um padrão de diamante natural, e feito o correspondente ajuste do pico para o comprimento de onda de  $1332\text{ cm}^{-1}$  do diamante. A faixa de varredura foi ajustada para o intervalo entre  $750 - 3500\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.5 Metodologia para o cálculo das massas específicas

As massas específicas aparentes da resina fenólica e da vareta unidirecional de fibra de carbono/resina fenólica polimerizadas e tratadas a 1000°C e 2000°C foram determinadas na Divisão de Química (AQI) do IAE no Laboratório de Análises Químicas (CAQ). Os ensaios utilizaram-se do método de Arquimedes que tem por base a norma *American Society for*

*Testing And Materials - ASTM C-20 – Apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water* (2010).

Esse procedimento baseia-se no volume de líquido deslocado e na mudança no peso do espécime emerso e imerso no líquido de ensaio. O líquido utilizado foi a água a 24,6°C. Para cada tipo de compósito foram testados 5 (cinco) espécimes que tinham volume mínimo de 1 cm<sup>3</sup> (10x10x10) mm. As amostras de resina fenólica curada e tratada termicamente foram retiradas dos compósitos CRFC após as etapas de impregnação, carbonização e grafitização. As amostras de varetas foram obtidas de varetas adicionais que foram submetidas aos mesmos tratamentos térmicos dos compósitos CRFC.

As massas específicas, obtidas pelo princípio de Arquimedes foram calculadas utilizando-se a equação (3.10):

$$\rho = \frac{((\rho_{H_2O} \cdot W_s) - (\rho_{ar} \cdot W_i))}{(W_s - W_i)}; \quad (3.10)$$

onde:  $\rho$  = massa específica (g/cm<sup>3</sup>);

$\rho_{H_2O}$  = massa específica da água na temperatura do ensaio (g/cm<sup>3</sup>);

$\rho_{ar}$  = massa específica do ar na temperatura do ensaio (g/cm<sup>3</sup>);

$W_s$  = massa da amostra seca (g) e

$W_i$  = massa da amostra imersa em água (g).

### 3.2.6 Metodologia para a determinação do perfil de decomposição térmica

Os ensaios para determinação do perfil de decomposição térmica das amostras de resina fenólica curada e da vareta de fibra de carbono impregnada com resina fenólica foram realizados no Laboratório Instrumental da Divisão de Química (AQI) do IAE. O perfil de decomposição das amostras foi determinado por meio da análise termogravimétrica (TGA). Neste método é feito o monitoramento da perda de massa da amostra até a temperatura de 1000°C. Os ensaios foram realizados no Analisador Térmico Simultâneo SDT Q-600 da TA Instruments em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto e vazão de N<sub>2</sub> de 50 mL/minuto. As massa das amostras variaram entre 5 e 6 miligramas.

### 3.2.7 Resistividade elétrica superficial do compósito CRFC

Os ensaios para determinação da resistividade elétrica superficial dos compósitos CRFC 3D e 4D foram realizados após cada etapa de impregnação, carbonização e grafitação na Subdivisão de Produtos Compósitos da Divisão de Mecânica (AME) do IAE. Os ensaios basearam-se na norma *American Society for Testing and Materials – ASTM C-611 – Standard Test Method for Electrical Resistivity of Manufactured Carbon and Graphite Article at Room Temperature (1984)*. As medidas foram realizadas em dez posições sobre as superfícies cilíndricas dos compósitos CRFC. As dimensões dos compósitos CRFC 3D e 4D submetidos aos ensaios de resistividade elétrica foram de 75 e 85 mm de diâmetro e de 175 e 180 mm de comprimento, respectivamente. O método utilizado na determinação da resistividade elétrica foi o de quatro pontos, como esquematizado na Figura 3.8.

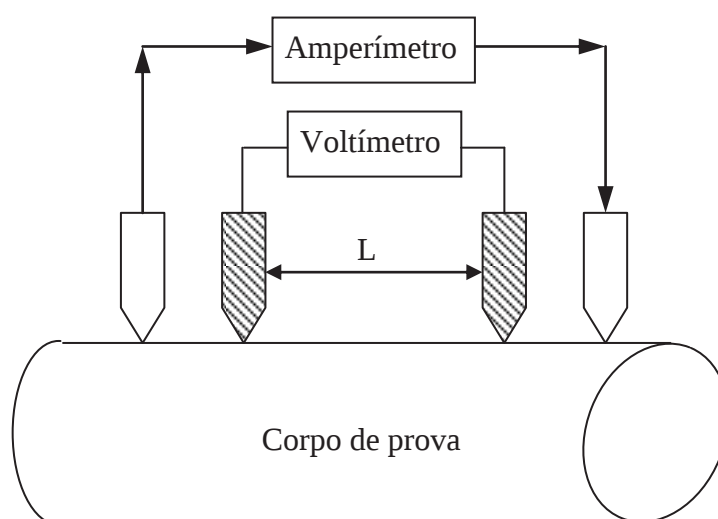


Figura 3.8 – Representação esquemática do sistema usado para a determinação da resistividade elétrica (ASTM C611, 1984).

As resistências das amostras foram determinadas a partir de medidas de tensão (V) tomadas em função da corrente (I). A variação da corrente elétrica foi de 0,2 até 1,2 A e a distância entre os eletrodos foi de 50mm. Após obtidos os dados de tensão em função da corrente, foi calculada a resistência (R) do material utilizando a primeira lei de Ohm. De posse do valor da resistência (R), foi determinada a resistividade elétrica superficial ( $\delta$ ) utilizando a equação (2.7) e considerando a área da seção transversal como  $\sim 4,4 \times 10^{-3}$  e  $\sim 5,7 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  para os compósitos CRFC 3D e 4D respectivamente.

O equipamento constitui-se de eletrodos acoplados a um medidor de diferença de potencial da marca Fluke e a uma fonte de corrente contínua Tectrol modelo TC 50-015 (0 – 50 V e 0 – 1,5 A) e de um multímetro digital HP tipo 3435A. Para a calibração do equipamento utilizou-se uma resistência padrão de  $1\Omega$  da Yokogawa Electric Works tipo 2792-4 submetida a uma corrente de 1 Ampère. A Figura 3.9 mostra uma foto dos equipamentos.

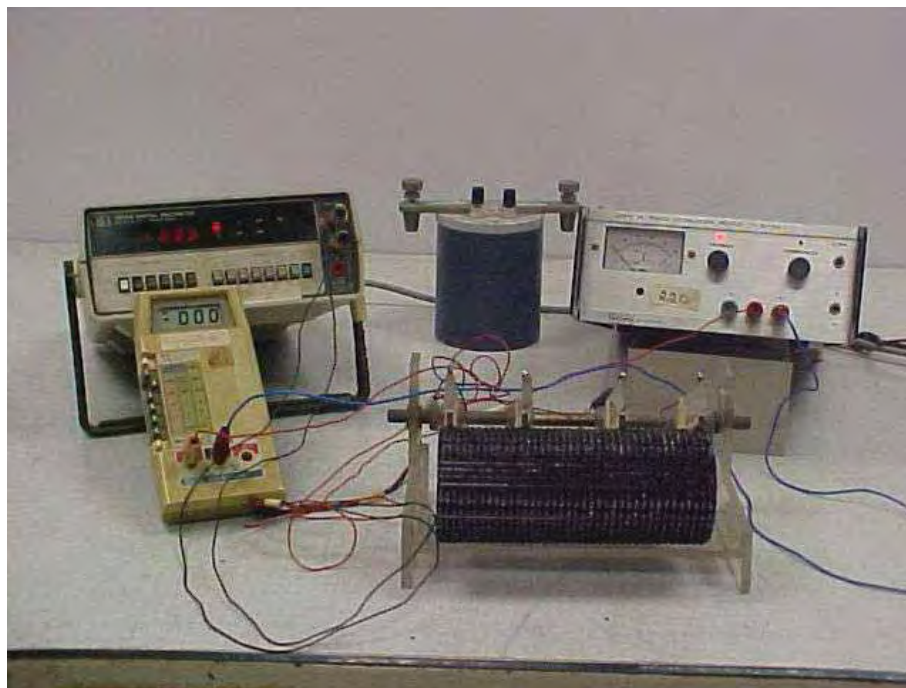


Figura 3.9 – Equipamentos utilizados na determinação da resistividade elétrica das amostras de compósito CRFC 3D e 4D.

A resistência à passagem de um fluxo de corrente em materiais é função de sua microestrutura. Portanto, esta propriedade terá valores distintos para medidas realizadas em amostras de compósitos CRFC quando submetidas a cada etapa do processo de densificação, visto que tais etapas induzem a mudanças na microestrutura do compósito.

### 3.2.8 Tomografia computadorizada de raios-X

As amostras dos compósitos CRFC 3D e 4D foram submetidas a ensaios tomográficos em um tomógrafo modelo Asteion 4 *mult-slice* de 5ª geração da marca Toshiba com detectores de alto desempenho. A voltagem no tubo de raios-X foi de 120 KVp e a corrente foi de 50 mA. O tomógrafo possui 896 detectores de imagens. O tempo de rotação para a

varredura helicoidal foi de 0,75s por *slice* e o passo foi de 0,5 mm. O protocolo de varredura ou filtro escolhido foi o FC30, que é utilizado para obter imagens equivalentes a de ossos. A escolha deste filtro foi devido ao fato de os ossos possuírem massa específica de  $\sim 1,8 \text{ g/cm}^3$  (PANZO, 2012), que é próxima da massa específica de compósitos CRFC, e porque este filtro tem melhor resolução espacial que os filtros para tecidos moles. O filtro FC69, que também é utilizado para a visualização de estruturas ósseas, foi escolhido para a obtenção de imagens dos compósitos CRFC após as etapas de carbonização 1 e grafitização 2. Após a varredura de cada amostra, foi selecionado um valor adequado para as “janelas” *wl* (*window level*) e *ww* (*window width*) com o objetivo de ajustar os níveis de contraste e brilho das imagens obtidas. O ajuste das “janelas” determina como os valores de coeficiente de atenuação são visualizados. Desta forma, o nível da janela (*wl*) determina o nível de cinza correspondente ao número de Hounsfield e a largura da janela (*ww*) determina o intervalo de branco ao preto. Os ensaios tomográficos foram realizados no Centro de Diagnóstico por imagem Tomovale localizado na cidade de São José dos Campos, SP. A Figura 3.10 mostra a foto do tomógrafo utilizado neste trabalho.



Figura 3.10 – Tomógrafo Asteion 4 *mult-slice* de 5ª geração, utilizado neste trabalho.

As amostras de compósitos CRFC foram colocadas na mesa do tomógrafo de modo que a superfície cilíndrica das amostras estivesse perpendicular ao plano de corte do tomógrafo e paralela à mesa de exame para aquisição dos cortes axiais.

A tomografia computadorizada de raios-X foi utilizada com o propósito de quantificar a massa específica e porosidade dos compósitos 3D ortogonal e 4D planar nas respectivas etapas de processo de densificação. As imagens obtidas por meio da tomografia computadorizada são o resultado da diferença entre os coeficientes de atenuação de raios-X das fases presentes nos compósitos CRFC como, porosidade, fibra e material depositado. As medidas das unidades Hounsfield foram feitas em várias seções (cortes) das amostras.

A metodologia utilizada após a obtenção das imagens por meio de tomografia computadorizada é mostrada na Figura 3.11.

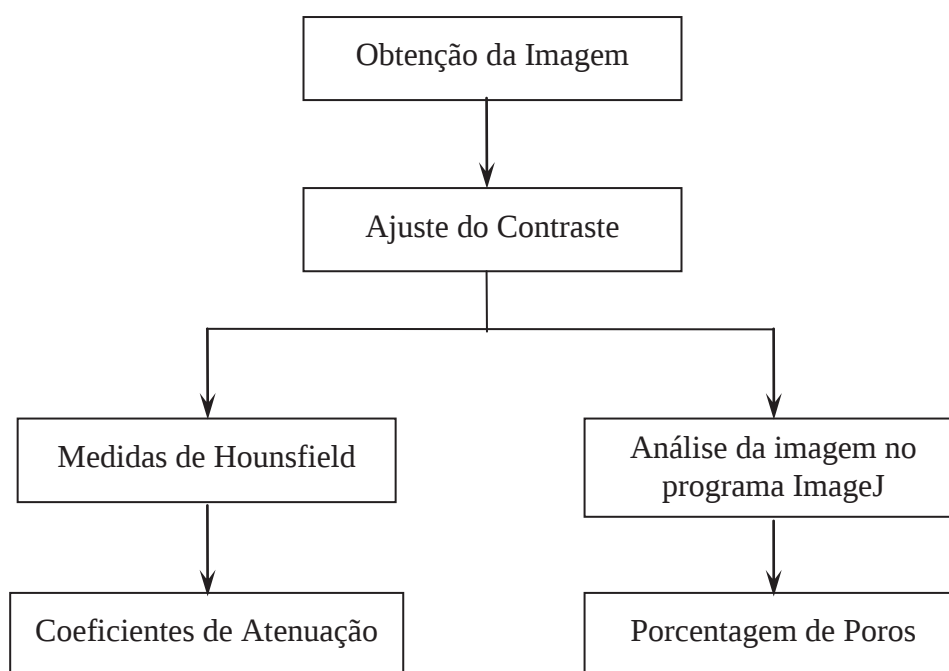


Figura 3.11 – Metodologia empregada na avaliação não-destrutiva do compósito CRFC.

Amostras de anéis de grafite com massas específicas conhecidas foram utilizadas com o objetivo de se estabelecer uma curva de calibração para o tomógrafo, de modo a correlacionar as medidas das unidades HU com a massa específica do material. Cada anel de grafite foi submetido a um processo de oxidação a 500°C até atingir a massa específica esperada.

### 3.2.9 Análise das Imagens

As imagens das seções transversais dos compósitos CRFC 3D e 4D obtidas por meio da tomografia computadorizada foram analisadas com auxílio do programa *ImageJ* versão 1.43u, que é um aplicativo de domínio público desenvolvido por Wayne Rasband da National Institute of Health, podendo ser acessado no endereço <http://rsb.info.nih.gov/ij>.

A metodologia empregada na determinação da porosidade das preformas CRFC 3D ortogonal e 4D planar com o auxílio do aplicativo *imageJ* após cada etapa de densificação, está apresentado na Figura 3.12.

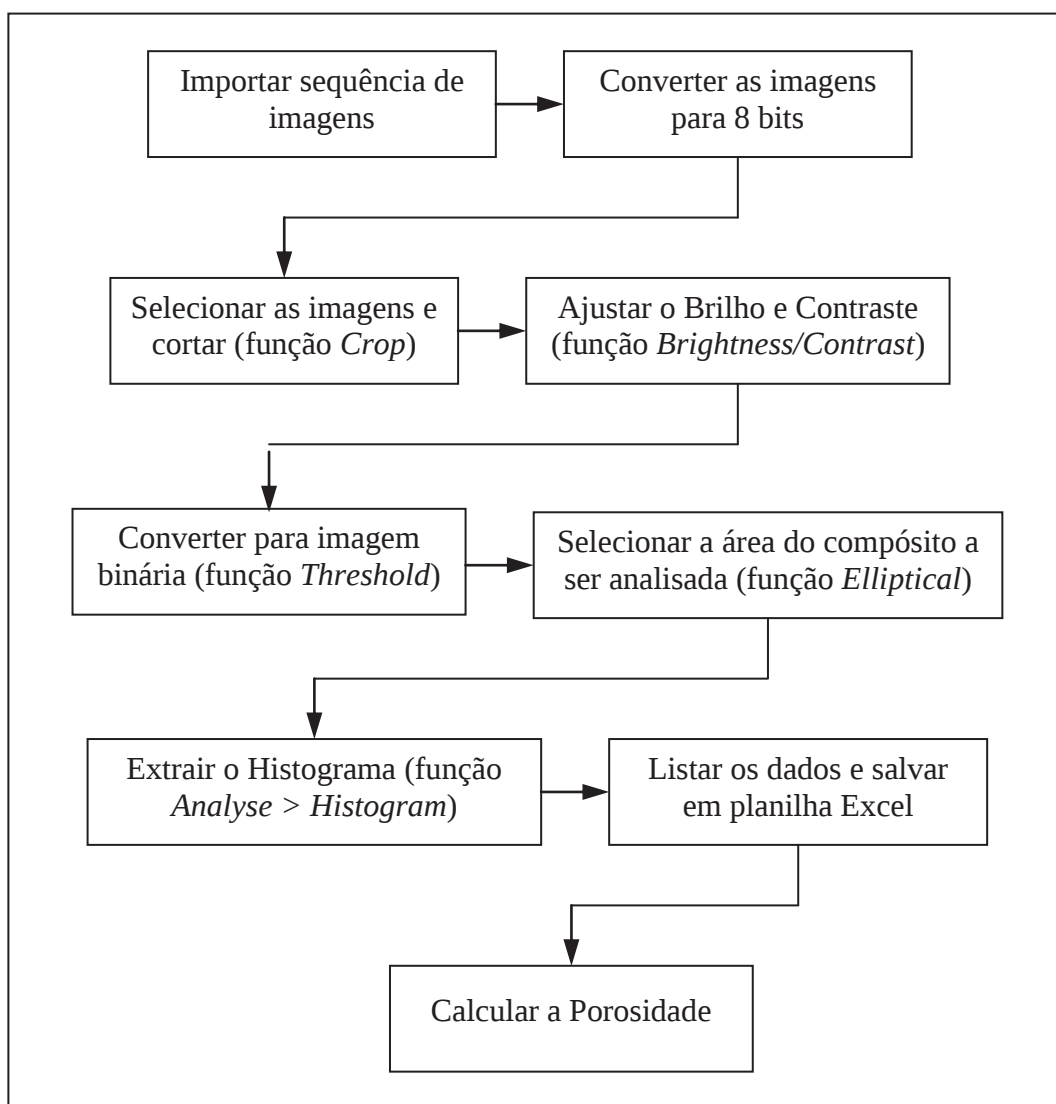


Figura 3.12 – Metodologia de análise de imagens utilizando ImageJ.

O ajuste do brilho e contraste das imagens é realizado de forma manual e depende muito da sensibilidade visual de quem está realizando esta operação. A binarização das imagens é realizada por meio da função *Threshold*. Depois de a imagem ser binarizada, só haverá pixels para os valores 0, que representará o material e 255 que representará os poros, de modo que o percentual de porosidade ou vazios da amostra será a somatória da quantidade de pixels equivalente a 255 dividido pela quantidade total de pixels.

## CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos e as discussões a eles associados.

### 4.1 Cálculo da densificação das preformas tridirecional ortogonal (3D) e tetradirecional plana (4D)

A priori, é desejável e muito útil calcular parâmetros relativos ao processo de densificação considerando os materiais de partida. Os parâmetros a serem obtidos por meio desses cálculos permitem estabelecer valores teóricos de massa específica, porosidade, teor de matriz e fibras de carbono nos ciclos de processo. A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros primordiais utilizados no cálculo da densificação das preformas 3D ortogonal e 4D plana medidos pelo método de Arquimedes (item 3.2.5).

Tabela 4.1 – Parâmetros para cálculo de densificação das preformas 3D e 4D.

| Descrição                                                                                             |                    | Valor                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------------|
| Massa específica aparente da matriz fenólica moldada                                                  | $\rho_{mf}$        | 1,25 g/cm <sup>3</sup> |
| Massa específica aparente da matriz carbonosa derivada da matriz fenólica tratada a 1000°C            | $\rho_{mC_{1000}}$ | 1,50 g/cm <sup>3</sup> |
| Massa específica aparente da matriz carbonosa derivada da matriz fenólica tratada a 2000°C            | $\rho_{mC_{2000}}$ | 1,46 g/cm <sup>3</sup> |
| Massa específica da vareta unidirecional de fibra de carbono / resina fenólica pirolisada a 1000°C    | $\rho_{V_{1000}}$  | 1,38 g/cm <sup>3</sup> |
| Massa específica da vareta unidirecional de fibra de carbono / resina fenólica (60% volume de fibras) | $\rho_V$           | 1,55 g/cm <sup>3</sup> |
| Massa específica da vareta unidirecional de fibra de carbono / resina fenólica pirolisada a 2000°C    | $\rho_{V_{2000}}$  | 1,60 g/cm <sup>3</sup> |

Durante os processos de tratamento térmico ocorrem mudanças estruturais relacionadas à perda de massa e à conversão da matriz de resina fenólica em carbono polimérico (vítreo). A Figura 4.1 apresenta o perfil de decomposição obtido por TGA de uma amostra da resina fenólica curada utilizada na manufatura das preformas 3D e 4D.

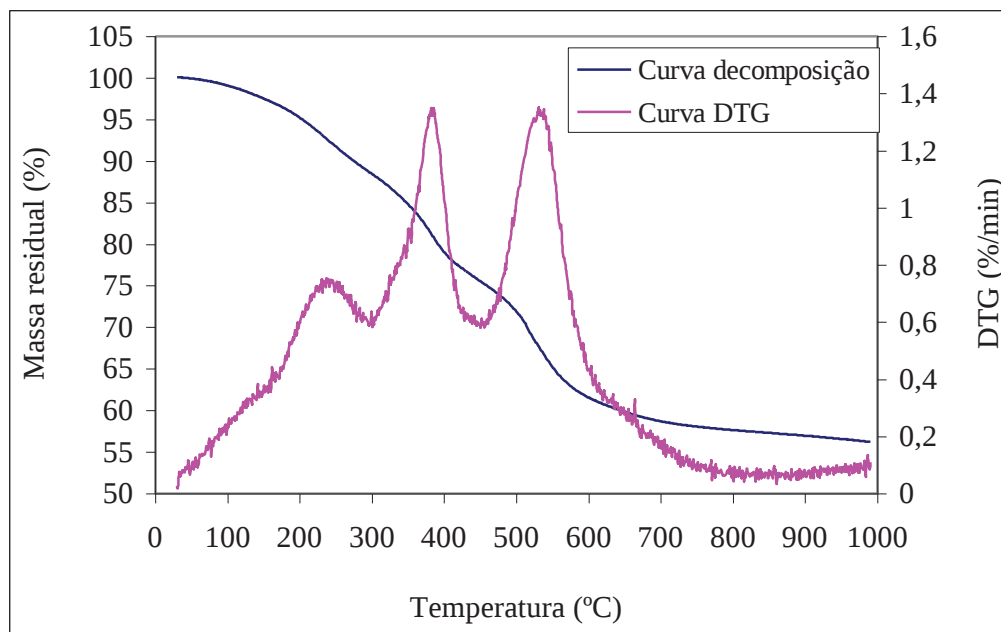


Figura 4.1 – Perfil de perda de massa e respectiva taxa de perda de massa da resina fenólica utilizada na manufatura das preformas 3D e 4D – massa inicial de 6mg e taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

A partir da Figura 4.1, observa-se que ocorre uma perda de massa a partir de ~130°C sendo que até 1000°C a perda é de ~44%. A liberação de voláteis ocorre entre 150 e 750°C, sendo que há três etapas onde ocorre liberação máxima destes voláteis: a primeira etapa encontra-se entre 150-300°C, com taxa máxima em 240°C, onde ocorre liberação de água e misturas de fenol e cresol; a segunda etapa está entre 300-450°C, com taxa máxima em 385°C com liberação de hidrogênio, metano, monóxido de carbono, água e pequenas quantidades de dióxido de carbono e etano; finalmente, na terceira etapa, entre 460-750°C, com taxa máxima em 540°C há a liberação de hidrogênio como produto primário e pequenas frações de dióxido de carbono, monóxido de carbono e água (TRICK; SALIBA, 1995). Acima de 600°C a taxa de perda de massa diminui sendo gerado, acima desta temperatura, a resina na forma carbonizada.

Mudanças estruturais também ocorrem nas varetas de fibra de carbono e resina fenólica durante os processos de tratamento térmico. A Figura 4.2 apresenta a curva de perda de massa e da taxa de perda de massa, obtida de uma amostra de vareta pultrudada utilizada na preforma 3D e 4D.

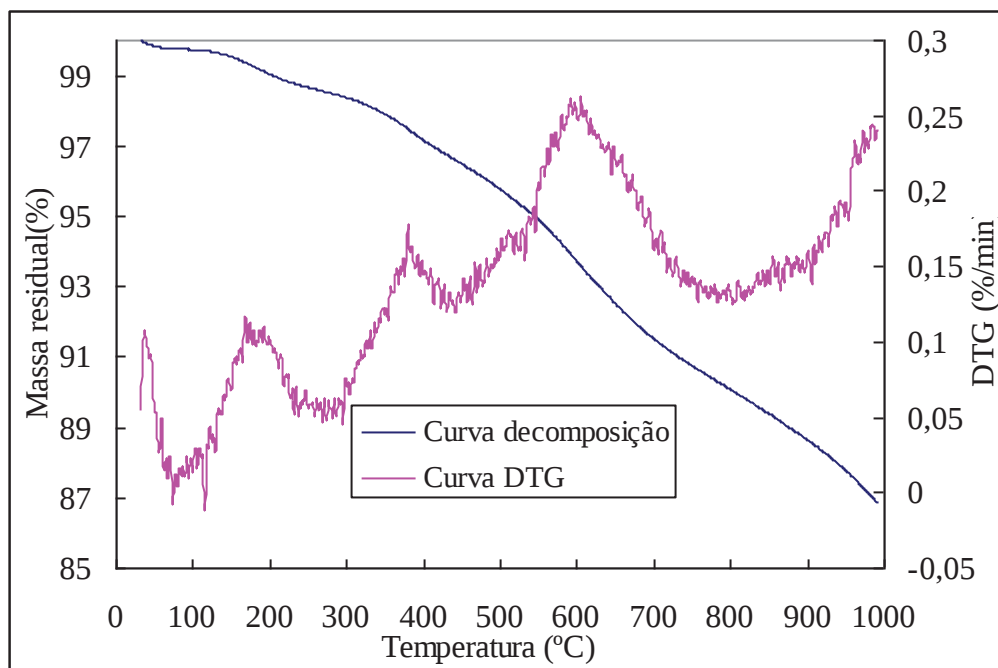


Figura 4.2 – Análise por TGA de vareta pultrudada de fibra de carbono e resina fenólica (60% de fibras em volume) – taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

A partir da Figura 4.2 observa-se que ocorre uma perda de 15% em massa até 1000°C e que a taxa de decomposição da vareta mantém-se estável até a temperatura de ~140°C. A taxa de decomposição do compósito acentua-se em três faixas de temperatura sendo estas entre 140-240°C, com taxa máxima em 170°C; entre 350-450°C, com taxa máxima em 380°C e entre 500-750°C, com taxa máxima em 600°C. As faixas de temperatura em que as taxas de decomposição da vareta são máximas são muito próximas das faixas de temperatura em que se observou o mesmo comportamento para a resina fenólica (Figura 4.1), indicando que a perda de massa da vareta até cerca de 800°C, é devida somente à matriz termorrígida que a compõe, uma vez que a fibra de carbono utilizada é de qualidade aeronáutica, e portanto, com tratamento térmico final de ~1400°C.

#### 4.1.1 Configuração das preformas

A eficiência de densificação de uma preforma depende de alguns fatores, dentre os quais a geometria da seção transversal da vareta. Há casos em que a utilização de uma vareta com seção transversal quadrada praticamente bloqueia poros mais internos das preformas e o acesso do material (matriz) impregnante, não permitindo que a densificação seja eficiente. Por

outro lado, varetas com seção transversal sextavada ou circular apresentam interconexão apenas pontual sem bloqueio da passagem do material e impregnante.

Considerando que as varetas pultrusadas que constituem a preforma apresentam massa específica de  $\sim 1,55 \text{ g/cm}^3$  e fração em volume de fibra de carbono de cerca de  $\sim 60\%$  (Tabela 4.1), as frações volumétricas de fibras e de varetas nas direções correspondentes das varetas nas preformas, foram calculadas levando-se em conta que as varetas utilizadas possuem seção transversal circular de 2mm. A Tabela 4.2 apresenta os resultados das frações volumétricas nas direções principais das preformas 3D ortogonal e 4D planar. Esses resultados são concordantes com os obtidos a partir do trabalho de Ribeiro (2006). As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam a célula unitária das preformas 3D e 4D, respectivamente. Vale salientar que no presente trabalho as montagens das preformas foram realizadas de tal forma que todas as varetas se tocassem, permitindo atingir máxima compactação.

Tabela 4.2 – Frações volumétricas nas direções principais das preformas 3D e 4D.

| Preforma | Vareta | Volume<br>(mm <sup>3</sup> ) | Repetição | Volume<br>varetas<br>(mm <sup>3</sup> ) | % volume<br>varetas | % volume<br>fibras |
|----------|--------|------------------------------|-----------|-----------------------------------------|---------------------|--------------------|
| 3D       | X      | 6,28                         | 2         | 12,57                                   | 19,64               | 11,80              |
|          | Y      | 12,57                        | 1         | 12,57                                   | 19,64               | 11,80              |
|          | Z      | 3,14                         | 4         | 12,57                                   | 19,64               | 11,80              |
|          | TOTAL  | 22,00                        |           | 37,71                                   | 59,00               | 35,40              |
| 4D       | X(+60) | 7,26                         | 1         | 7,26                                    | 13,10               | 7,90               |
|          | X(-60) | 7,26                         | 1         | 7,26                                    | 13,10               | 7,90               |
|          | Y      | 3,63                         | 2         | 7,26                                    | 13,10               | 7,90               |
|          | Z      | 3,14                         | 3         | 9,42                                    | 17,00               | 10,20              |
|          | TOTAL  | 21,29                        |           | 31,20                                   | 56,30               | 33,80              |

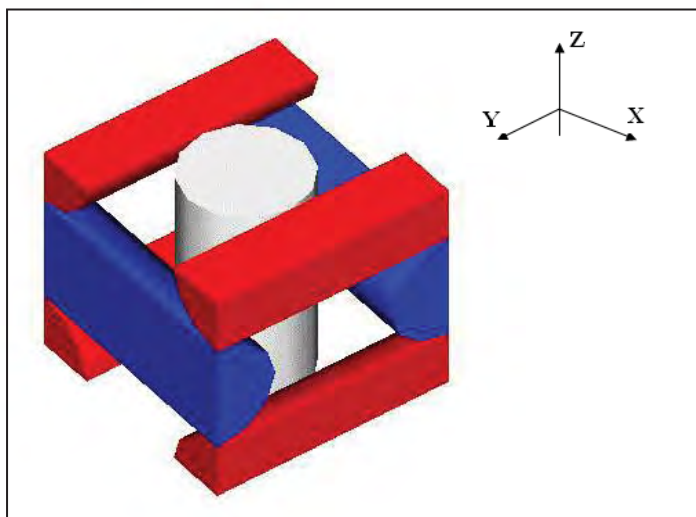


Figura 4.3 – Célula unitária da preforma 3D ortogonal.

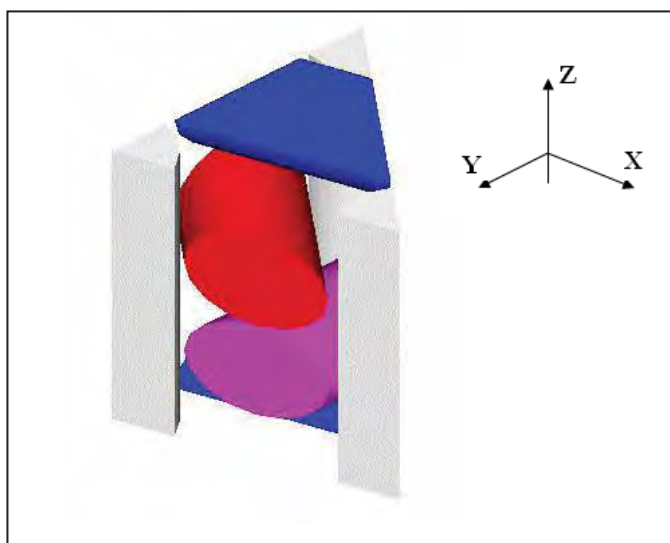


Figura 4.4 – Célula unitária da preforma 4D planar.

A partir dos cálculos da massa de varetas, que compõem as preformas, pode-se obter as massas específicas, percentual de vazios, de varetas e de fibras das preformas. A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.3 – Massa específica teórica e frações volumétricas das preformas 3D e 4D.

| Preforma | Volume célula unitária (cm <sup>3</sup> ) | Volume de varetas (%) | Volume de vazios (%) | Volume de fibras (%) | Massa específica da preforma (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------|-------------------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------------------------------------|
| 3D       | 6,40 x 10 <sup>-2</sup>                   | 59                    | 41                   | 35,40                | 0,91                                              |
| 4D       | 5,54 x 10 <sup>-2</sup>                   | 56                    | 44                   | 33,80                | 0,87                                              |

Observa-se que a massa específica da preforma 4D planar é menor do que a da preforma 3D ortogonal. A preforma 4D planar, além de apresentar fibras orientadas em mais de uma direção, tem estrutura mais aberta em relação à preforma 3D ortogonal, permitindo agregar maior quantidade de material impregnante. Vale salientar que os cálculos efetuados assumem que as preformas estão ainda em estado não-pirólizado, e o volume de fibras, apresentado na Tabela 4.3, foi calculado assumindo que as varetas possuem 60% em volume de fibra de carbono.

Sabe-se que após a pirólise a 1000°C a vareta de fibras de carbono perde aproximadamente 15% em massa, conforme apresentado na Figura 4.2. O plano de fibras de carbono, em qualquer compósito submetido a processo de pirólise restringe a contração durante a pirólise, ao contrário do que ocorre com a matriz, no caso, resina fenólica. Considerando-se que a variação de volume das fibras das varetas após a pirólise, sem perda de exatidão, é desprezível, as massas específicas das preformas 3D ortogonal e 4D plana são obtidas, conforme mostra a Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Massas específicas das preformas 3D ortogonal e 4D planar (antes e após pirólise a 1000°C).

| Configuração da Preforma                                         | 3D ortogonal | 4D plana |
|------------------------------------------------------------------|--------------|----------|
| Massa específica aparente antes da pirólise (g/cm <sup>3</sup> ) | 0,91         | 0,87     |
| Massa específica aparente após a pirólise (g/cm <sup>3</sup> )   | 0,77         | 0,74     |
| Volume de vazios após pirólise (%)                               | 44           | 46       |

#### 4.1.2 Cálculo das impregnações/pirólises para preforma 3D

O cálculo das impregnações/pirólises foi efetuado da mesma forma que os cálculos realizados por GONÇALVES (2008) utilizando-se das Equações 3.1, 3.2 e 3.3 e considerando-se os parâmetros descritos anteriormente (Tabelas 4.1 e 4.2). Considera-se que todo o volume de vazios da preforma 3D ortogonal é ocupado por matriz carbonosa derivada da matriz termorrígida (resina fenólica) após sua pirólise a 2000°C.

$$\rho_{3D} = \rho_{vareta} \cdot V_{vareta} + \rho_{matriz} \cdot V_{matriz} = 1,60 \times 0,59 + 1,46 \times 0,41 =$$

$$\rho_{3D} = 1,54 \text{ g/cm}^3$$

Portanto, a massa específica teórica de um compósito CRFC com preforma 3D, varetas de 2,0mm, impregnada inicialmente com resina fenólica, e com tratamento térmico a 2000°C, é de 1,54 g/cm<sup>3</sup> e admitindo eficiência de processo de 100%.

A célula unitária da preforma é a representação de toda a preforma e é composta de três varetas de 2,0mm de diâmetro e 4,0mm de comprimento e com um volume total de 0,064cm<sup>3</sup>. Conhecendo-se a massa específica teórica da vareta ( $\rho_v = 1,56 \text{ g/cm}^3$ ) calcula-se a massa de varetas que compõe a célula unitária. A massa de varetas na célula unitária da preforma 3D é de  $5,86 \times 10^{-2} \text{ g}$ .

Na primeira etapa de impregnação (I1), com matriz de resina fenólica, assume-se que toda a porosidade existente é ocupada, obtendo-se a massa específica como:

$$\rho_{\text{pref-I1}} = \rho_{vareta} \cdot V_{vareta} + \rho_{matriz} \cdot V_{matriz} = 1,55 \cdot 0,59 + 1,25 \cdot 0,41 =$$

$$\rho_{\text{pref-I1}} = 1,43 \text{ g/cm}^3$$

Após a etapa de impregnação de matriz fenólica, é efetuada a primeira carbonização da preforma a 1000°C em atmosfera inerte (C1). Durante a pirólise a massa de varetas é reduzida de 15%, resultando em  $4,99 \times 10^{-2} \text{ g}$ . O percentual de volume de matriz impregnada na preforma é igual ao percentual de volume de vazios. Desta forma, calcula-se o volume de matriz impregnada e conhecendo-se a sua massa específica, obtém-se a massa de matriz impregnada que foi de  $3,29 \times 10^{-2} \text{ g}$ . Durante a pirólise, a matriz de resina fenólica sofre uma perda de aproximadamente 40% em massa, resultando em uma massa de  $1,97 \times 10^{-2} \text{ g}$ . Assim, obtém-se a massa total da preforma após a primeira pirólise (C1) que é de  $6,96 \times 10^{-2} \text{ g}$  e,

considerando-se o volume unitário da preforma de  $6,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$ , obtém-se a massa específica da preforma na etapa C1, sendo esta de:

$$\rho_{\text{pref-C1}} = 1,09 \text{ g/cm}^3$$

Desta forma, calcula-se a porcentagem em massa e em volume da matriz carbonizada, considerando que a porcentagem em volume de varetas não se modifica durante o processamento, utilizando-se a equação (3.3).

$$\%V_{\text{m-carb}} = \frac{\%M_{\text{m-carb}} \cdot \rho_{\text{pref}}}{\rho_{\text{m-carb}}} = \frac{0,2835 \times 1,087}{1,5} = 20,55\%$$

Como a fração volumétrica de matriz carbonosa é de 20,55%, e a fração em volume de varetas é de 56%, a fração em volume de vazios é calculada mediante a equação abaixo.

$$\%V_{\text{vareta}} + \%V_{\text{m-carb}} + \%V_{\text{vazios}} = 1 \rightarrow \%V_{\text{vazios}} \approx 23\%$$

A próxima etapa realizada é relacionada à segunda impregnação (I2) e assume-se que todos os vazios são ocupados pela matriz fenólica após impregnação da preforma (considerando impregnação de 100%), e então, realiza-se o cálculo da massa específica da preforma impregnada:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{pref-I2}} &= \rho_{\text{vareta}} \cdot V_{\text{vareta}} + \rho_{\text{m-carb}} \cdot V_{\text{m-carb}} + \rho_{\text{m-imp}} \cdot V_{\text{m-imp}} \\ \rho_{\text{pref-I2}} &= 1,38 \times 0,5646 + 1,50 \times 0,2055 + 1,25 \times 0,23 = 1,375 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Dessa forma, a fração em massa da matriz fenólica impregnada é de:

$$\%V_{\text{m-imp2}} = \frac{\%M_{\text{m-imp2}} \cdot \rho_{\text{pref}}}{\rho_{\text{m}}} \Rightarrow \%M_{\text{m-imp2}} = \frac{0,23 \times 1,25}{1,375} = 20,9\%$$

Essa porcentagem corresponde a  $1,84 \times 10^{-2}$ g de matriz fenólica impregnada na célula unitária da preforma. Como ocorre perda de 40% em massa da matriz fenólica durante a segunda carbonização (C2), a massa da matriz fenólica carbonizada na célula unitária passa a ser de  $1,10 \times 10^{-2}$ g, que somada à massa carbonizada da primeira carbonização resulta em  $3,08 \times 10^{-2}$ g. A massa do compósito na segunda etapa de carbonização (C2) será de  $4,99 \times 10^{-2}$ g (varetas) +  $3,08 \times 10^{-2}$ g (matriz carbonizada) =  $8,06 \times 10^{-2}$ g. Conhecendo-se as massas dos constituintes da preforma e seu volume, obtém-se a sua massa específica que será:

$$\rho_{\text{pref-C2}} = 1,253 \text{ g/cm}^3$$

Calcula-se, então, a porcentagem em massa e em volume da matriz carbonizada, tendo em vista que a porcentagem em volume de varetas não se modifica durante o processamento, utilizando a equação (3.3).

$$\%V_{\text{m-carb2}} = \frac{\%M_{\text{m-carb2}} \cdot \rho_{\text{pref}}}{\rho_{\text{m-carb2}}} = \frac{0,3816 \times 1,2529}{1,5} = 31,88\%$$

Como a fração volumétrica de matriz carbonosa é de 31,9%, a fração em volume de varetas de 56%, a fração em volume de vazios é de:

$$\%V_{\text{vareta}} + \%V_{\text{m-carb2}} + \%V_{\text{vazios}} = 1 \rightarrow \%V_{\text{vazios}} = 12\%$$

Na sequência procede-se a primeira etapa de grafitação (G1) da preforma 3D submetida à temperatura de 2000°C em ambiente inerte, conforme descrito no item 3.2.2. Ko, Kuo e Chang (2000) obtiveram uma perda de massa de ~2% durante a etapa de grafitação da resina fenólica tipo resol ao ser submetida à temperatura de até 2400°C a uma taxa de aquecimento de 15°C/min em atmosfera inerte. Assim, considerando que ocorra uma perda de ~2% em massa durante a etapa de grafitação, a massa grafitada passa a ser de  $3,02 \times 10^{-2}$ g. A massa do compósito na primeira etapa de grafitação (G1) será de  $4,99 \times 10^{-2}$ g (varetas) +  $3,02 \times 10^{-2}$ g (matriz grafitada) =  $8,0 \times 10^{-2}$ g. Conhecendo-se as massas dos constituintes da preforma e seu volume, obtém-se a sua massa específica que será:

$$\rho_{\text{pref-G1}} = 1,25 \text{ g/cm}^3$$

Calcula-se, então, a porcentagem em massa e em volume da matriz grafitizada utilizando a equação (3.3).

$$\%V_{m-graf1} = \frac{\%M_{m-graf1} \cdot \rho_{pref}}{\rho_{m-graf1}} = \frac{0,3769 \times 1,2502}{1,46} = 32,27\%$$

A fração em massa de varetas é de 62,3%, sabendo-se que a massa específica da vareta tratada a 2000°C é de 1,6 g/cm<sup>3</sup>, a fração volumétrica de varetas é de:

$$\%V_{vareta-graf1} = \frac{\%M_{vareta-graf1} \cdot \rho_{pref}}{\rho_{vareta-graf1}} = \frac{0,6231 \times 1,2502}{1,60} = 48,7\%$$

A fração volumétrica de varetas sofre um decréscimo de cerca de 8% após a grafitização, de modo que neste caso a fração em volume de vazios é de:

$$\%V_{vareta} + \%V_{m-G1} + \%V_{vazios} = 1 \rightarrow \%V_{vazios} = 19\%$$

A seguir repete-se o procedimento de cálculo para as demais etapas de impregnação, carbonização e grafitização para o compósito CRFC 3D. Os resultados obtidos nos cálculos teóricos após cada etapa de densificação estão apresentados na Tabela 4.5. Observa-se o incremento do volume de matriz incorporado à preforma 3D e a progressiva redução na fração em volume de vazios durante as sucessivas etapas de carbonização e grafitização.

Nas etapas iniciais de carbonização (C1 e C2) e grafitização (G1) a perda de massa da matriz e a formação de poros é significativa, mas nas etapas seguintes de carbonização e grafitização a perda de massa não é mais significativa, visto que o volume de material impregnante diminui.

Tabela 4.5 – Parâmetros teóricos obtidos nas etapas de processamento do compósito CRFC 3D.

| Parâmetros                            | Preforma | C1    | C2    | G1    | C3    | G2    | C4    | G3    | C5    | G4    | C6    | G5    |
|---------------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Massa específica (g/cm <sup>3</sup> ) | 0,910    | 1,087 | 1,253 | 1,250 | 1,393 | 1,390 | 1,461 | 1,460 | 1,495 | 1,494 | 1,512 | 1,511 |
| %Massa de Varetas                     | 100      | 71,65 | 61,84 | 62,31 | 55,94 | 56,05 | 53,32 | 53,38 | 52,12 | 52,14 | 51,54 | 51,55 |
| %Massa de Matriz – 1000°C             | -        | 28,35 | 38,16 | -     | 10,23 | -     | 4,87  | -     | 2,36  | -     | 1,16  | -     |
| %Massa de Matriz – 2000°C             | -        | -     | -     | 37,22 | 33,83 | 43,95 | 41,80 | 46,62 | 45,52 | 47,86 | 47,30 | 48,45 |
| %Volume de Varetas                    | 59,00    | 56,46 | 56,46 | 48,69 | 48,69 | 48,69 | 48,69 | 48,69 | 48,69 | 48,69 | 48,69 | 48,69 |
| %Volume de Matriz – 1000°C            | -        | 20,55 | 31,88 | -     | 9,5   | -     | 4,74  | -     | 2,35  | -     | 1,17  | -     |
| %Volume de Matriz – 2000°C            | -        | -     | -     | 32,27 | 32,27 | 41,83 | 41,83 | 46,61 | 46,60 | 49,98 | 48,97 | 50,15 |
| %Volume de Vazios                     | 41,00    | 23,00 | 12,00 | 19,00 | 9,54  | 9,48  | 4,73  | 4,70  | 2,36  | 2,33  | 1,16  | 1,15  |

C = Etapas de carbonização (tratamento térmico a 1000°C)

G = Etapas de grafitação (tratamento térmico a 2000°C)

Com os cálculos efetuados, pode-se obter o gráfico de valores de massa específica teórica em função das sucessivas etapas de impregnação, carbonização e grafitização, conforme mostra a Figura 4.5 que ilustra a rota até a obtenção da massa específica máxima.

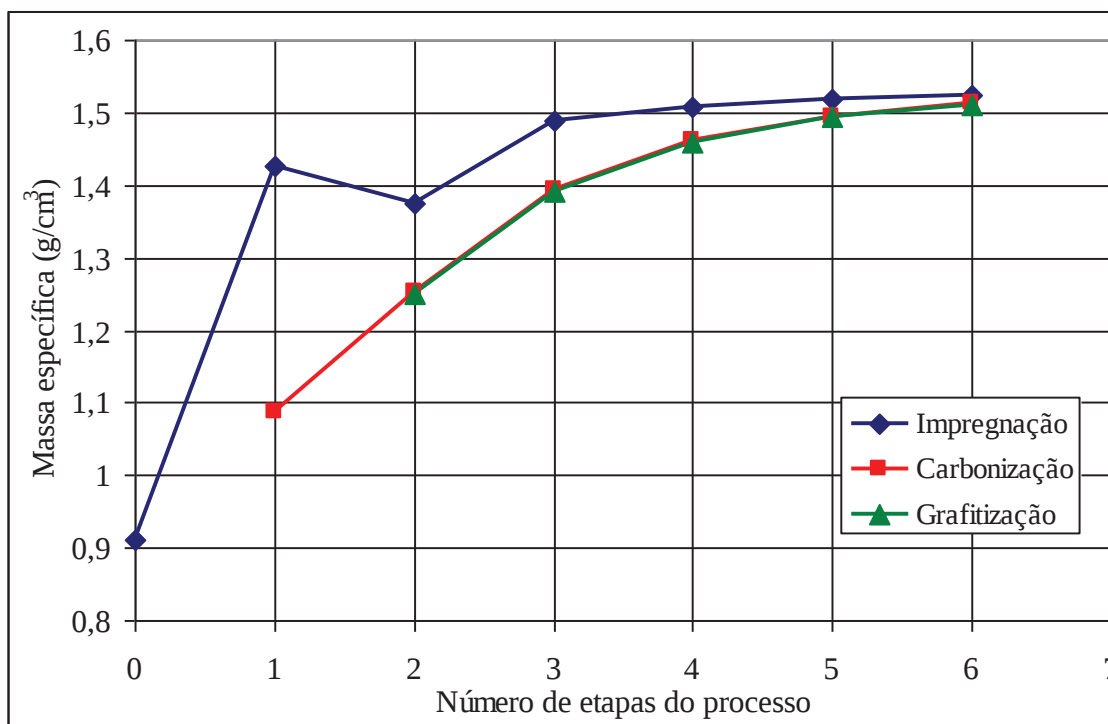


Figura 4.5 – Curva do perfil de impregnação/carbonização/grafitização (incremento de massa específica) para a preforma 3D.

Observa-se que a cada etapa do processo de densificação da preforma 3D ortogonal a massa específica tende a se aproximar da massa específica calculada teoricamente ( $1,54 \text{ g/cm}^3$ ) para processamento até  $1000^\circ\text{C}$ . Este fato mostra que após um determinado número de etapas de densificação, considerando uma eficiência de impregnação de 100% em cada etapa, obtém-se uma preforma com aproximadamente 0% de porosidade e massa específica igual à calculada teoricamente.

#### 4.1.3 Cálculo das impregnações/pirólises para preforma 4D

Utilizando o mesmo procedimento de cálculo utilizado anteriormente bem como os parâmetros da preforma 4D mostrados nas Tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, efetuou-se os cálculos das impregnações e respectivas pirólises da resina fenólica de maneira idêntica à obtida para a preforma 3D. Considerando-se que também não ocorre encolhimento/expansão durante o processamento com a preforma 4D, obtém-se os resultados apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Parâmetros teóricos obtidos nas etapas de processamento do compósito CRFC 4D.

| Parâmetros                            | Preforma | C1    | C2    | G1    | C3    | G2    | C4    | G3    | C5    | G4    | C6    | G5    |
|---------------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Massa específica (g/cm <sup>3</sup> ) | 0,870    | 1,071 | 1,253 | 1,243 | 1,388 | 1,385 | 1,457 | 1,456 | 1,491 | 1,490 | 1,508 | 1,507 |
| %Massa de Varetas                     | 100      | 69,20 | 59,15 | 59,64 | 53,42 | 53,53 | 50,89 | 50,94 | 49,73 | 49,75 | 49,16 | 49,17 |
| %Massa de Matriz – 1000°C             | -        | 30,80 | 40,85 | -     | 10,42 | -     | 4,94  | -     | 2,38  | -     | 1,17  | -     |
| %Massa de Matriz – 2000°C             | -        | -     | -     | 40,36 | 36,16 | 46,47 | 44,17 | 49,06 | 47,89 | 50,25 | 49,67 | 50,83 |
| %Volume de Varetas                    | 56,00    | 53,72 | 53,72 | 46,34 | 46,34 | 46,34 | 46,34 | 46,34 | 46,34 | 46,34 | 46,34 | 46,34 |
| %Volume de Matriz – 1000°C            | -        | 22,00 | 34,14 | -     | 9,64  | -     | 4,80  | -     | 2,37  | -     | 1,18  | -     |
| %Volume de Matriz – 2000°C            | -        | -     | -     | 34,37 | 34,37 | 44,08 | 44,08 | 48,92 | 48,92 | 51,30 | 51,30 | 52,49 |
| %Volume de Vazios                     | 44,00    | 24,28 | 12,14 | 19,30 | 9,65  | 9,60  | 4,78  | 4,74  | 2,38  | 2,35  | 1,17  | 1,18  |

C = Etapas de carbonização (tratamento térmico a 1000°C)

G = Etapas de grafitação (tratamento térmico a 2000°C)

A Figura 4.6 apresenta o gráfico obtido a partir dos valores de massa específica teórica em função das sucessivas etapas de impregnação/ carbonização/grafitização para a preforma 4D.

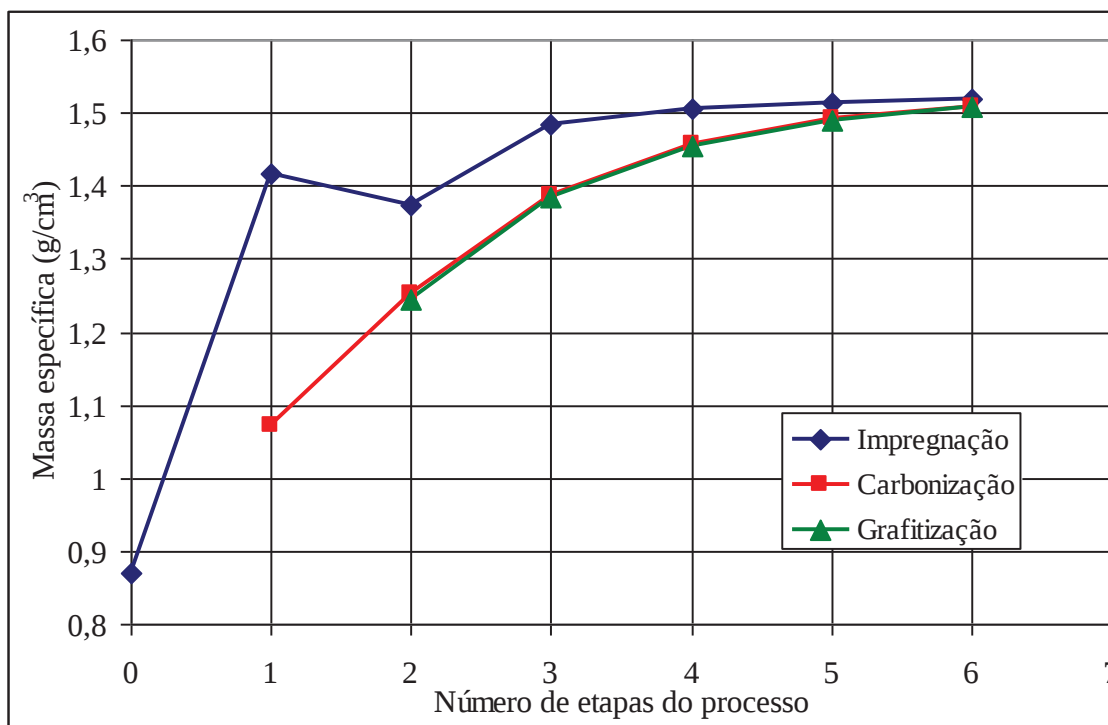


Figura 4.6 – Curva do perfil de impregnação(I)/carbonização(C)/grafitização(G) (incremento de massa específica) para a preforma 4D.

Como no caso da preforma 3D, observa-se o aumento da massa específica no decorrer do processo de impregnação/carbonização/grafitização, de modo a atingir uma massa específica próxima do valor teórico final ( $1,54 \text{ g/cm}^3$ ). A Figura 4.7 apresenta um fluxograma do cálculo realizado para os compósitos CRFC 3D e 4D.

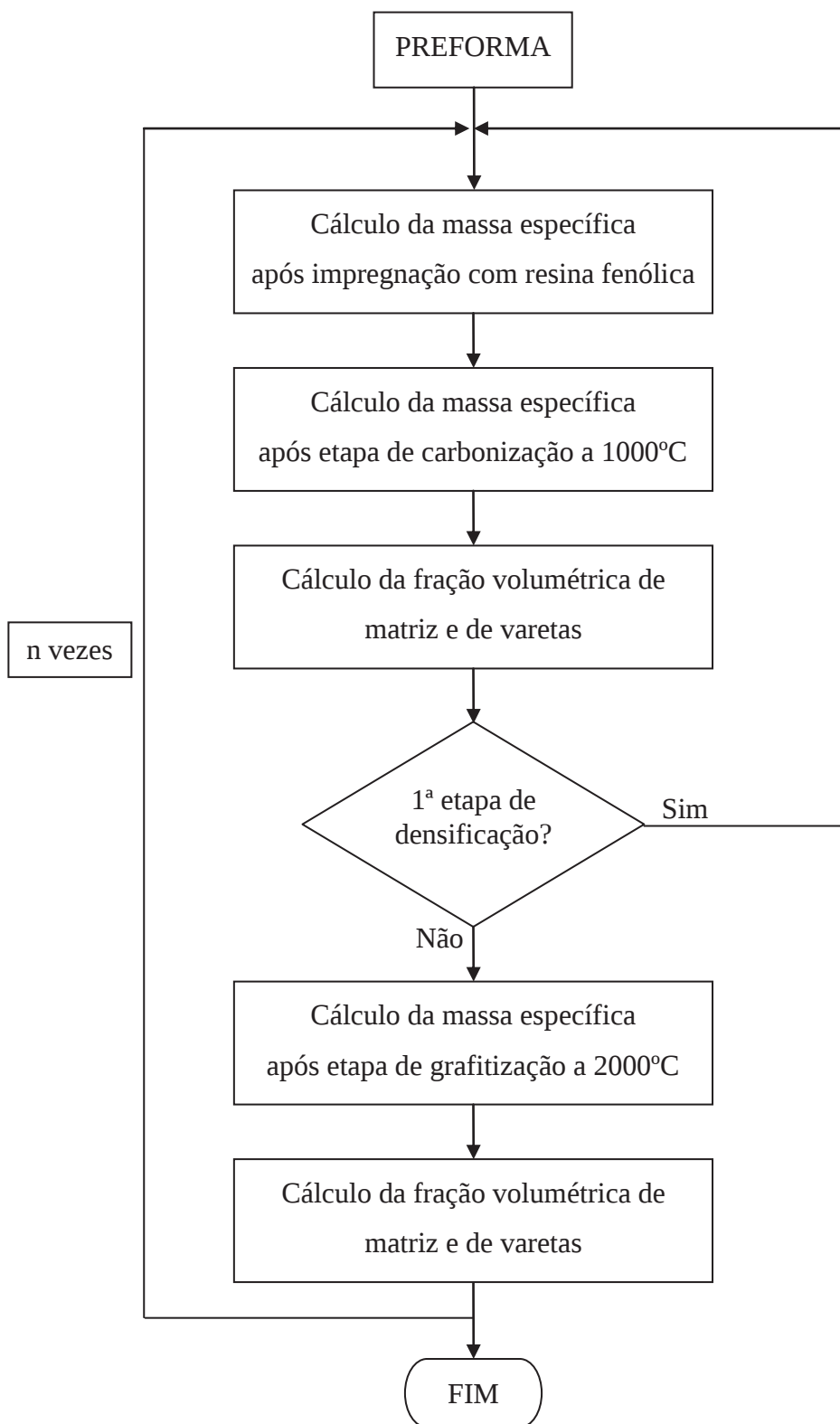


Figura 4.7 – Fluxograma de cálculo dos parâmetros teóricos das preformas 3D e 4D.

## 4.2 Eficiência do processo de densificação das preformas

Os cálculos efetuados na seção anterior admitiram uma eficiência de impregnação ideal de 100%. Entretanto, na prática, não ocorre o preenchimento de todos os poros disponíveis, em especial nas etapas de impregnação. Isso se deve ao efeito de tensão superficial, de modo que os poros que estão mais próximos da superfície externa da preforma são mais facilmente preenchidos com a matriz do que os poros que se encontram nas regiões internas da preforma. Além disso, à medida que as etapas de impregnação prosseguem surgem poros fechados e aumenta a tortuosidade da estrutura dos poros, ou seja, o caminho a ser percorrido pelo material impregnante (RELLICK, 1990). A eficiência do processo de densificação depende da eficiência da impregnação e do rendimento de carbono da matriz. A eficiência da impregnação é afetada pela capacidade da matriz de permitir penetrar na porosidade aberta da preforma e pela drenagem que ocorre subsequentemente (MATZIMOS; PATRICK; WALKER, 2000). A eficiência do processo de densificação das preformas 3D ortogonal e 4D planar podem ser calculadas com base na equação (3.4), que pressupõe um rendimento em carbono da matriz fenólica ( $Y_w$ ) de 56% em massa (Figura 4.1). Assim, conhecendo-se as massas específicas da matriz fenólica e da matriz pirolisada, e assumindo que ocorre uma perfeita impregnação da matriz fenólica nas preformas, de modo a preencher todos os vazios ( $Y_1 = 100\%$ ) em cada etapa, e assumindo nenhuma variação dimensional do material, a máxima eficiência de densificação volumétrica teórica ( $Y_v$ ) será:

$$Y_v = Y_w \cdot Y_1 \cdot \frac{\rho_m}{\rho_p} = 0,56 \cdot 1 \cdot \frac{1,25}{1,46} \Rightarrow Y_v = 0,48$$

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam a evolução da massa específica das preformas 3D e 4D, respectivamente, em função das etapas de densificação, assumindo variações na eficiência de impregnação da matriz fenólica e considerando que na primeira etapa do processo de densificação ocorre o preenchimento de todos os poros, ou seja,  $Y_I = 100\%$ .

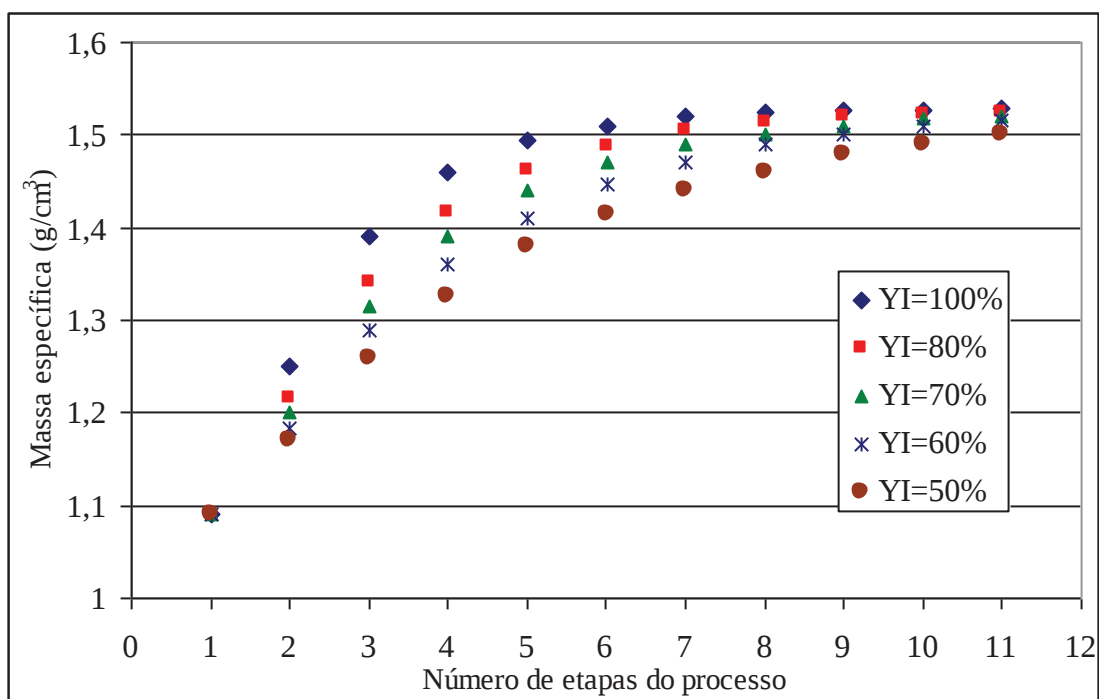


Figura 4.8 – Evolução da massa específica da preforma 3D para vários níveis de eficiência de impregnação ( $Y_I$ ).

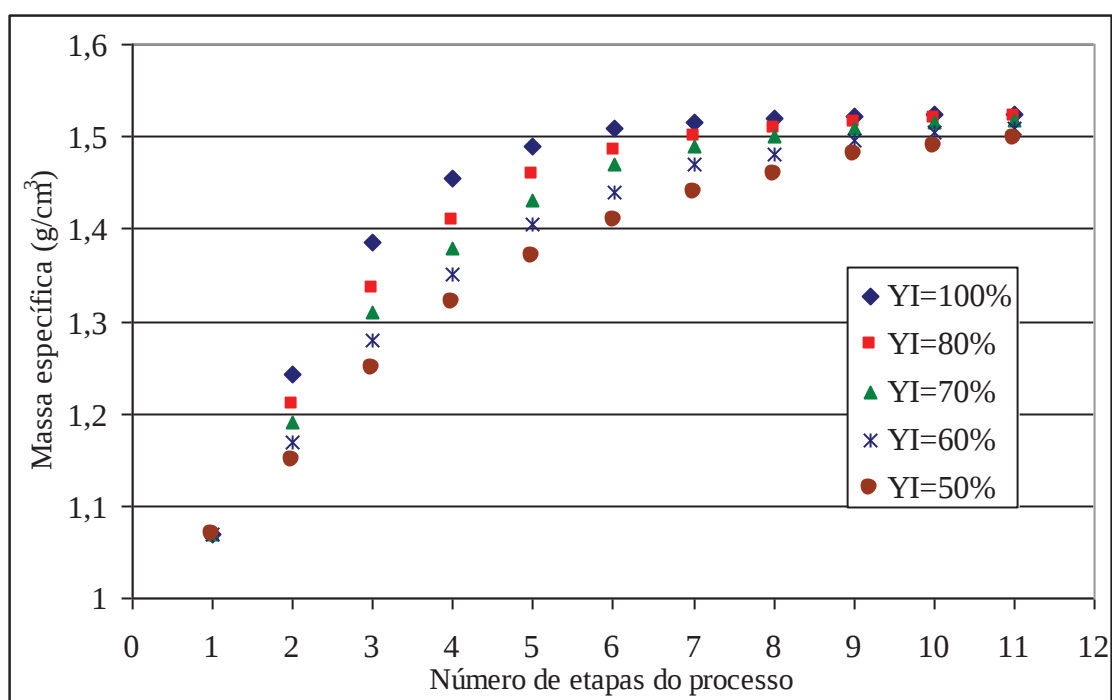


Figura 4.9 – Evolução da massa específica da preforma 4D para vários níveis de eficiência de impregnação ( $Y_I$ ).

Os gráficos das Figuras 4.8 e 4.9 mostram que as massas específicas das preformas 3D e 4D tendem a se aproximarem de suas massas específicas teóricas à medida que se aumenta o número de etapas do processo de densificação para diferentes níveis de eficiência de impregnação. Assim, independentemente da eficiência do processo de impregnação, haverá um momento em que teoricamente todos os poros das preformas estarão ocupados pela matriz. Observa-se que quanto menor a eficiência de impregnação, mais etapas do processo serão necessárias para se atingir a massa específica ideal. Após o 7º ciclo de densificação há mais estabilização na massa específica para uma eficiência de impregnação de 100%, enquanto que, para eficiências da ordem de 50 e 60% ainda pode-se agregar mais matriz na preforma, visto que, o nível de porosidade ainda é alto.

### 4.3 Resultados das análises por espectroscopia Raman

No presente trabalho, a espectroscopia Raman foi usada para se obter uma melhor caracterização das estruturas da matriz de resina fenólica após serem submetidas a tratamento térmico. As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam as curvas com os espectros obtidos das amostras de resina fenólica após tratamento térmico de 1000°C e 2000°C respectivamente.

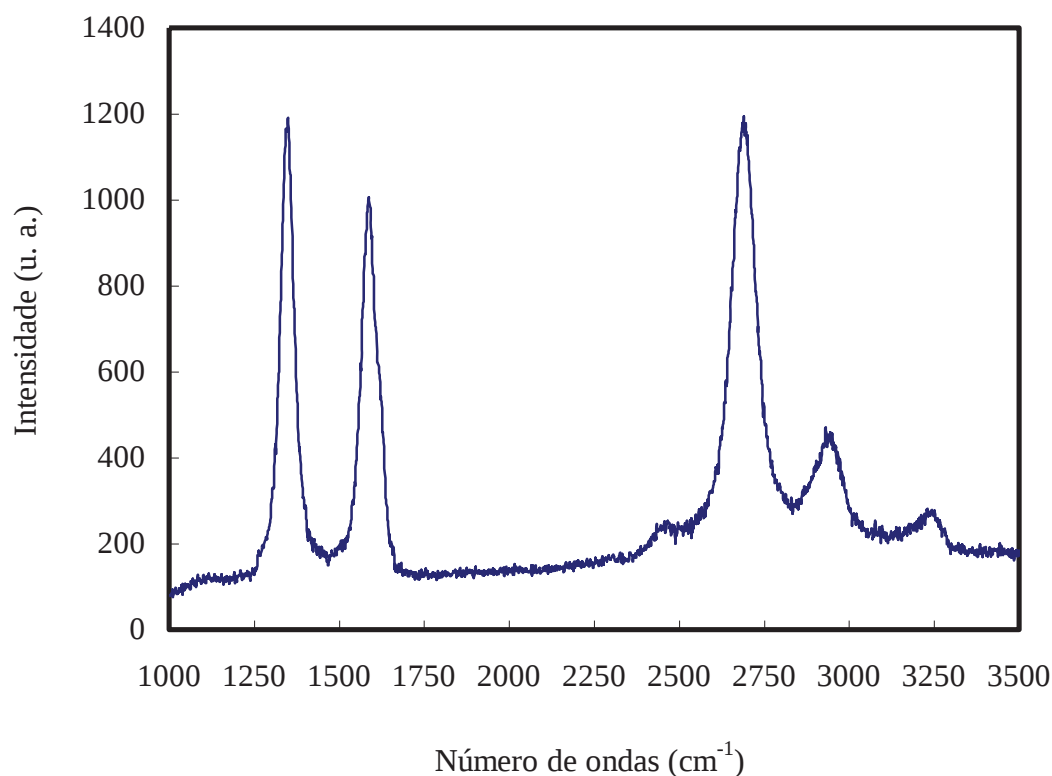


Figura 4.10 – Espectroscopia Raman para resina fenólica tratada a 1000°C.

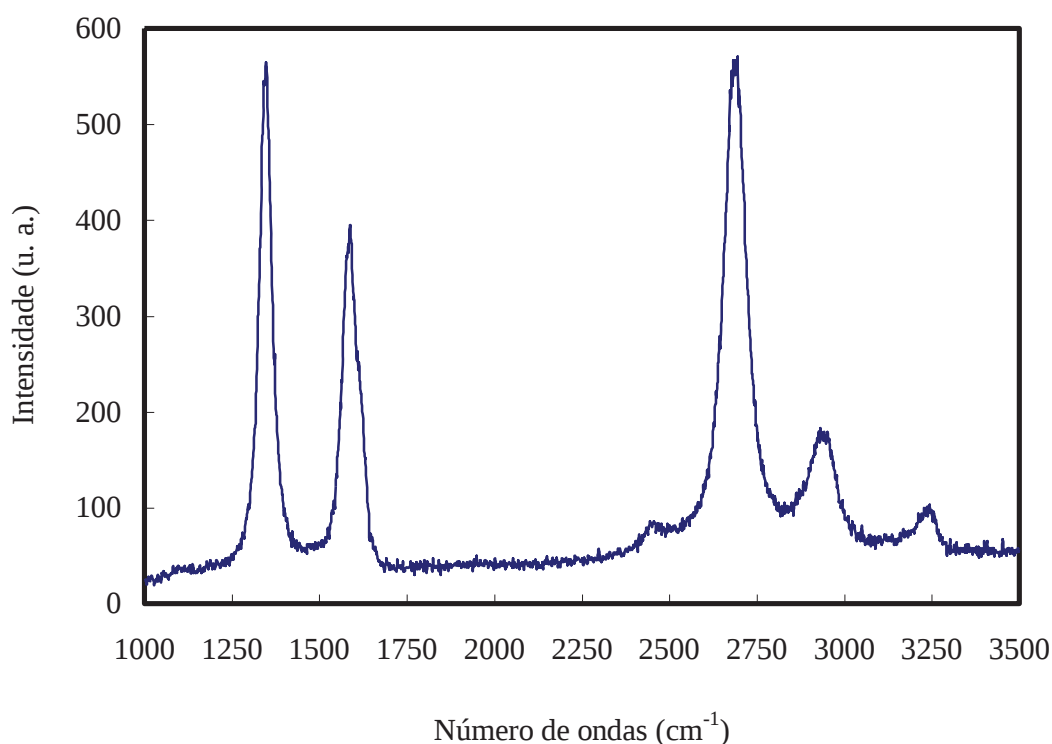


Figura 4.11 – Espectroscopia Raman para resina fenólica tratada a 2000°C.

As amostras de resina fenólica tratadas termicamente apresentaram bandas D e G com números de onda em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$  e  $1585\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, e pico 2D ao redor de  $2690\text{ cm}^{-1}$ . Os comprimentos das unidades básicas ( $L_a$ ) foram calculados utilizando a Equação 3.8 proposta por Tunistra e Koenig (1970). Na Tabela 4.7 estão apresentados o valor de número de onda para os picos D e G, a relação entre essas áreas ( $I_D/I_G$ ) e a dimensão do cristalito  $L_a$ . As áreas dos picos D e G, foram obtidas utilizando-se o aplicativo OriginPro 7.0 com a ferramenta *Peak Fitting*, ajustando-se funções Lorentzianas.

Tabela 4.7 – Posição dos picos,  $I_D/I_G$  e  $L_a$  da resina fenólica em função da temperatura.

| Temperatura (°C) | Pico D<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Pico G<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $I_D/I_G$ | $I_D/(I_D + I_G)$<br>(%) | $L_a$<br>(nm) |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|--------------------------|---------------|
| 1000             | 1348,6                         | 1586,5                         | 1,895     | 65                       | 2,296         |
| 2000             | 1346,2                         | 1586,7                         | 1,107     | 53                       | 3,944         |

Como apresentado na Tabela 4.7, observa-se um aumento no valor de  $L_a$  com o aumento da temperatura de tratamento. Isto indica que acima de 1000°C há um aumento na formação de planos basais com o aumento da temperatura de grafitização. A relação entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) deve ser proporcional ao grau de desordem estrutural com respeito à estrutura do grafite (KO; KUO; CHANG, 2000). Portanto, a intensidade da relação  $I_D/I_G$  diminui à medida que a desordem estrutural do material diminui, o que observa-se no caso da resina fenólica tratada a 2000°C, que apresenta uma relação  $I_D/I_G$  menor que a amostra tratada a 1000°C. As amostras de resina fenólica tratadas a 1000°C e 2000°C ainda apresentam estruturas cristalinas em que prevalece algum grau de desordem, visto que o parâmetro de desordem  $I_D/(I_D + I_G)$  para sólidos desordenados é maior que 50% (CUESTA et al., 1994).

#### 4.4 Resultados das análises por difração de raios-X

No presente trabalho, a técnica de difração de raios-X foi utilizada para auxiliar na caracterização da resina fenólica submetida aos tratamentos térmicos de 1000°C e 2000°C, de modo a permitir o acompanhamento da evolução estrutural do material. Os difratogramas de raios-X das amostras de resina fenólica estão representados nas Figuras 4.12 e 4.13.

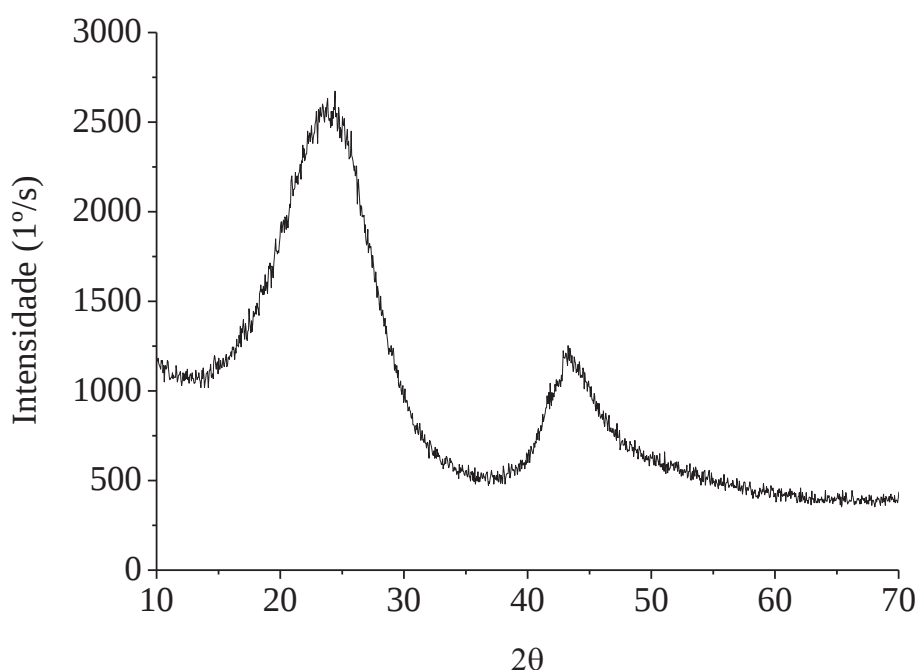


Figura 4.12 – Difratograma de raios-X da resina fenólica tratada a 1000°C.

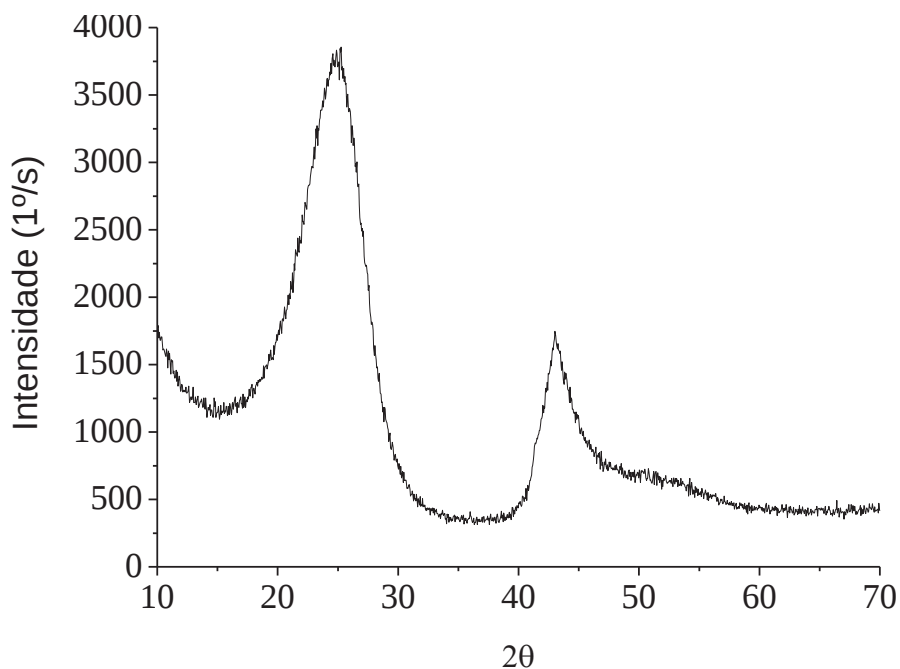


Figura 4.13 – Difratoograma de raios-X da resina fenólica tratada a 2000°C.

Os difratogramas das amostras de resina fenólica tratadas a 1000°C e 2000°C apresentam dois picos ( $2\theta = 23,5$  e  $24,4$ ) que caracterizam o material carbonoso, ou seja, o pico 002 correspondente ao espaçamento interplanar 23,5 e 24,4, respectivamente, e o pico 100 relativo ao espaçamento entre os átomos de carbono contido em um plano 43,9 e 43,4, respectivamente. Observa-se, para ambos os tratamentos, que os picos ficaram mais estreitos e mais intensos com o aumento da temperatura. Este comportamento ocorre devido ao alongamento dos planos basais de carbono oriundos da estrutura polimérica.

A análise por difração de raios-X permite calcular o espaçamento interplanar para os planos [002] ( $d_{002}$ ) e os comprimentos das unidades básicas  $L_a$  (largura do empilhamento) e  $L_c$  (altura do empilhamento), sendo estes obtidos a partir das equações (3.6), (3.7) e (3.8), respectivamente. Na Tabela 4.8 estão apresentadas as posições dos picos 002 e 100, o espaçamento interplanar  $d_{002}$  e os parâmetros da estrutura cristalina  $L_c$  e  $L_a$  obtidos por difração de raios-X.

Tabela 4.8 – Parâmetros da estrutura cristalina da resina fenólica tratada termicamente.

| Difração de Raios-X |                                  |                                  |                       |                     |                     |
|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| Temperatura (°C)    | 2 $\theta$ (graus)<br>pico (002) | 2 $\theta$ (graus)<br>pico (100) | d <sub>002</sub> (nm) | L <sub>c</sub> (nm) | L <sub>a</sub> (nm) |
| 1000                | 23,5                             | 43,9                             | 0,38                  | 1,06                | 3,99                |
| 2000                | 24,4                             | 43,4                             | 0,36                  | 1,46                | 4,97                |

A partir destes dados, observa-se um deslocamento dos picos (002) e (100) entre 1000°C e 2000°C, o que indica que o aumento da temperatura promoveu uma maior ordenação dos planos grafíticos resultando em bandas com ângulos de reflexão dos raios-X próximos aos do grafite (2 $\theta$  ~ 25° para o plano [002] e 2 $\theta$  ~ 42° para o plano [100]). O decréscimo do espaçamento interplanar (d<sub>002</sub>) e o aumento dos parâmetros da estrutura cristalina L<sub>a</sub> e L<sub>c</sub> com a temperatura, confirmam as mudanças que ocorrem na estrutura da resina fenólica quando esta é pirolisada. De maneira geral, quanto menor o valor de d<sub>002</sub> menor o grau de desordem do material carbonoso. A dimensão da altura do empilhamento dos planos basais de carbono (L<sub>c</sub>) e o comprimento da unidade básica estrutural (L<sub>a</sub>) aumentam com a temperatura de tratamento térmico. Este comportamento é corroborado pelos resultados obtidos para L<sub>a</sub> por meio da análise por espectroscopia Raman, conforme apresentado na Tabela 4.7. Segundo o trabalho de Ko, Kuo e Chang (2000), os valores de L<sub>c</sub> variaram de 1,192 a 2,366 nm e L<sub>a</sub> ficaram entre 1,366 e 2,798 nm para um tratamento térmico entre 1000°C e 2400°C.

#### 4.5 Resultados do processamento experimental das preformas 3D e 4D

O controle do processo de densificação com matriz de resina fenólica das preformas 3D ortogonal e 4D planar, foi obtido mediante a medição das massas específicas após as respectivas etapas de carbonização e grafitação. As massas específicas dos compósitos CRFC 3D e 4D foram obtidas dividindo-se a massa total da estrutura cilíndrica carbonizada ou grafitada pelo seu volume. A Tabela 4.9 apresenta as massas específicas teóricas e experimentais para as preformas 3D e 4D e a respectiva eficiência do processo de densificação.

Tabela 4.9 – Massas específicas teóricas e experimentais para as preformas 3D e 4D.

| Etapas<br>do<br>processo | Preforma 3D                     |                                      |                  | Preforma 4D                     |                                      |                  |
|--------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------------|------------------|
|                          | Teórico<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Experimental<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Diferença<br>(%) | Teórico<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Experimental<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Diferença<br>(%) |
| C1                       | 1,090                           | 0,970                                | 11,0             | 1,071                           | 0,874                                | 18,4             |
| C2                       | 1,253                           | 1,114                                | 11,1             | 1,253                           | 1,025                                | 18,2             |
| G1                       | 1,250                           | 1,042                                | 16,6             | 1,243                           | 0,954                                | 23,3             |
| C3                       | 1,393                           | 1,212                                | 13,0             | 1,388                           | 1,138                                | 18,0             |
| G2                       | 1,390                           | 1,186                                | 14,7             | 1,385                           | 1,121                                | 19,1             |
| C4                       | 1,461                           | 1,261                                | 13,7             | 1,457                           | 1,235                                | 15,2             |
| G3                       | 1,459                           | 1,257                                | 13,9             | 1,456                           | 1,213                                | 16,7             |
| C5                       | 1,495                           | 1,327                                | 11,3             | 1,491                           | 1,293                                | 13,3             |
| G4                       | 1,494                           | 1,303                                | 12,8             | 1,490                           | 1,271                                | 14,7             |
| C6                       | 1,512                           | 1,352                                | 10,6             | 1,508                           | 1,333                                | 11,6             |
| G5                       | 1,511                           | 1,343                                | 11,1             | 1,507                           | 1,320                                | 12,4             |

C= Carbonização; G= Grafitação.

Os valores apresentados na Tabela 4.9 mostram que a diferença entre a massa específica teórica e a experimental situa-se entre 10 e 15% tanto para o compósito CRFC 3D como para o CRFC 4D. Os cálculos teóricos consideram condições ideais de processo, por isso foram observadas as diferenças entre os valores teóricos e o experimental. As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam os gráficos correspondentes às medidas efetuadas durante as densificações e, para efeito comparativo, são também apresentadas as curvas teóricas anteriormente calculadas.

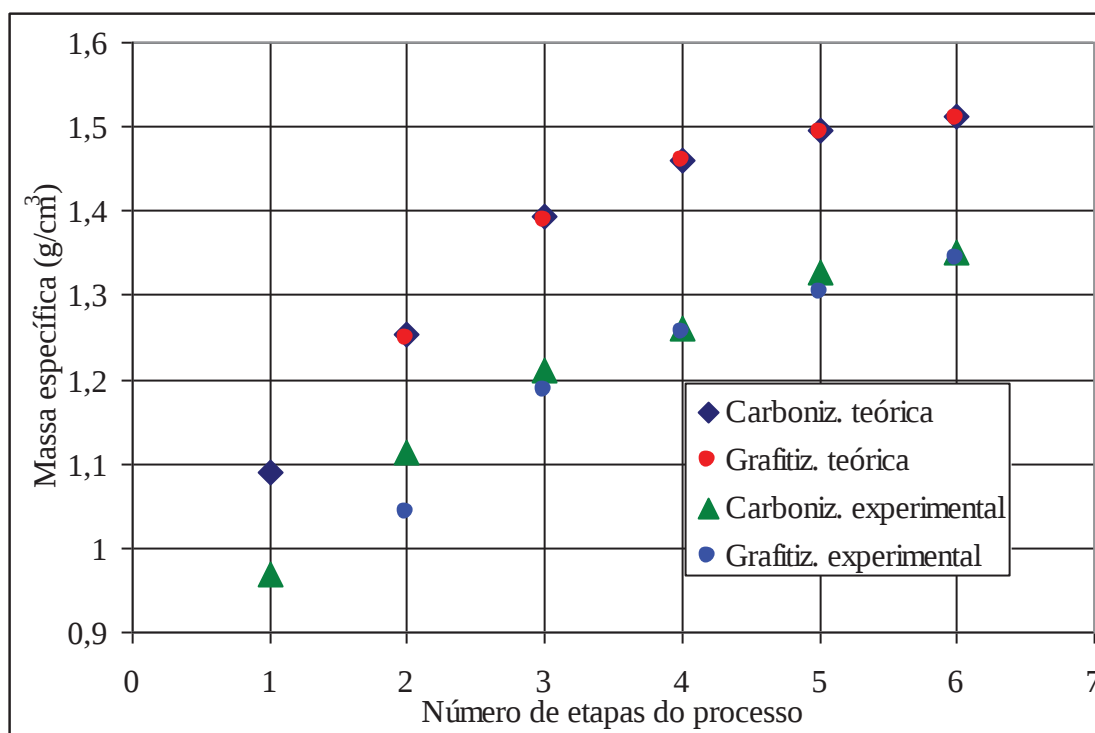


Figura 4.14 – Curvas de carbonização/grafitização teórica e experimental para a preforma 3D.

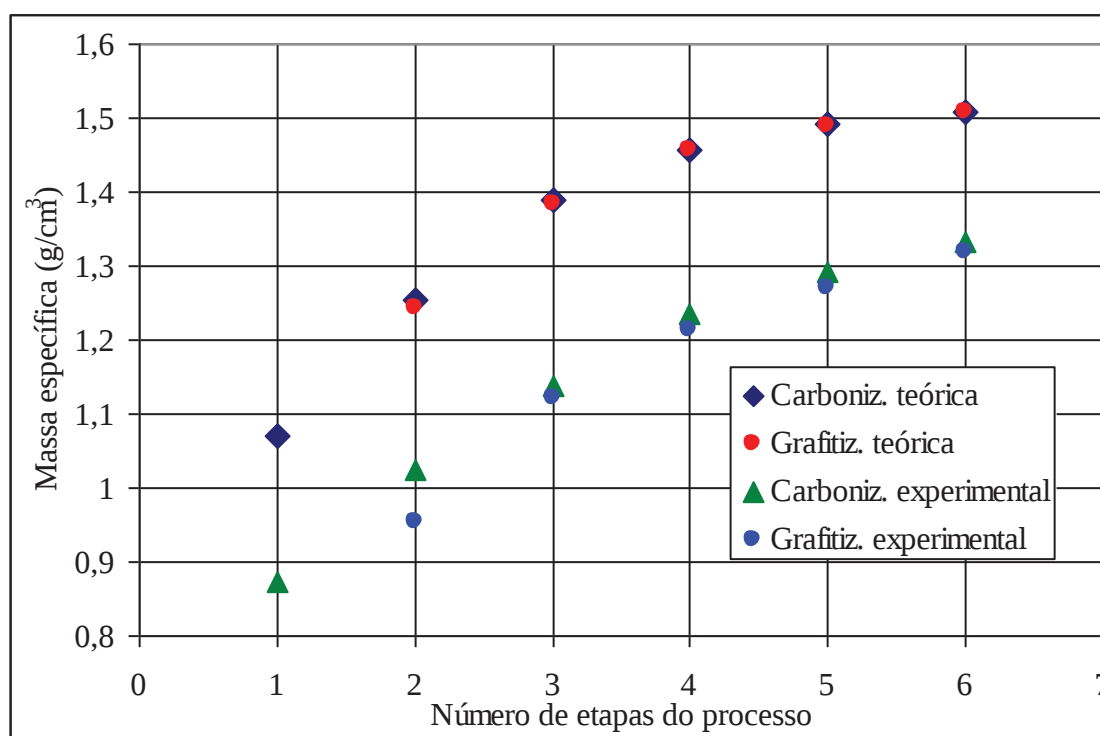


Figura 4.15 – Curvas de carbonização/grafitização teórica e experimental para a preforma 4D.

No final do processo de densificação a preforma 4D planar apresenta massa específica menor que a preforma 3D ortogonal. Este fato pode estar relacionado à geometria da célula unitária, uma vez que a impregnação depende do espaço e do acesso disponível na cavidade formada pelo entrelaçamento das varetas. Também deve-se levar em conta o fato de que as impregnações foram realizadas com baixa pressão ( $p \approx 0,5$  MPa). O ganho de massa nas duas últimas etapas de densificação dos compósitos CRFC 3D e 4D não foram significativos, como indicado pela pequena variação da massa específica (2 a 3%), de modo que, a utilização de mais ciclos de impregnação/pirólise não deverão acrescentar ganhos de massa expressivos.

Outro dado importante na avaliação da densificação das preformas foi a determinação do percentual de vazios após as respectivas etapas de carbonização e grafitização. Estes percentuais foram calculados com base nas massas específicas medidas, considerando que não ocorre retração/expansão durante este processo. A Tabela 4.10 apresenta os percentuais de vazios teóricos e experimentais (calculados com base nas massas específicas medidas das preformas), onde pode ser evidenciado que os resultados experimentais estão bem maiores que os calculados.

Tabela 4.10 – Percentual de vazios teóricos e experimentais para as preformas 3D e 4D.

| Etapas do processo | Preforma 3D |              | Preforma 4D |              |
|--------------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
|                    | Teórico     | Experimental | Teórico     | Experimental |
| C1                 | 23,00       | 31,00        | 24,30       | 38,00        |
| C2                 | 12,00       | 21,90        | 12,15       | 27,80        |
| G1                 | 19,00       | 33,20        | 19,30       | 38,65        |
| C3                 | 9,55        | 21,95        | 9,65        | 26,40        |
| G2                 | 9,50        | 23,40        | 9,60        | 27,20        |
| C4                 | 4,75        | 18,40        | 4,80        | 19,60        |
| G3                 | 4,70        | 18,55        | 4,75        | 20,90        |
| C5                 | 2,35        | 13,90        | 2,40        | 15,60        |
| G4                 | 2,30        | 15,40        | 2,35        | 16,90        |
| C6                 | 1,16        | 12,10        | 1,17        | 12,80        |
| G5                 | 1,15        | 12,60        | 1,18        | 13,60        |

C= Carbonização; G= Grafitização.

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam a evolução do percentual de vazios durante o processo de densificação das preformas 3D e 4D, respectivamente, e para efeito comparativo são mostradas, também, as curvas teóricas anteriormente calculadas.

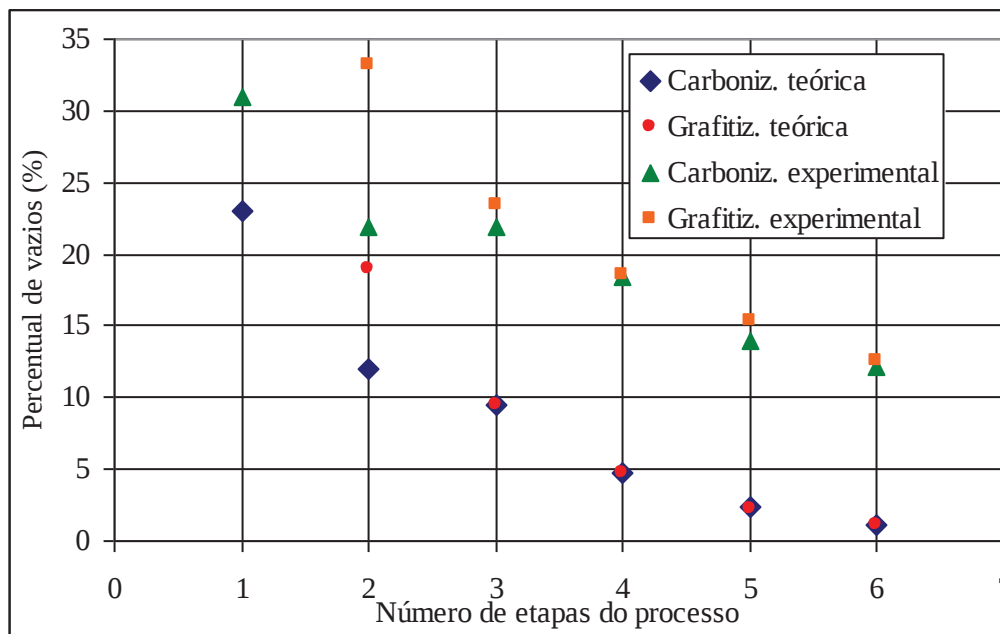


Figura 4.16 – Evolução de vazios teórico e experimental para preforma 3D.

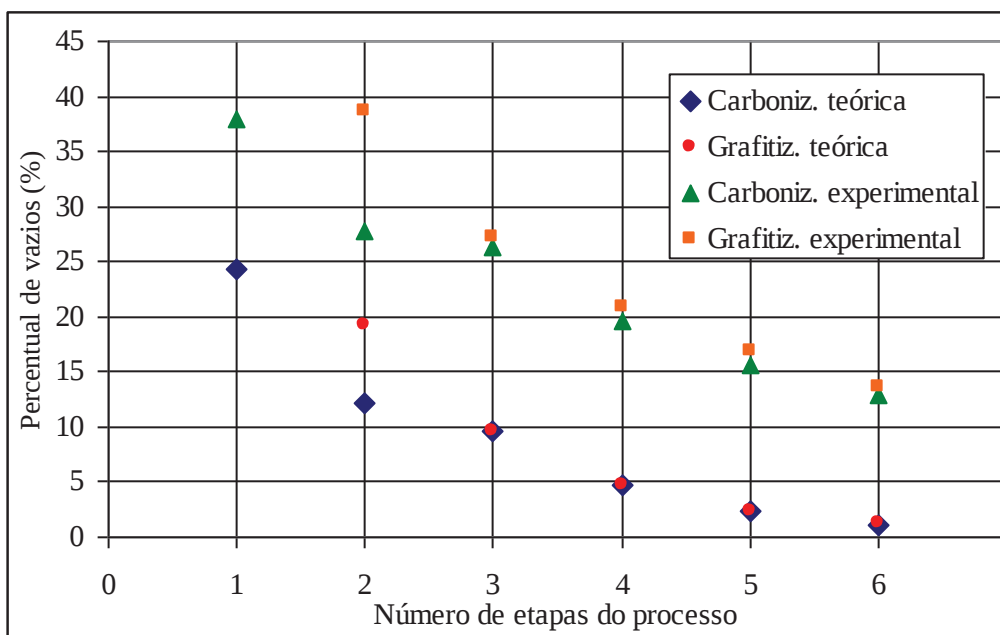


Figura 4.17 – Evolução de vazios teórico e experimental para preforma 4D.

As diferenças observadas no percentual de vazios na etapa dois do processo entre a grafitação e carbonização experimentais e também entre as teóricas, estão relacionados com

a perda de massa da matriz e aumento do volume de poros, que são mais significativos no início do processo de densificação, como comentado anteriormente (Tabela 4.5 e 4.6).

O percentual de vazios calculados com base nas massas específicas medidas das preformas diminui a cada etapa do processo de densificação, e no final observa-se que a preforma 4D apresenta um percentual de vazios similar à preforma 3D. O percentual de vazios obtido no final do processo de densificação foi de 12,6% e 13,6% para as preformas 3D e 4D, respectivamente. Cho (2001) obteve uma porosidade aparente de ~11% para um compósito CRFC 2D manufaturado a partir de uma preforma de tecido de fibra de carbono e resina fenólica, após o terceiro ciclo de carbonização a 1000°C e pressão de ~2 MPa. Outros autores obtiveram uma porosidade para compósitos CRFC 2D impregnados com piche entre 8% e 10% após a quarta etapa de densificação e pressão de ~5 MPa (TZENNG; PAN, 2001; MATZIMOS; PATRICK; WALKER, 2000). Utilizando a técnica de prensagem a quente e vácuo Tzeng (2002) pirolisou uma preforma bi-direcional de fibra de carbono e resina fenólica e obteve cerca de 10% e 20% de porosidade nas temperaturas de 1000°C e 2000°C, respectivamente. Yamauchi (2007) produziu compósitos CRFC 3D, em que as preformas foram impregnadas com piche e submetidas a repetidos ciclos de carbonização e grafitização sob alta pressão (~98 MPa), atingindo uma porosidade de ~5% após nove ciclos de densificação. Rellick (1990) obteve compósitos CRFC 3D utilizando piche como elemento impregnante com porosidade variando entre 3,9 e 5,8% e entre 5,3 e 5,4% para compósitos manufaturados por meio dos processos de prensagem isostática a quente e deposição química em fase gasosa (CVD), respectivamente.

Durante as etapas de impregnação/pirólise ocorre a formação de trincas e vazios devido à contração térmica e decomposição da matriz polimérica. Até 700°C a contração da matriz é devido à condensação e reações de ligação cruzada da estrutura polimérica para formar o carbono vítreo. Acima de 700°C a contração é devido principalmente ao rearranjo da estrutura de carbono (KO; KUO; CHANG, 2000). O número de micro-poros e macro-poros pode aumentar e o tamanho destes pode ser estendido, especialmente em regiões ricas em matriz polimérica, resultando no aumento da porosidade. Porém, à medida que sucessivos ciclos de impregnação/pirólise são realizados, a porosidade diminui, visto que a matriz tende a ocupar parcialmente os poros remanescentes da etapa anterior de densificação (TZENG; PAN, 2001).

A eficiência do processo de densificação dos compósitos CRFC 3D ortogonal e 4D planar está relacionada à capacidade da matriz preencher os vazios existentes, portanto, depende da eficiência da impregnação em cada etapa do processo de densificação. Confrontando os resultados obtidos de massa específica experimental das preformas 3D e 4D

apresentados na Tabela 4.9 com as curvas de evolução das massas específicas para diferentes níveis de eficiência de impregnação (Figuras 4.8 e 4.9), observa-se que as preformas 3D e 4D apresentaram eficiência de impregnação ( $Y_I$ ) inferior a 50% ao final do processo de densificação. A baixa eficiência de impregnação está relacionada ao processo de infiltração de resina fenólica à baixa pressão ( $p \approx 0,5$  MPa) durante o processo de impregnação e cura da resina fenólica com posterior pirolisação, resultando no surgimento de poros fechados que não são preenchidos nas etapas seguintes de impregnação de resina. A pressão utilizada nas etapas de impregnação das preformas esteve limitada aos equipamentos disponíveis. A Figura 4.18 apresenta a evolução da massa específica medida das preformas 3D e 4D comparando esta com a massa específica calculada para uma eficiência de impregnação de 50%.

As curvas experimentais de evolução da massa específica apresentadas na Figura 4.18 indicam que estas tendem para os valores de massa específica teórica à medida que se aumenta o número de ciclos de impregnação/recarbonização. A quantidade de ciclos de impregnação/recarbonização necessários para que a massa específica dos compósitos CRFC atinjam os valores desejados depende principalmente da pressão utilizada no processo.

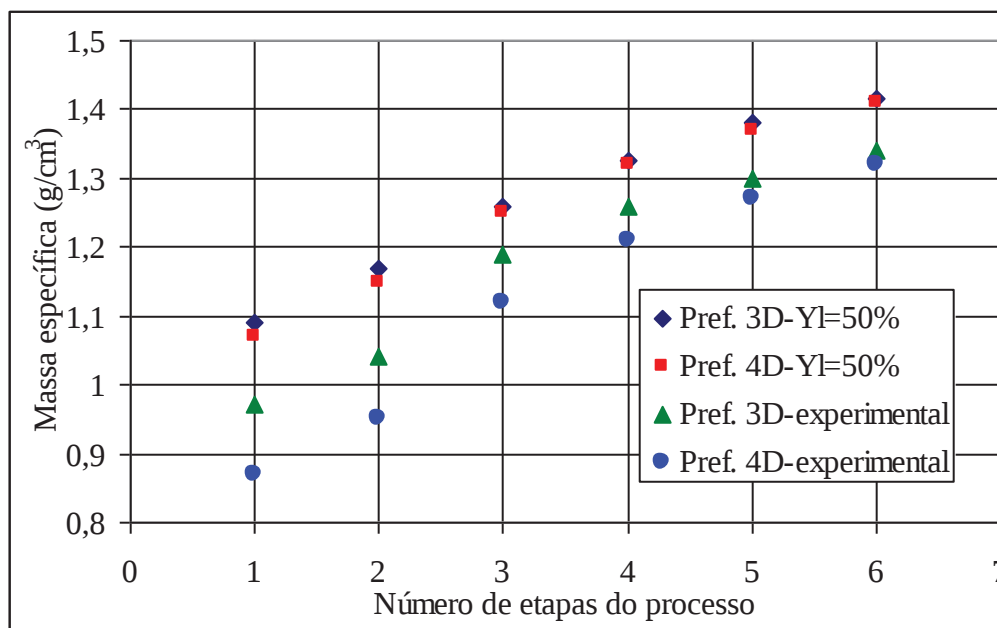


Figura 4.18 – Evolução da massa específica experimental das preformas 3D e 4D confrontada com a massa específica teórica com  $Y_I = 50\%$ .

A preforma 3D apresentou massa específica aparente cerca de 5,4% menor que a massa específica teórica a partir da terceira etapa de densificação, considerando 50% de eficiência de impregnação ( $Y_I$ ). No caso da preforma 4D a massa específica aparente chegou a ficar 6,4% menor que a massa específica teórica calculada para a sexta etapa de densificação e 50% de eficiência de impregnação.

Os compósitos CRFC 3D e 4D apresentaram uma eficiência de impregnação real entre 15 e 40% dependendo da etapa do processo de densificação. Considerando que os compósitos tiveram uma eficiência de impregnação de 30% em todas as etapas do processo de densificação, obtem-se a massa específica para cada etapa do processo. As Figuras 4.19 e 4.20 apresentam a evolução da massa específica para uma eficiência de impregnação de 30% comparada com a evolução da massa específica real.

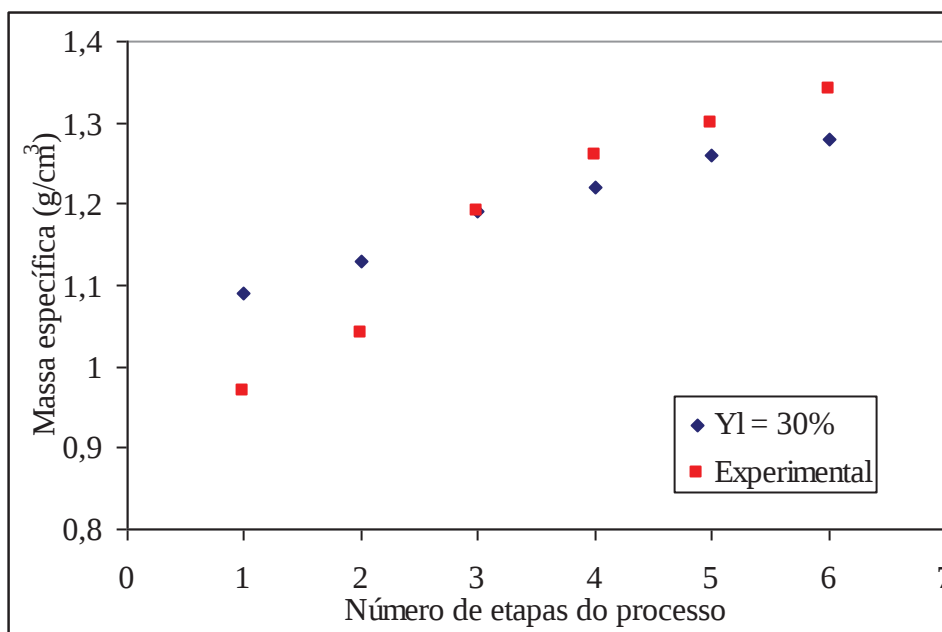


Figura 4.19 – Evolução da massa específica experimental do compósito 3D confrontada com a massa específica teórica com  $Y_1 = 30\%$ .

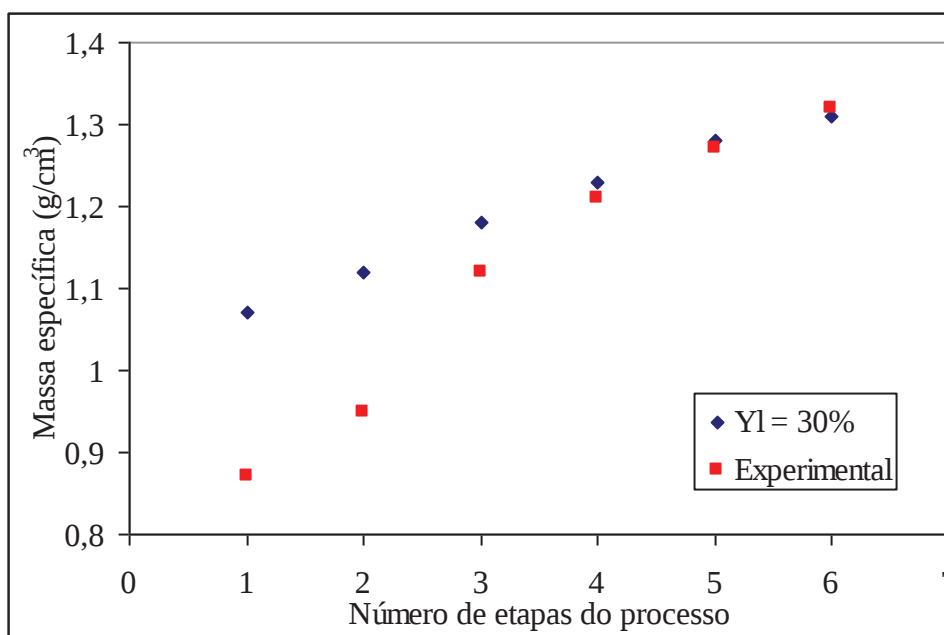


Figura 4.20 – Evolução da massa específica experimental do compósito 4D confrontada com a massa específica teórica com  $Y_1 = 30\%$ .

Observa-se que no início do processo de densificação os compósitos apresentaram uma eficiência de impregnação abaixo de 30% até a segunda etapa (2ª grafitização), passando a partir deste ponto a melhorar a eficiência de impregnação, chegando a ficar superior a 30% nas etapas finais do processo (compósito CRFC 3D). Este comportamento ocorreu devido ao fato de o processo de impregnação não ter sido realizado sob as condições ideais de aplicação de vácuo e pressão de injeção da matriz polimérica, visto que, o equipamento utilizado apresentava limitações de operação funcional.

#### 4.6 Resistividade elétrica das preformas 3D e 4D

A resistividade elétrica dos compósitos CRFC pode variar significativamente, devido às diferentes matrizes utilizadas, fibras de reforço, tratamento térmico e orientação do reforço. Em um compósito de resina fenólica reforçado com fibra de carbono, a matriz comporta-se como um material eletricamente isolante, apresentando uma resistividade elétrica da ordem de  $10^{11}$  a  $10^{13} \Omega.m$  à temperatura ambiente (TROTIGNON; VERDU; PIPERAUD, 1986). A fibra de carbono presente no compósito apresenta uma resistividade bem menor que a matriz polimérica. Os valores de resistividade elétrica da fibra de carbono dependem, principalmente, do material precursor utilizado na sua obtenção. No caso de uma fibra de alta resistência da Toray®, obtida a partir da PAN, a resistividade elétrica na direção longitudinal à fibra e à temperatura ambiente é de  $20 \mu\Omega.m$ , já a fibra de carbono de alto módulo da Cytec®, obtida do piche mesofase, apresenta resistividade entre 7 e  $8 \mu\Omega.m$  (PEEBLES, 1994). O grafite artificial de eletrodo tem resistividade elétrica entre 5 e  $12 \mu\Omega.m$  e o carbono vítreo apresenta resistividade elétrica de  $4 \mu\Omega.m$  (ZARZYCKI, 1991). Para efeito de comparação, a Tabela 4.11 apresenta valores de resistividade elétrica para alguns materiais carbonosos.

A cada etapa de densificação (impregnação/carbonização/grafitização) a que os compósitos CRFC são submetidos, ocorrem mudanças na sua estrutura, tais como o surgimento de poros ou vazios resultante da perda de massa, contração térmica da matriz polimérica e a conversão da resina em carbono vítreo. Durante a grafitização a matriz polimérica transformada em carbono vítreo apresenta alterações em sua estrutura resultante das ligações cruzadas dos planos basais de carbono (TZENG, 2002). Estas alterações na estrutura da preforma o deixará mais ou menos resistente à passagem de corrente elétrica. A cada ciclo de pirólise tem-se a transformação de um material isolante (resina fenólica) em um

material menos resistente à passagem da corrente elétrica (carbono vítreo) que poderia diminuir a resistividade elétrica do compósito CRFC. Porém, o surgimento de poros após a carbonização e em especial os poros fechados existentes nos compósitos CRFC tendem a dificultar a passagem de corrente elétrica.

Tabela 4.11 – Resistividade elétrica de alguns materiais carbonosos.

| Material                                             | Resistividade elétrica ( $\Omega.m$ ) | Método   | Referência         |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------|--------------------|
| Fibra de carbono – PAN (direção axial)               | $18 \times 10^{-6}$                   |          | Edie, 1998         |
| Fibra de carbono – Piche (direção axial)             | $7-13 \times 10^{-6}$                 |          | Edie, 1998         |
| Grafite artificial eletrodo                          | $5-12 \times 10^{-6}$                 |          | Zarzycki, 1991     |
| Grafite sintético – direção extrusão                 | $6,7 \times 10^{-8}$                  |          | Manhani, 2002      |
| Grafite expandido – direção no plano <sup>(3)</sup>  | $1,8 - 2,7 \times 10^{-5}$            |          | Corcuera, 2009     |
| Grafite pirolítico HOPG – eixo “c”                   | $2 \times 10^{-3}$                    |          | Schueller, 1997    |
| Grafite pirolítico HOPG – eixo “a”                   | $4 \times 10^3$                       |          | Schueller, 1997    |
| Carbono vítreo - 1                                   | $3 - 8 \times 10^{-6}$                |          | Pandolfo, 2006     |
| Carbono vítreo - 2                                   | $4,5 \times 10^{-5}$                  |          | Chekanova, 1971    |
| Carbono vítreo - 3                                   | $5 \times 10^{-5}$                    |          | Wiener, 2005       |
| Carbono amorfo                                       | $1,5 - 4,5 \times 10^{-5}$            |          | Klavansky, 2007    |
| CRFC (bi-direcional/resina fenólica)                 | $4,4 \times 10^{-4}$ <sup>(1)</sup>   | 4 pontos | Hu, 2005           |
| CRFC 2D (fibra piche/matriz fenólica)                | $2,3 \times 10^{-2}$ <sup>(2)</sup>   | 4 pontos | Macherzynska, 2004 |
| CRFC 2D (fibra piche/matriz piche)                   | $2 \times 10^{-2}$                    | 4 pontos | Macherzynska, 2004 |
| CRFC (quase isotrópico – 2000°C)                     | $1,6 \times 10^{-2}$                  | 2 pontos | Shimizu, 2003      |
| Célula unitária do grafite<br>Direção do plano basal | $10^{-7} - 10^{-6}$                   |          | Soule, 1958        |
| Célula unitária do grafite<br>Direção do eixo “c”    | $6,5 - 7,6 \times 10^{-5}$            |          | Primak, 1954       |
| Nanotubo de carbono – multicamadas                   | $1,2 - 3,4 \times 10^{-6}$            |          | Callister, 2006    |

<sup>(1)</sup>Tratado a 2500°C; <sup>(2)</sup>Porosidade de 26,7% e temperatura de tratamento de 2150°C;

<sup>(3)</sup>Compactado com 99,5% de carbono.

Como dito anteriormente, a matriz fenólica se comporta como isolante elétrico, portanto é de se esperar que a preforma se comporte como tal após a finalização da etapa de impregnação, porém, este comportamento deve mudar após as etapas de carbonização e de grafitização. As Figuras 4.21 e 4.22 mostram a evolução dos valores encontrados para resistividade elétrica durante o processo de densificação das preformas 3D ortogonal e 4D planar em função da massa específica experimental das preformas.

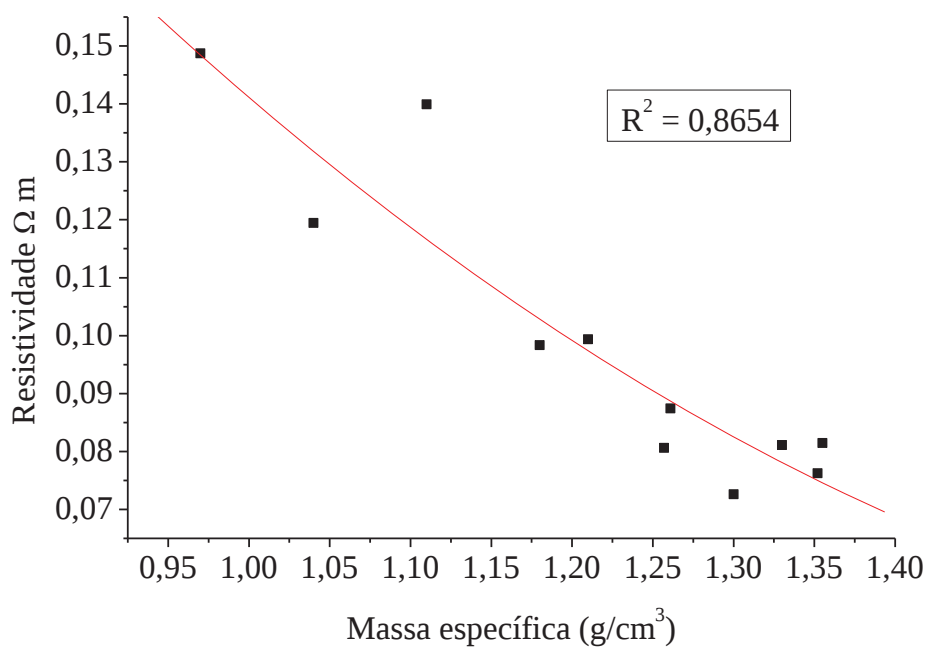


Figura 4.21 – Perfil da resistividade elétrica da preforma 3D ortogonal durante o processo de densificação pelo método de quatro pontos.

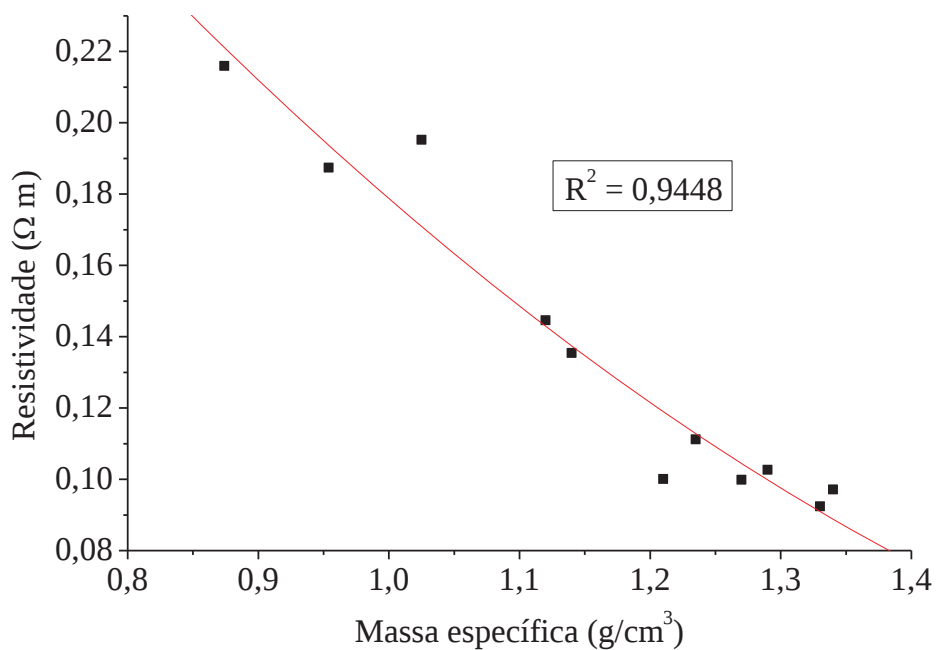


Figura 4.22 – Perfil da resistividade elétrica da preforma 4D planar durante o processo de densificação pelo método de quatro pontos.

A cada etapa do processo de densificação das preformas observa-se a tendência de queda da resistividade elétrica. A transformação da resina fenólica em carbono vítreo após a pirólise, favorece a passagem da corrente elétrica visto que o grau de desordem da estrutura diminui com a temperatura de tratamento térmico. Adicionalmente, a literatura mostra que os materiais carbonosos sofrem alterações nos valores de resistividade elétrica após a perda de grupos ácidos que ocorrem entre 600 e 700°C, com a formação de água e CO<sub>2</sub> (GONÇALVES, 2006). Por outro lado, o tratamento térmico provoca a perda de massa e contração somente da matriz, com o surgimento de poros fechados com tamanhos variando entre 1 e 5 nm (PANDOLFO, 2006). As Figuras 4.23 e 4.24 apresentam a evolução da resistividade elétrica em função da porosidade das preformas, calculadas a partir das massas específicas experimentais.

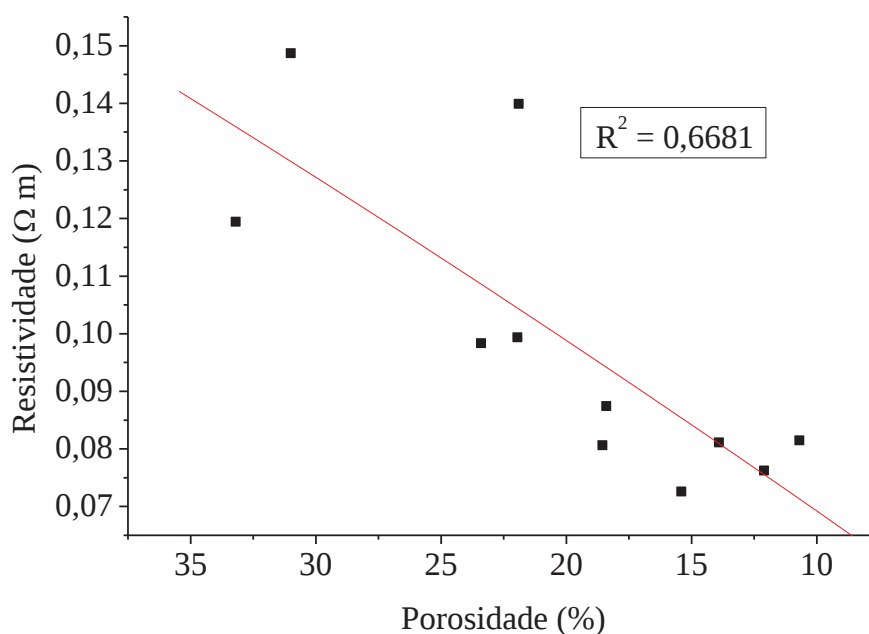


Figura 4.23 – Perfil da resistividade elétrica com a porosidade da preforma 3D.

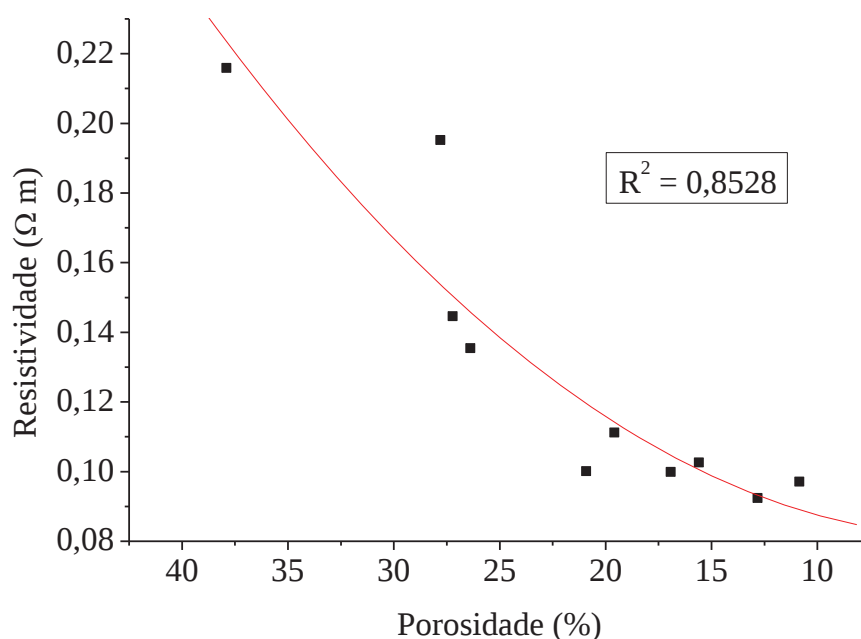


Figura 4.24 – Perfil da resistividade elétrica com a porosidade da preforma 4D.

Embora ao final do processo de densificação as resistividades elétricas dos compósitos CRFC 3D e 4D sejam similares, com valores em torno de 0,07 e 0,08  $\Omega \cdot m$ , respectivamente, no início do processo não se observa esta similaridade, visto que os valores encontrados estão próximos de 0,15 e 0,22  $\Omega \cdot m$ , respectivamente. Este fato pode estar relacionado à distância entre as varetas, que não são as mesmas para os dois tipos de preformas. No início do processo de densificação a distribuição, tamanho e forma dos poros são diferentes do que se obtém no final do processo, o que eventualmente, provoca uma maior dispersão dos resultados de resistividade elétrica no início do processo. Observa-se que a dispersão da resistividade elétrica é mais evidente no compósito CRFC 3D, fato que pode estar relacionado à forma em que as varetas estão entrelaçadas e ao espaço formado entre elas.

A medida que o processo de densificação das preformas evolui, a porosidade das preformas diminui e o percentual de massa de matriz pirolisada aumenta. As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam a variação da resistividade elétrica em função da massa de matriz pirolisada presente nas preformas 3D e 4D, respectivamente.

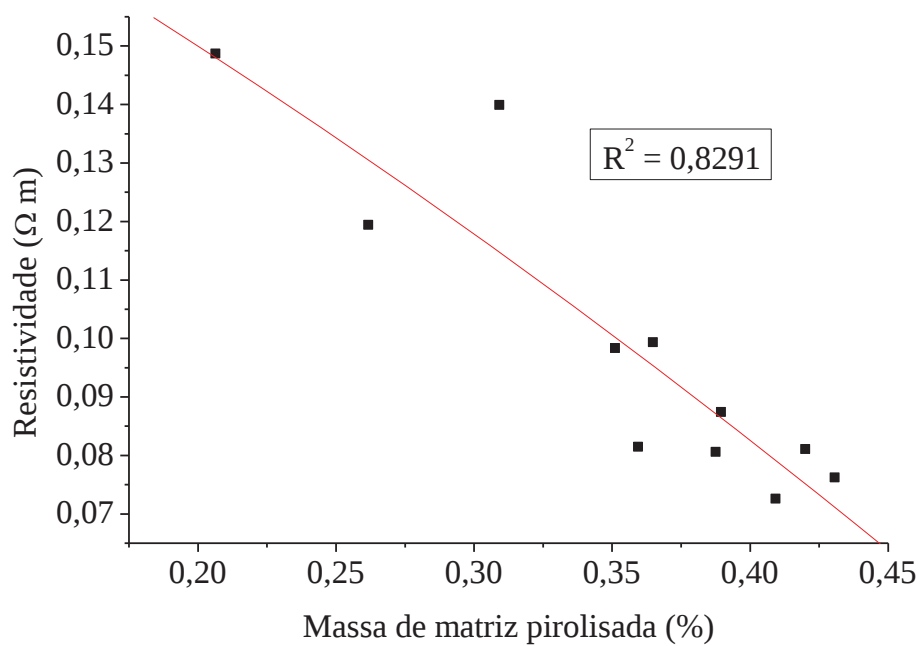


Figura 4.25 – Resistividade elétrica em função do aumento da fração em massa de matriz pirolizada na preforma 3D.

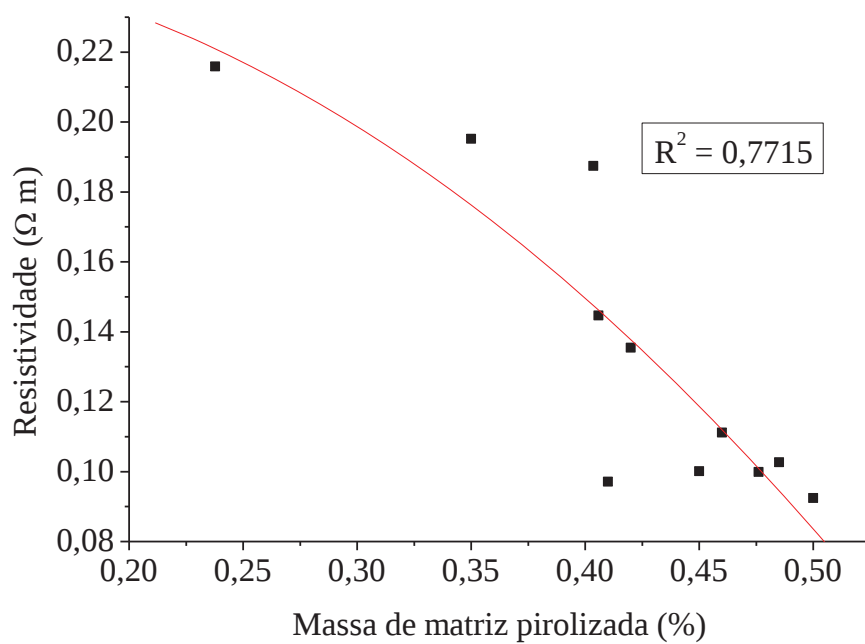


Figura 4.26 – Resistividade elétrica em função do aumento da fração em massa da matriz pirolizada na preforma 4D.

Observa-se uma queda nos valores de resistividade elétrica durante o processo de densificação das preformas, embora, estes encontram-se bem acima dos valores encontrados para as fibras de carbono de alta resistência (~4000 vezes maior) e para as fibras de alto módulo (~10000 vezes maior). Os valores obtidos no final do processo de densificação dos compósitos 3D e 4D foram cerca de 500 vezes maior que o valor medido por Shimizu (2003) para um compósito CRFC manufacturado a partir de fibras picadas de carbono baseada em piche e tratado a 2000°C, e cerca 4 vezes maior que o compósito CRFC produzido com feltro de PAN e resina fenólica tratado a 1000°C (HU et al., 2005).

A maioria dos trabalhos que aborda medidas de resistividade elétrica e respectiva modelagem, se baseiam na teoria da percolação, porque geralmente avalia-se a inserção de uma partícula condutora em material isolante. No presente caso essa teoria não se aplica porque a preforma em seu estagio inicial (somente varetas) já apresenta uma resistividade característica em função do volume de fibras.

A resistividade elétrica dos compósitos depende de muitos fatores, tais como: a resistividade individual das fases constituintes, fração volumétrica, distribuição das fases constituintes, tamanho, forma, orientação e distância entre as fases constituintes, interação entre as fases e método de preparação (KOVÁČIK, 1998). Quando se deseja determinar a resistividade elétrica de compósitos unidirecionais, pode-se utilizar a regra das misturas (LI; CHUNG, 1992). Alguns autores sugerem a utilização da regra das misturas da forma apresentada na equação (4.1) para o cálculo da resistividade elétrica (UVAROV, 2000).

$$\delta^{\alpha} = \delta_v^{\alpha} \cdot V_v + \delta_m^{\alpha} \cdot V_m \quad (4.1)$$

onde:  $\delta^{\alpha}$  - resistividade do compósito;

$\delta_v^{\alpha}$  - resistividade da vareta ou fibra;

$V_v$  - fração volumétrica de vareta ou fibra no compósito;

$\delta_m^{\alpha}$  - resistividade da matriz;

$V_m$  - fração volumétrica de matriz.

O valor do parâmetro  $\alpha$  é determinado pela morfologia do compósito, estando entre o intervalo  $-1 < \alpha < 1$ . Landau (1957) trabalhou com  $\alpha = 1/3$  para compósitos isotrópicos (UVAROV, 2000).

Como os compósitos CRFC 3D e 4D analisados neste trabalho não mostraram ter um comportamento percolativo durante todo o processo de densificação, uma alternativa para o cálculo teórico da resistividade elétrica dos compósitos CRFC 3D e 4D é a utilização da regra das misturas. Inicialmente calcula-se a resistividade elétrica da vareta que compõe o compósito CRFC submetida a tratamento térmico a 2000°C, que, nesta situação é um compósito unidirecional de fibra de carbono e matriz de carbono vítreo. Considerando que a fração volumétrica de fibra e matriz da vareta seja de ~50% e que a resistividade elétrica da fibra de carbono na direção axial é de  $18 \times 10^{-6} \Omega.m$  e da matriz de carbono vítreo  $4,5 \times 10^{-5} \Omega.m$ , conforme apresentado na Tabela 4.11, pode-se aplicar a regra das misturas para obter o valor da resistividade elétrica da vareta que é de:

$$\begin{aligned}\delta_v &= \delta_{fc} \cdot V_{fc} + \delta_{cv} \cdot V_{cv} = 18 \times 10^{-6} \cdot 0,5 + 4,5 \times 10^{-5} \cdot 0,5 \\ \delta_v &= 31,5 \times 10^{-6} \Omega.m\end{aligned}$$

O valor da resistividade elétrica para a vareta de fibra de carbono/carbono vítreo obtido experimentalmente foi de  $26 \times 10^{-6} \Omega.m$ . O valor calculado está muito próximo do valor experimental. O cálculo teórico por meio da regra das misturas não considera os vazios existentes na vareta, e pressupõe que as fibras de carbono que compõem a mesma estejam perfeitamente compactadas e alinhadas.

As preformas 3D e 4D tem cerca de 20 e 17% em volume de varetas na direção axial (eixo Z), respectivamente, (Tabela 4.2). A priori, a resistividade elétrica nas direções ortogonais da preforma reflete a componente tanto da resistividade elétrica das varetas pirolisadas bem como da matriz (carbono vítreo) pirolisada. Considerando que a matriz pirolisada ocupa a totalidade dos vazios das preformas 3D e 4D e que as varetas estão posicionadas apenas na direção axial (direção Z), pode-se calcular a resistividade elétrica dos compósitos CRFC na direção axial de modo similar ao realizado para as varetas.

$$\begin{aligned}\delta_{3D-axial} &= \delta_{varetas} \cdot V_{varetas} + \delta_{cv} \cdot V_{cv} = 31,5 \times 10^{-6} \cdot 0,2 + 4,5 \times 10^{-5} \cdot 0,8 \\ \delta_{3D-axial} &= 42,3 \times 10^{-6} \Omega.m\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\delta_{4D-axial} &= \delta_{varetas} \cdot V_{varetas} + \delta_{cv} \cdot V_{cv} = 31,5 \times 10^{-6} \cdot 0,17 + 4,5 \times 10^{-5} \cdot 0,83 \\ \delta_{4D-axial} &= 42,7 \times 10^{-6} \Omega.m\end{aligned}$$

Os valores calculados para a resistividade elétrica dos compósitos CRFC 3D e 4D, considerando a regra das misturas, mostram-se muito menores que os valores experimentais, (0,07 e 0,08  $\Omega.m$ , respectivamente), após o último ciclo de processamento (pirólise). Isso pressupõe que o cálculo da resistividade elétrica pelo uso da regra das misturas para materiais multi-direcionais não é adequada. Nesse caso, além dos fatores intrinsecamente relacionados à resistividade elétrica como tamanho, forma, distância entre as fases constituintes (varetas e carbono vítreo), interação entre as fases, porosidade, e o método de medida utilizado, o que pode ter sido preponderante na discrepância entre o valor medido e o valor calculado foi a presença de varetas transversais, que não são consideradas no cálculo teórico pela regra das misturas. Portanto, é necessário modelos mais precisos e elaborados para estimativa da resistividade elétrica (ou condutividade elétrica) quando reforços em multi-direções estejam presentes em compósitos.

#### **4.7 Tomografia computadorizada das preformas 3D ortogonal e 4D planar**

Para se determinar a massa específica de materiais por meio de tomografia computadorizada é necessário estabelecer uma curva de calibração que correlacione as unidades tomográficas ou unidades Hounsfield (HU) e o coeficiente de atenuação linear do material. As unidades tomográficas são proporcionais aos coeficientes de atenuação linear. Os coeficientes de atenuação linear obtidos em uma tomografia são diretamente proporcionais ao grau de adensamento (massa específica) em cada ponto do material analisado, de modo que, pode-se também correlacionar as unidades tomográficas (HU) com a massa específica do material a ser analisado. Para fazer a calibração do sistema tomográfico utilizam-se materiais homogêneos com coeficientes de atenuação em massa conhecidos tais como para o alumínio, acrílico e grafite. Outra alternativa é utilizar padrões cuja massa específica se encontre na faixa de interesse. Neste caso, o padrão utilizado deve apresentar massa específica uniforme, ter dimensões o suficiente para produzir uma amostragem estatisticamente válida de valores de unidades Hounsfield e ser representativo do objeto de interesse na composição do material e na geometria (PHILLIPS; LANNUTTI, 1997).

Neste trabalho anéis de grafite com massa específica variando entre 1,48 e 1,75 g/cm<sup>3</sup> foram utilizados para estabelecer a curva de calibração. As massas específicas dos anéis de grafite foram calculadas a partir da massa e do volume de cada amostra. Os anéis de grafite foram usinados com 100 mm de diâmetro externo, 50 mm de diâmetro interno e 10 mm de

espessura. A massa específica original dos anéis de grafite era de  $1,75 \text{ g/cm}^3$ . Os anéis foram colocados em um forno tipo mufla da marca Termolyne e foram submetidos a um processo de oxidação a uma temperatura de  $550^\circ\text{C}$  de modo a se obter a faixa de massa específica entre  $1,48$  e  $1,75 \text{ g/cm}^3$ . Como não é possível medir o coeficiente de atenuação linear dos anéis de grafite, pode-se obter o coeficiente de atenuação de massa, sendo este a razão entre o coeficiente de atenuação linear e a massa específica do grafite. O valor do coeficiente de atenuação de massa do grafite para a energia efetiva do feixe de  $75\text{KeV}$  utilizado neste trabalho é  $0,1632 \text{ cm}^2/\text{g}$  sendo este valor obtido da tabela da National Institute of Standards and Technology (NIST) disponível no site [www.nist.gov](http://www.nist.gov) (HUBBELL; SELTZER, 1996). Desta forma, o coeficiente de atenuação linear foi calculado como o produto da massa específica e o coeficiente de atenuação de massa, conforme descrito na equação (4.2).

$$\mu = \rho \cdot \mu_m \quad (4.2)$$

onde:  $\mu$  = Coeficiente de atenuação linear, em  $\text{cm}^{-1}$ ;

$\rho$  = Massa específica, em  $\text{g/cm}^3$ ;

$\mu_m$  = Coeficiente de atenuação de massa, em  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

Os anéis de grafite foram escaneados no tomógrafo e os valores médios e desvio-padrão das unidades tomográficas em HU foram medidos em oito regiões de cada anel diretamente das imagens geradas e armazenadas por meio do padrão DICOM, que é o padrão para comunicação e armazenamento de imagens médicas, com o auxílio do programa de domínio público *imageJ*. As medidas foram realizadas utilizando-se as ferramentas “*Analyse/Tools/ROI Manager*” para estabelecer as regiões de interesse e depois “*Analyse/Measure*” que calcula o HU e o desvio padrão para cada região. A Figura 4.27 apresenta as regiões dos anéis de grafite em que foram realizadas as medidas das unidades tomográficas (HU).

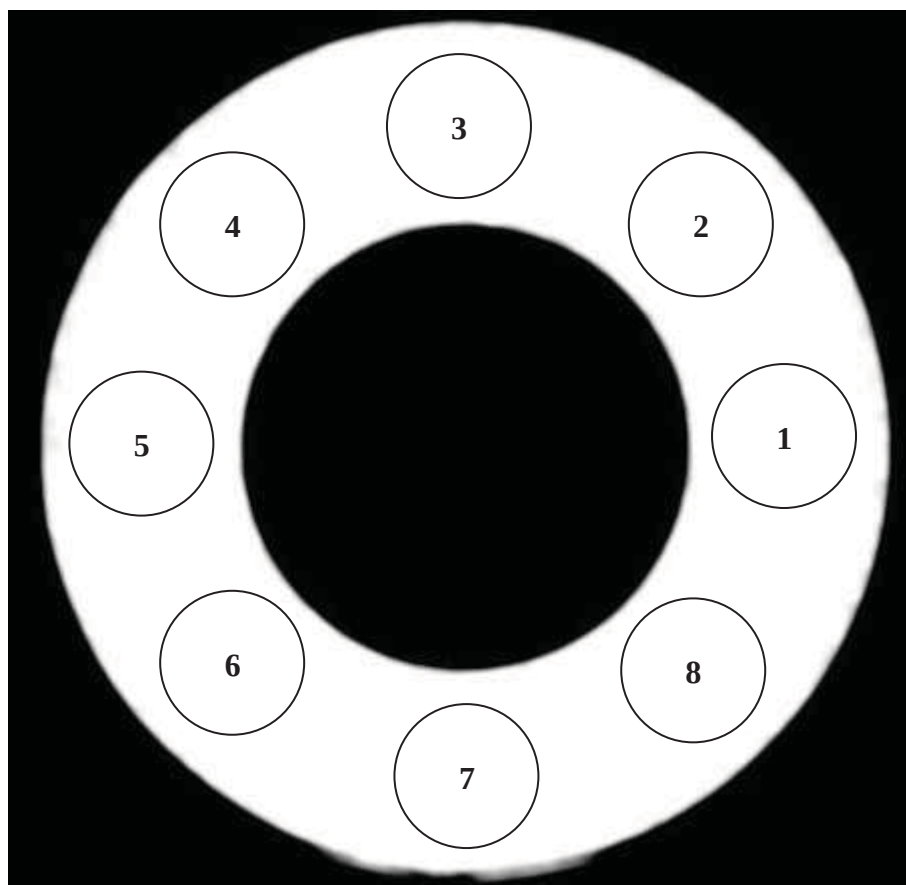


Figura 4.27 – Regiões utilizadas para medir os HU's dos anéis de grafite.

A Figura 4.28 apresenta as imagens dos anéis de grafite utilizados para determinar a curva de calibração do tomógrafo.

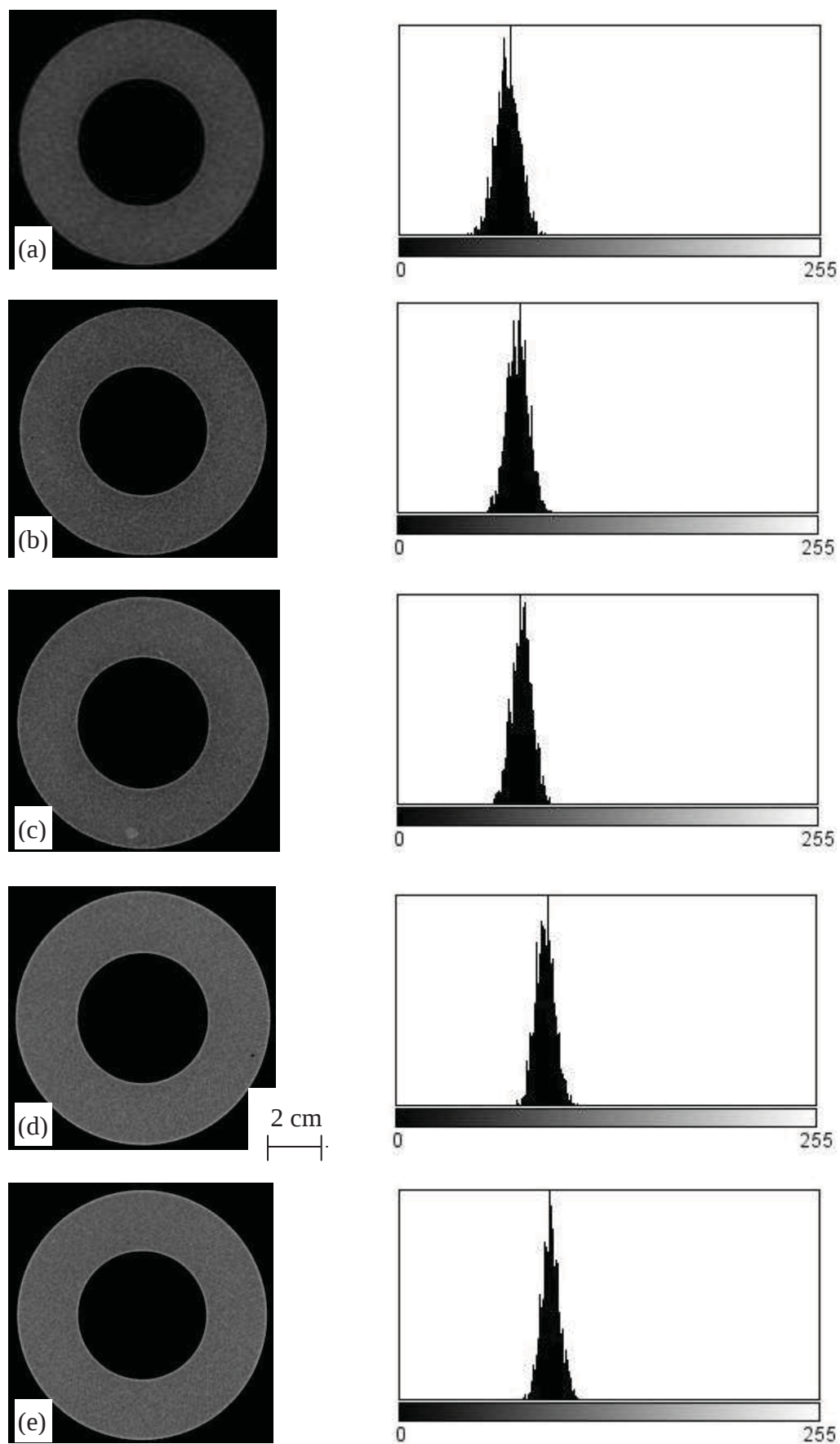


Figura 4.28 – Anéis de grafite com massa específica de (a)  $1,48 \text{ g/cm}^3$ ; (b)  $1,57 \text{ g/cm}^3$ ; (c)  $1,61 \text{ g/cm}^3$ ; (d)  $1,66 \text{ g/cm}^3$ ; (e)  $1,75 \text{ g/cm}^3$  e respectivos histogramas.

A Figura 4.29 apresenta a curva de calibração do tomógrafo obtida a partir dos cálculos do coeficiente de atenuação linear ( $\mu$ ) (equação 4.2) e dos valores médios de unidades de Hounsfield (HU) medidos nos anéis de grafite. A Tabela 4.12 apresenta os dados da curva de calibração.

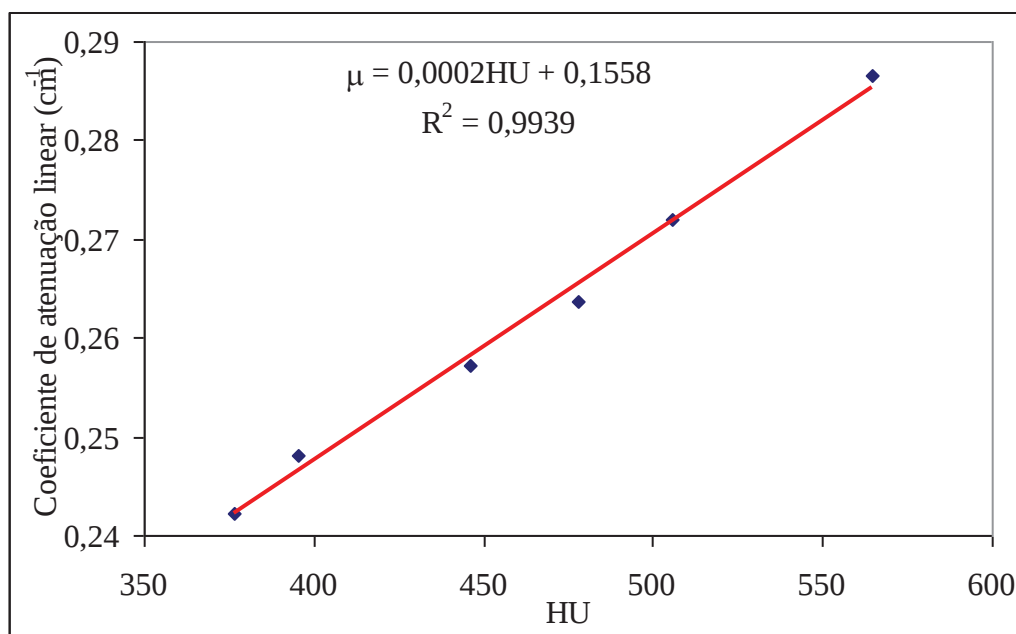


Figura 4.29 – Curva de calibração do tomógrafo.

Tabela 4.12 – Dados da reta de calibração do tomógrafo e valor médio de HU e desvio-padrão para energia efetiva dos fótons de 75KeV.

| Massa específica dos anéis de grafite [ $\rho$ ] ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | Coeficiente de atenuação linear [ $\mu$ ] ( $\text{cm}^{-1}$ ) | HU médio | Desvio Padrão (HU) |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------|--------------------|
| 1,48                                                                        | 0,241                                                          | 376,5    | 21,2               |
| 1,52                                                                        | 0,248                                                          | 395,2    | 26,5               |
| 1,57                                                                        | 0,256                                                          | 446,4    | 21,7               |
| 1,61                                                                        | 0,263                                                          | 477,9    | 25,1               |
| 1,66                                                                        | 0,271                                                          | 505,7    | 26,8               |
| 1,75                                                                        | 0,286                                                          | 564,6    | 26,2               |

Como as unidades tomográficas (HU) estão relacionadas à massa específica do material, pode-se fazer a calibração por se ajustar a curva dos valores de HU dos anéis de grafite em função de suas massas específicas. A Figura 4.30 apresenta a curva de calibração do tomógrafo de HU em função da massa específica dos anéis de grafite.

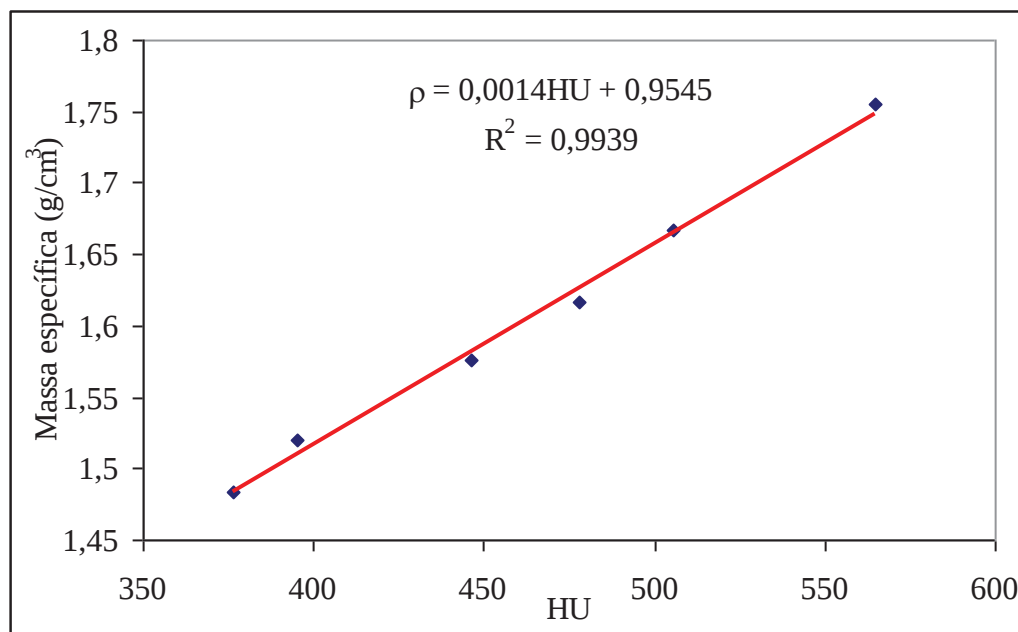


Figura 4.30 – Regressão linear entre os números de Hounsfield (HU) e a massa específica dos anéis de grafite.

Os valores de HU médio e respectivo desvio padrão para os compósitos CRFC 3D Ortogonal e 4D Planar, obtidos durante as etapas de densificação estão apresentadas na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Valores médios de HU dos compósitos CRFC 3D e 4D.

| Etapas do Processo | Compósito CRFC 3D | Compósito CRFC 4D |
|--------------------|-------------------|-------------------|
| C1                 | -87 ±151          | -134 ±103         |
| I2                 | 205 ±40           | 193 ±50           |
| C2                 | 38 ±121           | -16 ±127          |
| G1                 | -88 ±99           | -75 ±128          |
| I3                 | 240 ±82           | 169 ±53           |
| C3                 | 100 ±200          | 75 ±188           |
| G2                 | 91 ±254           | 63 ±225           |
| I4                 | 291 ±135          | 284 ±128          |
| C4                 | 169 ±178          | 158 ±167          |
| G3                 | 163 ±185          | 145 ±184          |

Tabela 4.13 – Valores médios de HU dos compósitos CRFC 3D e 4D (continuação).

| Etapas do Processo | Compósito CRFC 3D | Compósito CRFC 4D |
|--------------------|-------------------|-------------------|
| I5                 | 204 ±158          | 196 ±64           |
| C5                 | 177 ±160          | 174 ±157          |
| G4                 | 170 ±210          | 159 ±185          |
| I6                 | 216 ±116          | 220 ±91           |
| C6                 | 208 ±174          | 197 ±155          |
| G5                 | 176 ±123          | 185 ±97           |

Os compósitos CRFC 3D e 4D foram submetidos à tomografia computadorizada a partir da primeira etapa de carbonização (C1). Os valores de menor unidades de Hounsfield (HU) observados na tabela acima para os casos das etapas de carbonização 1 (C1) e grafitização 1 (G1) tanto para o compósito CRFC 3D como para o 4D, indicam que para estas etapas a atenuação dos raios-X foram menores e, portanto, os compósitos possuem menor massa específica, conforme pode ser observado na Tabela 4.9. Por outro lado, valores maiores de HU como os encontrados na etapa de carbonização 6 (C6) para os compósitos CRFC 3D e 4D, indicam que as atenuações dos raios-X, assim como a massa específica, foram maiores.

Observa-se, também, a partir da Tabela 4.13 que os desvios-padrão são altos, sendo estes algumas vezes maiores que os valores médios encontrados, e que variam entre 40 e 254 e entre 50 e 225 para os compósitos CRFC 3D e 4D, respectivamente. O desvio-padrão em tomografia computadorizada está relacionado com o ruído da imagem obtida no tomograma. A magnitude do ruído é determinada pelo desvio padrão dos números de HU sobre a região de interesse (ROI). A fonte predominante de ruído é a flutuação do número de fótons de raios-X detectados, portanto, esta depende da eficiência dos detectores e do fluxo de fótons que atinge o detector. Este fluxo de fótons é determinado pela tensão aplicada e pela corrente elétrica no tubo, pelo filtro físico, espessura do corte, espessura e composição da região do corpo em estudo e pelo algoritmo de reconstrução (AMERICAN ASSOCIATION OF PHYSICISTS IN MEDICINE, 1993). A espessura nominal do corte é selecionada de acordo com o tamanho da estrutura que se deseja estudar. Contudo, quanto mais larga é a espessura de corte, menor será o ruído e melhor será a resolução de baixo contraste. Por outro lado, as imagens de cortes mais finos apresentam melhor resolução espacial. Se a espessura de corte é muito fina, entre 1 e 2 mm, as imagens podem ser afetadas de modo significativo pelo ruído. Uma diminuição na

espessura de corte de 10 para 3 mm, por exemplo, aumenta em 80% o ruído da mesma (MARCONATO, 2005). Como neste trabalho a maioria dos cortes foram realizados com 0,5 ou 1 mm, estes resultaram em um nível de ruído muito alto para a maior parte das imagens obtidas, o que explica os altos valores de desvios-padrão encontrados. A Figura 4.31 apresenta as imagens do compósito CRFC 4D após a segunda etapa de grafitação (2G), obtidas com 0,5 e 2 mm de espessura de corte.

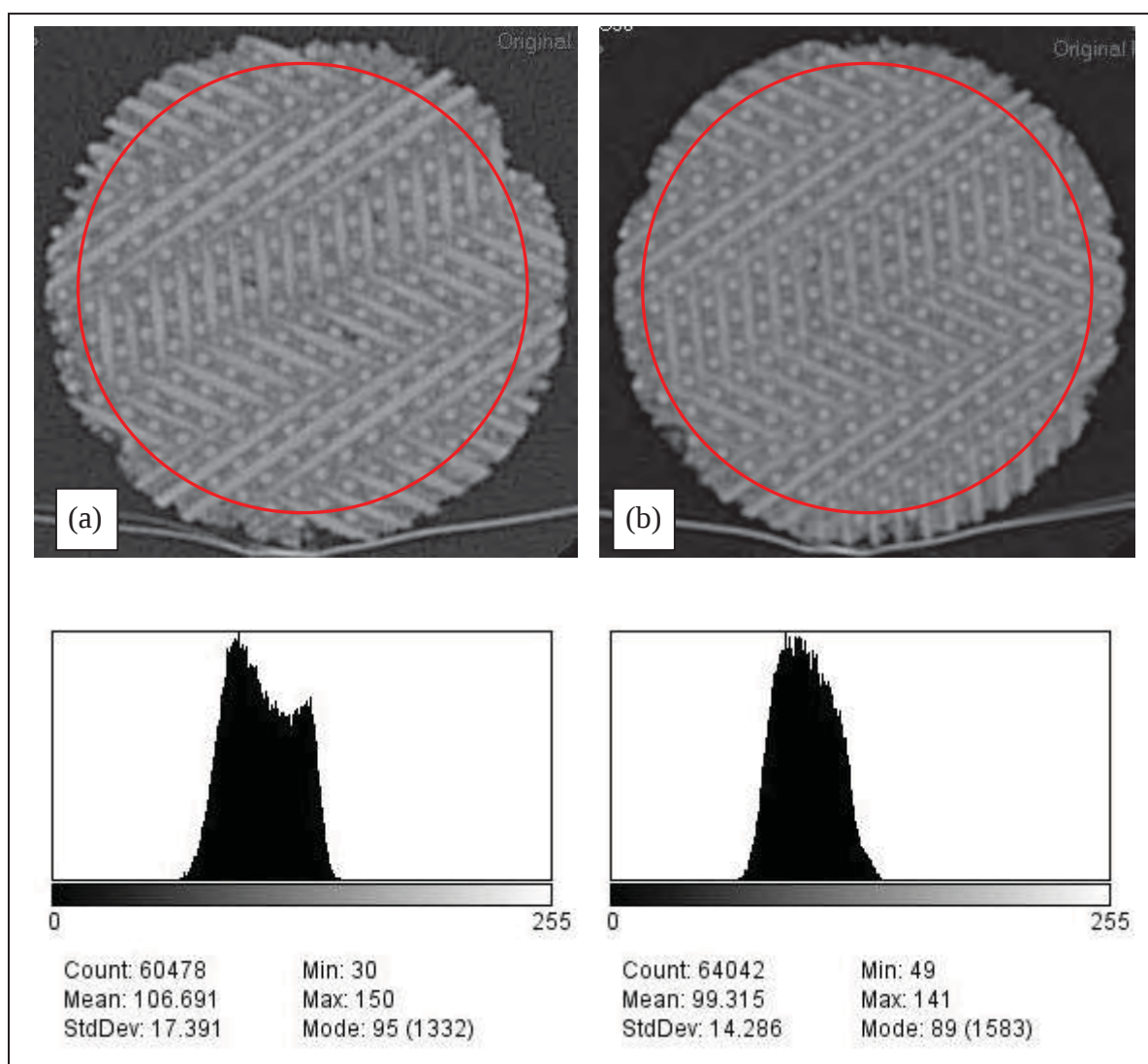


Figura 4.31 – Compósito CRFC 4D G2: (a) corte de 0,5 mm; (b) corte de 2 mm e respectivos histogramas da região delimitada.

Os desvios-padrão médios dos números de HU para o compósito CRFC 4D após a segunda etapa de grafitação (G2) obtidos das seções transversais apresentadas na Figura

4.31 foram 242 e 180 para as espessuras de corte de 0,5 e 2 mm, respectivamente, o que mostra que a espessura de corte tem influência no ruído da imagem.

Outro fator que contribui para o aumento nos desvios-padrão dos números de HU são as grandes descontinuidades presentes nas estruturas das preformas, tais como os poros.

Os valores dos números de HU medidos nas seções transversais dos compósitos CRFC 3D e 4D sofrem variações, ou seja, para cada corte de um compósito o número de HU apresentou um determinado valor dependendo da região medida. Desta forma, utilizando o programa imageJ calculou-se o número de HU médio em cinco regiões de cada corte, como apresentado na Figura 4.32.

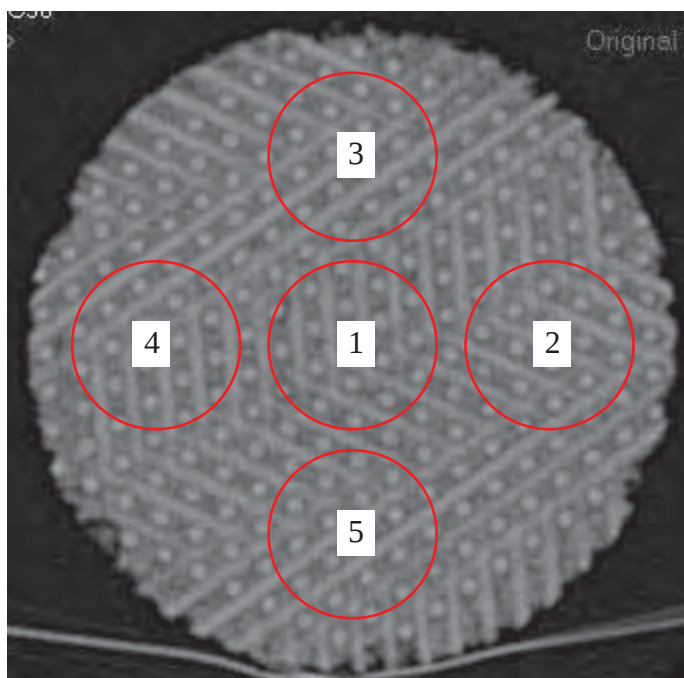


Figura 4.32 – Posições de medição dos números de HU nos cortes dos compósitos CRFC 3D e 4D.

Os resultados da medição dos números de HU nas seções transversais dos compósitos 3D e 4D para algumas etapas do processo de densificação encontram-se apresentados nas Figuras 4.33 e 4.34.

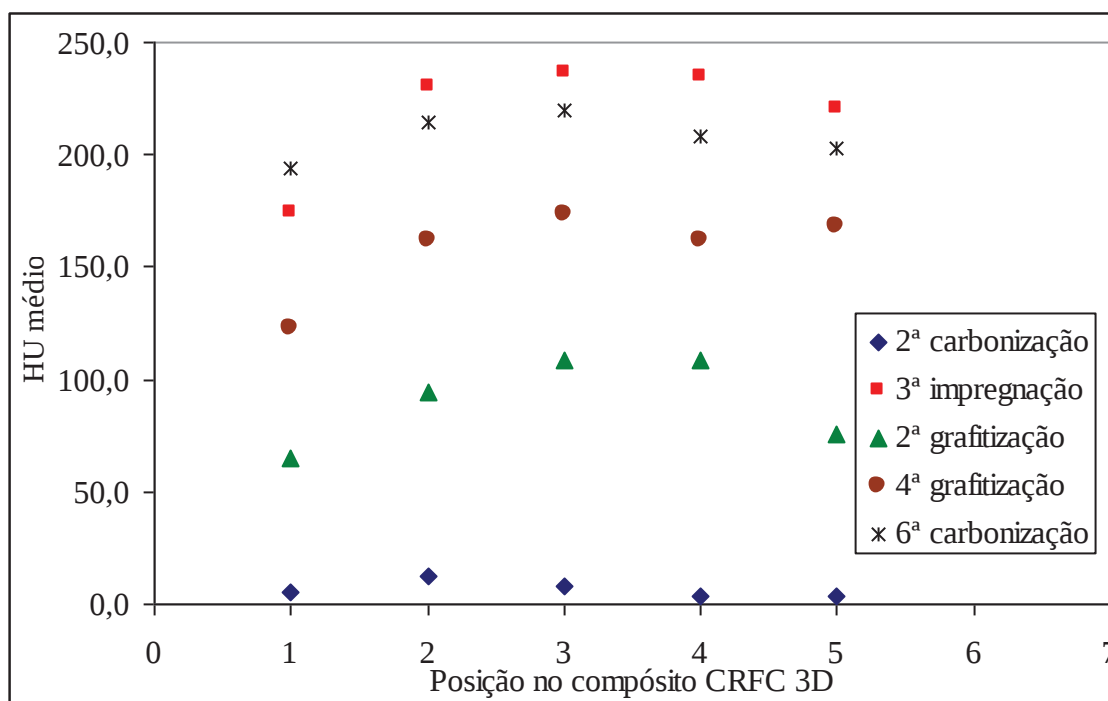


Figura 4.33 – Evolução do número de HU médio nas seções transversais do compósito CRFC 3D.

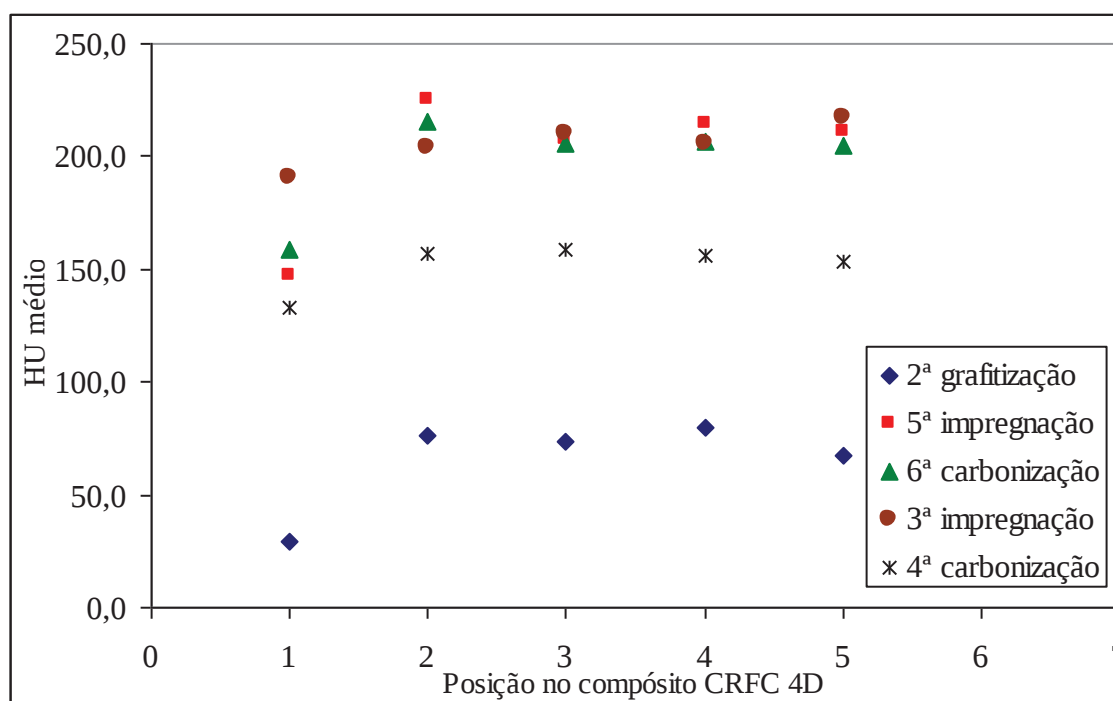


Figura 4.34 – Evolução do número de HU médio nas seções transversais do compósito CRFC 4D.

Como pode ser observado nas Figuras 4.33 e 4.34, o valor do número de HU é sempre menor no centro das preformas (posição 1). Uma das razões para esta queda no número de HU na região central dos compósitos CRFC 3D e 4D é o efeito de endurecimento de feixe. À medida que as componentes de baixa energia do feixe vão sendo preferencialmente absorvidas, o feixe torna-se mais penetrante, resultando em menores valores calculados para o número de HU. Atualmente, os equipamentos possuem algoritmos que minimizam estes efeitos. Outra razão para os baixos valores de HU encontrados na região central das preformas, está relacionado ao processo de densificação. O processo utilizado de infiltração de resina fenólica à baixa pressão com posterior pirolisação, resulta no surgimento de poros fechados que não são preenchidos nas etapas seguintes de impregnação de resina. Os valores de HU nas regiões centrais das preformas indicam que a porosidade é maior nestas regiões.

Os valores de coeficiente de atenuação linear dos compósitos CRFC 3D Ortogonal e 4D Planar calculados com base na curva de calibração (Figura 4.29) para as etapas de impregnação, carbonização e grafatização, estão apresentados nas Figuras 4.35 e 4.36.

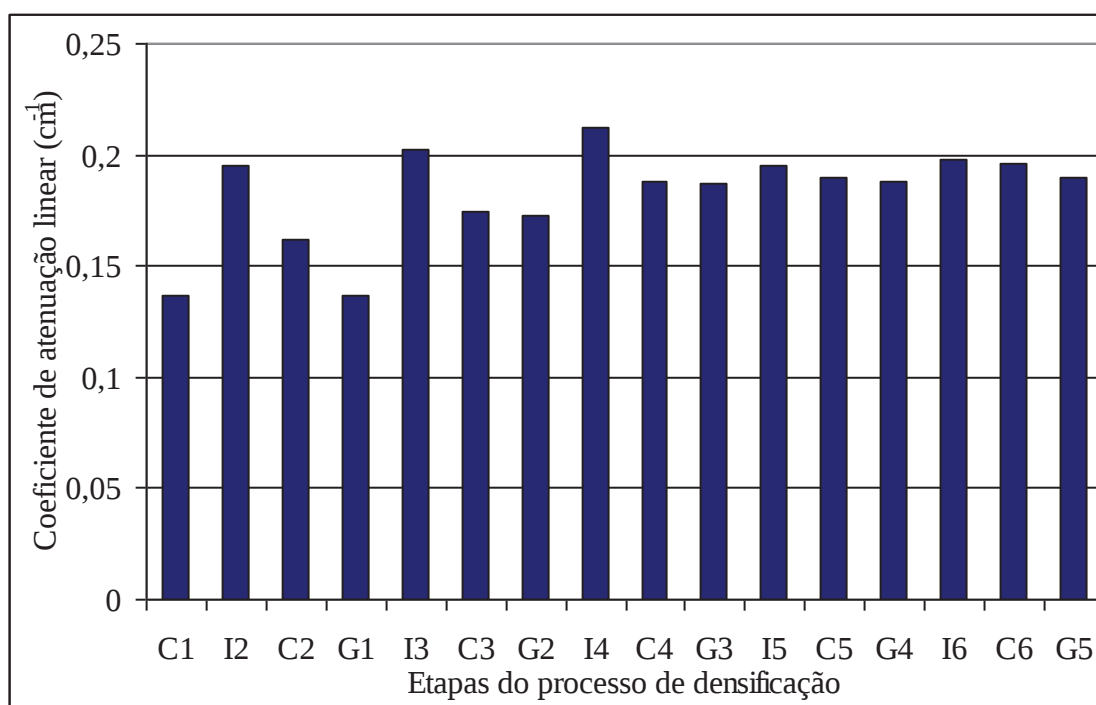


Figura 4.35 – Evolução do coeficiente de atenuação linear do compósito CRFC 3D durante o processo de densificação.

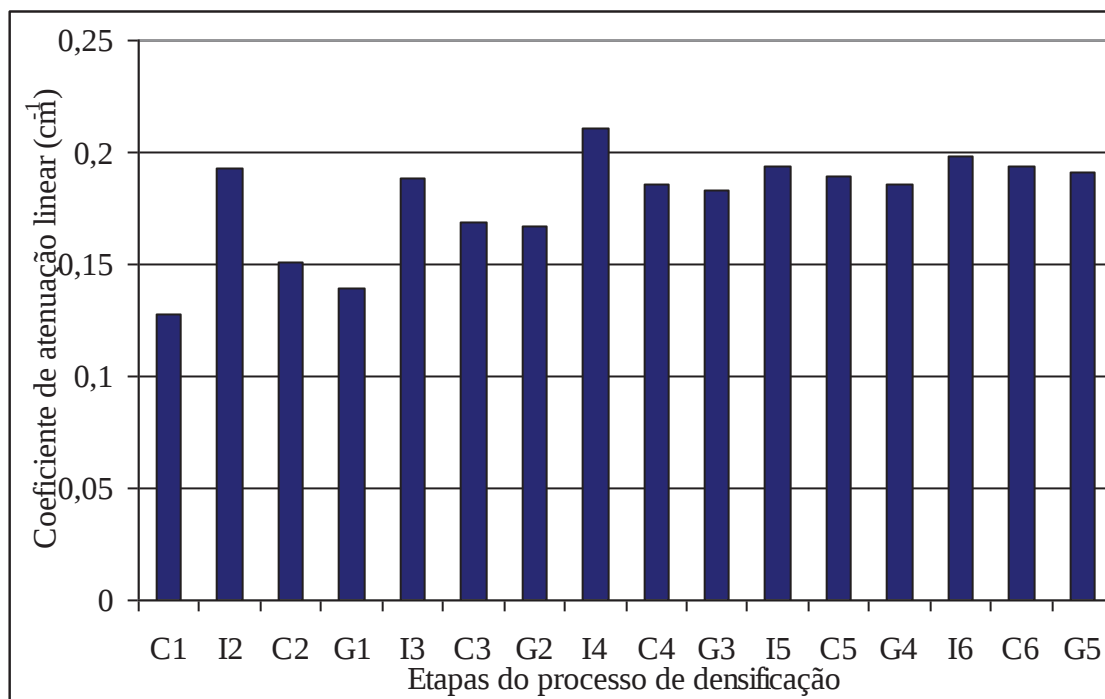


Figura 4.36 – Evolução do coeficiente de atenuação linear do compósito CRFC 4D durante o processo de densificação.

A partir destes resultados observa-se uma tendência de estabilização do coeficiente de atenuação linear principalmente nas etapas finais de carbonização e grafitização, indicando que o processo de densificação está próximo de seu limite.

Conhecendo-se o coeficiente de atenuação linear dos compósitos CRFC 3D e 4D em cada etapa do processo, calculou-se a massa específica das preformas para cada etapa do processo de densificação, utilizando a equação (4.2). As Tabelas 4.14 e 4.15 apresentam uma comparação entre a massa específica medida e a massa específica calculada a partir do coeficiente de atenuação linear para os compósitos CRFC 3D e 4D durante a densificação.

Tabela 4.14 – Comparação entre as massas específicas medidas e as calculadas para CRFC 3D com base na equação (4.2).

| Etapas do processo | Massa específica calculada (g/cm <sup>3</sup> ) | Massa específica medida (g/cm <sup>3</sup> ) | Diferença (%) |
|--------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------|
| C1                 | 0,838                                           | 0,970                                        | 13,6          |
| I2                 | 1,196                                           | 1,325                                        | 9,7           |
| C2                 | 0,990                                           | 1,114                                        | 11,0          |
| G1                 | 0,837                                           | 1,042                                        | 19,7          |
| I3                 | 1,240                                           | 1,350                                        | 8,2           |
| C3                 | 1,068                                           | 1,212                                        | 11,9          |

Tabela 4.14 – Comparação entre as massas específicas medidas e as calculadas para CRFC 3D com base na equação (4.2) (Continuação).

| Etapas do processo | Massa específica calculada (g/cm <sup>3</sup> ) | Massa específica medida (g/cm <sup>3</sup> ) | Diferença (%) |
|--------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------|
| G2                 | 1,056                                           | 1,186                                        | 10,9          |
| I4                 | 1,302                                           | 1,376                                        | 5,4           |
| C4                 | 1,152                                           | 1,261                                        | 8,6           |
| G3                 | 1,145                                           | 1,257                                        | 8,9           |
| I5                 | 1,195                                           | 1,355                                        | 11,8          |
| C5                 | 1,162                                           | 1,327                                        | 12,4          |
| G4                 | 1,153                                           | 1,303                                        | 11,5          |
| I6                 | 1,210                                           | 1,384                                        | 12,6          |
| C6                 | 1,200                                           | 1,352                                        | 11,2          |
| G5                 | 1,160                                           | 1,343                                        | 13,6          |

Tabela 4.15 – Comparação entre as massas específicas medidas e as calculadas para CRFC 4D com base na equação (4.2).

| Etapas do processo | Massa específica calculada (g/cm <sup>3</sup> ) | Massa específica medida (g/cm <sup>3</sup> ) | Diferença (%) |
|--------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------|
| C1                 | 0,780                                           | 0,874                                        | 10,6          |
| I2                 | 1,182                                           | 1,285                                        | 8,0           |
| C2                 | 0,925                                           | 1,025                                        | 9,8           |
| G1                 | 0,853                                           | 0,954                                        | 10,5          |
| I3                 | 1,152                                           | 1,272                                        | 9,4           |
| C3                 | 1,037                                           | 1,138                                        | 8,9           |
| G2                 | 1,022                                           | 1,121                                        | 8,8           |
| I4                 | 1,292                                           | 1,346                                        | 4,0           |
| C4                 | 1,139                                           | 1,235                                        | 7,8           |
| G3                 | 1,123                                           | 1,213                                        | 7,4           |
| I5                 | 1,185                                           | 1,339                                        | 11,5          |
| C5                 | 1,158                                           | 1,293                                        | 10,4          |
| G4                 | 1,140                                           | 1,271                                        | 10,3          |
| I6                 | 1,214                                           | 1,362                                        | 10,8          |
| C6                 | 1,187                                           | 1,333                                        | 10,9          |
| G5                 | 1,170                                           | 1,320                                        | 11,2          |

Os resultados apresentados nas Tabelas 4.14 e 4.15 mostram que a massa específica das preformas 3D e 4D, calculada com base na equação (4.2), foram menores em média 11,3% e 9,4%, respectivamente, quando comparadas à massa específica medida.

A massa específica das preformas 3D e 4D também foram estimadas com base na regressão linear apresentada na Fig. 4.30 e os valores encontrados estão apresentados nas Tabelas 4.16 e 4.17.

Tabela 4.16 – Comparação entre as massas específicas medidas e as calculadas para CRFC 3D com base na regressão linear da Fig. 4.30.

| Etapas do processo | Massa específica calculada (g/cm <sup>3</sup> ) | Massa específica medida (g/cm <sup>3</sup> ) | Diferença (%) |
|--------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------|
| C1                 | 0,822                                           | 0,970                                        | 15,2          |
| I2                 | 1,231                                           | 1,325                                        | 7,1           |
| C2                 | 0,997                                           | 1,114                                        | 10,4          |
| G1                 | 0,821                                           | 1,042                                        | 21,2          |
| I3                 | 1,281                                           | 1,350                                        | 5,0           |
| C3                 | 1,085                                           | 1,212                                        | 10,4          |
| G2                 | 1,072                                           | 1,186                                        | 9,6           |
| I4                 | 1,352                                           | 1,376                                        | 1,7           |
| C4                 | 1,182                                           | 1,261                                        | 6,2           |
| G3                 | 1,173                                           | 1,257                                        | 6,6           |
| I5                 | 1,230                                           | 1,355                                        | 9,2           |
| C5                 | 1,192                                           | 1,327                                        | 10,1          |
| G4                 | 1,183                                           | 1,303                                        | 9,2           |
| I6                 | 1,248                                           | 1,384                                        | 9,9           |
| C6                 | 1,236                                           | 1,352                                        | 8,5           |
| G5                 | 1,191                                           | 1,343                                        | 11,3          |

Tabela 4.17 – Comparação entre as massas específicas medidas e as calculadas para CRFC 4D com base na regressão linear da Fig. 4.30.

| Etapas do processo | Massa específica calculada (g/cm <sup>3</sup> ) | Massa específica medida (g/cm <sup>3</sup> ) | Diferença (%) |
|--------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------|
| C1                 | 0,757                                           | 0,874                                        | 13,3          |
| I2                 | 1,216                                           | 1,285                                        | 5,4           |
| C2                 | 0,929                                           | 1,025                                        | 10,1          |
| G1                 | 0,840                                           | 0,954                                        | 11,9          |
| I3                 | 1,181                                           | 1,272                                        | 7,1           |
| C3                 | 1,049                                           | 1,138                                        | 7,8           |
| G2                 | 1,032                                           | 1,121                                        | 7,9           |
| I4                 | 1,342                                           | 1,346                                        | 0,3           |
| C4                 | 1,166                                           | 1,235                                        | 5,6           |
| G3                 | 1,148                                           | 1,213                                        | 5,3           |
| I5                 | 1,219                                           | 1,339                                        | 8,9           |
| C5                 | 1,188                                           | 1,293                                        | 8,1           |
| G4                 | 1,167                                           | 1,271                                        | 8,2           |
| I6                 | 1,253                                           | 1,362                                        | 8,0           |
| C6                 | 1,221                                           | 1,333                                        | 8,4           |
| G5                 | 1,204                                           | 1,320                                        | 8,8           |

Os resultados apresentados nas Tabelas 4.16 e 4.17 mostram que a massa específica das preformas 3D e 4D, calculados com base na regressão linear apresentada na Fig. 4.30, foram menores em média 9,5% e 7,8%, respectivamente, quando comparados à massa específica medida.

Os métodos utilizados para o cálculo da massa específica dos compósitos CRFC 3D e 4D foram menores de 5 a 20% e de 0,3 a 13%, respectivamente que os valores medidos. Outros autores obtiveram melhor acurácia na determinação da massa específica por meio da tomografia computadorizada, utilizando-se o método da transmissão direta para o cálculo do coeficiente de atenuação linear ( $\mu$ ), onde medem-se o número de fótons do feixe livre, ou seja, fótons transmitidos através do ar ( $I_0$ ) e o número de fótons que atravessam uma espessura conhecida da amostra ( $I$ ) (ZHENG et al., 2001). Os valores de unidades tomográficas (HU) e os coeficientes de atenuação são colocados em um gráfico, obtendo-se a calibração do tomógrafo. Após a calibração do tomógrafo efetua-se o cálculo do coeficiente de atenuação

linear ( $\mu$ ) das amostras de interesse por meio da equação de Lambert-Beer (Equação 2.2) (PEDROTTI, 2003, ZHENG et al., 2001).

#### 4.8 Análise de imagem por tomografia computadorizada

A porosidade das preformas CRFC 3D ortogonal e 4D planar foram estimadas utilizando-se o programa ImageJ de processamento e análise de imagens, conforme a metodologia descrita no item 3.2.9, Figura 3.12 do Capítulo 3. As imagens foram obtidas dos ensaios tomográficos. As Tabelas 4.18 e 4.19 apresentam os parâmetros utilizados para a análise das imagens, tais como filtro, largura da janela, centro da janela, brilho e contraste para as preformas CRFC 3D e 4D, respectivamente.

Tabela 4.18 – Parâmetros escolhidos na análise das imagens para a preforma 3D.

| Etapas do Processo | Filtro | WW   | WL  | Brilho   | Contraste | <i>Threshold</i> |
|--------------------|--------|------|-----|----------|-----------|------------------|
| C1                 | FC30   | 150  | 40  | ---      | ---       | ---              |
| I2                 | FC03   | 380  | 40  | 65 a 85  | 255       | 158              |
| C2                 | FC69   | 150  | 40  | 0        | 45 a 60   | 102              |
| G1                 | FC69   | 3200 | 420 | 40 a 55  | 105 a 115 | 141              |
| I3                 | FC30   | 380  | 40  | 35       | 220       | 134              |
| C3                 | FC30   | 150  | 40  | 0        | 110 a 165 | 106              |
| G2                 | FC30   | 3500 | 350 | 30 a 32  | 130 a 132 | 153              |
| I4                 | FC30   | 150  | 40  | 85 a 140 | 255       | 172              |
| C4                 | FC30   | 150  | 40  | 0        | 80 a 105  | 98               |
| G3                 | FC30   | 2300 | 650 | 0        | 100 a 102 | 127              |
| I5                 | FC30   | 1300 | 260 | 0        | 255       | 75               |
| C5                 | FC30   | 1300 | 300 | 0        | 140 a 150 | 107              |
| G4                 | FC30   | 700  | 300 | 0        | 20 a 30   | 107              |

Tabela 4.18 – Parâmetros escolhidos na análise das imagens para a preforma 3D (continuação).

| Etapas do Processo | Filtro | WW   | WL  | Brilho | Contraste | <i>Threshold</i> |
|--------------------|--------|------|-----|--------|-----------|------------------|
| I6                 | FC30   | 380  | 40  | 85     | 175 a 180 | 152              |
| C6                 | FC30   | 1200 | 450 | 0      | 45 a 55   | 115              |
| G5                 | FC30   | 700  | 225 | 0      | 124 a 140 | 111              |

WL: nível da janela ou centro; WW: largura da janela.

Tabela 4.19 – Parâmetros escolhidos na análise das imagens para a preforma 4D.

| Etapas do Processo | Filtro | WW   | WL  | Brilho    | Contraste | <i>Threshold</i> |
|--------------------|--------|------|-----|-----------|-----------|------------------|
| C1                 | FC30   | 150  | 40  | ---       | ---       | ---              |
| I2                 | FC03   | 380  | 40  | 45 a 60   | 255       | 163              |
| C2                 | FC69   | 150  | 40  | 0         | 30        | 93               |
| G1                 | FC69   | 3200 | 420 | 40 a 45   | 115 a 125 | 132              |
| I3                 | FC30   | 150  | 40  | 0         | 220 a 250 | 112              |
| C3                 | FC30   | 3000 | 350 | 15 a 20   | 125 a 130 | 170              |
| G2                 | FC30   | 3200 | 420 | 20        | 130 a 140 | 152              |
| I4                 | FC30   | 150  | 40  | 150 a 180 | 255       | 167              |
| C4                 | FC30   | 150  | 40  | 0         | 60 a 100  | 98               |
| G3                 | FC30   | 2500 | 40  | 50 a 55   | 155       | 170              |
| I5                 | FC30   | 1160 | 310 | 3 a 5     | 120       | 150              |
| C5                 | FC30   | 1600 | 200 | 7 a 11    | 150 a 155 | 143              |
| G4                 | FC30   | 500  | 130 | 0         | 80 a 100  | 116              |
| I6                 | FC30   | 367  | 174 | 0         | 145 a 160 | 122              |
| C6                 | FC30   | 1350 | 500 | 0         | 65 a 70   | 115              |
| G5                 | FC30   | 600  | 200 | 0         | 138 a 145 | 128              |

WL: nível da janela ou centro; WW: largura da janela.

A porosidade dos compósitos CRFC 3D e 4D estimadas por meio da análise das imagens obtidas por tomografia computadorizada, estão apresentadas na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 – Porosidade estimada dos compósitos CRFC 3D e 4D.

| Etapas do<br>processo | Porosidade estimada (%) |             |
|-----------------------|-------------------------|-------------|
|                       | CRFC 3D                 | CRFC 4D     |
| C1                    | ---                     | ---         |
| I2                    | 6,0 a 10,0              | 7,0 a 9,0   |
| C2                    | 26,0 a 28,0             | 40,0 a 44,0 |
| G1                    | 27,0 a 35,0             | 35,0 a 40,0 |
| I3                    | 10,0 a 12,0             | 9,5 a 12,0  |
| C3                    | 16,0 a 20,0             | 23,0 a 25,5 |
| G2                    | 17,0 a 21,0             | 17,0 a 21,0 |
| I4                    | 6,0 a 7,0               | 5,5 a 6,5   |
| C4                    | 16,0 a 17,0             | 16,0 a 18,0 |
| G3                    | 15,0 a 20,0             | 18,0 a 20,0 |
| I5                    | 10,0 a 12,0             | 6,5 a 9,5   |
| C5                    | 8,5 a 11,5              | 6,0 a 7,0   |
| G4                    | 17,0 a 19,0             | 11,0 a 15,0 |
| I6                    | 5,0 a 6,0               | 4,5 a 6,5   |
| C6                    | 7,0 a 9,5               | 6,5 a 9,5   |
| G5                    | 7,5 a 11,5              | 8,5 a 11,0  |

Foram obtidas cerca de 300 imagens da seção transversal de cada preforma de CRFC para cada etapa de densificação, algumas destas imagens e seus respectivos histogramas, são apresentadas nos Apêndices A e B. As Figuras 4.37 e 4.38 apresentam as imagens de 8 bits das seções transversais dos compósitos CRFC 3D e 4D nas etapas de densificação a que foram submetidas e seus respectivos histogramas.

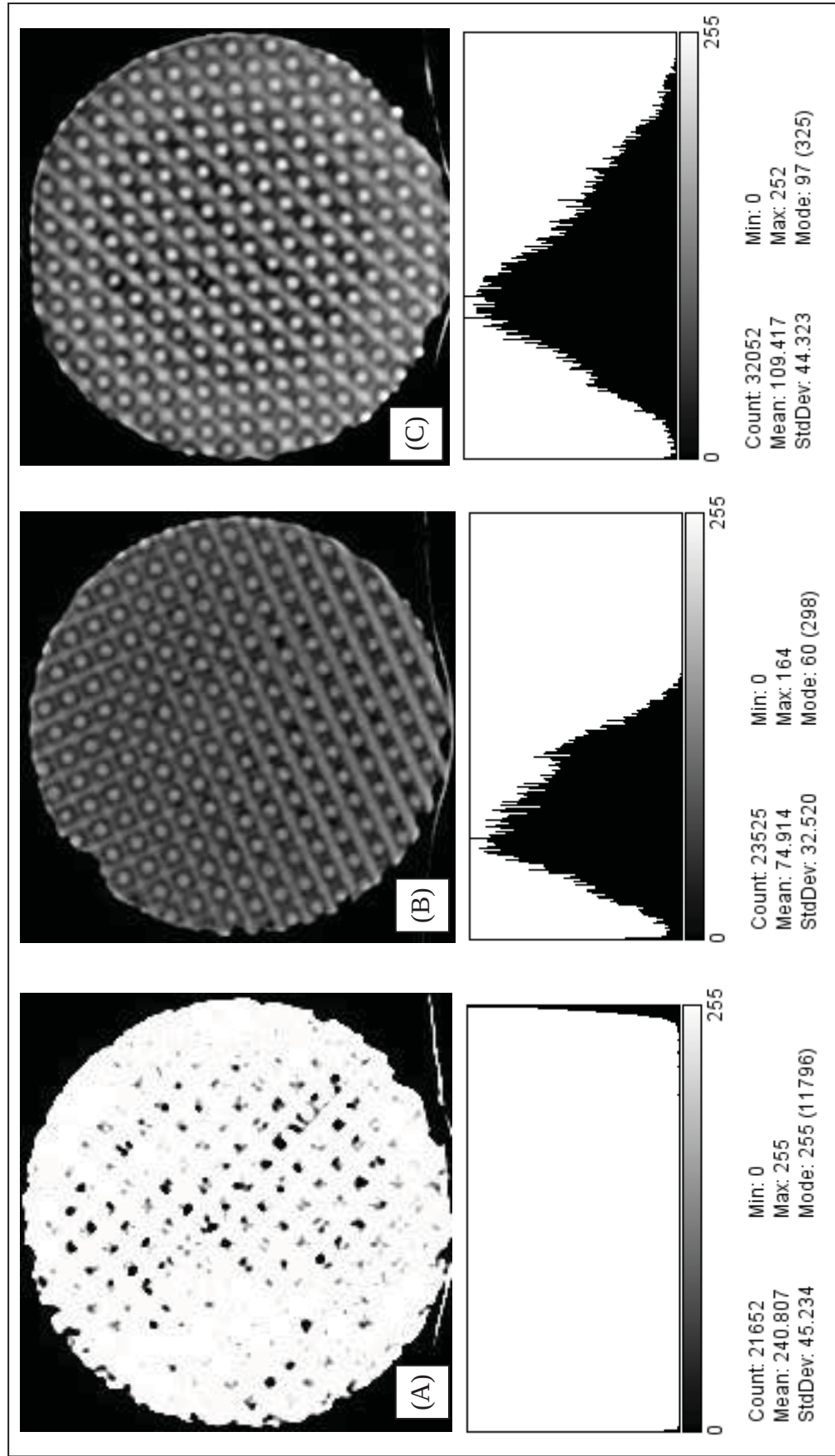


Figura 4.37 – Imagens 8 bits das seções transversais do composto CRFC 3D nas etapas: impregnação 4 (A); carbonização 6 (B); grafitação 5 (C) e seus respectivos histogramas.

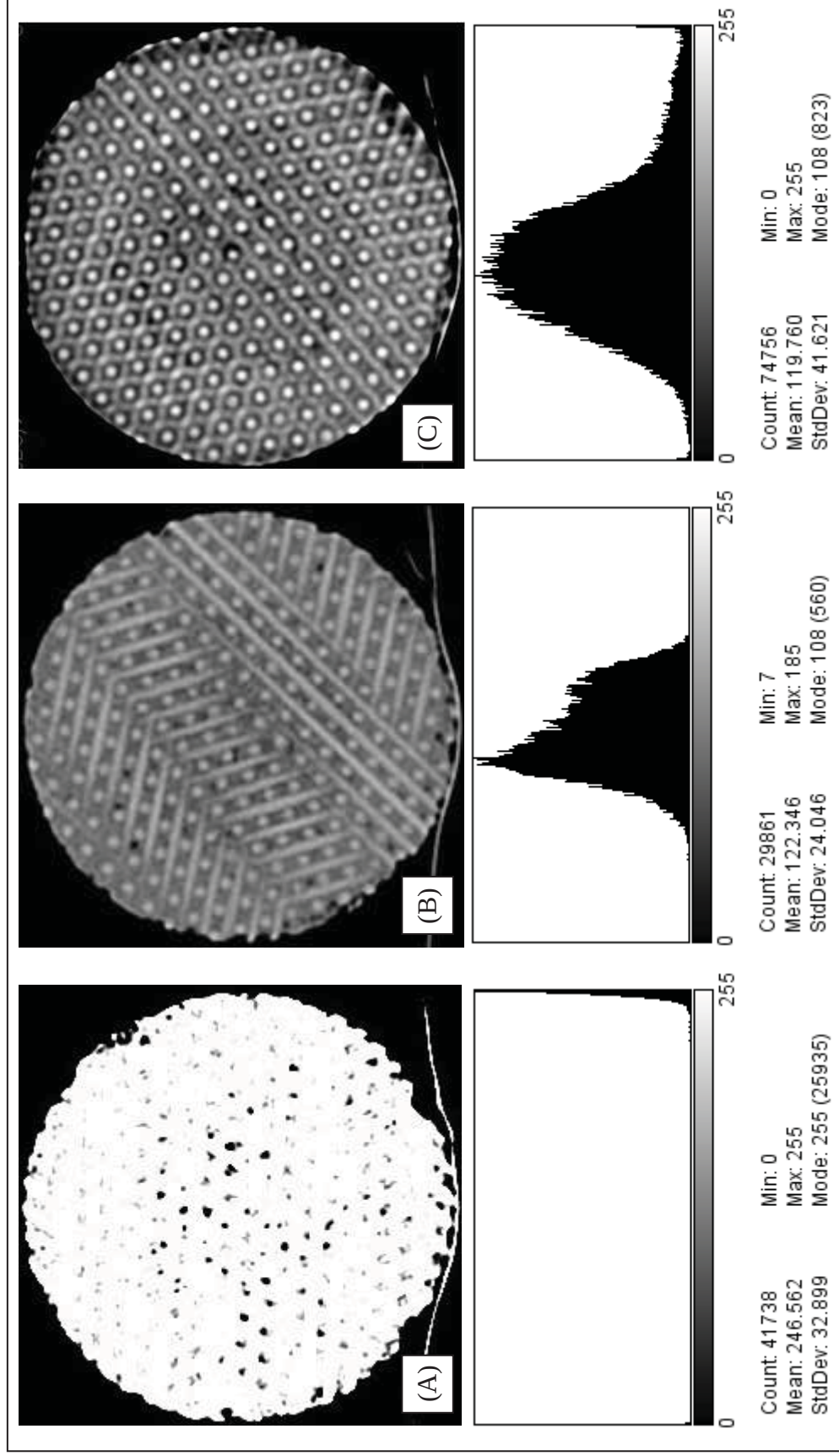


Figura 4.38 – Imagens 8 bits das seções transversais do composto CRFC 4D nas etapas: impregnação 4 (A); carbonização 5 (B); grafitação 6 (C) e seus respectivos histogramas.

As imagens de determinadas etapas do processo de densificação dos compósitos CRFC 3D e 4D não ficaram com boa definição, devido ao ajuste de contraste inadequado. Os histogramas apresentados nas Figuras 4.37 e 4.38, mostram o número de pixels distribuídos nas imagens obtidas por meio da tomografia computadorizada (eixo y) para cada nível de cinza (eixo x), partindo do mais escuro (zero) ao mais claro (255). O programa ImageJ calcula o total de pixel, bem como o valor médio, máximo, mínimo e o desvio padrão do nível de cinza.

As imagens referente às etapas de carbonização C1 para a preforma 3D, C1 e C2 para a preforma 4D não apresentaram nitidez adequada mesmo variando o brilho e o contraste resultando em porosidade ou vazios acima de 50% o que não condiz com a porosidade real das amostras. As Figuras 4.39 e 4.40 apresentam a evolução do processo de densificação do compósito CRFC 3D ortogonal durante as etapas de carbonização e grafitização, respectivamente, em termos de percentual de vazios comparando os dados apresentados na Tabela 4.10 obtidos por meio de cálculo com os dados obtidos por meio da análise de imagens apresentados na Tabela 4.20. Na sequência, as Figuras 4.41 e 4.42 apresentam a evolução do processo de densificação da preforma CRFC 4D planar com base nas Tabelas 4.10 e 4.20.

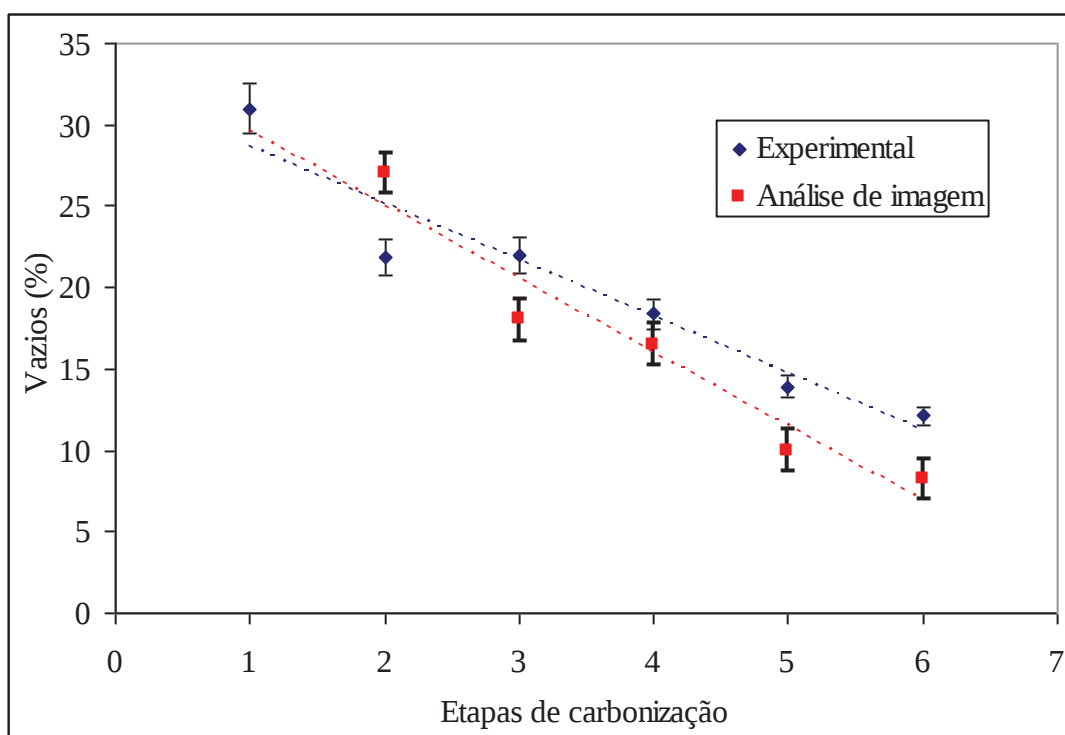


Figura 4.39 – Evolução do percentual de vazios durante a carbonização da preforma 3D.

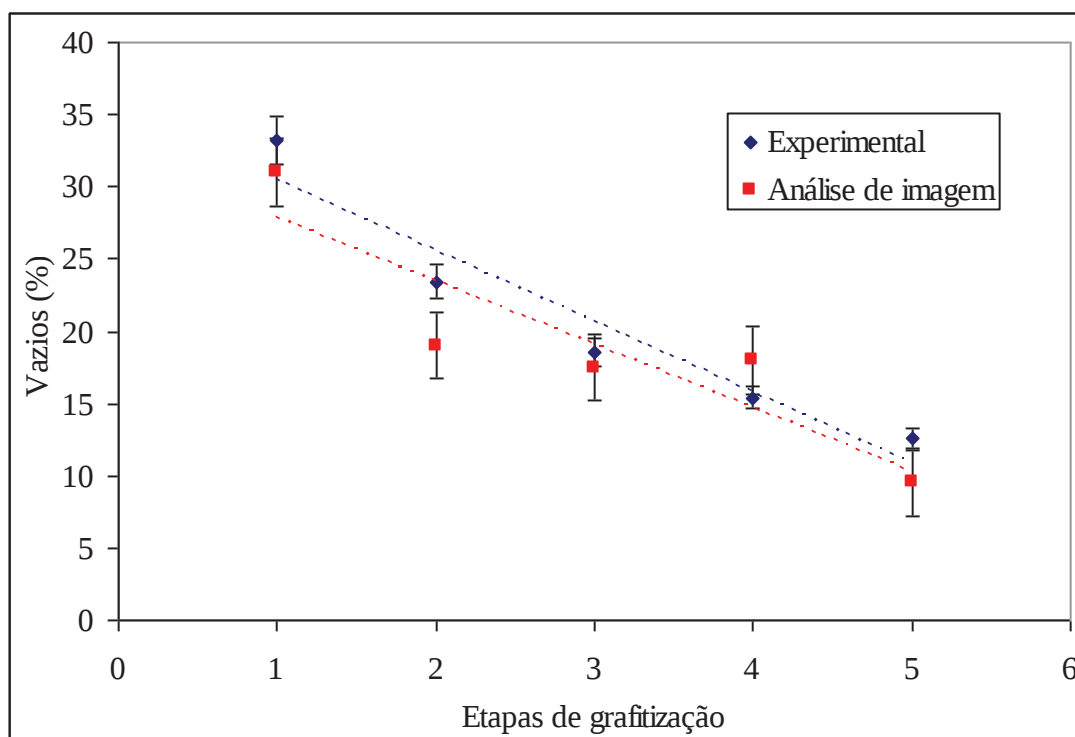


Figura 4.40 – Evolução do percentual de vazios durante a grafitação da preforma 3D.

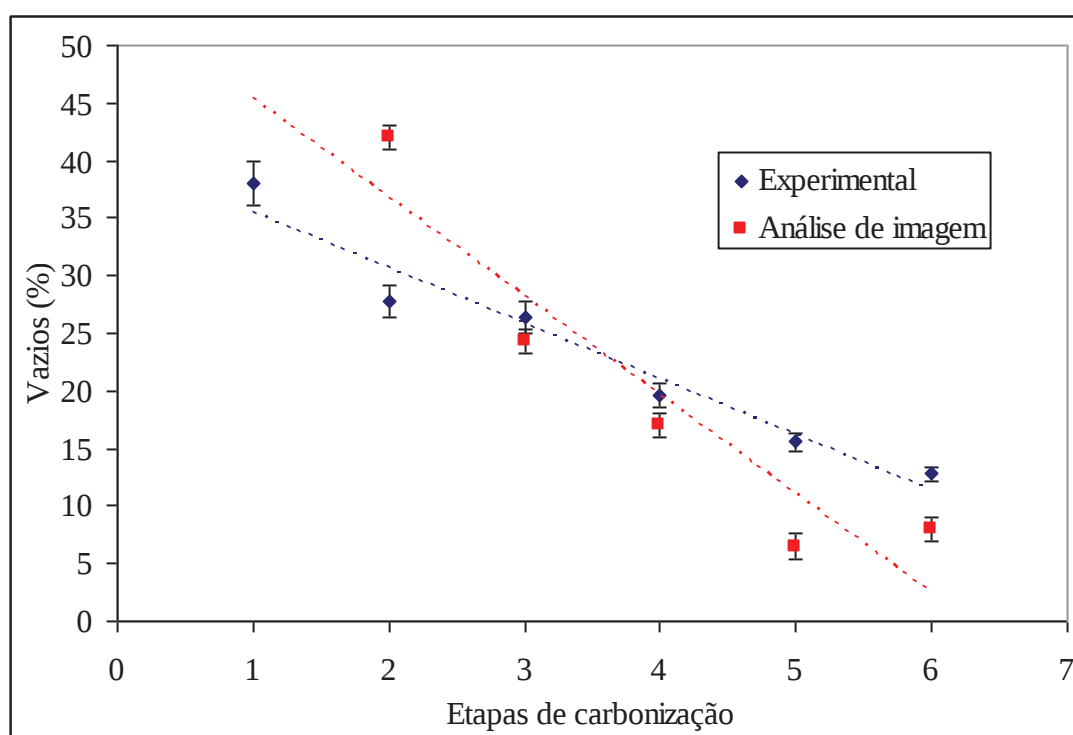


Figura 4.41 – Evolução do percentual de vazios durante a carbonização da preforma 4D.

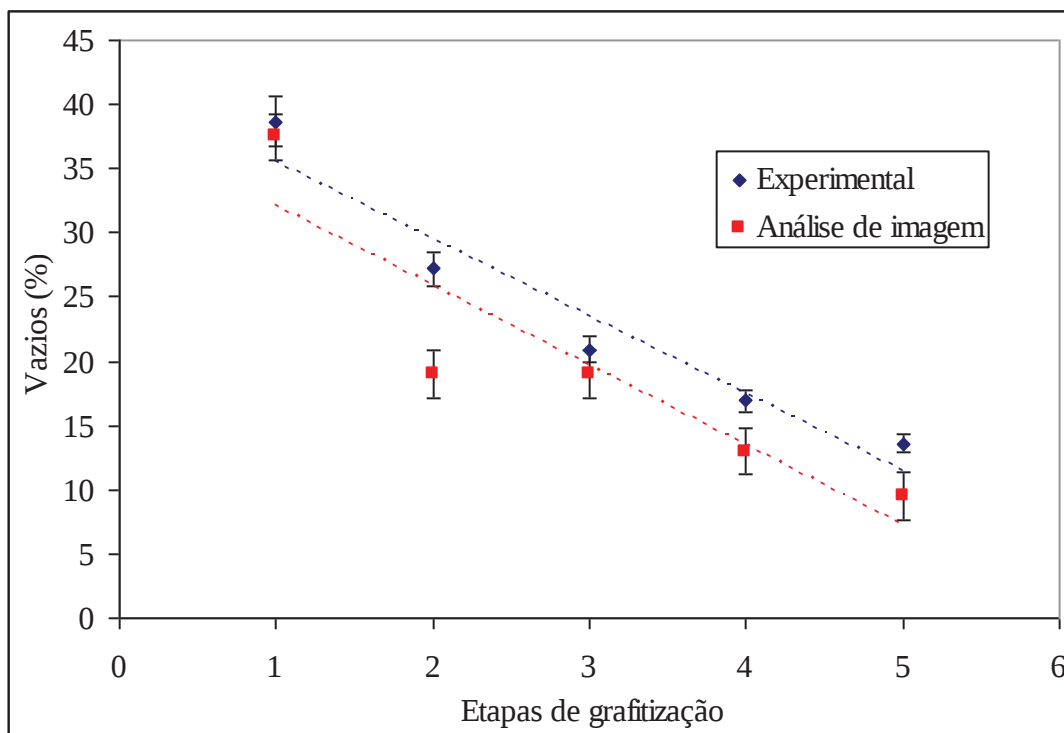


Figura 4.42 – Evolução do percentual de vazios durante a grafitação da preforma 4D.

A precisão da quantificação da porosidade por meio da análise de imagem depende da qualidade da imagem obtida durante o ensaio tomográfico. É neste momento que se faz o ajuste das imagens por se escolher um nível de ajuste (janela) adequado que está relacionado ao nível de cinza e ao intervalo de branco ao preto. Para cada etapa do processo de densificação foram escolhidos valores diferentes para o ajuste de acordo com as imagens obtidas da tomografia, o que resultou na obtenção de imagens com diferentes níveis de brilho e contraste que precisaram ser ajustados por meio do programa *ImageJ*. As porosidades estimadas por meio da análise das imagens obtidas da tomografia computadorizada apresentaram grandes variações quando comparadas com as porosidades calculadas com base nas massas específicas medidas das preformas, como pode ser observado nas Figuras 4.39, 4.40, 4.41 e 4.42. As diferenças entre as porosidades estimadas por meio da análise de imagens e a experimental foram superiores a 40% nas etapas C6 e G5 para o compósito 3D e nas etapas de C5 e C6 para o compósito 4D. As menores diferenças foram observadas nas etapas C4 (~13%) para o compósito 3D e G1 (~9%) para o compósito 4D. A escolha de “janela” durante o ensaio tomográfico é um fator importante que está atrelado ao ajuste de contraste de imagem realizado pelo operador do tomógrafo, e que por sua vez influencia nos resultados de porosidade, causando as discrepâncias observadas.

## CAPÍTULO 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 Conclusões

No presente trabalho, parâmetros de processo foram estabelecidos para a obtenção de compósitos termoestruturais de Carbono Reforçado com Fibras de Carbono (CRFC) 3D ortogonal e 4D planar. A eficiência do processo foi monitorada por meio de ensaios de resistividade elétrica e por meio da análise de imagens das amostras obtidas a partir da tomografia computadorizada, realizadas após cada etapa do processo de densificação.

Valores teóricos de massa específica foram calculados ao final de cada etapa do processo de densificação e obtendo-se valores de 1,511 e 1,507 g/cm<sup>3</sup> para os compósitos CRFC 3D e 4D respectivamente, após seis ciclos de impregnação/carbonização e cinco ciclos de grafitização.

Diante dos resultados apresentados neste trabalho, conclui-se que:

- A diminuição do grau de desordem da estrutura da matriz carbonosa, confirmada pelos resultados da espectroscopia Raman e de raios-X, e do nível de porosidade dos compósitos CRFC 3D e 4D para 12 e 14% no final do processo de densificação, promoveram a queda dos valores de resistividade elétrica que passaram de 0,15 e 0,22  $\Omega \cdot m$  no início do processo, para 0,07 e 0,08  $\Omega \cdot m$  no final do processo, para os compósitos CRFC 3D e 4D, respectivamente. Os valores de resistividade elétrica medidos no final do processo ainda estão acima de compósitos CRFC de baixa porosidade (~5%).
- A técnica de tomografia computadorizada escolhida para monitorar o processo de densificação dos compósitos CRFC 3D e 4D mostrou-se adequada para este fim. Os diferentes valores de unidades Hounsfield (HU) obtidos para cada etapa do processo confirmaram as alterações ocorridas nas estruturas dos compósitos CRFC (aumento da massa específica e queda no nível de porosidade). Os valores médios de HU foram cerca de -100 no início do processo de densificação e em torno de 200 no final do processo. Os resultados obtidos por meio da tomografia computadorizada indicaram que os compósitos CRFC 3D e 4D tiveram um comportamento similar durante o processo de densificação.
- A análise das imagens obtidas por meio da tomografia computadorizada indicaram uma diminuição no nível de porosidade das amostras durante o processo de densificação. No final do processo de densificação a porosidade

estimada para os compósitos CRFC 3D e 4D com base nas imagens analisadas foi de 7,5 a 11,5 e de 8,5 a 11,0% respectivamente, contra uma porosidade calculada entre 12 e 14%. A utilização desta técnica confirmou o adensamento dos compósitos durante o processo.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Determinação da resistividade elétrica dos compósitos CRFC por meio de outros métodos tais como o método do eletrômetro (método duas pontas) utilizado em materiais de altíssima resistência elétrica (geralmente acima de  $10^9 \Omega$ ) e por meio da espectroscopia de impedância, e utilizar os resultados obtidos como parâmetro de comparação com os deste trabalho.
- Determinação de um modelo teórico para prever a resistividade elétrica de compósitos CRFC multidirecionais.
- Utilização da técnica de microtomografia computadorizada ( $\mu$ CT) que provê imagens da estrutura interna das amostras com alta resolução espacial (50 a 100  $\mu$ m). Esta técnica permite caracterizar de forma mais precisa a distribuição da porosidade, tamanho dos poros e a massa específica das amostras de compósito CRFC.

## CAPÍTULO 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAI, Y. Structure and Properties of Pitch-Based Carbon Fibers. **Nippon Steel Technical Report**, n. 59, 1993.

AMERICAN ASSOCIATION OF PHYSICISTS IN MEDICINE. **Specification and acceptance testing of computed tomography scanners**. n. 39, New York: American Institute of Physics, AAPM, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C20**: Apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water. Philadelphia, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C611**: standard test method for electrical resistivity of manufactured carbon and graphite article at room temperature. Philadelphia, 1984.

BEAUGRAND, S. et al. Rapid densification of carbon-carbon composites by film-boiling process. *Carbon*, v. 21, n. 5, 2001.

BEHRENDTS, B.; MULLER, M. Technologies for thermal protection systems applied on reusable launch. **Acta Astronaut**, n. 55, p. 529-536, 2004.

BOURRAT, X. et al. Low Temperature Pyrocarbons. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v.17, n.6, p.1090-1095, 2006.

BUCKLEY, J. D. Carbon-carbon, an overview. **Ceramic Bulletin**, v.67 n.2, p.364-368, 1988.

BUCKLEY, J. D.; EDIE, D. D. **Carbon-carbon materials and composites**. Noyes Publications, 1993.

BUSSE, T. X-Ray interactions. Chapter 12 lecture notes. Disponível em: <<http://whs.wsd.wednet.edu/faculty/busse/mathhomepage/bussclasses/radiationphysics/lecturenotes/chapter12.html>> Acesso em: 11 mai. 2012.

BUYNAK, C. F.; BOSSI, R. H. Applied X-ray computed tomography. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, p.772-774, 1995.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**, 7<sup>a</sup> Ed., John Wiley & Sons, 2006.

CAMPBELL, D.; PETHRICK, R. A.; WHITE, J. R. **Polymer Characterization – Physical Techniques**, 2. ed., Stanley Thornes Ltd, 2000.

CASTIGLIONI, C.; NEGRI, F.; RIGOLIO, M.; ZERBI, G. **Chemistry and Physics**, v.115, p.3769, 2001.

CARLOS, M. T. Polígrafo do curso de tomografia computadorizada : formação da imagem e radioproteção. IRD – CNEN, 2001.

CATTIN, P. C. **Imaging modalities: X-ray, CT, Fluoroscope**. Biomedical Image Analysis. MIAC, University of Basel. Abril, 2012. Disponível em: <<http://miac.unibas.ch/BIA/06-Xray.html>>. Acesso em: 11 mai. 2012

CELZARD, J. F. ; MARÊCHÉ, F. ; PAYOT, G. F. Electrical conductivity of carbonaceous powders, **Carbon**, v.40, n.15, p. 2801-2815, 2002.

CHEKANOVA, V. D.; FIALKOV, A. S. Vitreous carbon (preparation, properties and applications). **Russian Chemical Reviews**, v. 40, n. 5, p. 413-428, 1971.

CHO, D.; AHN, Y. S.; LEE, J. Y. Effect of resin impregnation methods at the early of densification on the impregnation efficiency, microstructure, and thermal stability of carbon-carbon composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, p. 183-192, 2002.

CLAUß, B. **Fibers for Ceramic Matrix Composites**. Ceramic Matrix Composites. Edited by Walter Krenkel, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2008.

CORCUERA, V. C. **Caracterização térmica e elétrica de materiais obtidos por compactação de grafite expandido**. 2009. 108f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2009.

COSTA, L. F. **Obtenção de tabela de quantização para compressão de imagens utilizando algoritmos genéticos**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2005, 141f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.

CUESTA, A.; DHAMELIN COURT, P.; LAUREYNS, J.; MARTINEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D.. Raman Microprobe Studies on Carbon Materials. **Carbon**, v. 32, n. 8, p. 1523-1532, 1994.

DAHAMI, T. L. et al. **Development of Isotropic Carbon-Carbon Composites for Thermal Management**. Disponível em: <[http://acs.omnibooksonline.com/data/paper/2001\\_P3.22.pdf](http://acs.omnibooksonline.com/data/paper/2001_P3.22.pdf)> Acesso em 23 abr. 2010.

DELHAES, P. Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials. **Carbon**, v.40, p.641-657, 2002.

DIEFENDORF, R. J. Continuous carbon fiber reinforced carbon matrix composites. **Composites**, Engineered Materials Handbook, Ohio: ASM International, v.1, p.911-914, 1987.

DINGELL, C.; JOHNS, W. A.; WHITE, J. C. O Futuro da Exploração Espacial. **Scientific American Brasil**, p. 32-47, novembro 2007.

DONNET, J. B. **Carbon Fibers**. 3<sup>rd</sup> ed. Marcell-Dekker, Inc, 1998.

DOUARCHE, N. et al. Relations between X-ray tomography, density and mechanical properties in carbon-carbon composites. **Carbon**, v.39, p.1455-1465, 2001.

DU, G.W.; KO, F. Analysis of multiaxial wrap-knit preforms for composite reinforcement. **Composites Science and Technology**, v.56, n.3, p.253-260, 1996.

DUTRA, C. H. M. C.; CASTRO, L. D.; ANDRADE, C. T. Obtenção de piches mesofásicos em dois estágios a partir de piche de petróleo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.18, n.4, p.307-311, 2008.

EDIE, D. D. The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers. **Carbon**, v.36, n.4, p.345-362, 1998.

EDWARDS, I. A. S. et al. **Introduction to carbon science**. Boston: Harry Marsh, 1989. 321 p.

ELBERN, A., **Tomografia computadorizada – Princípios básicos – revisão de alguns conceitos**. Disponível em: <[www.cefetsc.edu.br/~radiologia/downloads/material\\_didatico\\_ct\\_principios\\_basicos.pdf](http://www.cefetsc.edu.br/~radiologia/downloads/material_didatico_ct_principios_basicos.pdf)> Acesso em 17 jul. 2007.

ESLAMI, F. R., SHOKUHFAR, A., SEDGHI, A. Conversion of Modified Commercial Polyacrylonitrile Fibers to Carbon Fibers. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, n.35, 2007.

FATHOLLAHI, B.; CHAU, P. C., WHITE, J. L. Injection and stabilization of mesophase pitch in the fabrication of carbon-carbon composites. Part I: Injection process. **Carbon**, v.43, p.125-133, 2005.

FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, n. 143, p.47-57, 2007.

FITZER, E., MANOCHA, L. M., **Carbon reinforcements and carbon/carbon composites**. Berlin: Springer Verlag, 1998.

GAIER, J. R. et al. **The Resistivity of Intercalated Graphite-Carbon Composite Preforms**. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITES/NANO ENGINEERING, 10., 2003, New Orleans: David Hui, ed., ICCE, 2003, 195 p.

GAY, D.; HOAS, S. V.; TSAI S. W. **Composite Materials: Designer and Applications**. CRC Press, 2003.

GODOI, W. C. **Tomografia**. 2010. Disponível em: <[www.walmorgodoi.com/aulascamoes/Apostila\\_Tomografia\\_Walmor\\_2010\\_Cap1e2.pdf](http://www.walmorgodoi.com/aulascamoes/Apostila_Tomografia_Walmor_2010_Cap1e2.pdf)>. Acessado em 12 mar. 2010.

GONÇALVES, A. **Análise experimental da estabilidade e resistência de cilindros de carbono/epóxi submetidos a cargas compressivas uniaxiais**. 1997. 85f. Dissertação (Mestrado) – CTA/ITA, São José dos Campos, 1997.

GONÇALVES, A.; BARBOSA, C. A. L.; SILVA, H. P. Desenvolvimento de tubeiras para o Veículo Lançador de Satélites Brasileiro (VLS-1). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA (CBCIMAT), 16., 2002, Natal. **Anais...** Natal, 2002. p. 2161-2167.

GONÇALVES, A. **Caracterização de Materiais Termoestruturais a Base de Compósitos Carbono Reforçados com Fibras de Carbono (CRFC) e Carbonos Modificados com Carbetto de Silício (SiC)**. 2008. 226f. Dissertação (Doutorado) – ITA/CTA, São José dos Campos, 2008.

GONÇALVES, A. **Caracterização Térmica e por Microscopia de Gargantas de Tuberias de Uso em Veículos Espaciais**. Relatório Técnico, Instituto de Aeronáutica e Espaço, Projeto P&D em Tecnologia Associadas a Veículos Lançadores, 2006.

GONZALES, R. C., WOODS, R. E., **Digital image processing**. Addison-Wesley Publishing Company, 1992.

GRADY, J. K. Fracture Toughness Testing of Polymer Matrix Composites. In: CHEREMISINOFF, N. P. **Handbook of Ceramics and Composites**. v.2, Mechanical Properties and Specialty Applications, 1993.

GRUBER, T.; ZERDA, T.W.; GERSPACHER, M. Raman studies of heat-treated carbon-blacks. **Carbon**, v.32, n.7, p.1377-1382, 1994.

HANKE, R.; FUCHS, T.; UHLMANN, N. X-ray based methods for non-destructive testing and material characterization. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**. 2008.

HAWYES, V. J.; CURTIS, P. T.; SOUTIS, C. Effect of impact damage on the compressive response of composite laminates. **Composites Part A – Applied Science and Manufacturing**, v. 32, n. 9, p. 1263-1270, 2001.

HERNANDEZ, J. G.; CALDERON, I. H.; LUENGO, C. A.; TSU, R. **Carbon**, v.20, p.201, 1982.

HOFFMAN, W. P., HURLEY, W. C., LIU, P. M. **Journal Material Research**, v. 6, p. 1685, 1991.

HU, H-L., et al. Influence of adding MCMB into carbon/carbon composites reinforced by PAN Base No-woven carbon fabrics on their microstructure and performances. **Materials Letters**, v. 59, p. 2746-2750, 2005.

HUBBELL, J. H.; SELTZER, S. M. **Tabelas dos Coeficientes de Atenuação de Massa de Raios-X e Coeficientes de Absorção de Massa**, NIST, 1996. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/cover.html>>. Acesso em 15 abr. 2010.

HUDA, W., SLONE, R. **Review of Radiologic Physics**. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 1995.

JENKINS, G. M.; KAWAMURA, K. **Polymeric Carbons: carbon fibre, glass and char.** Cambrige University Press, Cambridge, UK, 1976.

JENKINS, R.; GOULD, R.W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-ray spectrometry.** New York: Marcel Dekker, 1981. 586 p.

JOHNSON, D. J. Carbon fibres: manufacture, properties, structure and applications. In: Marsh, H. **Introduction to Carbon Science.** London: Butterworths & Co Ltd., 1989, cap. 6, p. 197-228.

JULIÃO, J. T. **Desenvolvimento de fibras de carbono e precursores de alto valor agregado a partir de óleo decantado.** 2002. 116f. Dissertação (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2002.

JOO, H.-J.; OH, I.-H. The effect of pressure on the properties of carbon/carbon, composites during the carbonization process. **Carbon Science**, v.3, n.2, p.85-92 (em coreano), 2002.

KAK, A. C.; SLANEY, M. **Principles of computerized tomographic imaging.** Society of Industrial and Applied Mathematics, 2001. Disponível em: <<http://www.slaney.org/pct/pct-toc.html>>. Acesso em: 18 de jun. 2007.

KITTEL, C. **Intruducion to Solid State Physics.** Wiley, 1996.

KLAVANSKY, D. Disponível em: <[hypertextbook.com/facts/2007/DanaKavlansky.shtm](http://hypertextbook.com/facts/2007/DanaKavlansky.shtm)> Acesso em 22 jun 2012.

KLEIN, A. J. Which Weave to Weave. **Advanced Materials and Processes**, v.3, p.40, 1986.

KO, F. K. Preform fiber architecture for Ceramic-Matrix Composites. **Ceramic Bulletin**, v.68, n.2, p.401, 1989.

KO, T.; KUO, W.; CHANG, Y. Raman Study of the Microstructure Changes of Phenolic Resin during Pyrolysis. **Polymer Composites**, v. 21, n. 5, p. 745-750, 2000.

KOSTIKOV, V. I. **Fibre Science and Technology.** [S. l.]: Chapman & Hall, 1995 (Soviet Advanced Composites Technology Series).

KOTLENSKY, W. V.; FISCHBACH, D. B. Tensile and structural properties of glassy carbon. NASA Technical Report, n. 32-842, 1965.

KOVÁČIK, J. Electrical Conductivity of Two-phase Composite Material. **Scripta Materialia**, v. 39, n. 2, pp. 153-157, 1998.

KOWBEL, W., CHELLAPPA, V., WITHERS, J. C. Applications of net-shaped molded carbon-carbon composites in IC engines. **Journal of Advanced Materials**, July, p. 2-7, 1996.

LANDAU, L. D., LIFSHITZ, E. M. Electrodynamics of continuous media, **GITTL**, Moscow, 1957.

LEITE, C. C.; AMARO JR, E.; OTADUY, M. G. **Física básica da tomografia computadorizada**. Disponível em: <<http://www.hcnet.usp.br/inrad/departamento/graduacao/aula/Fisica%20basica%20da%20tomografia%20computadorizada.doc>> Acesso em 17 ago. 2007.

LI, L.; CHUNG, D. D. L. Electrical and Mechanical Properties of Electrically Conductive Polyethersulfone Composites. **Composites**, v. 25, n. 3, pp. 215-224, 1992.

LÜDENBACH, G.; PETERS, P. W. M.; BUNK, W. Carbon fibre reinforced carbon produced by polymer impregnation and pyrolysis. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v.30, n.4, p.185-190, 1999.

MANHAMI, L. G. B. **Propriedades estruturais de grafites para aplicação em gargantas de tuberias de foguetes a propelente sólido**. 2002. 154f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

MANOJ, S. ET AL. Comparison of structural properties of pitches prepared from petroleum refinery / petrochemical residues using NMR spectroscopy. **The Open Petroleum Engineering Journal**, n. 5, p. 14-20, 2012

MACHERZYNSKA, B.; BLAZEWICZ, S. Effect of intercalation on electrical and mechanical properties of C/C composites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 1745-1750, 2004.

MALLICK, P. K. **Fiber reinforced composites: materials, manufacturing and design**. 2.ed. New York: Marcel Dekker, 1993. p.15-90.

MANOCHA, L. M., High performance carbon-carbon composites. **Sadhana**, v.28, p.349-358. 2003.

MARCONATO, J. A. **Redução de Dose de Radiação e Aumento na Vida Útil do Tubo de Raios X em um Equipamento de Tomografia Computadorizada**. 2005. 93f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Faculdade de Medicina/Radiologia, 2005.

MARQUES FILHO, O., VIEIRA NETO, H., **Processamento digital de imagens**. Brasport Livros e Multimídia, Rio de Janeiro, 1999.

MASSON, J. C. **Acrylic fiber technology and applications**. Marcel Dekker, 388p. 1995.

MATTHEWS, F.L.; RAWLINGS, R.D. **Composite materials: engineering and science**. London: Chapman & Hall, 1994, 470 p.

MATZINOS, P. D.; PATRICK, J. W.; WALKER, A. The efficiency and mechanism of densification of 2-D C/C composites by coal-tar pitch impregnation. **Carbon**, v. 38, p. 1123-1128, 2000.

McALLISTER, L. E., LACHMAN, W. L. Multidirectional Carbon/Carbon Composites. In:\_\_\_\_. **Fabrication of composites**. Handbook of Composites, v. 4, Elsevier Science Publishers, 1983, p. 109-176.

McNEIL, D. Tar and Pitch. In : **Kirk Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology**. John Wiley & Sons, v.22, p.564-600, 1980.

MONTES-MORÁN, M. A., YOUNG, R. J., Raman Spectroscopy Study of HM Carbon Fibres: Effect of Plasma Treatment on the Interfacial Properties of Single Fibre/epoxy Composite – Part I: Fibre Characterisation. **Carbon**, v.40, 2002.

NGAI, T. **Carbon-Carbon Composites**. International Encyclopedia of Composites. Stuart M. Lee. VCH Publishers, 1991.

OH, I.S.; KIM, J. I.; KIM, K. W. ; JOO, J. H. Effects of pressure on the pore formation of carbon/carbon composites during carbonization. **Journal of materials science**, n.34, p.4585-4595, 1999.

OLIVEIRA, M. G. N. **Avaliação e caracterização do espalhamento dos raios X em tecidos e simuladores mamográficos usando simulação de Monte Carlo**. 2005. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Nuclear) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

OLIVEIRA, M. C. **Visualização de volumes em morfometria de estruturas cerebrais a partir de imagens de ressonância magnética nuclear**. 2002. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada à Medicina e Biologia) – Faculdade de Filosofia , Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.

PANDOLFO, A. G., HOLLENKAMP, A. F., Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 11-27, 2006.

PANZO, A. N.; FIGUEROA, H. E. H.; HERNANDEZ, M. F. G. Simulação dos efeitos não ionizantes da radiação eletromagnéticas na cabeça humana. Disponível em: <[www.pnp.unicamp.br/pibic/congressos/xixcongresso/paineis/094606.pdf](http://www.pnp.unicamp.br/pibic/congressos/xixcongresso/paineis/094606.pdf)> Acesso em: 16 ago. 2012.

PARDINI, L. C., Preformas Tri-direcionais (3D) e Tetra-direcionais (4D) para Compósitos Termo-estruturais, **NT-05/AMR/98**. Divisão de Materiais, IAE/CTA, Jul/1998. 37p.

PARDINI, L. C., Preformas para Compósitos Estruturais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.10, n.2, p.100-109, 2000.

PARDINI, L.C. **Tópicos avançados em carbonos estruturais**. In: \_\_\_\_\_.Notas de aula, caps. 2, 6, 10, 2004, ITA, São José dos Campos, SP, 2004.

PARDINI, L.C.; LEVY NETO, F. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 2006. 313 p.

PARDINI, L.C., GONÇALVES, A. Processamento de Compósitos Termoestruturais de Carbono Reforçado com Fibras de Carbono. **Journal of Aerospace and Technology and Management**, v.1, n.1, Jan. – Jun., 2009.

PEDROTTI, A., et al. Tomografia computadorizada aplicada a estudos de um Planossolo. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 38, n. 7, p. 819-826, 2003.

PEEBLES, L. H. **Carbon Fibers – Formation Structure and Properties**, CRC Press Inc, 1994.

PHILLIPS, D. H., LANNUTTI, J. J., Measuring physical density with X-ray computed tomography. **NDT&E International**, v. 30, n. 6, pp. 339-350, 1997.

PIDWIMY, M., VALERY, C. **Electromagnetic Radiation. Encyclopedia of Earth**, 2008. Disponível em: <[http://www.eoearth.org/article/Electromagnetic\\_radiation](http://www.eoearth.org/article/Electromagnetic_radiation)>. Acesso em: 15 out. 2010.

PIERSON, H. O., **Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: Properties, Processing and Applications**. Park Ridge: Noyes Publications, 1993. 399 p.

PRIMAK, W., FUCHS, L. H. Electrical conductivities of natural graphite crystals. **Physical Review**, v. 94, n. 1, p. 22-30, 1954.

RASBAND, W. Disponível em: <<http://rsb.info.nih.gov/ij>> Acesso em: 20 mai 2008.

RELLICK, G. Densification efficiency of carbon-carbon composites. **Carbon**, v. 28, n. 4, p. 589-594, 1990.

REED-HILL, R. E. **Princípios de metalurgia física**, 2ª ed., Editora Guanabara Dois, 1982.

REYNOLDS, W. N., **Physical properties of graphite**. New York: Elsevier Science Publishers, 1968.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. O Uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.10, n. 2, 2000.

RIBEIRO, J. L. P. **Predição de propriedades elásticas de compósitos termoestruturais com reforço multidirecional**. 2006. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – ITA/CTA, São José dos Campos, 2006.

ROVILLAIN, D. et al. Film boiling chemical vapor infiltration: An experimental study on carbon/carbon composite materials. **Carbon**, v. 39, p. 1355-1365, 2001.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science & Engineering. R-Reports**, v. 37 n.4-6, p.129-281, 2002.

SANDOVAL, J. D.; SALINAS, J. Ótica geométrica: Introdução ao estudo da interação da luz com a matéria. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, v.7, n.1, 1990.

SAVAGE, G. **Carbon/carbon composites**. London: Chapman & Hall, 1993. 389 p.

SCHUELER, R.; JOSHI, S. P.; SCHULTE, K. Damage detection in CFRP by electrical conductivity mapping. **Composite Science and Technology**, v.61, p.921-930, 2001.

SCHUELLER, O. J. A.; BRITTAIN, S. T.; WHITESIDES, G. M. Fabrication of glassy carbon microstructures by pyrolysis of microfabricated polymeric precursors. *Advanced Materials*, v. 9, n. 6, p. 477-480, 1997.

SEIBOLD, R. W., **Carbonization of Phenolic Resin**, Mc Donnell Douglas Astronautics Company, California, USA, 1975.

SHEEHAN, J. E., BUESKING, K. W., SULLIVAN, B. J. Carbon-Carbon Composites. **Annual Reviews Materials Science**, v.24, p.19-44, 1994.

SHIMIZU, Y., et al. Evaluation of new carbon-carbon composite material for a 20 cm ion engine. Institute of Space and Astronautical Science. IEPC 2003-97. Disponível em: <[http://erps.spacegrant.org/uploads/images/images/iepc\\_articledownload\\_1988-2007/2003index/0097-0303iepc-full.pdf](http://erps.spacegrant.org/uploads/images/images/iepc_articledownload_1988-2007/2003index/0097-0303iepc-full.pdf)>. Acesso em 11 nov. 2011.

SELMO, S. **Materiais Betuminosos**, EPUSP/PCC, São Paulo, 2002, 27p. (Apostila PCC 2339, Ed. Rev.).

SIDDIQUI, A. O.; BALASUBRAHMANYAM, G. Design of Ablative Liners for High Heat and Erosive Conditions. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 24, n. 9, 2005.

SOARES, F. A. P., LOPES, H. B. M.; **Radiodiagnóstico: Fundamentos Físicos**. Florianópolis. Insular, 2003.

SOARES, F. A., LOPES H. B., **Tomografia computadorizada**. Curso técnico de radiologia, CEFET, Florianópolis, SC, nov. 2000.

SOHDA, S.; SHINAGAWA, M.; ISHII, M. Effect of carbonization pressure on carbon yield in a unit volume. **Composites: Part A**, v.30, p.503-506, 1999.

SOULE, D. E. Magnetic field dependence of the hall effect and magnetoresistance in graphite single crystals. **Physical Review**, v. 112, n. 3, p. 698-707, 1958.

SOUZA, T.; CORREIA, S. **Estudo de técnicas de realce de imagens digitais e suas aplicações.** In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 2., 2007, João Pessoa. Centro Federal de Educação Tecnológica da Paraíba, 2007.

TETZNER G. C. **Aplicação da tomografia computadorizada industrial na análise de rochas.** 2008. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

THIMOTHEO, H. P. C., **Estudo do Comportamento Ablativo de Composições Fenólicas com Carga.** 1986. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 1986.

THOMAS, C. R.; CUNNINGHAN, D. Multidirectional Reinforced Carbon-Carbon. In: \_\_\_\_\_. **Essentials of Carbon-carbon Composites.** The Royal Society of Chemistry, 1993. p. 118-142.

TRICK, K. A., SALIBA, T. E. Mechanism of the Pyrolysis of Phenolic Resin in a Carbon/Phenolic Composite. **Carbon**, v. 33, n. 11, p. 1509-1515, 1995.

TROTIGNON, J. P.; VERDU, J.; PIPERAUD, M. **Précis de Matières Plastiques – Structures, Propriétés mise em œuvre et Normalisation**, 4<sup>a</sup> Ed., AFNOR, 1986.

TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L. Raman spectrum of graphite. **Journal of Chemical Physics**, v.53, n.3, p.1126, 1970.

TZENG, S-S.; CHR, Y-G. Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 73, p. 162-169, 2002.

TZENG, SS.; PAN, JH. Densification of two-dimensional carbon-carbon composites by pitch impregnation. **Materials Science & Engineering**, v. A316, p. 127-134, 2001.

UVAROV, N. F. Estimation of Composites Conductivity Using a General Mixing Rule. **Solid State Ionics**, v. 136, pp. 1267-1272, 2000.

VASSALO, F. A., WAHL, N. E., STERBUTZEL, G. A., BREAL, J. L. **The Study of Ablation of Structural Plastic Material.** Cornell Aeronautical Laboratory, Inc. 1959. Von der Fakultät Maschinenwesen.

VEIDT, M. Stiffness properties of three dimensionally (3D) reinforced glass fabrics produced by needle-felting. Textile composites and characterization, v. 5, 1997, p. 742. Proceedings... Gold, Coast, Australia, 1997.

VIGNOLES, G. L. et al. CVD and CVI of Pyrocarbon from various precursors. **Surface & Coatings Technology**, p.242-249, 2004.

VOVCHENKO L., MATZUI L., TZAREGRADSKA T., STELMAKH O. Influence of graphite type on electrical and thermal properties of composite materials graphite organic compound, **Composites Science and Technology**, v.63, n.6, p. 807-812, 2003.

YAMAUCHI, H., HAYAKAWA, H., SUZUKI, S. Development of Three Dimensional Composite with Extremely Low Thermal Expansion Properties. **IHI Engineering Review**, v. 40, n. 1, p. 27-30, 2007.

WALSH, P. J. **Carbon Fibers**, Zoltek Corporation. Disponível em: <[www.zoltek.com/technical\\_resources/cf\\_overview.pdf](http://www.zoltek.com/technical_resources/cf_overview.pdf)>. Acesso em: 22 out. 2009.

WALSH, P. J. **ASM Handbook-Composites**. Ohio: ASM International, 2001, p. 49-53.

WIELAGE, B. et al. A cost effective route for densification of carbon-carbon composites. **Journal of Materials Processing Technology**, v.132, p.313-322, 2003.

WIENER, M. et al. Thermal conductivity of monolithic synthetic hard carbons as a function of pyrolysis temperature. Disponível em: <[www.thermophysics.ru/pdf\\_doc/AutoPlay/Docs/CollectionOfManuscripts/ECTP2005paper98.pdf](http://www.thermophysics.ru/pdf_doc/AutoPlay/Docs/CollectionOfManuscripts/ECTP2005paper98.pdf)>. Acesso em 25 jun 2012.

WINDHORST, T; BLOUNT, G. Carbon-carbon composites: a summary of recent developments and applications. **Materials & Design**, v. 18, n. 1, p. 11-15, 1997.

WU, K-W. et al. Compressivestrength of delaminated and repaired composite plates. Materials science communication. **Materials Chemistry and Physics**, v.43, n.2, p.173-177, 1996.

ZARZYCKI, J. I., **Materials Science and Technology: a Comprehensive Treatment**, v. 9, Glasses and Amorphous Materials, 1991.

ZHENG, J., et al. X-ray Tomography Study on Green State Joining of Silicon Carbide Using Polymer Precursors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 9, p. 1961-1967, 2001.

ZHENG, Z.; FELDMAN, D. "Synthetic Fiber-Reinforced Concrete", **Prog. in Polym. Science**, v.20, p.185-210, 1995.

ZHU, P. et al. X-ray Compton backs scattering techniques for process tomography imaging and characterization of materials. **Meas. Sci. Technol.** v.7, p.281-286, 1996.

ZORIN, F. I. Electric resistivity of powdered graphites. **Inorganic Materials**, v. 22:1, p. 47–49, 1986.

**APÊNDICE A – Imagens das seções transversais dos compósitos CRFC 3D obtidas por tomografia computadorizada.**

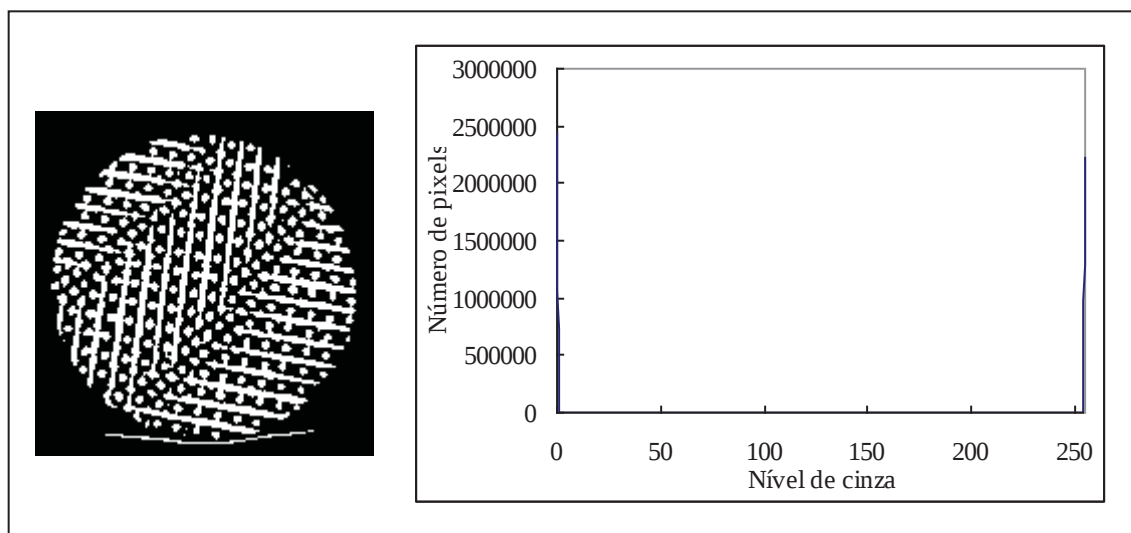


Figura A1 – Imagem 8 bits compósito CRFC 3D após 1ª etapa de carbonização e histograma.

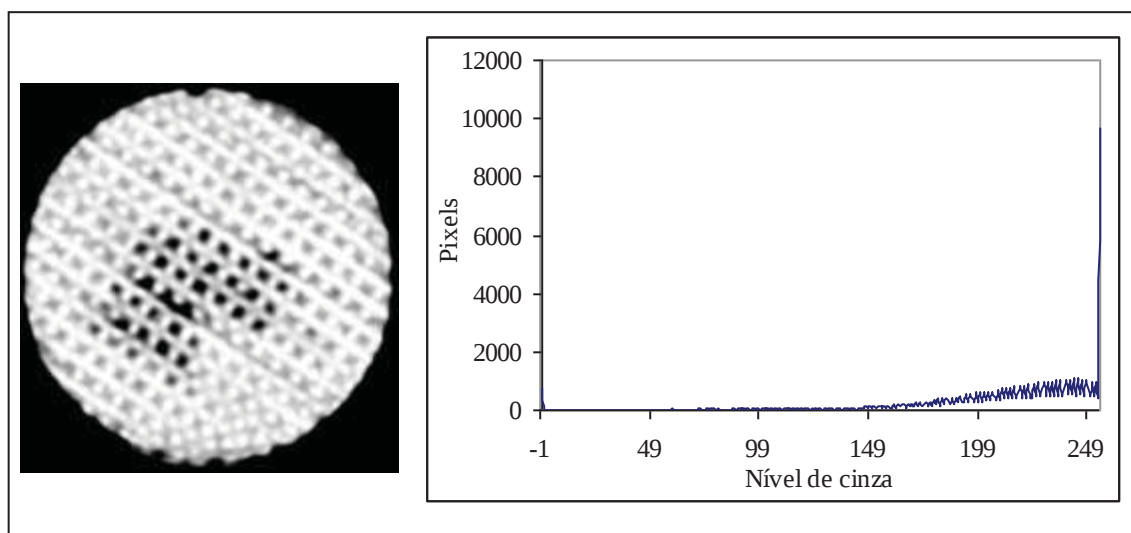


Figura A2 – Imagem 8 bits compósito CRFC 3D após 2ª etapa de impregnação e histograma.

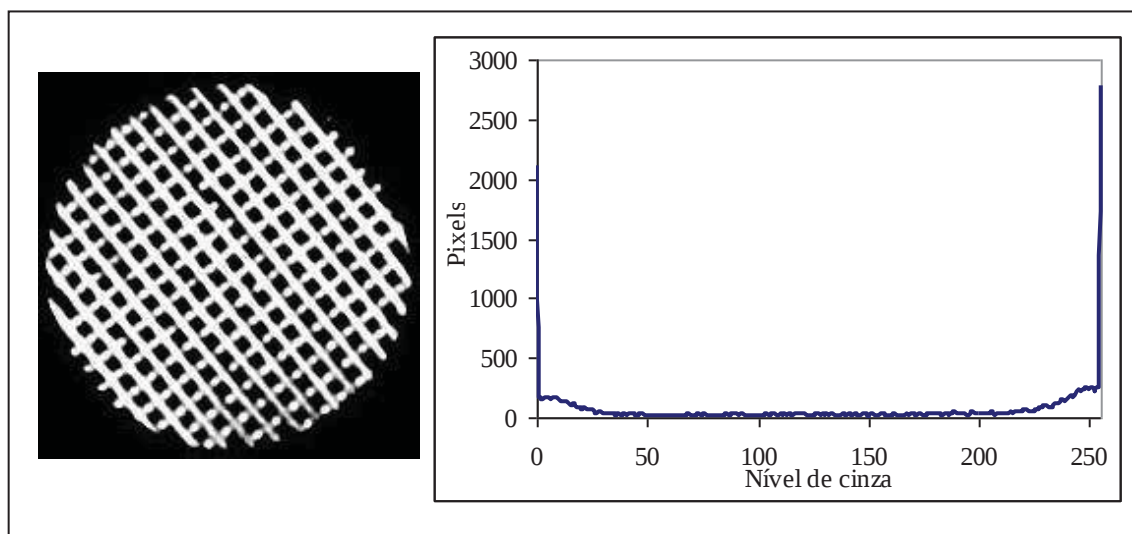


Figura A3 – Imagem 8 bits composto CRFC 3D após 2ª etapa de carbonização e histograma.

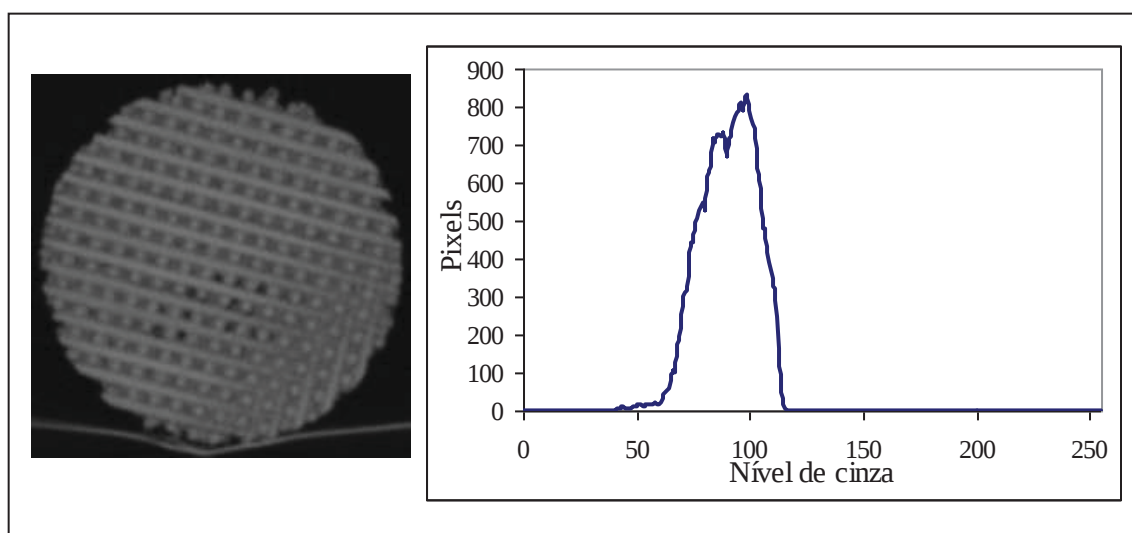


Figura A4 – Imagem 8 bits composto CRFC 3D após 1ª etapa de grafitação e histograma.

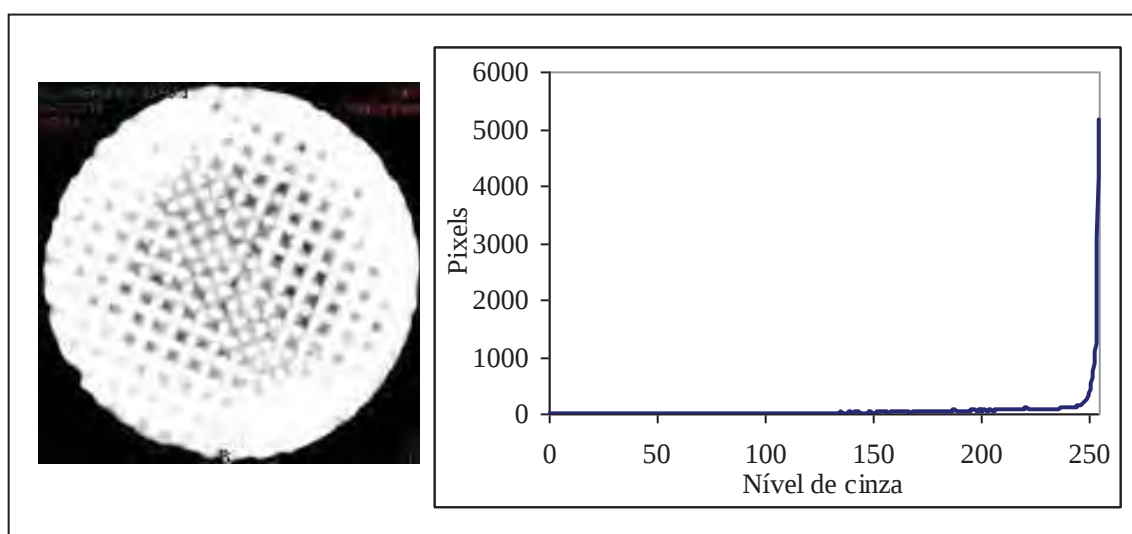


Figura A5 – Imagem 8 bits composto CRFC 3D após 3ª etapa de impregnação e histograma.

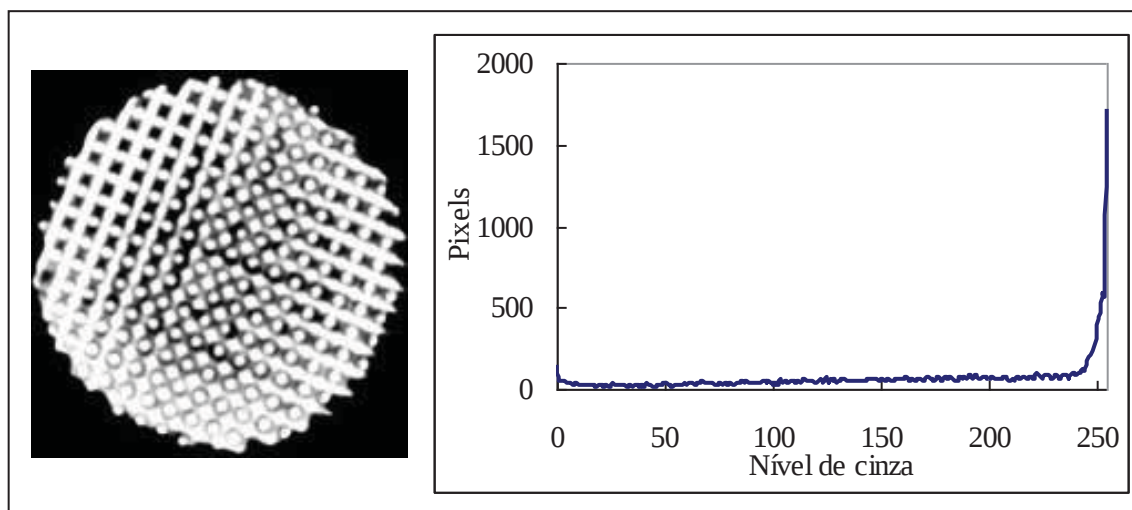


Figura A6 – Imagem 8 bits compósito CRFC 3D após 3ª etapa de carbonização e histograma.

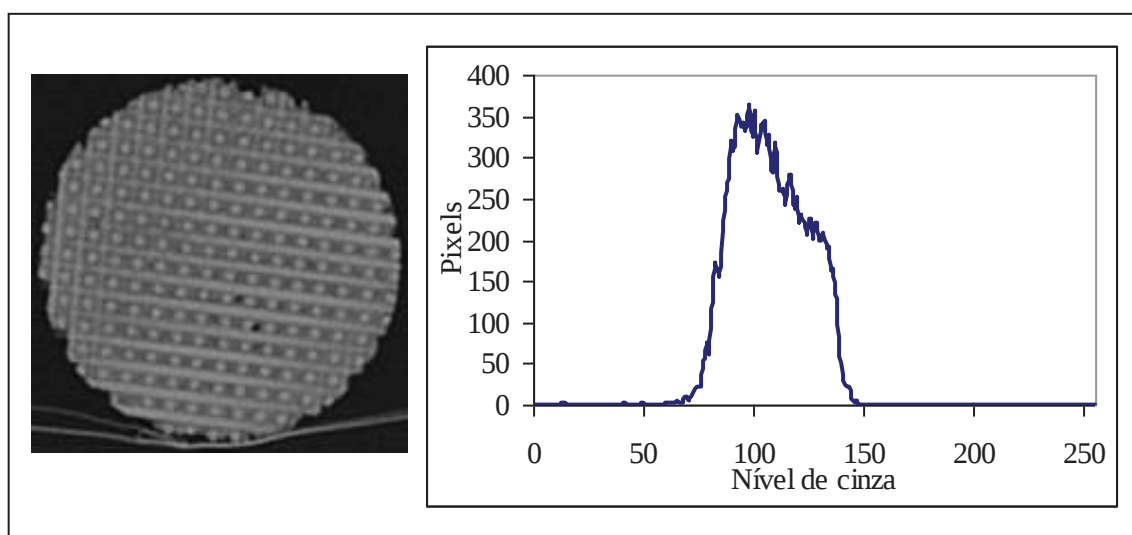


Figura A7 – Imagem 8 bits compósito CRFC 3D após 2ª etapa de grafitação e histograma.

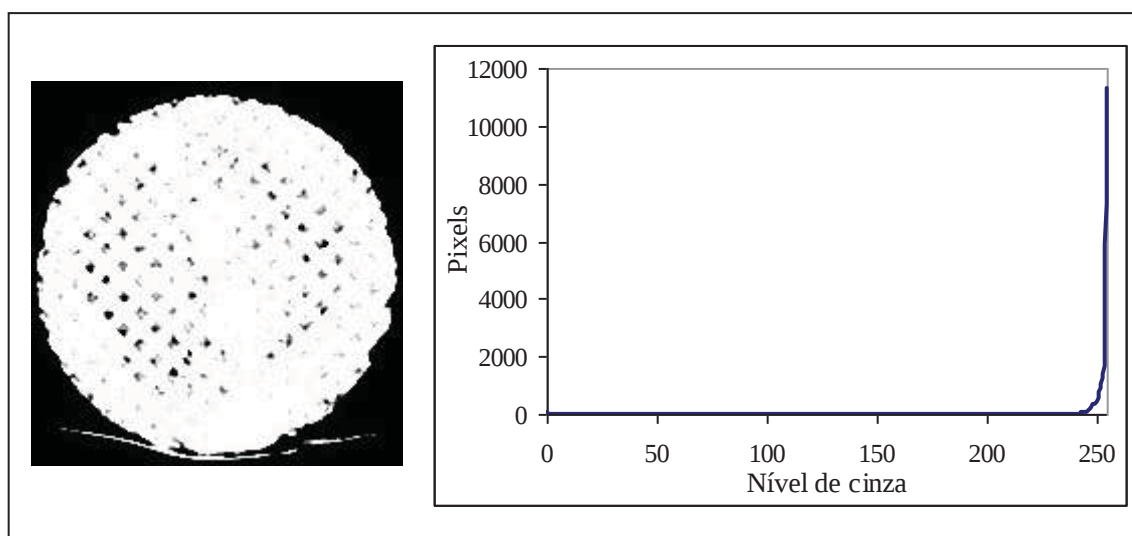


Figura A8 – Imagem 8 bits compósito CRFC 3D após 4ª etapa de impregnação e histograma.

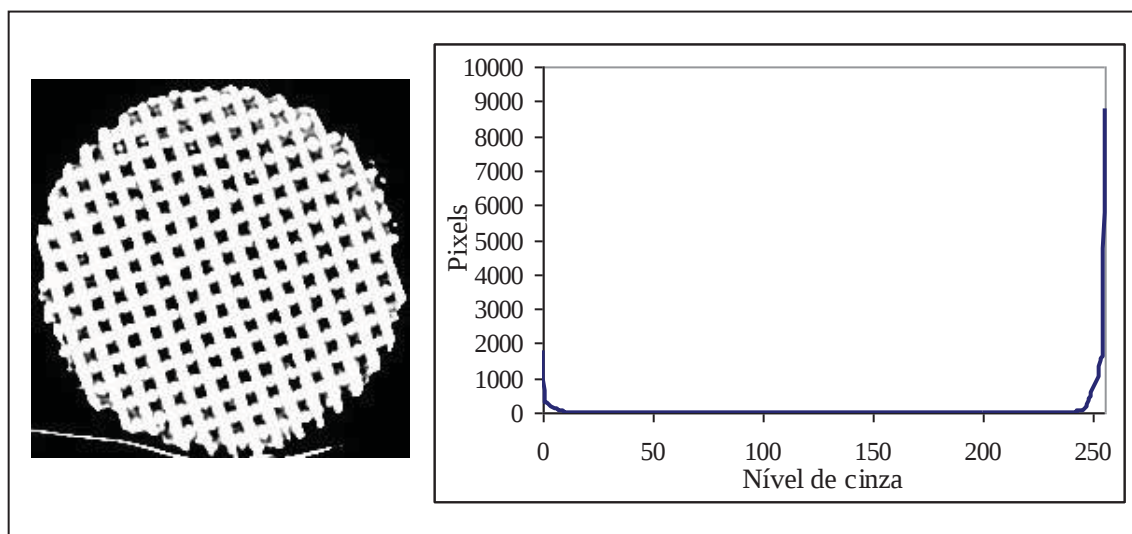


Figura A9 – Imagem 8 bits compósito CRFC 3D após 4ª etapa de carbonização e histograma.

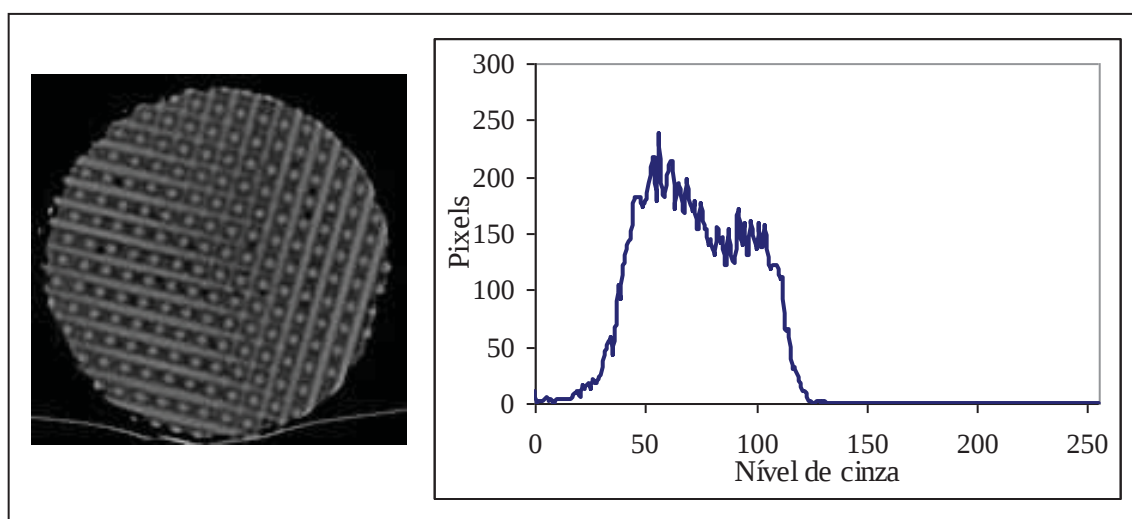


Figura A10 – Imagem 8 bits compósito CRFC 3D após 3ª etapa de grafitação e histograma.

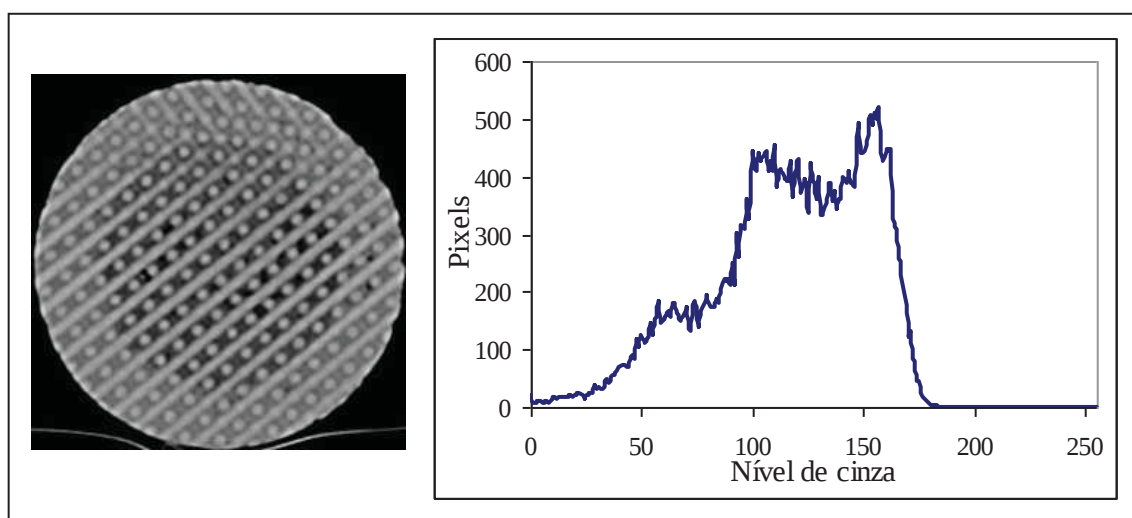


Figura A11 – Imagem 8 bits compósito CRFC 3D após 5ª etapa de impregnação e histograma.

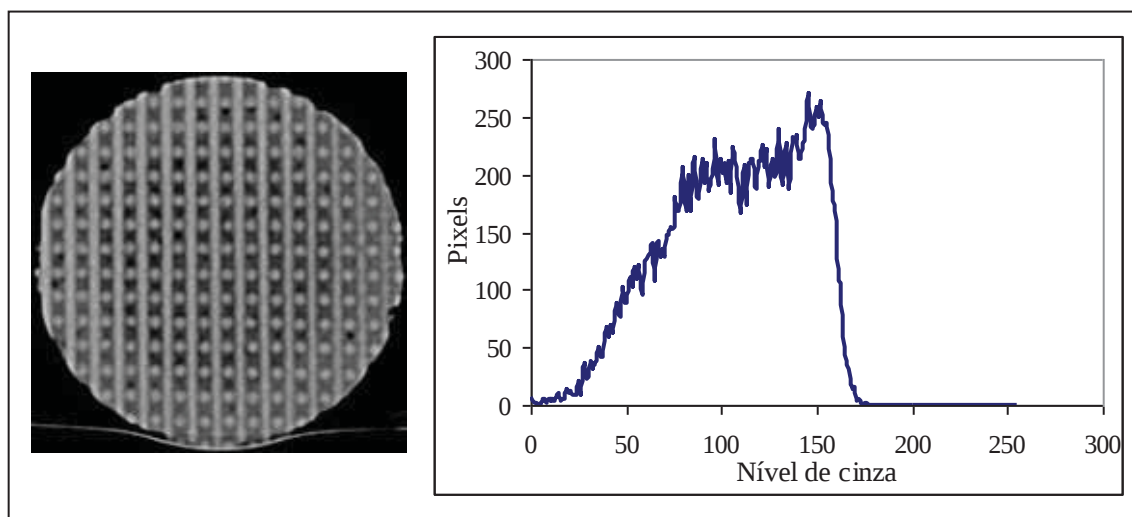


Figura A12 – Imagem 8 bits compósito CRFC 3D após 5ª etapa de carbonização e histograma

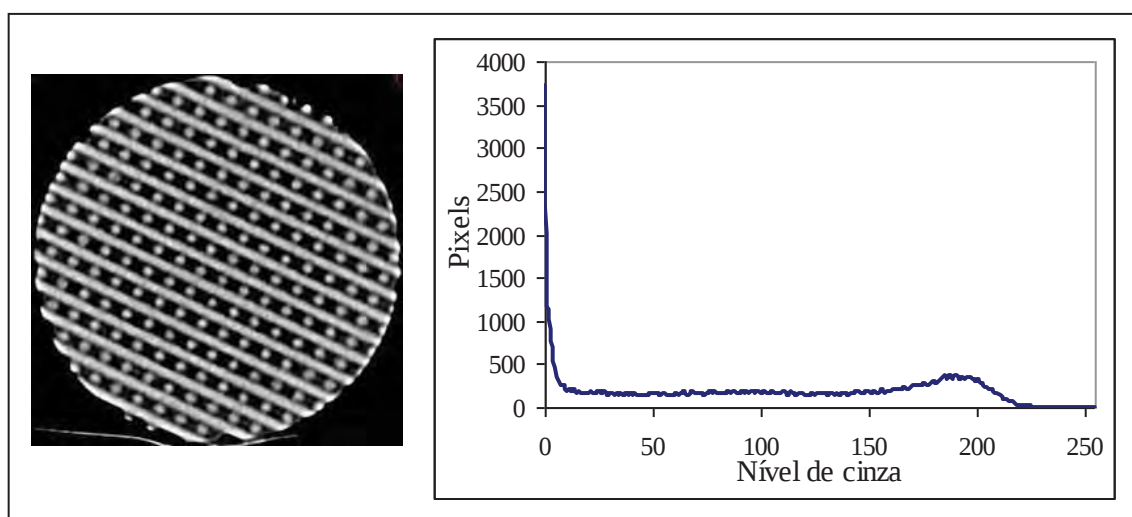


Figura A13 – Imagem 8 bits compósito CRFC 3D após 4ª etapa de grafitação e histograma.

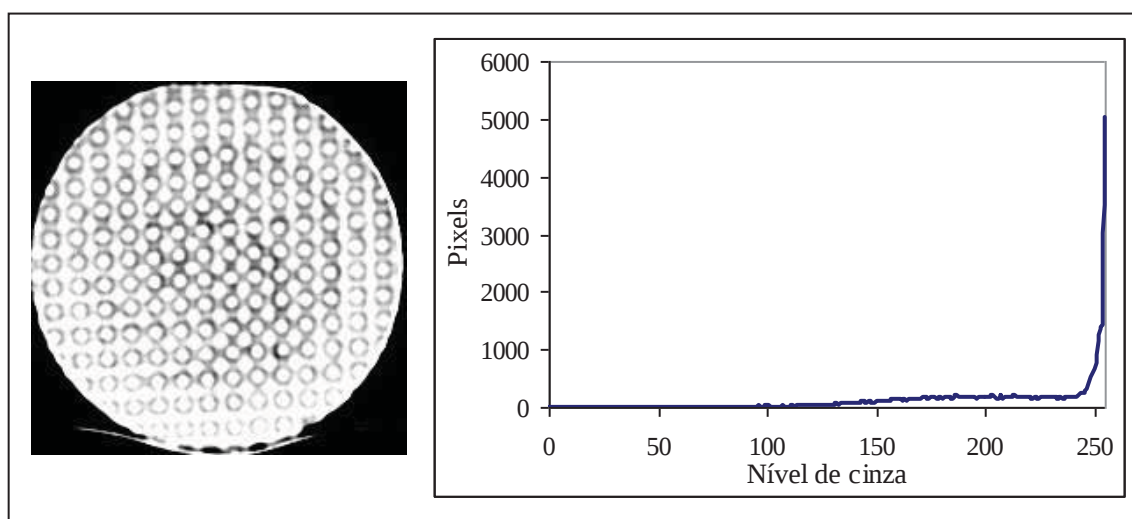


Figura A14 – Imagem 8 bits compósito CRFC 3D após 6ª etapa de impregnação e histograma.

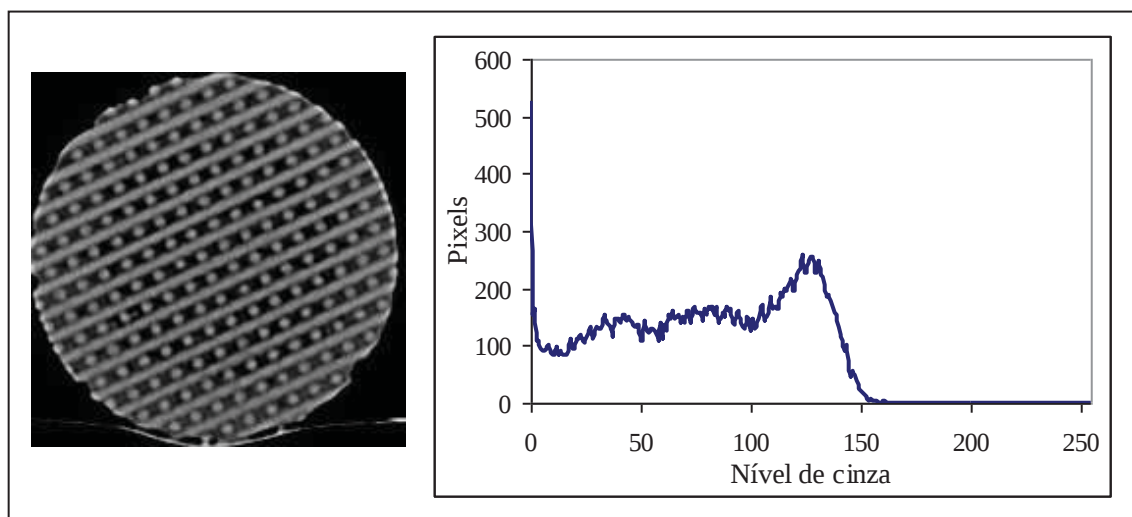


Figura A15 – Imagem 8 bits compósito CRFC 3D após 6ª etapa de carbonização e histograma

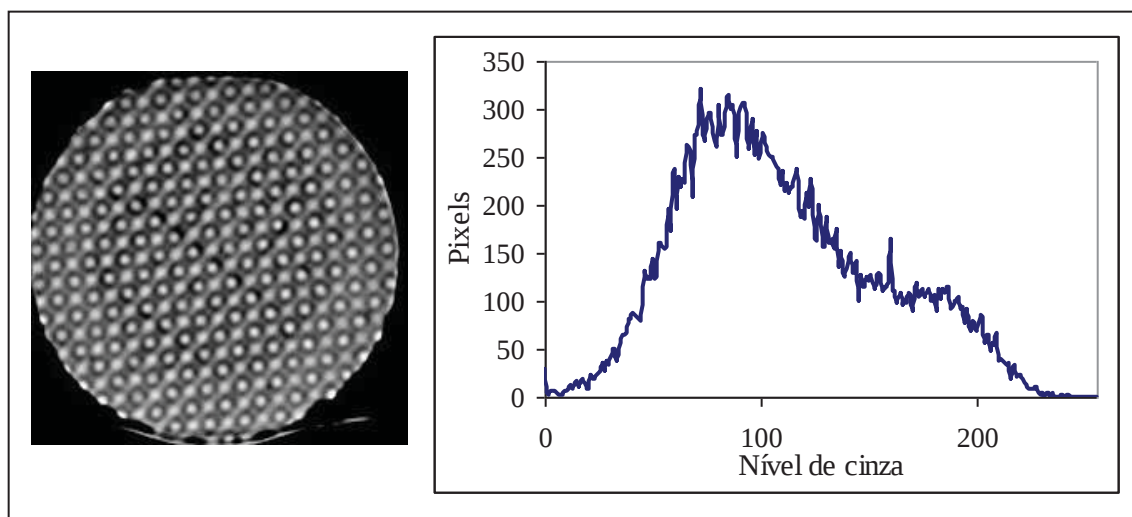


Figura A16 – Imagem 8 bits compósito CRFC 3D após 5ª etapa de grafitização e histograma.

**APÊNDICE B – Imagens das seções transversais dos compósitos CRFC 4D obtidas por tomografia computadorizada.**

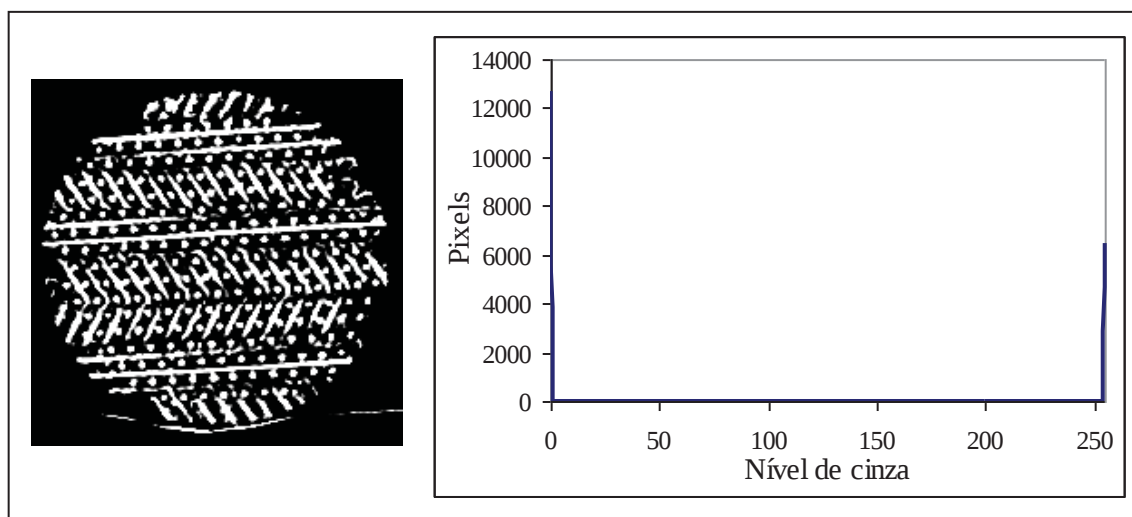


Figura B1 – Imagem 8 bits compósito CRFC 4D após 1ª etapa de carbonização e histograma.

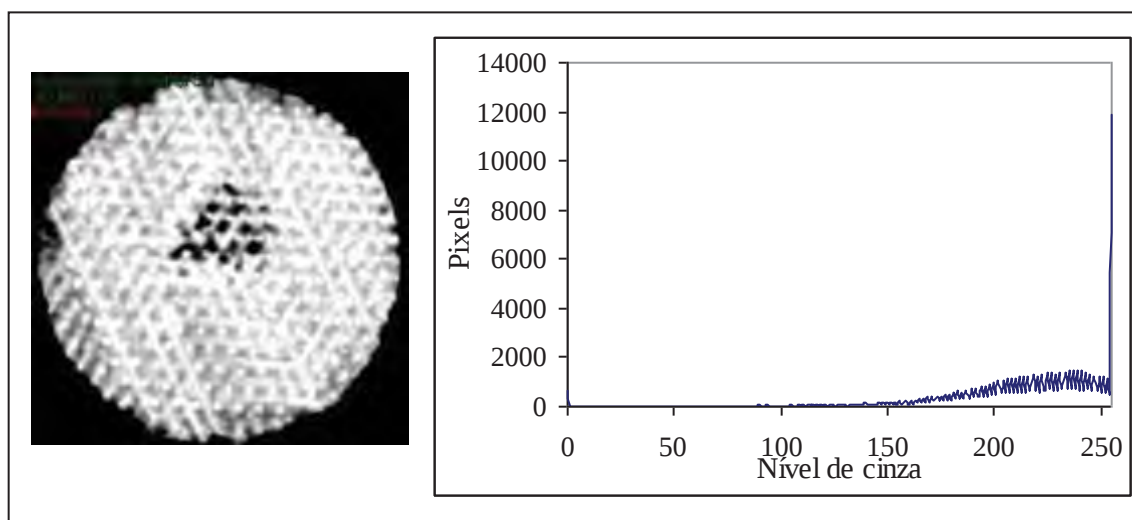


Figura B2 – Imagem 8 bits compósito CRFC 4D após 2ª etapa de impregnação e histograma.

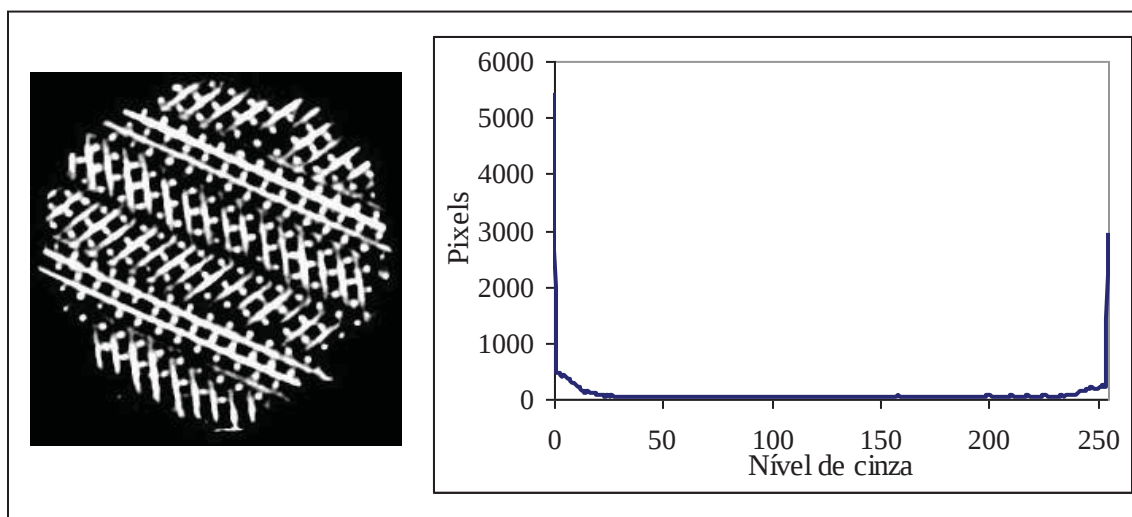


Figura B3 – Imagem 8 bits compósito CRFC 4D após 2ª etapa de carbonização e histograma.

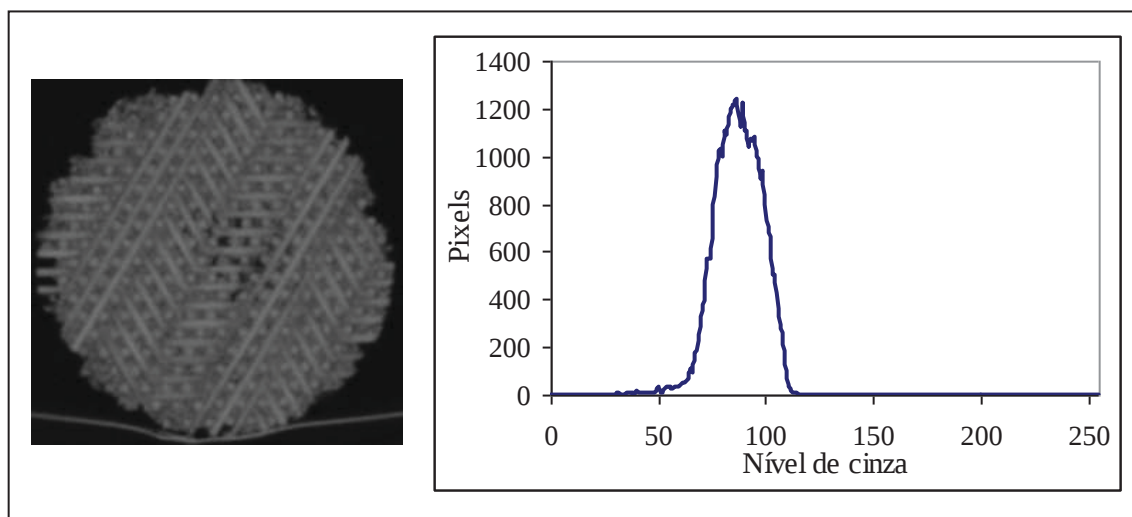


Figura B4 – Imagem 8 bits compósito CRFC 4D após 1ª etapa de grafitação e histograma.

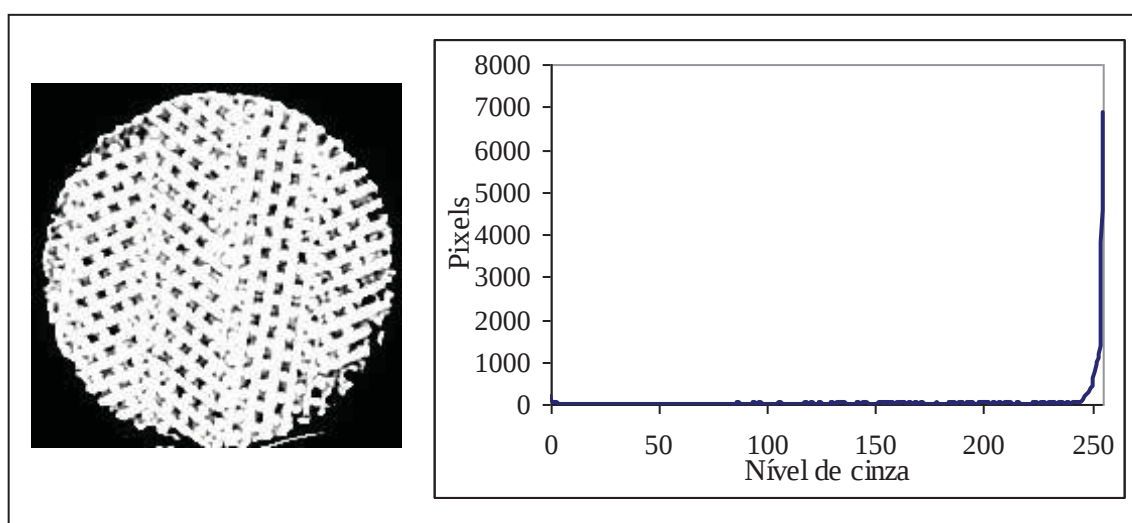


Figura B5 – Imagem 8 bits compósito CRFC 4D após 3ª etapa de impregnação e histograma.

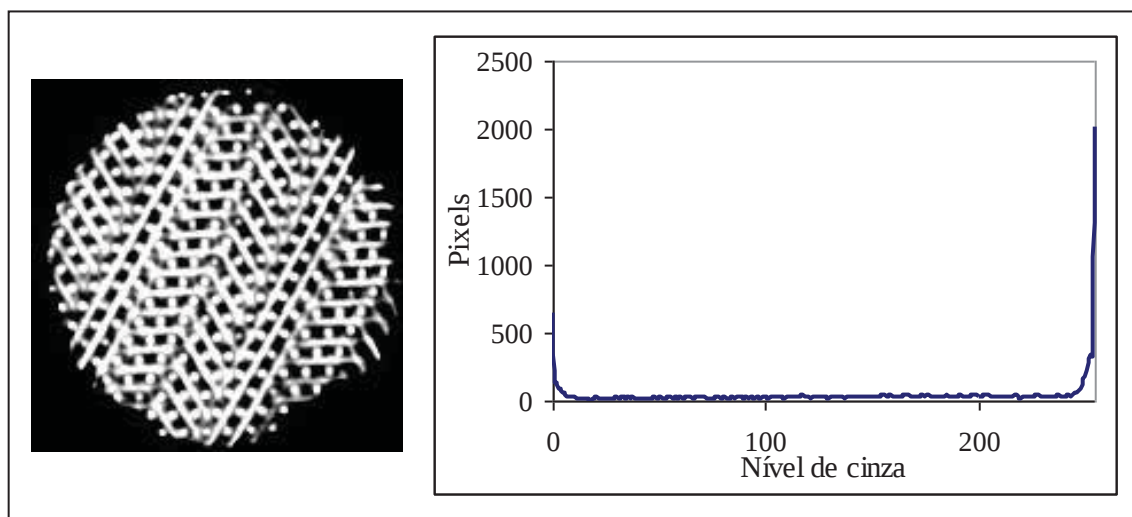


Figura B6 – Imagem 8 bits compósito CRFC 4D após 3ª etapa de carbonização e histograma.

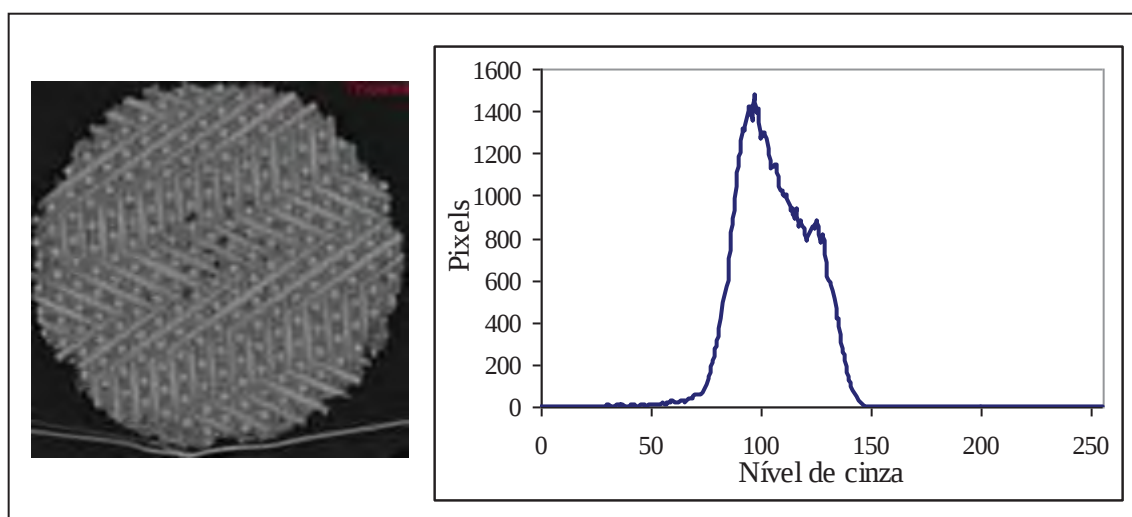


Figura B7 – Imagem 8 bits compósito CRFC 4D após 2ª etapa de grafitação e histograma

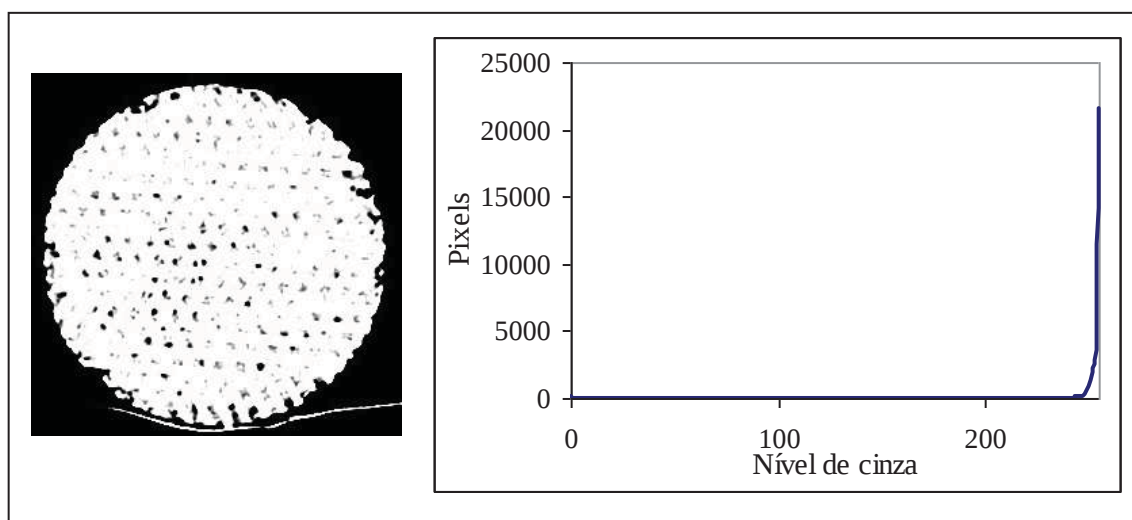


Figura B8 – Imagem 8 bits compósito CRFC após 4º etapa de impregnação e histograma.

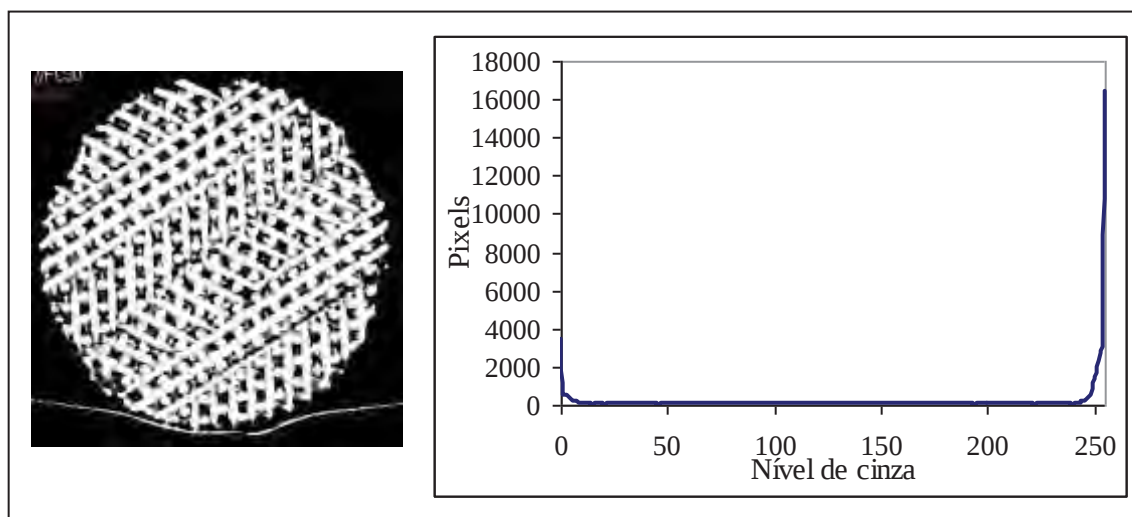


Figura B9 – Imagem 8 bits compósito CRFC 4D após 4ª etapa de carbonização e histograma.

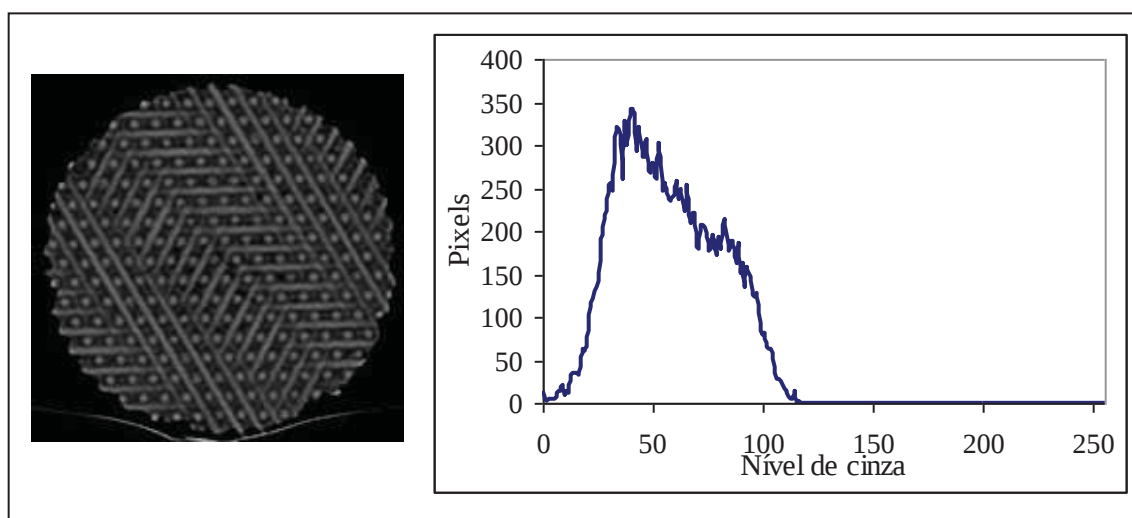


Figura B10 – Imagem 8 bits compósito CRFC 4D após 3ª etapa de grafitação e histograma.

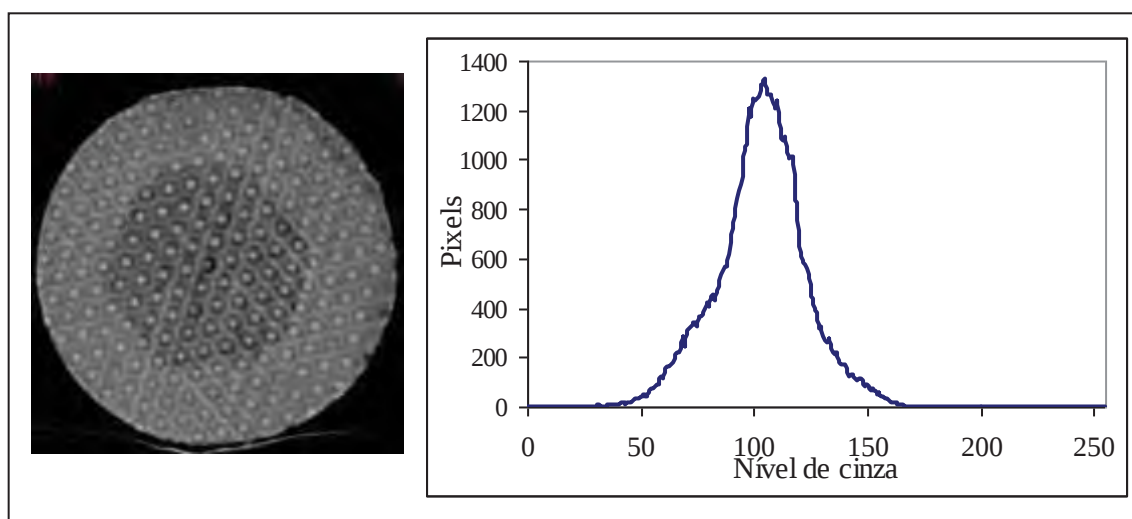


Figura B11 – Imagem 8 bits compósito CRFC 4D após 5ª etapa de impregnação e histograma

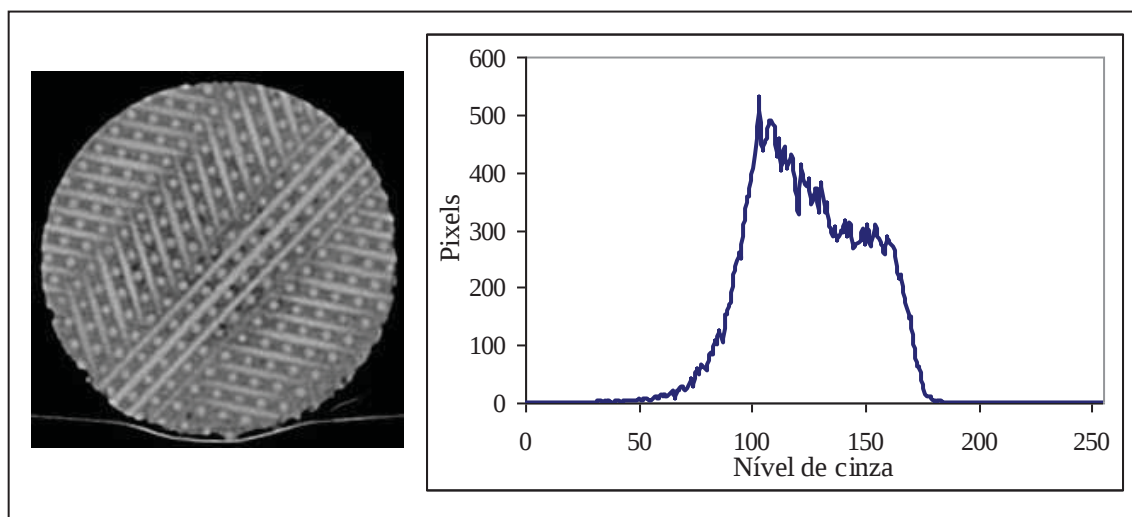


Figura B12 – Imagem 8 bits compósito CRFC 4D após 5ª etapa de carbonização e histograma.

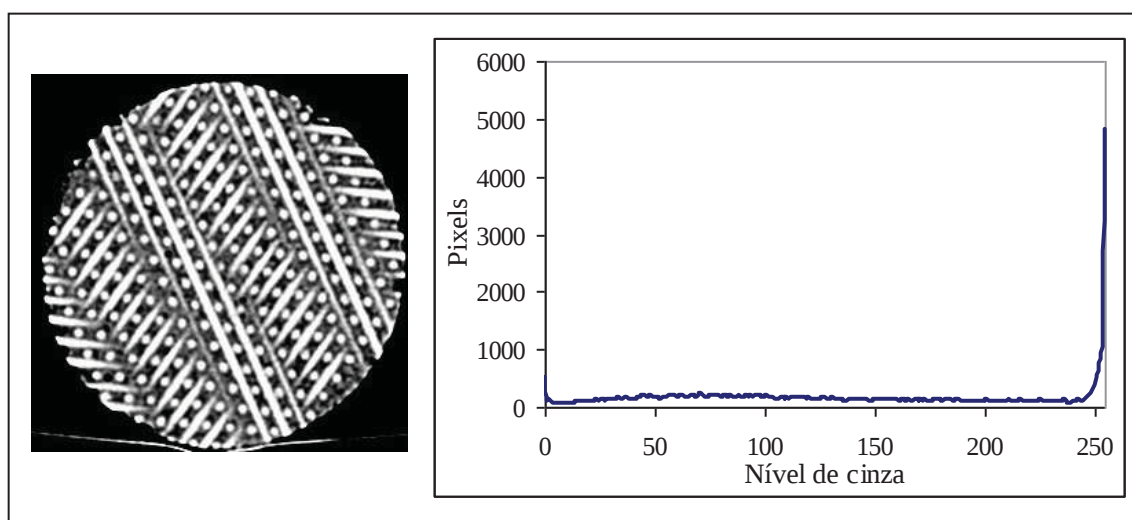


Figura B13 – Imagem 8 bits compósito CRFC 4D após 4ª etapa de grafitação e histograma.

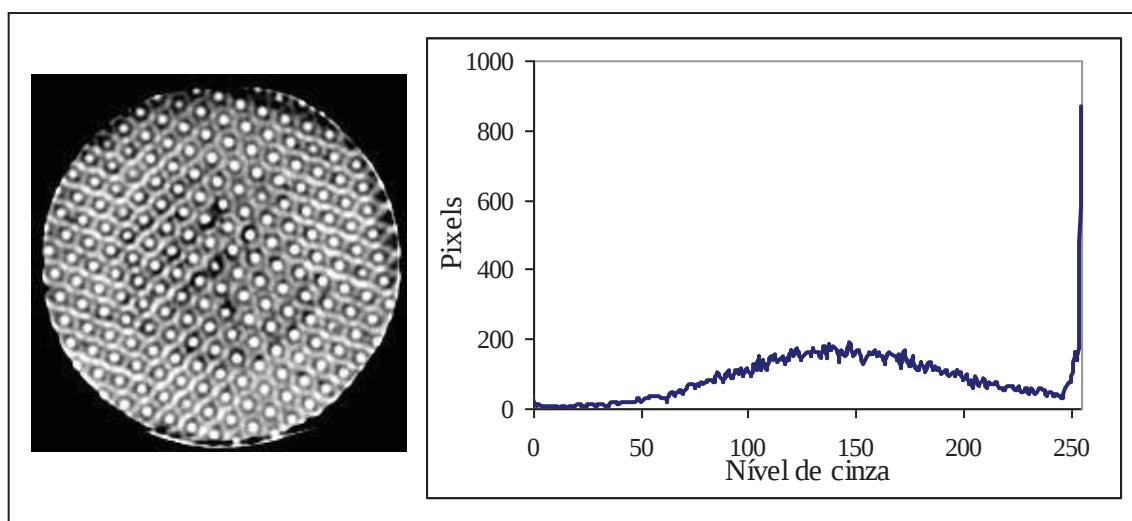


Figura B14 – Imagem 8 bits compósito CRFC 4D após 6ª etapa de impregnação e histograma.

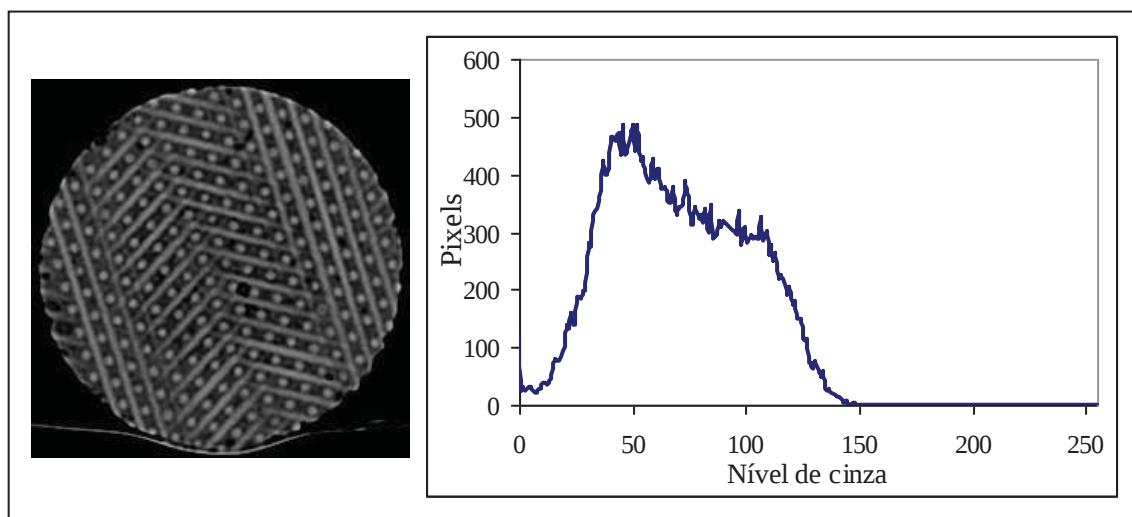


Figura B15 – Imagem 8 bits compósito CRFC 4D após 6ª etapa de carbonização e histograma.

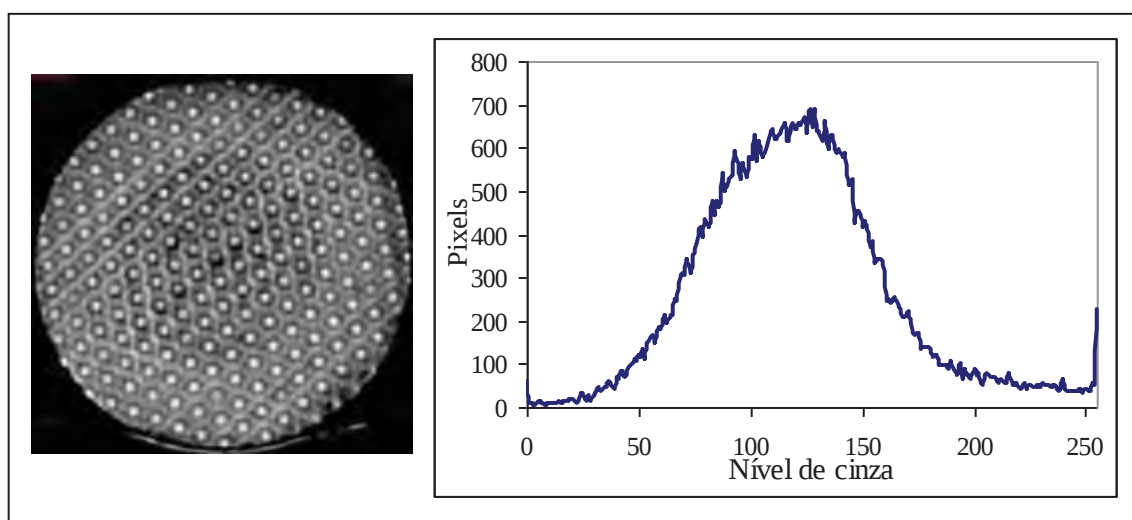


Figura B16 – Imagem 8 bits compósito CRFC 4D após 5ª etapa de grafitização e histograma.