

MARIA APARECIDA MIRANDA DE SOUZA

**Avaliação e qualificação do uso de tomografia de raios-X no acompanhamento do
processamento de compósitos híbridos CRFC/SiC**

Maria Aparecida Miranda de Souza

**Avaliação e qualificação do uso de tomografia de raios-X no acompanhamento do
processamento de compósitos híbridos CRFC/SiC**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
de Guaratinguetá da Universidade Estadual
Paulista, para a obtenção do título de Doutor
em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Prof^a Dra. Michelle Leali Costa
Coorientadores: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Dr. Luiz Claudio Pardini

Guaratinguetá - SP
2019

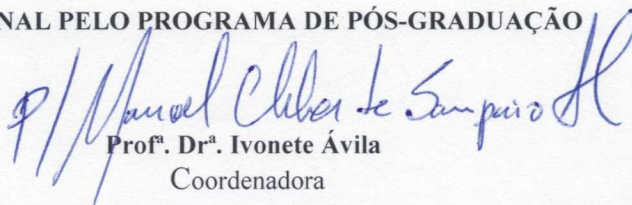
S729a	Souza, Maria Aparecida Miranda de Avaliação e qualificação do uso de tomografia de raios-X no acompanhamento do processamento de compósitos híbridos CRFC/SIC / Maria Aparecida Miranda de Souza – Guaratinguetá, 2019 100 f. : il. Bibliografia: f. 95-100 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2019. Orientadora: Profª Drª Michelle Leali Costa Co-Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho 1. Análise de imagem. 2. Materiais compostos. 3. Microtomografia por raio-X 3. I.Título. CDU 620.1(043)
-------	--

MARIA APARECIDA MIRANDA DE SOUZA

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

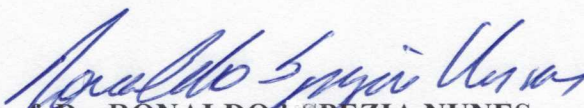
**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO**

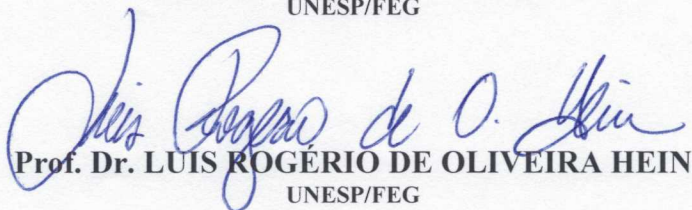
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof.ª Dr.ª Ivonete Ávila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof.ª Dr.ª MICHELLE LEALI COSTA
Orientadora / UNESP-FEG


Prof. Dr. RONALDO SPEZIA NUNES
UNESP/FEG


Prof. Dr. LUIS ROGERIO DE OLIVEIRA HEIN
UNESP/FEG


Prof. Dr. ANTONIO CARLOS ANCELOTTI JUNIOR
UNIFE/DEM


Prof. Dr. EVANDRO LUIS NOHARA
UNITAU

Dezembro de 2019

DADOS CURRICULARES

MARIA APARECIDA MIRANDA DE SOUZA

NASCIMENTO	02/05/1968 – Porto Firme / MG
FILIAÇÃO	Joaquim Crisólogo de Souza Joaquina Miranda de Souza
1987/1994	Graduação em Química na Faculdade de Ciências e Letras Osvaldo Cruz
1999/2001	Pós-Graduação em Administração Industrial, nível Especialização na Politécnica da Universidade de São Paulo.
2013/2015	Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, nível Mestrado no Programa de Ciência e Tecnologias Espaciais do Instituto Tecnológico de Aeronáutica.
2017/2019	Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, em especial a meu amado marido, Celso, por sua paciência e compreensão em momentos de aflição e por sua habilidade em manter meu equilíbrio.

Aos meus estimados Professores orientadores Prof^a. Dr^a. Michelle Leali Costa, Prof^o Dr. Edson Cocchieri Botelho, Prof. Dr. Luiz Claudio Pardini pelo incentivo, amizade, disponibilidade, conselhos, orientações e ensinamentos compartilhados que muito contribuíram para meu aprimoramento pessoal e profissional.

Aos colegas da pós-graduação da engenharia mecânica da UNESP Guaratinguetá que compartilharam parte desta jornada comigo.

Ao Prof. Dr. Sérgio Lucio Lopes da UNESP de SJC, que permitiu e assessorou na utilização do tomógrafo de feixe cônico da Faculdade de Odontologia do campus de SJC.

Aos funcionários da UNESP Guaratinguetá que estiveram direta ou indiretamente envolvidos nas atividades do trabalho desenvolvido.

A todos os colegas e amigos do AMR pelo apoio ao trabalho, em especial ao amigo Dr. Christian Frederico de Avila Von Dollinger pelas conversas desacelerantes, que a seu jeito, mostrou o que é ócio produtivo.

A todas as demais pessoas que direta ou indiretamente possam ter contribuído para a realização deste trabalho.

“Viver é isso: ficar se equilibrando, o tempo todo,
entre suas escolhas e suas consequências.”

Jean-Paul Sartre

RESUMO

Compósitos de carbono reforçados com fibra de carbono (CRFC) e compósitos híbridos de carbono e carbetto de silício reforçados com fibra de carbono (CRFC/SiC) são materiais de grande interesse na indústria aeroespacial devido principalmente às suas excelentes propriedades termomecânicas a altas temperaturas. O controle do processo de obtenção desses compósitos realizados por técnicas não destrutivas, tais como a tomografia de raios-X podem apresentar não somente informações relativas à massa específica e porosidade, mas também visão 3D com identificação de poros abertos e fechados e a localização precisa destes e outros defeitos na amostra. Neste estudo, um compósito de matriz híbrida CRFC/SiC, obtido por uma rota alternativa de preparação, baseada em reação de carbono-silício por impregnação direta de silício em pó disperso em resina fenólica, seguido de tratamentos térmicos consecutivos a 1000°C e 1600°C sob atmosfera inerte, teve seu processo reacional monitorado passo a passo, em seus estágios de preparação utilizando difração de raios-X. O desenvolvimento do estudo morfológico do compósito resultante foi realizado utilizando-se duas técnicas de tomografia computadorizada comparativamente à microscopia óptica, sendo esta última técnica já consolidada em trabalhos anteriores, com foco em detecção e quantificação de defeitos. Os três métodos apresentados demonstraram informações satisfatórias para a análise estrutural das etapas de obtenção do compósito CRFC/SiC. A utilização da microtomografia de raios-X, com voxel de 7,4 µm permitiu, além da detecção e quantificação dos defeitos relacionados a poros, o acompanhamento da formação das fases nas diversas etapas de tratamento térmicos, mostrando-se uma excelente técnica complementar à difração de raios-X, permitindo inclusive a visualização de Si sobranante na reação. A utilização de um tomógrafo com voxel de 125µm mostrou-se excelente para verificação de danos entre fases dos compósitos, com análises rápidas e aquisição de imagens em intervalos da ordem de um minuto. As amostras destinadas aos ensaios por tomografia não exigiram preparação dos corpos de prova, apresentando somente limitações de geometria definidas pelo volume das câmaras de ensaios dos equipamentos, além de permitir a reconstrução 3D das imagens. O compósito híbrido CRFC/SiC preparado demonstrou reação total do Si a partir de patamares de 1 hora a 1600°C, apresentando fases β -SiC e α -SiC.

PALAVRAS-CHAVE: Análise de imagens. Compósito híbrido CRFC/SiC. X-ray microtomografia. Microscopia óptica.

ABSTRACT

Carbon fiber reinforced carbon composites (CFRC) and carbon fiber reinforced carbon and silicon carbide hybrid composites (CFRC/SiC) are materials of great interest in the aerospace industry due mainly to their excellent thermomechanical properties at high temperatures. Controlling the process of obtaining these composites performed by non-destructive techniques such as X-ray tomography can present not only information regarding density and porosity, but also 3D vision with identification of open and closed pores and their precise location and other defects in the sample. In this study, a CFRC/SiC hybrid matrix composite, obtained by an alternative preparation route, based on carbon-silicon reaction by direct impregnation of silicon powder dispersed in phenolic resin, followed by consecutive heat treatments at 1000°C and 1600°C under an inert atmosphere, the reaction process was monitored step by step in its preparation stages using X-ray diffraction. The development of the morphological study of the resulting composite was performed using two computed tomography techniques compared to optical microscopy, the latter technique already consolidated in previous works, focusing on detection and quantification of defects. The three methods presented demonstrated satisfactory information for the structural analysis of the steps of obtaining the CRFC/SiC composite. The use of X-ray microtomography with 7.4 μm voxel allowed, besides the detection and quantification of pore-related defects, to follow the formation of the phases in the various thermal treatment stages, proving to be an excellent complementary technique to the X-ray diffraction, even allowing the visualization of Si remaining in the reaction. The use of a 125 μm voxel tomograph proved to be excellent for verifying damage between composite phases, with rapid analysis and image acquisition at intervals of the order of one minute. The samples destined to the tomography tests did not require the preparation of the specimens, presenting only geometry limitations defined by the volume of the equipment's test chambers, besides allowing the 3D reconstruction of the images. The prepared CRFC/SiC hybrid composite demonstrated total reaction of Si from 1 hour at 1600°C, presenting β -SiC and α -SiC phases.

KEYWORDS: Image analysis. CFRC/SiC. hybrid composite. X-Ray microtomography. Optical microscopy

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Sistemas que utilizam compósitos termoestruturais.....	16
Figura 1.2 – Comportamento da resistência à tração e módulo elástico de um compósito CRFC unidirecional em função dos poros residuais	19
Figura 2.1 - Esquema simplificado das etapas de fabricação de um compósito híbrido CRFC/SiC.....	25
Figura 2.2 - Imagem obtida por MEV de uma microestrutura após tratamento térmico a 900°C mostrando poros	26
Figura 2.3 - Evolução do preço/kg do Si de pureza 99,999% aplicável em processos de infiltração líquida de silício.....	27
Figura 2.4 - Composição de fases de um grafite silicificado com base na relação da porosidade inicial total	28
Figura 2.5 - Estrutura tetraédrica da célula unitária do SiC com arranjo cúbico e hexagonal	31
Figura 2.6 - Esquema simplificado das classificações dos polítipos de SiC	32
Figura 2.7- Modelos atômicos de alguns polítipos de carbeto de silício: cúbico 3C/ β -SiC e hexagonais 2H, 4H, 6H/ α -HSiC	33
Figura 2.8 - Influência da temperatura na quantidade relativa formada dos politipos 3C, 4C e 6H a partir do politipo 2H	33
Figura 2.9 - Diagrama de Equilíbrio de fases do C-Si	34
Figura 2.10 - Corpo de prova de tração de alumínio: Detalhamento da evolução interna de defeitos em 2D e 3D	35
Figura 2.11 - Tipos de feixes de raios-X incidentes para a tomada de imagens: A) Feixe em leque (<i>FanBeam - FBCT</i>) e B) Feixe cônico (<i>Cone Beam-CBCT</i>).....	36
Figura 2.12 - Componentes dimensionais de referência para a reconstrução 2D e 3D	37
Figura 2.13 – Esquema de obtenção de múltiplas projeções 2D a partir de um ponto de interesse utilizadas para reconstrução 3D	37
Figura 2.14 – Esquema simplificado da sequência de aquisição de imagens para reconstrução 3D a partir de amostras analisadas por tomografia de raios-X	38
Figura 2.15 – Reconstrução 3D de um compósito de carbono reforçado com carbono a partir de imagens obtidas por tomografia de raios-X: coloração vermelha representa os poros, azul fibra + matriz na direção longitudinal e amarela fibra mais matriz na direção transversal.....	40
Figura 2.16 - Reconstrução 3D de região de solda de equipamento <i>offshore</i> . Detecção de poros e trincas em função da direção da solda.	40
Figura 2.17 - Seção transversal obtida por μ CT de um cilindro de CVR.....	41
Figura 2.18 - Equipamentos industriais de tomografia industrial disponibilizados pela empresa francesa <i>RX Solutions</i>	42
Figura 2.19 - Microtomógrafo industrial da marca <i>Zeiss</i> modelo <i>Metrotom 800</i> instalado no CERTI	43
Figura 2.20 - Microtomógrafo <i>Skyscan</i> da <i>Bruker</i> disponibilizado para pesquisa no laboratório LNNano em Campinas/SP.....	43
Figura 3.1 - Sequência das etapas desenvolvidas no trabalho apresentado.....	44

Figura 3.2 - Rota simplificada das etapas de processo RSi utilizado para obtenção do compósito híbrido CRFC/SiC	47
Figura 3.3 - Suporte de silicone resistente a alta temperatura utilizado no processo de imersão dos corpos de prova em resina fenólica, na etapa de reimpregnação.	47
Figura 3.4 – Fluxo de tratamento de imagens utilizando o programa ImageJ.....	50
Figura 4.1 - Curva de distribuição de tamanho de partícula do Si pulverizado, utilizado na obtenção do compósito CRFC/SiC	51
Figura 4.2 - Representação em pareto da curva de distribuição de tamanho de partícula do Si pulverizado, utilizado na obtenção do compósito CRFC/SiC	51
Figura 4.3 - Curva TGA da Resina fenólica CR2830 não curada utilizado na obtenção do compósito CRFC/SiC.....	52
Figura 4.4 – Curva DTG da resina fenólica CR2830 não curada utilizada na obtenção do compósito CRFC/SiC.....	53
Figura 4.5 - Compósitos obtidos após A) cura (CRFP/Si), B) tratamento térmico a 1000°C (CRFC/Si) e C) tratamento térmico a 1600°C (CRFC/SiC)	54
Figura 4.6 - Gráfico de comportamento de massa específica nas fases de fabricação do compósito CRFC/SiC, utilizando o processo RSi.....	55
Figura 4.7 – Ilustração das etapas de reimpregnação do compósito CRFC/SiC	57
Figura 4.8 - Difração de raios-X: Evolução entre as etapas de preparação do compósito CRFP/Si curado, TT 1000°C - CRFC/Si e TT 1600°C com e sem patamar CRFC/SiC	59
Figura 4.9 - Esquema de transformação de fases de β -SiC a α -SiC no processo exotérmico de reação entre carbono e silício.....	60
Figura 4.10 – Micrografia do compósito CRFC/SiC obtida por MO com ênfase no preenchimento de poros por SiC a 1600°C: 1) poros e microtrincas preenchidos, 2) poros e microtrincas não preenchidos e 3) microdelaminações preenchidas	61
Figura 4.11 – Imagens obtidas por MO utilizadas para identificação da porcentagem de poros: A) CRFP/Si, B) CRFC/Si, C) CRFC/SiC e D) CRFC/SiC reimpregnado.....	62
Figura 4.12 - Imagem de μ CT do compósito de CRFP/Si identificando a composição por meio de contraste gerado pela interação com os raios-X: 1) poros visualizados por meio de área negras na imagem, 2) fibra de carbono e 3) Si.....	64
Figura 4.13 – Reconstrução 3D a partir das imagens obtidas por μ CT: A) CRFP/Si revela os aglomerados de Si entre as camadas do compósito e as microtrincas, B) CRFC/Si mostra o efeito da perda de massa ocorrida no TT à 1000°C refletido no aumento dos poros e microtrincas e delaminações	65
Figura 4.14 - Reconstrução 3D das etapas de fabricação do compósito CRFC/SiC utilizando as imagens geradas por tomografia de raios-X	67
Figura 4.15 - Reconstrução 3D utilizando imagens obtidas por CT do compósito CRFC/SiC: Imagens de A até D com cortes sequenciais para a avaliação de danos internos causados por uma delaminação entre camadas	68
Figura 4.16 - Sequência mostrando imagens obtidas por MO tratadas e binarizadas. Os poros estão representados em preto, onde A) CRFP/Si, B) CRFC/Si, C) CRFC/SiC e D) CRFC/SiC reimpregnado.....	69

Figura 4.17 - Sequência mostrando imagens obtidas por μ CT tratadas e binarizadas. Os poros estão representados em preto, onde A) CRFP/Si, B) CRFC/Si, C) CRFC/SiC e D) CRFC/SiC reimpregnado	70
Figura 4.18 - Sequência mostrando imagens obtidas por CT tratadas e binarizadas. Os poros estão representados em preto, onde A) CRFP/Si, B) CRFC/Si, C) CRFC/SiC e D) CRFC/SiC reimpregnado.....	70
Figura 4.19A - Comportamento da detecção de distribuição de % de volume de defeitos para as técnicas de imagem utilizadas - MO, μ CT e CT na caracterização das etapas de produção do compósito CRFP/Si.	71
Figura 4.19B - Comportamento da detecção de distribuição de % de volume de defeitos para as técnicas de imagem utilizadas - MO, μ CT e CT na caracterização das etapas de produção do compósito CRFC/Si.....	72
Figura 4.19C - Comportamento da detecção de distribuição de % de volume de defeitos para as técnicas de imagem utilizadas - MO, μ CT e CT na caracterização das etapas de produção do compósito CRFC/SiC.....	72
Figura 4.19D - Comportamento da detecção de distribuição de % de volume de defeitos para as técnicas de imagem utilizadas - MO, μ CT e CT na caracterização das etapas de produção do compósito CRFP/SiC reimpregnado	73
Figura 4.20 – Resultados finais apresentados com intervalo de segurança de 95% para o cálculo de volume de poros para MO, μ CT e CT	74
Figura 4.21 – Comparativo de intervalo de detecção entre as técnicas de MO, μ CT e CT para o compósito CRFC/SiC.....	74
Figura 4.22 – Tela de filtros do programa OnDemand3D	77
Figura 4.23 – Reconstrução 3D do compósito híbrido CRFC/SiC utilizando o filtro para tecidos moles, <i>soft tissue</i>	78
Figura 4.24 – Reconstrução 3D do compósito híbrido CRFC/SiC utilizando o filtro para ossos e dentes, <i>bone + teeth</i>	78
Figura 4.25A – Reconstrução 3D OnDemand3D: Dimensionamento de delaminação entre camadas do compósito híbrido CRFC/SiC –	79
Figura 4.25B – Reconstrução 3D OnDemand3D: Dimensionamento de delaminação entre camadas do compósito híbrido CRFC/SiC– 1º corte transversal	79
Figura 4.25C– Reconstrução 3D OnDemand3D: Dimensionamento de delaminação entre camadas do compósito híbrido CRFC/SiC– 2º corte transversal	80
Figura 4.25D – Reconstrução 3D OnDemand3D: Dimensionamento de delaminação entre camadas do compósito híbrido CRFC/SiC– 3º corte transversal	80
Figura 4.25E – Reconstrução 3D OnDemand3D: Dimensionamento de delaminação entre camadas do compósito híbrido CRFC/SiC– 4º corte transversal	81
Figura 4.25F – Reconstrução 3D OnDemand3D: Dimensionamento de delaminação entre camadas do compósito híbrido CRFC/SiC– 5º corte transversal	81
Figura 4.25G – Reconstrução 3D OnDemand3D: Dimensionamento de delaminação entre camadas do compósito híbrido CRFC/SiC– 6º corte transversal	82
Figura 4.26 – Corte Octogonal da reconstrução 3D do compósito CRFC/SiC – Análise da delaminação entre camadas.....	83

Figura 4.27A – Corte Octogonal da reconstrução 3D do compósito CRFC/SiC – Análise da delaminação entre camadas.....	84
Figura 4.27B – Reconstrução de volume do compósito CRFC/SiC - Tela de reconstrução de volume do programa CTvox: Canal de opacidade ativado. Linha base de opacidade alterada. Foco de observação na fase de reforço	85
Figura 4.28 – Compósito CRFP/Si: Discretização de componentes por meio de ajustes de opacidade A) camadas de reforço + resina fenólica impregnante + Si pulverizado, B) camadas de reforço + Si pulverizado, C) Si pulverizado.....	86
Figura 4.29 – Compósito CRFC/Si: Discretização de componentes por meio de ajustes de opacidade A) camadas de reforço + carbono vítreo + Si pulverizado, B) camadas de reforço + Si pulverizado, C) Si pulverizado.....	87
Figura 4.30 – Reconstrução 3D de um compósito de carbono reforçado com carbono a partir de imagens obtidas por tomografia de raios-X: coloração vermelha representa os poros, azul fibra + matriz na direção longitudinal e amarela fibra mais matriz na direção transversal.....	88
Figura 4.30 – Difratoograma de raios-X do compósito CRFC/SiC a 1600°C com e sem patamar, mostrando a evolução de Si no material durante a evolução do tratamento térmico.	90
Figura 4.31 – Compósito CRFC/SiC processado sem patamar de 01 hora de exposição a TT à 1600°C: Discretização de componentes por meio de ajustes de opacidade A) carbono vítreo + camadas de reforço + carbetos de silício + Si, B) camadas de reforço + carbetos de silício + Si, C) Carbetos de silício + Si, D) Carbetos de Silício + Si, E) Si.	89
Figura 4.32 – Compósito CRFC/SiC processado com patamar de 01 hora de exposição a TT à 1600°C: Discretização de componentes por meio de ajustes de opacidade A) carbono vítreo + camadas de reforço + carbetos de silício, B) camadas de reforço + carbetos de silício, C) Carbetos de silício, D) Face oposta de C mostrando corte transversal na aresta.	91
Figura 4.33 – Roteiro para controle de processo da rota RSi utilizando como técnica alternativas, CT, μ CT e MO.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades mecânicas e térmicas dos principais carbetos	24
Tabela 4.1 – Ciclo de reimpregnação do compósito CRFC/SiC	54
Tabela 4.2 – Massas específicas médias observadas nas etapas de obtenção do compósito CRFC/SiC	56
Tabela 4.3 – % Volume (V) e Massa (W) dos constituintes dos compósitos	58
Tabela 4.4 – Dados comparativos entre valores de poros calculados e valores de poros médios encontrados por técnicas de análise de imagem.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BNDS	Banco nacional de desenvolvimento
CBCT	<i>Cone beam computed tomography</i>
CEMAC	<i>Clean energy manufacturing analysys center</i>
CERTI	Centro de referência de tecnologias
CRFC/Si	Compósito de matriz híbrida de carbono/silício reforçado com fibra de carbono
CRFC/SiC	Compósito de matriz híbrida de carbono/carbeto de silício reforçado com fibra de carbono
CRFP/Si	Compósito de matriz híbrida polimérica/silício reforçado com fibra de carbono
CT	<i>Computed tomography</i>
CVI	<i>Chemical Vapor Infiltration</i>
DRX	Difração de raios-X
FBCT	<i>Fan beam computed tomography</i>
ICDD	<i>International center for diffraction data</i>
LSI	<i>Liquid silicon infiltration</i>
OM	<i>Optical microscopy</i>
PDF	<i>Powder diffraction file</i>
PIP	<i>Polymer infiltration and pyrolysis</i>
RSi	Resina impregnante adicionada de silício
TGA	Análise termogravimétrica
TOSCA	<i>Annual Tomography for Scientific Advancement Symposium</i>
α -SiC	Carbeto de silício fase beta
β -SiC	Carbeto de silício fase alfa

LISTA DE SÍMBOLOS

% V	Fração volumétrica
% W	Fração Mássica
ΔH	Variação de entalpia
μ	Coeficiente de atenuação
e	Número neperiano
E	Energia de raios-X incidente
I	Intensidade de radiação transmitida
I_0	Intensidade de radiação incidente
t	Espessura do objeto / amostra
Z	Número atômico
α, β	Funções de energia de raios-X
ρ	Massa específica

SUMÁRIO

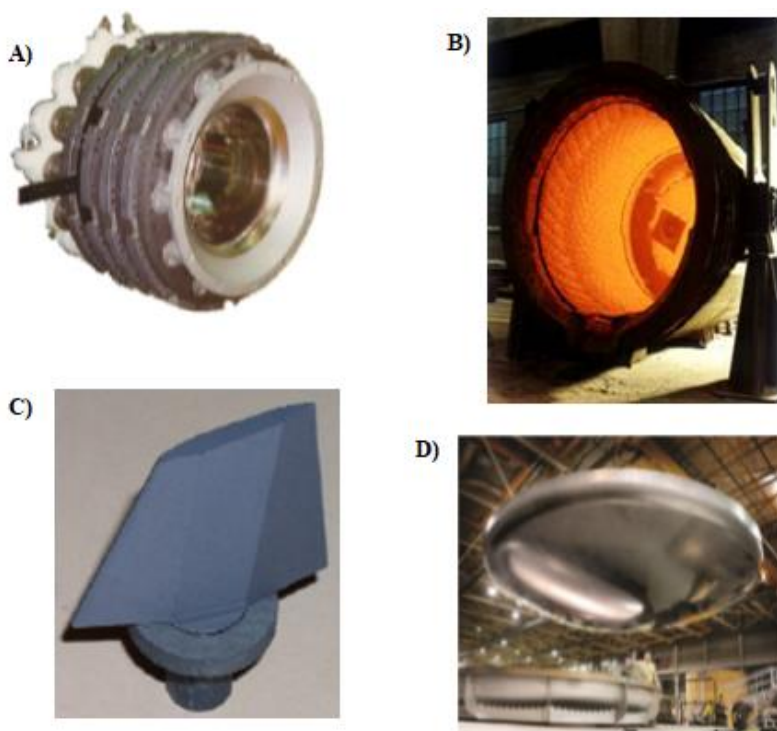
1	INTRODUÇÃO	16
1.1	MOTIVAÇÃO	20
1.2	OBJETIVO	20
1.3	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	20
2	REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1	MANUFATURA E PROPRIEDADES DO COMPÓSITO CRFC/SIC	24
2.2	ESTRUTURAS DO CARBETO DE SILÍCIO	31
2.3	PRINCÍPIOS TEÓRICOS DA TOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA DE RAIOS-X	90
2.4	A μ CT COMO FERRAMENTA EM ENSAIOS NÃO DESTRUTIVOS	40
3	MATERIAIS E METODOLOGIA	44
3.1	MATERIAIS	45
3.2	METODOLOGIA	45
3.2.1	Caracterização de matérias-primas	45
3.2.2	Processamento do compósito híbrido CRFC/SiC	45
3.2.3	Difração de raios-X (DRX)	48
3.2.4	Análises microestruturais por imagem	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO SI	51
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA RESINA FENÓLICA CR 2830	52
4.3	FASES DE OBTENÇÃO DO COMPÓSITO CRFC/SiC	54
4.3.1	Caracterização teórica em fração em massa (W) e volume (V) dos compósitos	90
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	58
4.5	ANÁLISE DE IMAGENS UTILIZANDO O PROGRAMA <i>IMAGEJ</i>	60
4.5.1	Microscopia Óptica (MO)	61
4.5.2	Microtomografia de raios-X (μ CT)	64
4.5.3	Tomografia de raios-X (CT)	67
4.6	COMPARAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS UTILIZADAS PARA COMPARAÇÃO DE POROS	69
4.7	RECONSTRUÇÃO 3D DO COMPÓSITO HÍBRIDO CRFC/SIC A PARTIR DA UTILIZAÇÃO DOS PROGRAMAS ONDEMAND3D E CTVOX	76
4.7.1	Reconstrução CT On Demand 3D	76
4.7.2	Reconstrução μ CT CTVOX	83
4.8	ROTEIRO PARA CONTROLE DE PROCESSO DA ROTA RSI PARA PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO HÍBRIDO CRFC/SIC UTILIZANDO CT, μ CT E MO	90
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	93
5.1	CONCLUSÕES	93
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
	REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

Estruturas e componentes utilizados na indústria aeronáutica e espacial são submetidas, durante serviço, a severas demandas térmicas e mecânicas, o que equivale a temperaturas superiores a 1000°C e tensões de no mínimo 50MPa (MORGAN, 2005; MAKAROV, 2007). Dentre os materiais disponíveis para esse espectro de aplicações, somente os compósitos termoestruturais atendem satisfatoriamente aos requisitos de engenharia necessários a cumprir especificações de operação, mantendo propriedades estáveis em altas temperaturas, $T > 1000^{\circ}\text{C}$ (MORGAN, 2005).

Os compósitos termoestruturais são formados por reforços e matrizes carbonosas ou cerâmicas. Tais componentes estendem seu uso em tubeiras de foguetes, proteções térmicas re-irradiativas, aletas de empuxo vetorado e freios aeronáuticos (PARDINI, GREGORI, 2010; CATY et al 2014). Exemplos de aplicações desses materiais podem ser visualizados na Figura 1.1.

Figura 1.1 – Sistemas que utilizam compósitos termoestruturais: A) freio aeronáutico, (B) tubeira de foguete, C) aletas vetorizáveis e D) sistema de proteção térmica da cápsula Orion.



Fonte: Pardini e Gregori (2010).

Os materiais a base de carbono, e particularmente os compósitos de carbono

reforçados com fibras de carbono (CRFC), foram inicialmente o pilar sobre o qual as aplicações aeroespaciais foram sendo gradativamente estabelecidas. Posteriormente, em virtude das limitações relacionadas tanto a operação em ambientes oxidantes quanto a limitações referentes a propriedades mecânicas, novos materiais baseados em híbridos de carbono e cerâmicas, sobretudo carbeto de silício, apresentaram-se como uma opção viável para ocupar lacunas no potencial de materiais disponíveis para aplicações aeroespaciais (MAKAROV et al. 2017).

O advento de compósitos com matriz híbrida de carbono/carbeto de silício reforçados com fibras de carbono (CRFC/SiC), passou a impactar positivamente as aplicações termoestruturais a partir de trabalhos conduzidos pelo grupo de Naslain (1980), onde foram realizados uma série de testes de oxidação ao ar em compósitos híbridos demonstrando a superação de propriedades onde anteriormente os compósitos CRFC eram onipresentes (NAISLAN, 1980).

Assim, os compósitos CRFC/SiC foram se estabelecendo como aplicações preponderantes em sistemas de frenagem, como materiais de fricção, bem como aplicações em sistemas de proteção térmica como gargantas de tubeira de foguete e escudos térmicos de reentrada atmosférica, além de componentes de controle de empuxo vetorado (QILONG, PENG, 2012; MAKAROV et al 2017).

A produção do compósito híbrido CRFC/SiC é complexa em relação aos compósitos de sua classe. As etapas de produção passam pela concepção da geometria e da configuração de reforço, impregnação do reforço com matriz precursora, seguida de sucessivas etapas de reimpregnação/reinfiltração e tratamentos térmicos, para redução de porosidade do material (HEINDENREICH, 2007; GONÇALVES, PARDINI, 2009). A escolha de uma determinada rota de processo comercial de obtenção para compósitos CRFC/SiC está diretamente atrelada à aplicação final e à tecnologia disponível para manufatura de um determinado componente. Assim, os processos comercialmente utilizados são, atualmente, a infiltração química em fase de vapor, designado CVI (*Chemical Vapor Infiltration*), impregnação e pirólise de polímeros da família dos polissiloxanos, designado por PIP (*Polymer Infiltration and Pyrolysis*), e infiltração de silício fundido, conhecido como LSI (*Liquid Silicon Infiltration*) (HEINDENREICH, 2007; MAKAROV et al. 2017).

Dentre os processos comerciais mencionados, o LSI se diferencia pelo curto tempo de manufatura, sendo baseado na infiltração de silício fundido no intervalo de 1450°C – 1600°C, em compósitos CRFC que contenham de 20 a 30% em volume de

poros. O silício é material abundante e de baixo custo e os compósitos CRFC/SiC resultantes desse processo atendem as aplicações de uso aeroespacial (HEINDENREICH, 2007).

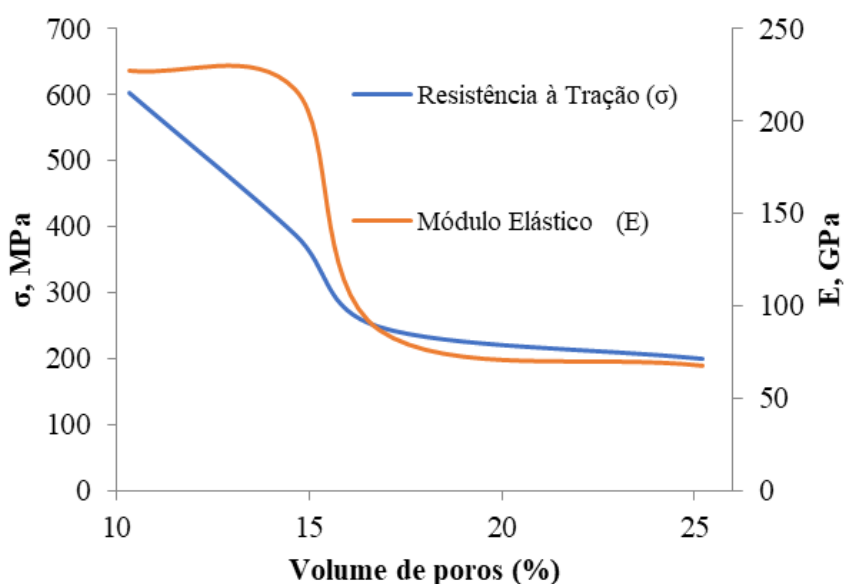
Novos processos alternativos têm sido objeto de investigação, onde compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono, são impregnados com resinas fenólicas devidamente formuladas com silício em pó, e que sob tratamento térmico a temperaturas adequadas resultam na obtenção de CRFC/SiC, e, assim podem ser utilizados como uma alternativa aos demais processos (ALVES et al. 2018). Nesse caso, estes compósitos passam por etapas de moldagem e cura seguidas de tratamento térmico a 1000°C, em atmosfera inerte, resultando em um compósito de matriz vítrea com alta porosidade (20 a 30% em volume). Quando estes são levados a tratamento térmico acima de 1500°C em atmosfera inerte, a reação química *in situ* do silício com as superfícies e vizinhanças que contenham carbono é viabilizada, resultando no compósito CRFC/SiC. Nessa abordagem de processo, inclusive, a formulação da matriz de resina fenólica/silício pode ser ajustada de forma a atender requisitos específicos em segmentos industriais distintos, tais como as de freios, onde as propriedades de coeficiente de fricção estável e baixo desgaste, mesmo em atmosferas com temperaturas acima de 500°C e/ou condições de umidade saturadas (SOUZA, PARDINI, 2017; ALVES et al. 2018).

Uma característica inerente em compósitos termoestruturais e consequência das condições de processamento é a presença de defeitos na microestrutura na forma de vazios e microtrincas. Visando investigar, quantificar e avaliar a influência dessas discontinuidades o assunto tem sido objeto de pesquisa desde a consolidação do uso de compósitos na indústria aeronáutica no início da década de 1970, uma vez que estas tem efeito deletério nas propriedades do material, em aplicações de uso estrutural (FITZER, HUTTNER, MANOCHA, 1979; CHLOPEK, BLZEWICZ, 1990; DILLON, THOMAS, MARSCH, 1993; GONÇALVES, PARDINI, 2009; FERREIRA, PARDINI, 2014). Para exemplificar, a Figura 1.2 apresenta o comportamento de módulo elástico e tração à ruptura em função do volume de poros para um compósito com matriz polimérica unidirecional. Um mesmo compósito, com um volume de poros de 10% apresentará uma redução de 70% nos valores de tração à ruptura e do módulo elástico se for produzido com um percentual de volume de poros de 20% (CHLOPEK, BLZEWICZ, 1990).

Particularmente, no caso dos compósitos termoestruturais cerâmicos e de carbono

a presença de descontinuidades, na forma de vazios, ganham dimensões que podem levar ao descarte prematuro do material para uso estrutural. Nesse caso, devido ao comportamento inerentemente frágil da matriz, qualquer defeito na forma de vazios, tais como poros e microtrincas, tornam-se concentradores de tensões comprometendo o desempenho estrutural. Assim, para a compreensão da influência dessas descontinuidades nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas é necessário quantificar a presença das mesmas, uma vez que estes estão diretamente associadas ao desempenho dos componentes com que são manufaturados.

Figura 1.2 – Comportamento da resistência à tração e módulo elástico de um compósito matriz polimérica CRFC unidirecional em função dos vazios residuais.



Fonte: Adaptado de Chlopek e Blzewicz (1990).

A detecção de descontinuidades em compósitos pode ser realizada mediante ensaios não destrutivos. Dentre os ensaios não destrutivos, a tomografia computadorizada vem ganhando espaço na caracterização morfológica de materiais uma vez que permite, pela natureza da análise, a reconstrução da peça ou do componente e, assim, determinar com maior exatidão a localização de defeitos, entre outros, o formato dos poros, delaminações e microtrincas (LIU et al. 2006, BRAULT et al. 2009; ROCELLA et al. 2013; CATY et al. 2014). A tomografia de raios-X permite a reconstrução obtida em sistema 2D e em imagens 3D, pois a aquisição de dados é baseada em imagens múltiplas obtidas a partir da rotação de um ponto de interesse,

gerando diversas projeções para reconstrução da imagem quando integrada. Quanto maior o número de projeções maior será a definição da imagem final (BRAULT, 2013).

Os equipamentos de raios-X convencionais produzem radiografias, onde são obtidas imagens bidimensionais correspondentes a estruturas tridimensionais internas. A informação de profundidade é perdida. Somente um sistema de tomografia de raios-X permite visualizar e avaliar estruturas completas de objetos tridimensionais sem nenhuma preparação especial de amostras. No caso de reconstrução a partir de um número infinito de projeções, pode-se obter uma imagem com uma boa definição da posição da área de absorção dentro do objeto inicial. Usualmente, a resolução espacial das radiografias obtidas por tomografias computadorizadas, em equipamentos médicos tradicionais, situa-se na faixa de 1 a 2,5 mm.

Com o aperfeiçoamento da técnica de tomografia de raios-X e do surgimento da microtomografia de raios-X (μ CT) foi possível viabilizar a detecção da presença de vazios com resolução da ordem de 10 μ m, fazendo com que se tornasse atrativa para a indústria de compósitos termoestruturais (MASCHIO, 1997; DOUCHART et al. 2001; WEBER et al. 2010; CATY et al. 2014).

Assim, o presente trabalho visa obter um compósito híbrido termoestructural de CRFC/SiC via uma rota alternativa às disponíveis atualmente na literatura. Para acompanhar este processamento foram utilizadas técnicas de caracterização não destrutivas convencionais, como a microscopia óptica, e pouco utilizadas nesta área como, a tomografia e a microtomografia, para auxiliar no monitoramento por amostragem das etapas de produção compósito. Com isto, também foi possível estabelecer uma metodologia de análise por tomografia/microtomografia para controle de processo e de qualidade de compósitos termoestruturais, definindo, ainda, os limites de controle para o uso da tomografia e da microtomografia na avaliação de compósito híbrido CRFC/SiC. Para isto, foram utilizados diferentes tomógrafos do tipo feixe cônico, com diferentes resoluções, o que possibilitou comparar os resultados obtidos dessas análises não destrutivas com a técnica de microscopia óptica, que apresenta ampla utilização no emprego de análises de superfícies (SCHNEIDER et al. 2012; SOUZA, PARDINI, 2016; SOUZA, PARDINI, 2017).

1.1 MOTIVAÇÃO

Desenvolver e estabelecer uma metodologia de controle de processo adequada à fabricação de um compósito híbrido CRFC-SiC, obtido por processo alternativo aos processos convencionais comerciais atualmente existentes, por meio de técnicas de análise de imagens, disponibilizando o conhecimento para a comunidade científica brasileira, que pouco conhece sobre o assunto do uso de tomografia e microtomografia para a caracterização de compósitos termoestruturais, bem como contribuir para o âmbito do Ministério da Defesa.

1.2 OBJETIVO

O objetivo geral do presente trabalho é obter e caracterizar um compósito híbrido termoestructural CRFC/SiC empregando uma rota de processo alternativa às existentes e qualificar esta por meio do uso de tomografia de raios-X.

- Descrever detalhadamente as etapas de obtenção do compósito híbrido CRFC/SiC;
- Caracterizar e avaliar o material produzido por microscopia óptica (MO) e comparar os resultados com os das técnicas não convencionais de tomografia e microtomografia de raios-X;
- Definir limites de aplicação da tomografia e da microtomografia no controle de processo para avaliação do compósito híbrido CRFC/SiC;
- Propor roteiro para controle de processo do compósito CRFC/SiC mediante tecnologias alternativas disponíveis e seus limites de detecção

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O trabalho apresentado está organizado em quatro partes fundamentais, com breve descrição a seguir.

2. REVISÃO DA LITERATURA: versa sobre métodos de obtenção mais empregados na obtenção de SiC e detalha o método proposto de reação *in situ*, com estequiometria fixa utilizando Si em pó e os mecanismos de funcionamento das caracterizações não destrutivas, empregadas no compósito CRFC/SiC obtido, a citar, ultrassom, microtomografia e tomografia de feixe cônico comparados com microscopia óptica;

bem com a metodologia de análise de imagem para tratamento dos resultados encontrados.

3. MATERIAIS E METODOLOGIA: caracterização dos materiais empregados e delineamento do processamento utilizado para a obtenção do compósito CRFC/SiC. Condições de ensaios e das análises de imagens das técnicas empregadas para caracterização. Aplicação de técnica auxiliar, difração de raios-X (DRX) para caracterização morfológica e acompanhamento das etapas de reação entre o carbono amorfo e o Si, para consolidação dos resultados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES: exposição e análise dos resultados, com apresentação das imagens obtidas nas tomografias computadorizadas bem como os comparativos da abrangência de aplicação, de cada uma das técnicas, com base nas limitações de resolução detectadas.

5. CONCLUSÕES: apresentação das considerações finais, acompanhadas de oportunidades futuras. As referências e apêndices são apresentados em continuação a este tópico.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MANUFATURA E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS CRFC/SiC

Os materiais compósitos encontram-se na vanguarda da ciência dos materiais. Devido à combinação adequada e virtuosa de resistência, rigidez e baixa massa específica, os compósitos têm cada vez mais encontrado aplicações para uso nas indústrias espacial e aeronáutica. Desde o início da corrida espacial os compósitos de matriz cerâmica (CMC) e a base de carbono reforçados com fibras de carbono (CRFC) foram gradativamente sendo inseridos no conjunto de opções tecnológicas viáveis em substituição a materiais tradicionais devido a suas excelentes propriedades mecânicas, baixa massa específica e reduzidas taxas de desgaste termomecânico, aliadas a alta resistência ao choque térmico e abrasão quando submetidos a condições atmosféricas críticas (KRENKEL, BERNDT, 2005; SCHULTE-FIRCHEDICK et al. 2002). Em muitas situações de serviço estes materiais são capazes de resistir a temperaturas acima de 1000°C e suportar carregamentos mecânicos acima de 50MPa a longo prazo (MORGAN, 2005).

Atualmente, os compósitos termoestruturais estão no estado da arte para aplicação em sistemas de alto desempenho, tais como, sistemas de proteção térmica de reentrada de aeronaves, estruturas de propulsão, turbinas a gás, reatores nucleares, revestimentos para fornos, materiais de fricção e aletas de venação (FITZER, MANOCHA, 1998; MORGAN, 2005; QILONG, PENG, 2012; DUFFA, 2013).

Dentre os compósitos termoestruturais, os compósitos híbridos de carbono e carbetos de silício reforçados com fibras de carbono (CRFC/SiC) são proeminentes por aliar características refratárias do carbono e a resistência a oxidação e a abrasão do carbetos de silício (HEIDENREICH, 2007; HEIDENREICH, 2008; SINGH, SRIVASTAVA, 2011). Além disso, o SiC é um material de fundamental interesse para aplicações que exijam estabilidade térmica e química em operações contínuas. Essa estabilidade pode ser exemplificada pela alta temperatura de sublimação do SiC, que é da ordem de 2830°C (SENECKY et al., 2009).

A Tabela 2.1 mostra características dos principais carbetos refratários candidatos a uso em compósitos termoestruturais. Observa-se que o β -SiC destaca-se perante os demais carbetos apresentados, dentre outras características, por sua baixa massa específica e baixo coeficiente de expansão térmica aliados a alta temperatura inicial de

oxidação. Além disso, combinação de um compósito CRFC com SiC, sendo este último utilizado para recobrimento externo, é capaz de aumentar a resistência a oxidação do carbono de 500°C para 1500°C (PALANINATHAN, 2010; BADENHORST, 2014).

Na maioria dos ambientes de serviço operacional, esses materiais estão expostos a ambientes oxidativos, onde ocorrem também a sublimação e a erosão mecânica. Isso reduz sua vida útil e deteriora drasticamente as propriedades termomecânicas que não atendem às aplicações de longo prazo. De modo a ultrapassar ou mitigar estes inconvenientes, a adição de cerâmicas covalentes refratárias externas ou internas, tais como SiC ou TiC, são as soluções alternativas (HEINDERREICH, 2007; NORGONOV, 2015; MAKAROV et al. 2017).

Tabela 2.1 – Propriedades mecânicas e térmicas dos principais carbetos.

Carbeto	Massa específica, g.cm ⁻³	Temperatura inicial de oxidação, K	Coefficiente de expansão térmica linear, 10 ⁶ K ⁻¹	Módulo Elástico, GPa	Resistência a tração, MPa a 1273 K
CrC ₂	6,68	1570	11,7	379	31,4
TiC	4,93	1470	7,9	451	530
ZrC	6,73	1370	7,0	348	82,4
HfC	12,60	1170	6,8	352	-
TaC	14,30	920	7,1	285	99,0 (a 2273 K)
β-SiC	3,21	1720	4,7	387	23,5

Fonte: Adaptada de Makarov et al. (2017).

As matrizes híbridas carbono-cerâmicas reforçadas com fibra de carbono foram o principal avanço tecnológico que impactou positivamente o desempenho e as propriedades, onde anteriormente os compostos CRFC eram onipresentes (HEINDEIREICH, 2008; MAKAROV et al. 2017).

A fabricação de compósitos termoe estruturais é, em geral, complexa em relação aos compósitos com matriz polimérica convencional. Particularmente, as etapas de produção desses compósitos passam pelo projeto, geometria e configuração de reforço, impregnação ou deposição com a matriz precursora, tratamentos térmicos e etapas de adensamento, como um todo, sendo que, esses estágios são conhecidos como processo de densificação. Estes são necessários e obrigatórios para a obtenção de um compósito

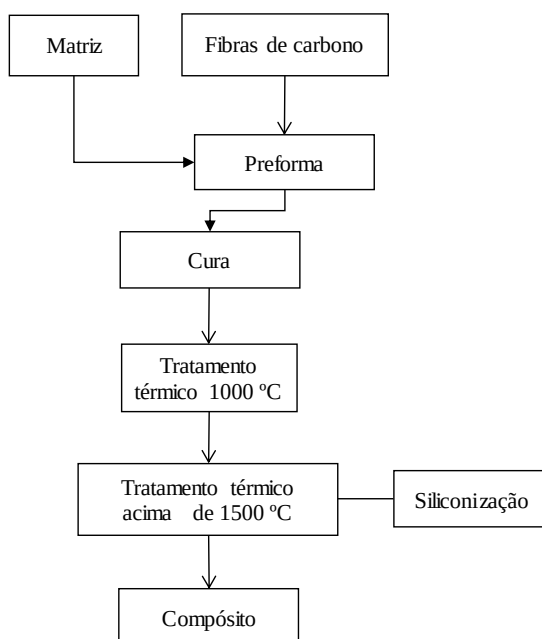
com porosidade reduzida e massa específica adequada (HEINDENREICH, 2007; HEINDENREICH, 2008; PARDINI, GONÇALVES, 2009; LEVET et al. 2017).

Industrialmente o método LSI é o mais utilizado por ser o mais produtivo (MAKAROV et al. 2017). A Figura 2.1 mostra um diagrama esquemático do processo de fabricação de um compósito híbrido CRFC/SiC a partir do método LSI (HEINDENREICH, 2008; MAKAROV et al. 2017).

A fabricação de compósitos termoestruturais é, em geral, complexa em relação aos compósitos com matriz polimérica convencional. Particularmente, as etapas de produção desses compósitos passam pelo projeto, geometria e configuração de reforço, impregnação ou deposição com a matriz precursora, tratamentos térmicos e etapas de adensamento, como um todo, sendo que, esses estágios são conhecidos como processo de densificação. Estes são necessários e obrigatórios para a obtenção de um compósito com porosidade reduzida e massa específica adequada (HEINDENREICH, 2007; HEINDENREICH, 2008; PARDINI, GONÇALVES, 2009; LEVET et al. 2017).

Industrialmente o método LSI é o mais utilizado por ser o mais produtivo (MAKAROV et al. 2017). A Figura 2.1 mostra um diagrama esquemático do processo de fabricação de um compósito híbrido CRFC/SiC a partir do método LSI (HEINDENREICH, 2008; MAKAROV et al. 2017).

Figura 2.1 – Esquema simplificado das etapas de fabricação de um compósito híbrido CRFC/SiC a partir do método LSI.



Fonte: Adaptado de Makarov et al. (2017).

A preparação destes compósitos utilizando matrizes carbonosas vítreas, oriundas de precursores poliméricos, está sujeita ao aparecimento de defeitos, que na verdade são vazios que se apresentam na forma de trincas, delaminações e poros, que por sua vez, são formados durante o processamento térmico a 1000°C, devido a reações físico-químicas ocorridas na matriz que levam a uma perda aproximada de 40% de massa.

Por outro lado, no processo LSI, o uso de matrizes vítreas, como a da resina fenólica como precursor, pode gerar uma densificação mais rápida devido à infiltração uniforme do silício fundido. A Figura 2.2 ilustra os vazios observados após o tratamento térmico (SCHULTE-FISCHEDICK et al. 2002).

Figura 2.2 – Imagem obtida por MEV de uma microestrutura após tratamento térmico a 900°C mostrando vazios: A) microtrincas e B) microdelaminações.



Fonte: Schulte-Fischedick et al. (2002).

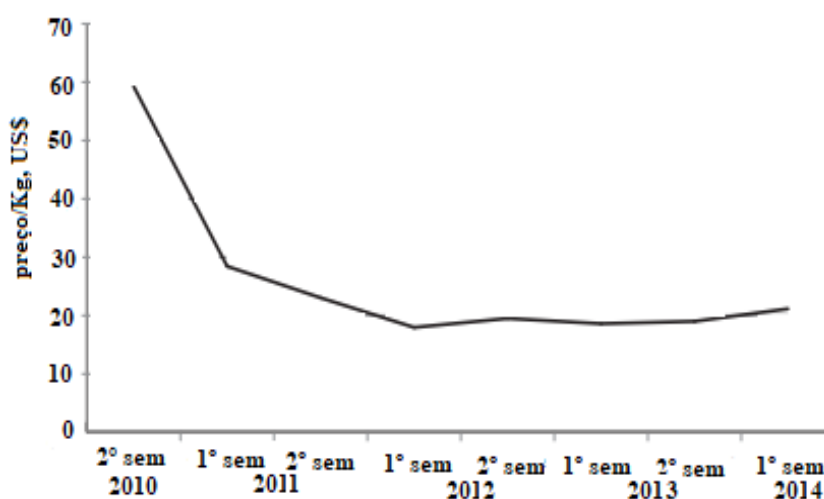
Neste trabalho, o termo porosidade será utilizado para representar os vazios totais no compósito, como por exemplo, somatório das trincas, de delaminações e dos poros.

O processo tem por base a infiltração de silício fundido a temperaturas tipicamente acima de 1450°C, em um compósito CRFC poroso (30% - 40%/volume de vazios). Desta forma, o silício reage intersticialmente com o carbono, formando SiC, resultando em compósitos com porosidade total de 5-10% em volume e também silício residual. A porosidade desenvolvida presente na preforma de CRFC é preenchida durante o processo de infiltração de silício fundido. Assim, à medida que os poros da preforma de CRFC são preenchidos, após a silicificação, ocorre um aumento da sua massa específica e uma redução da presença da porosidade devido à penetração de silício. A subsequente formação de SiC, nas interfaces, leva a alterações nas

propriedades mecânicas dos compósitos. Os compósitos CRFC/SiC resultantes desse processo atendem requisitos com aplicações aeroespaciais (MAKAROV et al. 2017).

Uma vantagem que deve ser salientada é que o silício é um material abundante e de baixo custo, Figura 2.3, o que torna este processo atrativo para o mercado, uma vez que sua incorporação aos compósitos de carbono, gerando compósitos híbridos de carbono/SiC não oneram significativamente os custos de obtenção. De acordo com o relatório global de competitividade da cadeia de abastecimento de compósitos de carbono, CEMAC (2016), produzido pela Universidade do *Tennessee*, o custo estimado/Kg, em 2018, para os compósitos de carbono grau aeroespacial, é da ordem de US\$150,00 a US\$ 300,00 enquanto o silício de pureza 99,999 % possui preço médio de US\$ 20,00. A Figura 2.3 mostra a evolução do preço/Kg do silício utilizado em processos fotovoltaicos de pureza 99,999 %, que pode ser utilizado nos processos de impregnação líquida de Si, para obtenção de compósitos híbridos de carbono e SiC.

Figura 2.3 – Evolução do preço/kg do Si de pureza 99,999 %, aplicável em processos de infiltração líquida de silício.



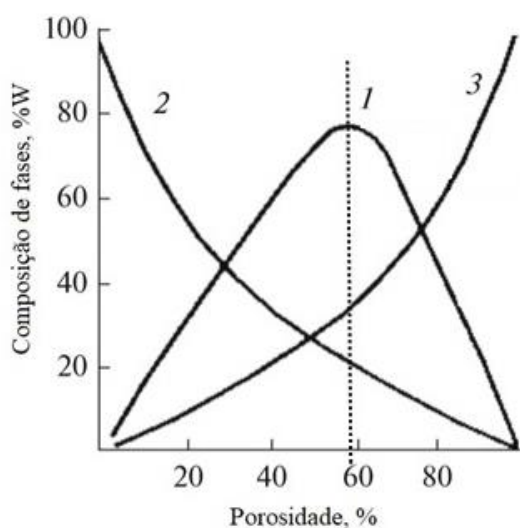
Fonte: Adaptado de Carvalho, Mesquita e Rocio (2014).

NESS e PAGE (1986) demonstraram que em um processo de LSI para a transformação completa do carbono em carbetos de silício, partindo-se de uma preforma de grafite poroso. A porosidade adequada do substrato de carbono deve ser de aproximadamente 57%, conforme mostrado no gráfico da Figura 2.4 (NESS, PAGE, 1986; MAKAROV et al. 2017).

O arranjo da estrutura porosa, ou seja, o volume da porosidade, tamanho, forma e

uniformidade em todo o compósito CRFC, têm uma influência marcante no processo de silicificação. Isso afeta o grau de infiltração do silício fundido no composto CRFC poroso puro, e a reação entre o C e o Si terá marcadamente um comportamento intersticial. (MAKAROV et al. 2017).

Figura 2.4 - Composição de fases de um grafite silicificado com base na relação da porosidade inicial total: (1) carбето de silício; (2) grafite; (3) silício.



Fonte: Adaptado de Ness e Page (1986).

A caracterização teórica das proporções relativas de fibra e de matriz dos compósitos pode ser feita, por meio da regra das misturas, em termos de fração em massa (W_i) e frações volumétricas (V_i) dos componentes (i), em cada etapa de tratamento térmico, conforme Equação 2.1 (LEVY, PARDINI, 2006).

$$\%V_i = \frac{(\%W_i \cdot \rho_{comp})}{\rho_i} \quad (2.1)$$

Onde $\% W_i$ = fração em massa dos componentes, ρ_{comp} = massa específica do compósito e ρ_i = massa específica do componente i .

A fração volumétrica teórica da porosidade ($\% V_{poros}$) é calculada pela Equação 2.21 (LEVY, PARDINI, 2006).

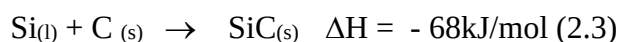
$$\%V_{poros} = 100\% - (\%V_f + \%V_r + \%V_{Si} + \%V_c) \quad (2.2)$$

Onde V_f , V_p , V_{Si} e V_c , representam fração em volume da fibra de carbono, da

matriz fenólica, do silício, do carvão de silício e da matriz de carbono, respectivamente.

Durante a infiltração ocorre a reação química entre carbono e silício, o que torna o processo relativamente complexo. A infiltração resulta em redução de tamanho ou extinção de poros devido ao aumento de volume gerado na formação do SiC. Durante a reação de um mol de carbono amorfo com um mol de silício pode haver uma expansão de até 58% em volume (WANG et al. 2004). Esta expansão fica mais fácil de ser entendida quando se observa os valores de volume das células unitárias dos produtos envolvidos nesta análise: o volume da célula unitária do carbono hexagonal é de $36,61 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, enquanto o volume do β -SiC e do α -SiC é de $82,82 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ e $128,85 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, respectivamente, onde pm corresponde a 10^{-12} m (ICDD-PDF, 2013). O volume da célula unitária do Si é de $279,73 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, porém o Si nestas condições apresenta-se em um momento de transição durante a fusão para a reação com o C e formação do SiC.

Em uma situação ideal a reação equimolar entre o carbono (12,0g) e o silício (28,1 g) mostra uma entalpia de reação (ΔH) de -68kJ, conforme mostrado na Equação 2.3 (SINGH, SRIVASTAVA, 2011).



A energia liberada é suficiente para aumentar em até 400°C a temperatura na interface C/Si durante a reação. Sendo assim, em um processo de tratamento térmico com temperaturas acima de 1500°C, conforme proposto no processo LSI (Figura 2.1) as temperaturas de interface reacional podem se aproximar de 2000°C (SCHULTE-FIRCHEDICK et al. 2002).

Processos alternativos têm sido investigados e estão em desenvolvimento, abordando questões específicas, como processos e materiais de baixo custo. Um exemplo disso, é a obtenção de compósito híbrido CRFC/SiC utilizando resina fenólica como precursor de carbono vítreo. Em particular, quando tratados termicamente à temperatura elevada, combinações adequadas de resinas fenólicas e silício em pó de alta pureza resultam em um composto CRFC/SiC. Este processo pode ser utilizado como uma alternativa aos processos existentes visando obter compósitos CRFC/SiC (ALVES et al. 2018).

As resinas fenólicas são atrativas como precursoras de carbono vítreo devido a seu rendimento em carbono de cerca de 60% em massa (MORGAN, 2005). Neste caso, os compósitos, tendo uma matriz precursora de carbono e silício, são submetidos à

moldagem convencional e cura, seguida de tratamento térmico sob atmosfera inerte até 1000°C. Nesta etapa, a resina fenólica curada se transforma em matriz de carbono vítreo, resultando em um compósito modificado por silício, possuindo cerca de 30% em volume de porosidade. Em seguida, o compósito é submetido a um tratamento térmico adicional acima de 1500°C, sob atmosfera inerte. Uma reação química entre o silício e o carbono vítreo nas proximidades ocorre, resultando em um compósito CRFC/SiC. Estes compósitos podem ser formulados de tal forma que a quantidade de Si residual possa ser controlada de acordo com a aplicação de interesse. Portanto, uma composição sob especificação pode ser de grande interesse em vários setores, como sistemas de freio, onde as propriedades de coeficiente de atrito estável e baixo desgaste, mesmo em atmosferas de alta temperatura e umidade, são muito apreciadas (SOUZA, PARDINI, 2017; ALVES et al. 2018).

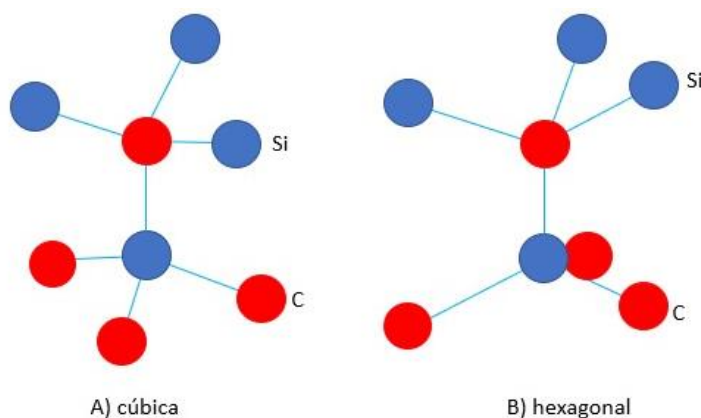
A técnica alternativa de processamento, para a produção de CRFC/SiC, descrita por ALVES et al (2018) envolve o uso de fibras de carbono como reforço e uma mistura direta de uma matriz precursora de carbono com pó de silício em tamanho de grão apropriado. Neste caso, o polímero de cadeia termorrígida é convertido numa matriz híbrida de carbono/silício a 1000°C, seguida de tratamento térmico adicional a temperaturas acima de 1500°C, o que leva a uma reação *in situ* entre carbono e silício. Desta forma, o silício é convertido em SiC, dando origem ao compósito híbrido CRFC/SiC. Cabe salientar que, neste processo, as reações para a formação do SiC ocorrem tanto em regiões intersticiais como em regiões interfaciais devido ao Si ser colocado em contato com toda a preforma durante o processo de impregnação, uma vez, que é misturado diretamente a resina fenólica impregnante.

2.2 ESTRUTURAS DO CARBETO DE SILÍCIO

O cristal de SiC apresenta cerca de 200 politipos, ou seja, é um composto que possuem camadas idênticas de SiC que se diferenciam apenas no empacotamento (FRAGA et al 2014). O politipismo se caracteriza pelas diferentes sequências de ordenação unidimensionais de uma estrutura cristalina sem qualquer variação de estequiometria, que no caso do SiC formada a partir do arranjo tetraédrico de SiC₄ ou CSi₄, conforme apresentado na Figura 2.5. Embora um grande número de politipos de SiC seja conhecido e bem documentado, poucos deles são considerados termodinamicamente estáveis (DEREVYANKO, POLYAKOV, 2012).

Os politipos de SiC existentes estão distribuídos em duas versões, sendo estas a versão β -SiC com estrutura cúbica (C) e a versão α -SiC com estrutura hexagonal (H) ou romboédrica (R), sendo que em temperaturas acima de 2000°C a versão β transforma-se em α . A formação do β -SiC ocorre na faixa de temperatura entre 1600 e 2000°C. A forma α é mais estável e a transformação β para α acontece sob aquecimento acima de 2000°C. A obtenção de SiC via conversão química de precursores poliméricos em geral dão origem ao β -SiC (3C). Demais politipos α -SiC (H ou R) ocorrem via redução carbotérmica. (DEREVYANKO, POLYAKOV, 2012).

Figura 2.5 – Estrutura tetraédrica da célula unitária do SiC com arranjo cúbico e hexagonal



Fonte: Adaptado de ORTIZ et al. (2013).

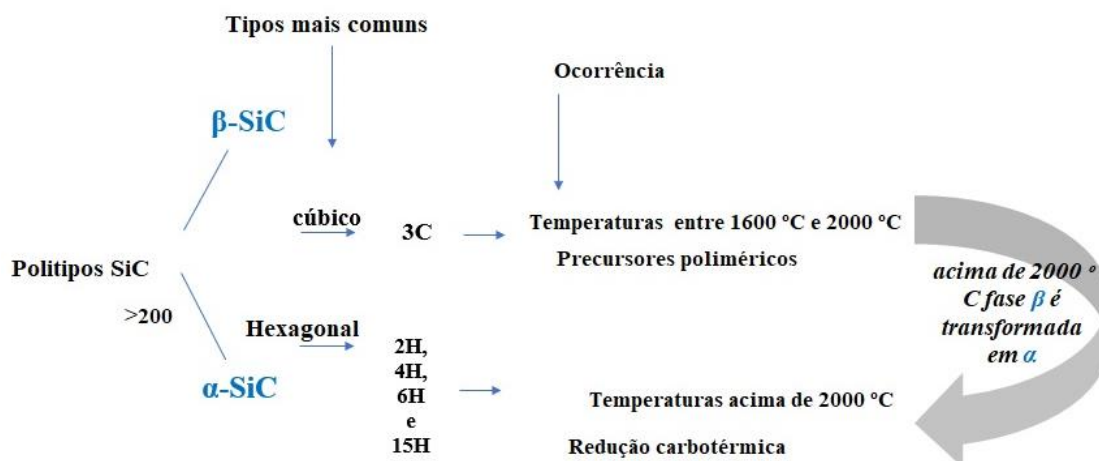
Outra forma de se classificar os politipos é de acordo com o arranjo do empacotamento, por meio de notação ABC. Existem cinco politipos (2H, 3C, 4H, 6H e 15R) que são consideradas como estruturas básicas do SiC e que possuem ocorrência mais frequente. A numeração que antecede a identificação do tipo de arranjo, cúbico (C) ou hexagonal (H) representa o número de camadas empilhadas no plano (IZHEVSKYI et al. 2000). A Figura 2.6 apresenta um esquema simplificado da classificação dos politipos com base na temperatura e sistema cristalinos.

A notação ABC para os sistemas de empilhamento 2H, 3C, 4H e 6H estão representados na Figura 2.7.

A Figura 2.8 ilustra a evolução dos principais politipos, obtidos a partir do tratamento térmico do politipo 2H (α -SiC). Tagai e colaboradores (1971) utilizam o politipo 2H, obtido a por meio da passagem de fluxo de uma mistura CCl_4 e SiCl_4 em

grafite pulverizado de alta pureza, a temperaturas acima a 1420°C. O polítipo 2H foi tratado termicamente em temperaturas entre 1600 e 2300°C, provocando rearranjo dos tetraedros de SiC₄ ou CSi₄. As quantidades relativas dos politipos formados, 3C (β -SiC), 4H e 6H foram determinadas via investigações com difração de raios-X.

Figura 2.6 – Esquema simplificado das classificações dos polítipos de SiC.



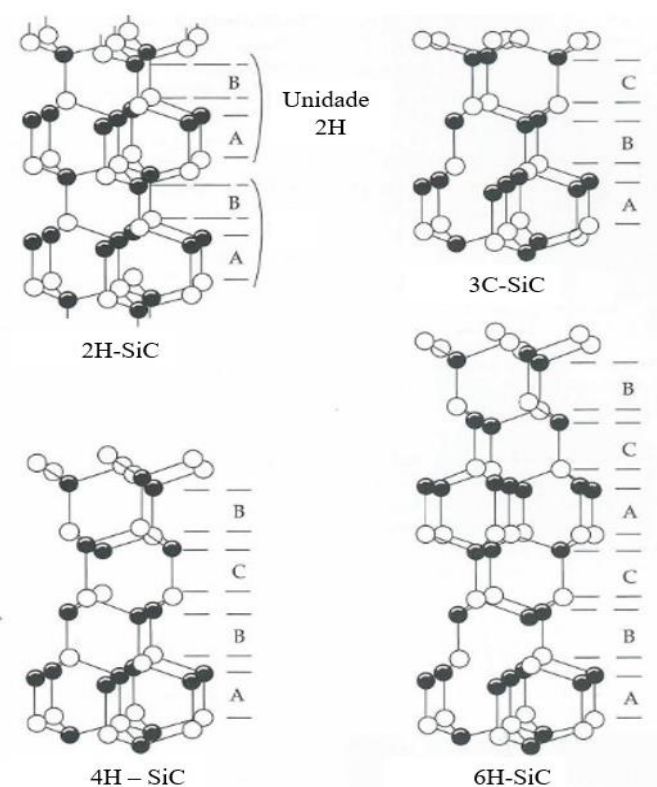
Fonte: Adaptado de Derevyanko e Polyakov (2012).

Até 1500°C não são observadas modificações de rearranjo dos planos. A partir de 1600°C são notados os primeiros sinais de rearranjo no empilhamento das camadas, perpendicular ao eixo c, aparecendo difratogramas característicos do polítipo 3C.

Esta formação segue sem alterações até 1800°C, quando novos rearranjos são percebidos e detecta-se o limiar de formação do polítipo 4H, com crescimento constante até 1950°C. Em 2000°C aparecem os primeiros sinais do polítipo 6H e a 2100°C, o polítipo 3C desaparece completamente. A 2300°C só são detectados sinais dos politipos 2H e 6H (TAGAI et al. 1971).

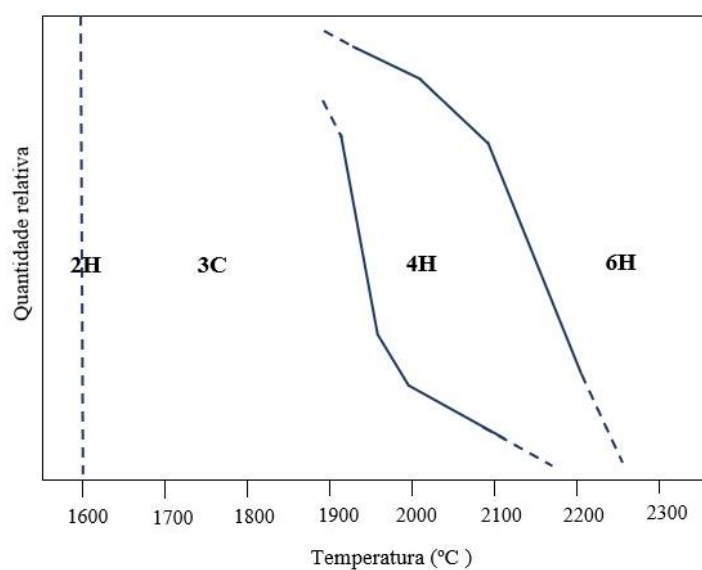
O diagrama de fases do C-Si é estudado desde a década de 1950. O trabalho de Olesinsk e Abbaschian (1984) mostra um diagrama de equilíbrio C-Si, conforme apresentado na Figura 2.9. O diagrama resultou do levantamento de pesquisas até a citada data, com ênfase em informações suportadas por análises metalográficas e de difração de raios-X, como as exemplificadas no estudo de Tagai e colaboradores (1971). Esse diagrama de fase é consagrado e clássico até os dias atuais (NISHITANI, et al. 2011; ORTIZ et al 2013; RONG et al. 2015; LIU et al. 2017; POERSCHKE, et al. 2017). A formação dos polítipos é influenciada pelas condições de temperatura e pela estequiometria de reação entre C e Si.

Figura 2.7 – Modelos atômicos de alguns politipos de carbeto de silício: cúbico 3C - β -SiC e hexagonais 2H, 4H, 6H - α -SiC



Fonte: Adaptado de Dderevyanko e Polyakov (2012).

Figura 2.8 – Influência da temperatura na quantidade relativa formada dos politipos 3C, 4C e 6H a partir do politipo 2H.

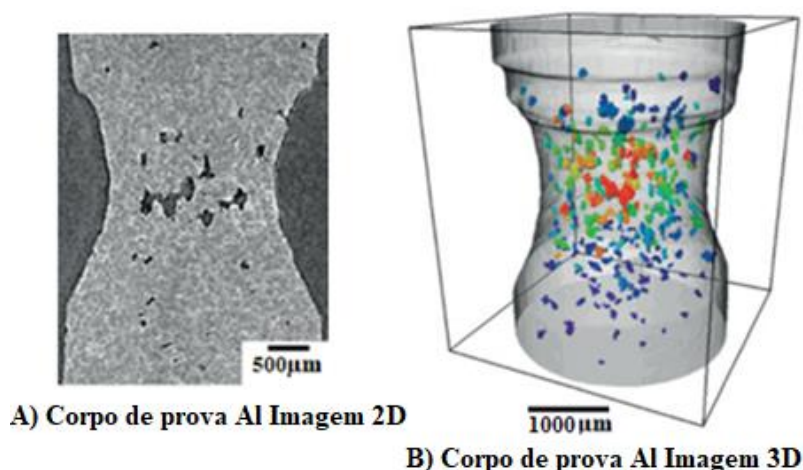


Fonte: Adaptado de Tagai et al. (1971).

As Figuras 2.10A e 2.10B representam um exemplo de imagens adquiridas durante ensaios a alta temperatura em um teste de resistência a tração a elevada temperatura, de um corpo de prova de uma liga de alumínio. Neste exemplo, a imagem 2D, representada por 2.10A, da amostra é correlacionada com a imagem 3D, 2.10B, mostrando a evolução interna dos volumes dos poros e a localização das deformações. (MAIRE, WAITERS, 2014).

Segundo Scarf et al. (2006), citado por Bilinski (2011) é possível classificar a tomografia computadorizada em dois tipos, de acordo com o formato dos feixes de raios-X incidentes: 1) FBCT: Tomografia Computadorizada *Fan Beam* (feixe em leque) e 2) CBCT: Tomografia Computadorizada *Cone Beam* (feixe cônico). Na Figura 2.11 são apresentados os tipos de raios-X incidentes para a tomada de imagens.

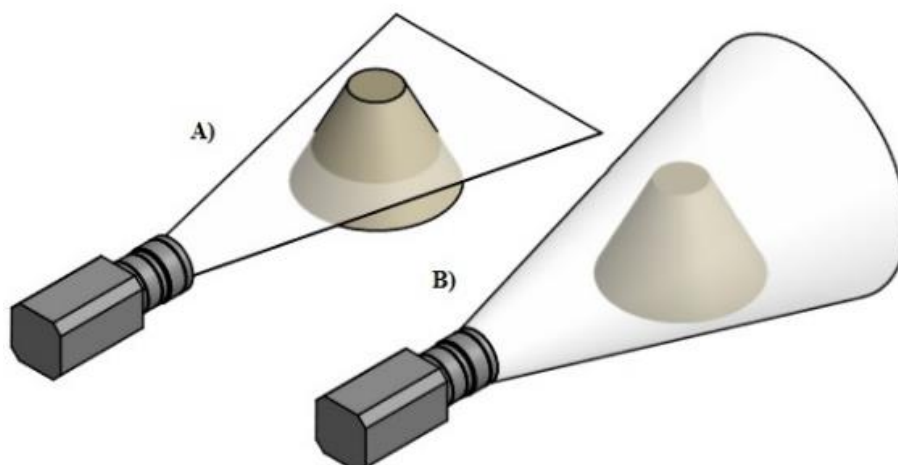
Figura 2.10 – Corpo de prova de tração de alumínio: detalhamento da evolução interna de defeitos em 2D e 3D.



Fonte: Maire e Waiters (2014).

Conforme ilustrado na Figura 2.11A, a FBCT produz a aquisição das imagens em camadas. Os cortes devem ser agrupados na correta ordem e orientação para a construção do volume, a partir do qual poderá ser realizada uma reorientação das fatias, enquanto a CBCT (2.12B) faz a aquisição de múltiplas projeções obtidas durante o curso de rotação de 360° ao redor da amostra. Os componentes dimensionais de referência para a reconstrução 2D e 3D são ilustrados na Figura 2.13.

Figura 2.11 - Tipos de feixes de raios-X incidentes para a tomada de imagens: a) Feixe em leque (*Fan Beam - FBCT*) e b) Feixe cônico (*Cone Beam-CBCT*)).



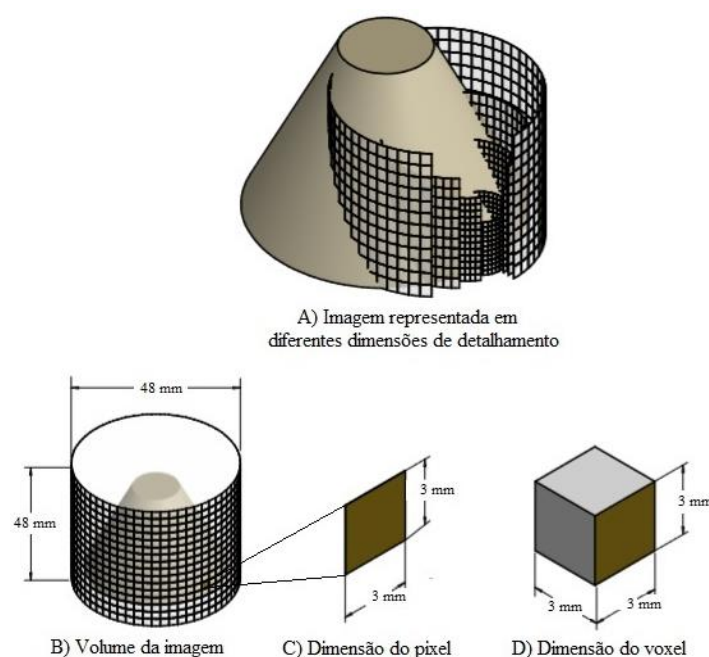
Fonte: Adaptado de Bilinski, (2011).

Dependendo da distância escolhida na programação de aquisição das camadas pode-se gerar um elemento de volume (voxel) com diferentes dimensionais, Figura 2.12A a 2.12D. O voxel na CBCT é sempre isotrópico. A largura do feixe do leque do FBCT é variável (BILINSKI, 2011)

Em geral, a resolução espacial das imagens obtidas por CT convencional, tomógrafos médicos de feixe cônico, está na faixa de 1 a 2,5 mm, o que corresponde de 1 a 10 mm³ de tamanho de voxel. A microtomografia (μ CT), por outro lado, oferece a possibilidade de melhorar a resolução espacial de sete a dez ordens em termos de volume, atingindo resolução na faixa de micron (MASCHIO, 1997; DOUCHART et al. 2001; WEBER et al. 2010, CATY et al. 2014), além disso, a tomografia de raios-X permite a reconstrução 2D e 3D, por meio de sua captura de dados baseada em múltiplas imagens (projeções), obtidas a partir da rotação de um ponto de interesse, gerando várias linhas para reconstrução da imagem quando integradas. Quanto maior o número de projeções, maior será a definição da imagem reconstruída, conforme ilustrado na Figura 2.13 (MANUALSKYSCAN, 2013).

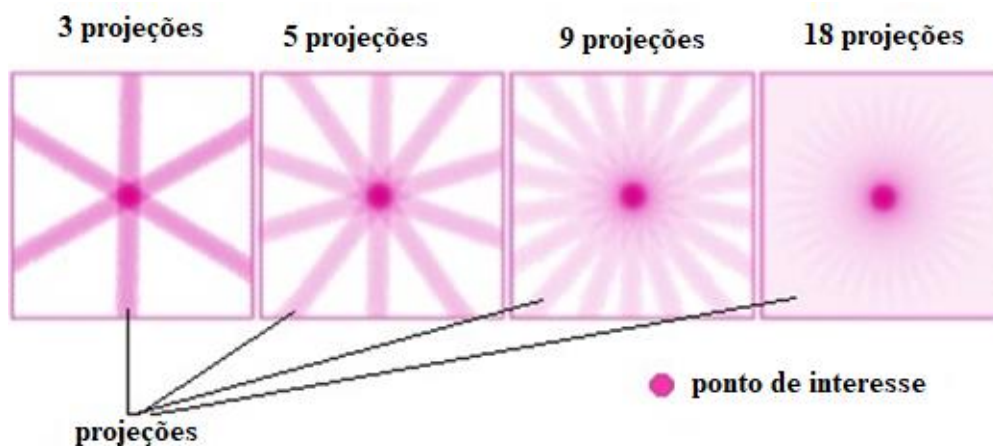
A CT consiste na varredura da seção transversal dos objetos por mapeamento com um feixe de raios-X. A fonte de raios-X irradia um objeto em finas projeções. As intensidades transmitidas são detectadas usando um dispositivo de imagem linear (BILINSKY, 2011).

Figura 2.12 – Componentes dimensionais de referência para a reconstrução 2D e 3D.



Fonte: Adaptado de Bruker Skyscan (2013).

Figura 2.13 – Esquema de obtenção de múltiplas projeções 2D a partir de um ponto de interesse utilizadas para reconstrução 3D.

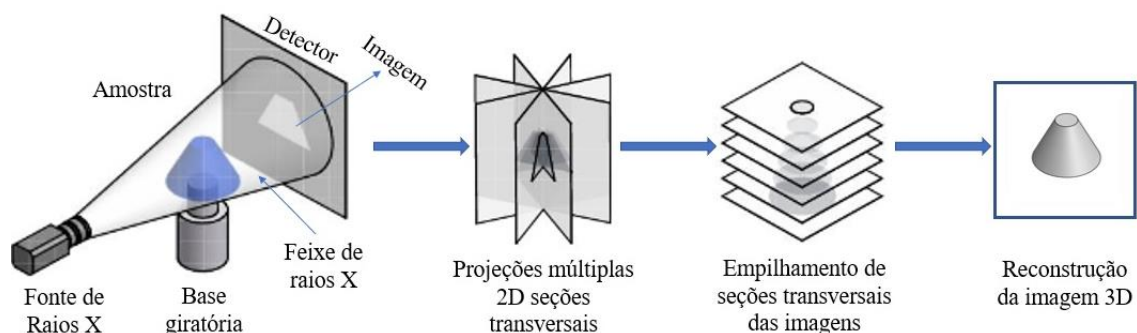


Fonte: Adaptado de Bruker Skyscan (2013).

A Figura 2.14 mostra esquematicamente a captura e reconstrução de imagens por tomografia de raios-X.

Durante o processo de irradiação de raios-X, as intensidades transmitidas detectadas estão relacionadas à atenuação integral dos vários materiais encontrados no interior do objeto, que estão relacionados à massa específica e ao número atômico do elemento constituinte, como representado nas Equações 2.4 e 2.5 (WEBER et al. 2010).

Figura. 2.14 - Esquema simplificado da sequência de aquisição de imagens para reconstrução 3D a partir de amostras analisadas por tomografia de raios-X.



Fonte: adaptado de Bruker Skyscan (2013).

Durante o processo de irradiação de raios-X, as intensidades transmitidas detectadas estão relacionadas à atenuação integral dos vários materiais encontrados no interior do objeto, que estão relacionados à massa específica e ao número atômico do elemento constituinte, como representado nas Equações 2.4 e 2.5 (WEBER et al. 2010).

$$I = I_0 e^{(-\mu t)} \quad (2.4)$$

Onde I é a intensidade de radiação transmitida, I_0 é a intensidade da radiação incidente, t é a espessura do objeto em estudo, ou amostra e μ é o coeficiente de atenuação do objeto ou amostra.

O coeficiente de atenuação (μ) é determinado pela relação entre massa específica (ρ) e número atômico do objeto, segundo a equação 2.5:

$$\mu(E) = \rho Z^{3,8} \alpha(E) + \rho \beta(E) \quad (2.5)$$

Onde E é a energia dos raios-X incidentes, $\alpha(E)$ e $\beta(E)$ são funções da energia dos raios-X e Z é o número atômico do objeto.

Assim, as imagens obtidas por tomografia baseiam-se na relação da diferença proporcional da massa específica entre os materiais que compõem as amostras. A reconstrução da imagem 3D pode ser considerada um mapeamento de massa específica obtida por meio de diferentes coeficientes de absorção dos materiais componentes da amostra.

2.4 A μ CT COMO FERRAMENTA EM ENSAIOS NÃO DESTRUTIVOS

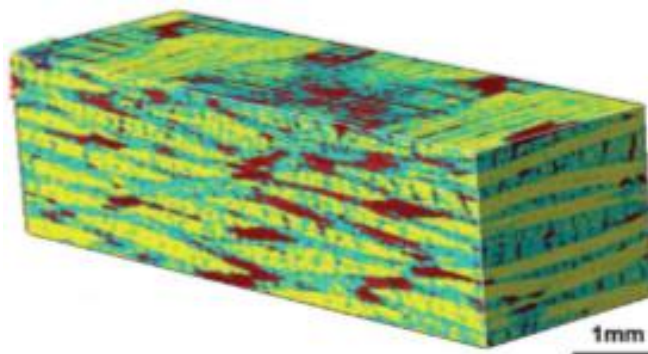
Uma pesquisa, realizada nos últimos dez anos, no comportamento da evolução da aplicação da tomografia computadorizada de raios-X, entre as técnicas de investigação morfológica dos materiais de engenharia mostra que a aplicação da mesma vai além da simples detecção de porosidades (WEBER et al. 2010; BRAULT et al. 2013; CATY et al. 2014, MAIRE, WAITERS, 2014; ARENAS, LEON, WALSH, 2019; HELSINKY, 2019). Em especial, no caso dos materiais compósitos, compostos por múltiplas fases, a reconstrução 3D exerce especial atração ao pesquisador por permitir estudar isoladamente o comportamento de cada uma delas, além da facilidade de preparação das amostras e ao caráter não destrutivo da análise (WEBER et al. 2010; BRAULT et al. 2013; CATY et al. 2014; MAIRE, WAITERS, 2014).

No Reino Unido a Universidade de *Southampton* mantém um centro de pesquisa e serviços de μ CT que realiza estudos multidisciplinares nas áreas de engenharia, arqueologia, biomedicina, entre outros e que organiza anualmente um simpósio científico multidisciplinar que está em sua sétima edição dedicado a tomografia (ToScA: *Annual Tomography for Scientific Advancement Symposium*) (UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON, 2019).

No trabalho apresentado por Maire e Whithers (2014), são apresentados os desdobramentos das informações obtidas, desde uma simples reconstrução 3D, mostrada na Figura 2.15, a aplicações em suporte para experimentos de análise micromecânica, análises de massa específica de materiais de múltiplos componentes, quantificação de poros, modelagem de compósitos multicamadas, quantificação de acúmulo de danos em peças em serviço, bem como o crescimento de trincas. Como ilustrado na Figura 2.10 esta técnica também pode ser utilizada no acompanhamento de danos em ensaios diversos, tais como em ensaios de tração.

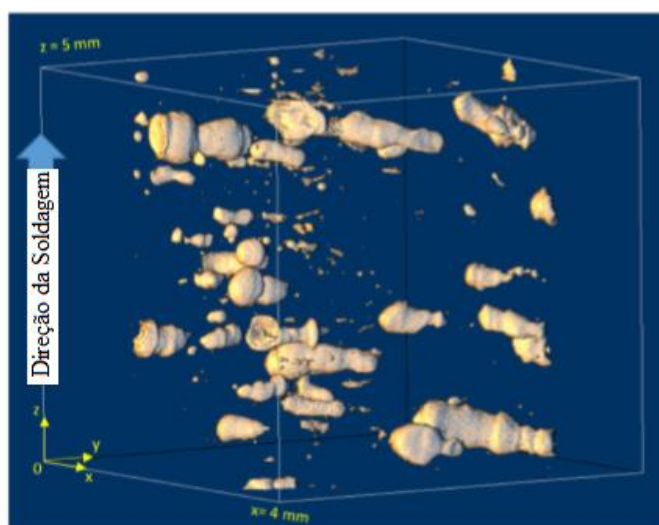
Um importante exemplo de aplicação industrial refere-se à aplicação da microtomografia no controle de reparos realizados por solda em equipamentos *offshore* utilizados na extração e transporte de petróleo, como descrito por Silva et al (2015), onde a técnica foi utilizada em conjunto com técnicas de microscopia como análise de rotina para avaliação de porosidades e trincas utilizando os dados para estudos estatísticos do comportamento dos defeitos encontrados. Na Figura 2.16 é mostrado um exemplo das imagens utilizadas neste trabalho, onde os poros e trincas são estudados em função da direção da solda.

Figura 2.15 – Reconstrução 3D de um compósito de carbono reforçado com carbono a partir de imagens obtidas por tomografia de raios-X: coloração vermelha representa os poros, azul mostra a fibra + matriz na direção longitudinal e amarela representa a fibra com a matriz na direção transversal



Fonte: Adaptado de Maire e Waiters (2014)

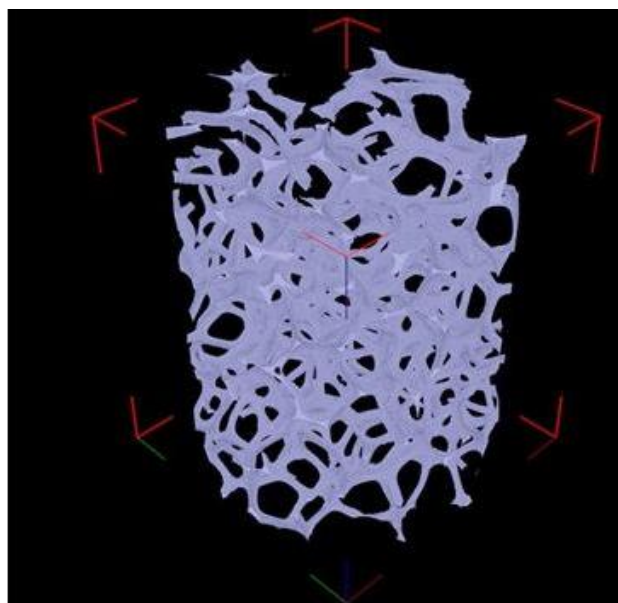
Figura 2.16 – Reconstrução 3D de região de solda de equipamento *offshore*. Detecção de poros e trincas em função da direção da solda.



Fonte: Adaptado de Silva et al (2015)

Arenas, León e Walsh (2018) apresentaram um estudo de caso com carbono vítreo reticulado (CVR), onde a despeito do baixo número atômico do carbono a tomografia permite alta resolução na estimativa da área da superfície ativa da estrutura. A Figura 2.17 ilustra a seção transversal de um cilindro de CVR obtido por μ CT.

Figura 2.17 – Seção transversal de um cilindro de CVR obtido por μ CT



Fonte: adaptado de Arenas, León e Walsh (2018).

A tecnologia mostrou-se tão interessante que já é possível encontrar empresas totalmente dedicadas a oferecer equipamentos para soluções industriais nas áreas de metrologia, materiais e controle de qualidade, tais como a francesa *RX Solutions* (RX SOLUTIONS, 2019), com resoluções que a empresa classifica como sendo de micro ($4,0\mu\text{m}$) a nano ($0,35\mu\text{m}$). Alguns dos equipamentos industriais disponibilizados estão ilustrados na Figura 2.18.

No Brasil a técnica de tomografia computadorizada ainda está em fase inicial em aplicações industriais, mas é possível acessar estes tomógrafos em centros de fomentos de desenvolvimento industrial. Dentre estes, pode-se mencionar o CERTI, Centro de Referência de Tecnologias Inovadoras, ligado à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) (CERTI, 2019). O CERTI é uma associação que disponibiliza serviços por meio de um microtomógrafo industrial da marca *Zeiss* modelo *Metrotom 800*, com resolução na faixa entre $3,5$ e $100\mu\text{m}$ (METROTOM800, 2019). A Figura 2.19 ilustra o equipamento *Metrotom 800*.

Figura 2.18 – Equipamentos industriais de tomografia industrial disponibilizados em mercados pela empresa francesa *RX Solutions* (RX SOLUTIONS, 2019)



Fonte: adaptado de RX Solutions (2019).

Figura 2.19 – Microtomógrafo industrial da marca Zeiss modelo Metrotom 800 instalado no CERTI



Fonte: adaptado de Zeiss Metrotom800 (2019)

Também em território nacional é possível obter acesso a tecnologia da microtomografia por meio do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), que integra o Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), situado em Campinas/SP. O LNNano foi criado em 2011 e dispõe de um microtomógrafo da marca *Bruker* modelo *SkyScan* 1272, desde 2014, capaz de trabalhar com resolução na faixa entre 1 a 50 μm , com dimensões de amostra variando até um de máximo 70mm de altura e 75 mm de diâmetro (LNNANO, 2019). A Figura 2.20 mostra o *Skyscan* 1272.

Figura 2.20 – Microtomógrafo Skyscan da Bruker disponibilizado para pesquisa no laboratório LNNano em Campinas/SP

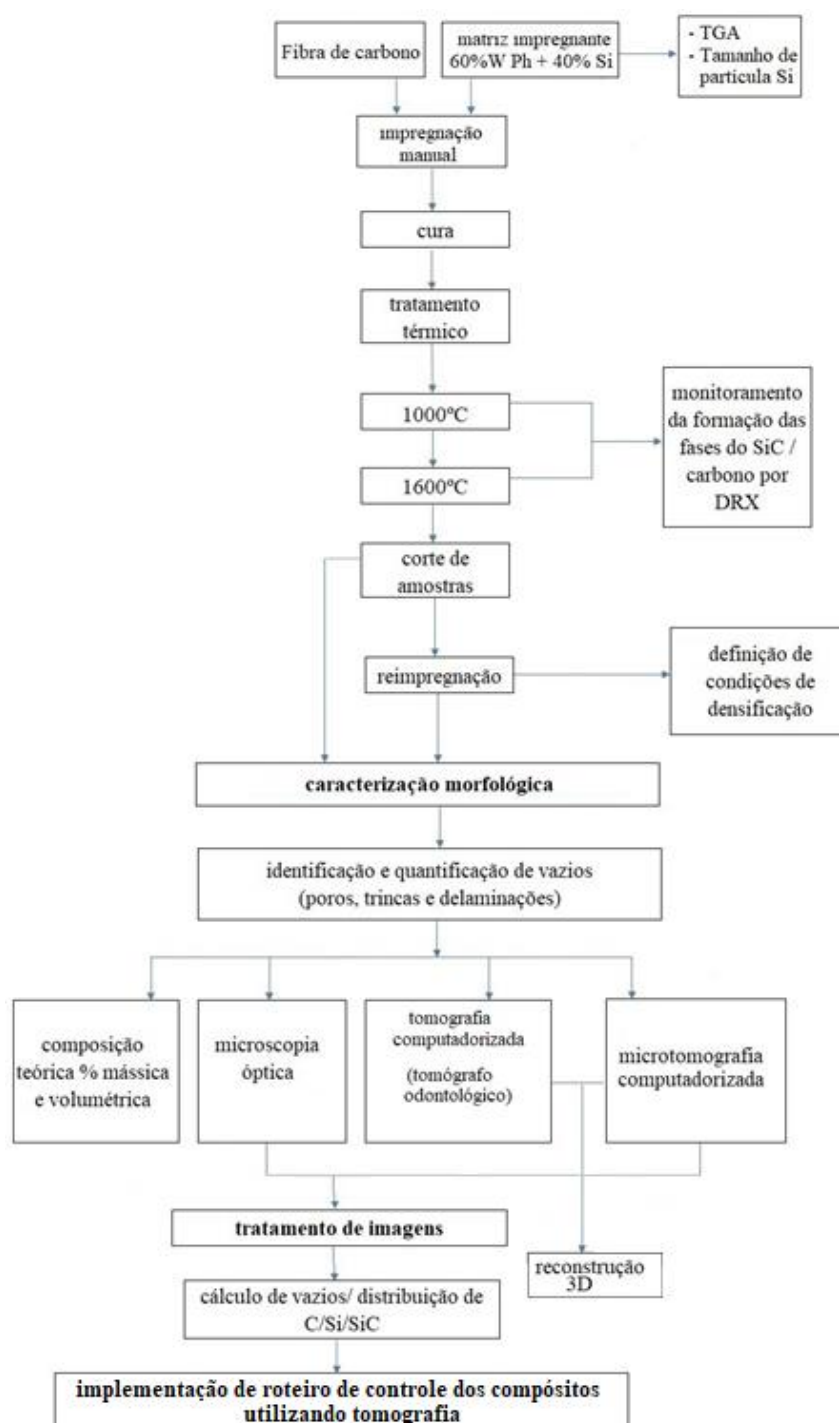


Fonte: adaptado de Bruker Skyscan (2013).

3. MATERIAIS E METODOLOGIA

Este capítulo objetiva apresentar, de forma sistemática, o desenvolvimento experimental e os materiais utilizados no presente trabalho, como mostra as etapas na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Sequência das etapas desenvolvidas no trabalho apresentado.



Fonte: Próprio autor.

3.1 MATERIAIS

No presente trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- **Resina fenólica (Ph)**, tipo resol CR2830, fornecida pela empresa *SI GroupCrios Resinas S.A.* A resina CR2830 possui massa molecular de 194g/mol e viscosidade dinâmica de 165mPa.s a 25°C. A temperatura de gelificação da resina resol CR2830 é de 120°C com massa específica, após o processo de cura, de 1,22 g.cm⁻³.
- **Tecido de fibra de carbono (FC)** com tela do tipo plana, obtido a partir de precursor de poliacrilonitrila, PAN, fornecido por Hexcel Corporation sob codificação HexForce 282, com 3000 fios/filamento e 197g.m⁻². A massa específica da fibra de carbono utilizada neste trabalho é de 1,78 g.cm⁻³.
- **Silício em pó (Si)**, AX 10, fornecido pela empresa *H.C. Starck GmbH & Co.KG* com 99,995 % de pureza, 4,5µm de diâmetro de partícula e massa específica de 2,33 g.cm⁻³.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Caracterização de matérias-primas

O Si em pó foi caracterizado por meio de difração a laser no equipamento *Master Size 3000*, da empresa *Malvern Instruments Limited*, instalado no Laboratório de Fusão e Refino (LFR), mantido na Divisão de Materiais (AMR) do Departamento de Ciência e Tecnologia da Aeronáutica (DCTA) de São José dos Campos / SP.

A resina CR2830 foi analisada por termogravimetria, TGA, para detecção da perda de voláteis para definição das condições empregadas de temperatura e aplicação de vácuo, no processo de reimpregnação (densificação), bem como a confirmação de rendimento em carbono a 1000°C. A termogravimetria foi realizada no equipamento da SII Nanotechnology Seiko, modelo 6200, mantido no laboratório de análises térmicas no campus da UNESP de Guaratinguetá, realizada a partir de uma amostra com 6,08 mg nas seguintes condições: porta amostra de platina, taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de nitrogênio de 50mL/min e em uma faixa de temperatura de 25 a 1000°C.

3.2.2 Processamento do compósito híbrido CRFC/SiC

O processamento do compósito CRFC/SiC seguiu a rota de processamento apresentada na Figura 3.2, segundo uma metodologia proposta por Alves e colaboradores (2018), onde o Si é diretamente adicionado a resina impregnante utilizada

como matriz, que será identificado como **RSi**.

A descrição das etapas de manufatura da rota RSi é dada a seguir:

Etapa 1: A matriz impregnante foi preparada a partir de uma mistura composta de resina fenólica (Ph) e silício em pó (Si). A impregnação do tecido de fibra de carbono (FC) com a matriz Ph/Si foi realizada por meio de impregnação manual.

Etapa 2: O compósito foi curado em bolsa de vácuo sob aquecimento de 180°C e pressão de 0,7 MPa. Como resultado foi obtido o compósito polimérico CRFP/Si.

Etapa 3: O compósito CRFP/Si foi levado a tratamento térmico a 1000°C em atmosfera inerte de argônio, com taxa de aquecimento de 2°C /min. Após tratamento o forno foi desligado e a amostra foi resfriada dentro do forno, ainda sob atmosfera inerte. Neste processo a resina fenólica é convertida em carbono vítreo, originando um compósito de matriz de carbono vítreo CRFC/Si.

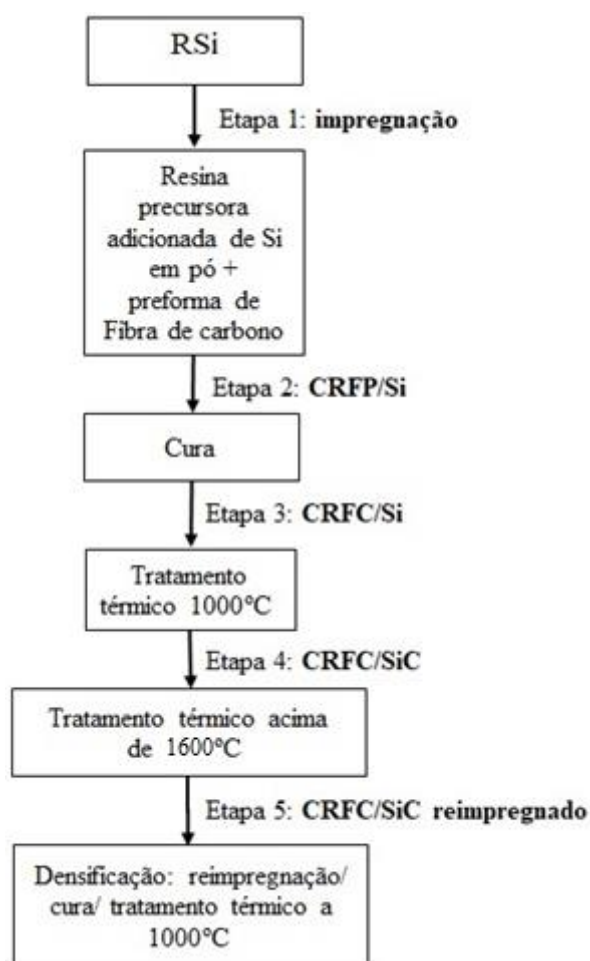
Etapa 4: O compósito CRFC/Si foi submetido a tratamento térmico a 1600°C, em atmosfera inerte, de argônio com taxa de aquecimento de 6°C/min. Uma vez alcançada a temperatura de 1600°C, o forno foi desligado e a amostra foi resfriada dentro do forno, ainda sob atmosfera inerte. Nesta etapa foi formado o compósito CRFC/SiC.

Visando investigação do comportamento da reação do Si com o carbono vítreo para a formação do compósito CRFC/SiC, mediante variação no tempo de exposição à temperatura de 1600°C, foi realizado um segundo tratamento térmico com novas amostras do compósito CRFC/Si. Nesta variação as amostras foram mantidas por 01 hora a 1600°C antes de ser dado início ao resfriamento.

Etapa 5: As amostras do compósito CRFC/SiC foram levadas a reimpregnação buscando a densificação das amostras por meio de fechamento de poros externos com obtenção de carbono vítreo em novo tratamento térmico a 1000°C. A reimpregnação foi realizada por imersão da amostra em resina fenólica, em estufa com vácuo e com aquecimento controlado até 180°C para que a cura total da resina fosse alcançada permitindo a liberação dos voláteis e o preenchimento das porosidades.

Para a realização do processo de reimpregnação foram moldados suportes de silicone resistentes a altas temperaturas (até 300°C) e com dimensional 10% superior ao pretendido para os corpos de prova, visando facilitar a reimpregnação e a retirada posterior do excesso de resina impregnante. O suporte utilizado é mostrado na Figura 3.3. As amostras reimpregnadas foram submetidas a novo tratamento térmico a 1000°C para a formação do carbono vítreo (ALVES, et al 2018; MAKAROV et al. 2017).

Figura 3.2 – Rota simplificada das etapas de processo RSi utilizado para obtenção do compósito híbrido CRFC/SiC.



Fonte: Adaptado de Alves et al. (2018).

Figura 3.3 – Suporte de silicone resistente a alta temperatura utilizado no processo de imersão dos corpos de prova em resina fenólica, na etapa de reimpregnação.



Fonte: Próprio autor.

3.2.3 Difração de raios-X (DRX)

O monitoramento das etapas de produção do compósito CRFC/SiC foi realizado por meio de análises DRX. As análises por DRX permitem o acompanhamento da formação do carbono vítreo durante o tratamento térmico a 1000°C, assim como, a reação do carbono vítreo com o silício a 1600°C dando origem ao SiC. As análises DRX foram realizadas em equipamento da Panalytical X Pert Pro MPD, com tubo de cobre e filtros de níquel com raios-X incidentes na amostra de comprimento de onda de 0,1541 nm.

3.2.4 Análises microestruturais por imagem

As análises microestruturais, utilizando microscopia óptica (MO), foram realizadas utilizando o microscópio óptico da marca Zeiss, modelo AxioImager A2M. Foram observadas as seções transversais das amostras, após preparo por meio de encapsulamento em resina poliéster, seguido de lixamento e polimentos sequenciais com pasta de diamante e sílica coloidal com 1,0 e 0,06 μm de diâmetro, respectivamente. Dez imagens de cada amostra foram adquiridas com câmera digital Axiocam ICc3 com 3 megapixel.

Os equipamentos utilizados nas análises de DRX e MO, descritos nos itens 3.2.3 e 3.2.4, são mantidos no Departamento de Materiais (AMR) do Departamento de Ciência e Tecnologia da Aeronáutica (DCTA) de São José dos Campos / SP.

As análises por tomografia computadorizada de raios-X foram realizadas utilizando dois tipos de tomógrafos com feixe cônico com diferentes resoluções. O primeiro foi o microtomógrafo (μCT) da marca *Bruker*, modelo *SkyScan 1272*, com VOXEL isotrópico de 7,4 μm , utilizando 142 μA e 70kV e tempo total de exposição da amostra de 1h30m58s. As imagens foram reconstruídas pelo programa NRecom no formato "bmp" para serem utilizadas posteriormente nas análises. Um total de 900 projeções 2D, de cada amostra, foram adquiridas para a reconstrução 3D. O equipamento encontra-se instalado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). A Câmara deste equipamento permite trabalhar com volumes de dimensões máximas de até 70 mm de diâmetro x 70 mm de altura.

O segundo equipamento trata-se de um tomógrafo utilizado em análises de rotina em consultórios odontológicos (CT), modelo *I-CAT Next Generation*, do fabricante

Imaging Science International, instalado na UNESP no campus de São José dos Campos, dedicado a trabalhos de atendimento e pesquisa na Faculdade de Odontologia. As análises foram adquiridas utilizando VOXEL isotrópico de 125µm, 37,07 mA e 12,0kV, com tempo de exposição de 26,9 segundos. As imagens para análise foram obtidas no formato DICOM (*Digital imaging and Communication in Medicine*), ou seja, no formato padronizado de comunicação de imagens digitais para fins medicinais. Foram adquiridas 300 projeções 2D para reconstrução 3D das amostras. A Câmara deste equipamento permite volumes de dimensões máximas de 23cm de diâmetro por 17cm de altura.

As projeções foram obtidas de corpos de prova com dimensões de (10 x 6 x 5) mm e (26 x 26 x 10) mm, respectivamente, para as análises µCT e CT. Não foram realizados tratamentos especiais nos corpos de prova utilizados nas análises.

As imagens 2D obtidas por MO, µCT e CT foram analisadas com o software de livre uso disponibilizado na internet *ImageJ* 1.51j8, identificado a partir deste ponto apenas como *ImageJ* (SCHNEIDER, RASBAND, ELICEIRI, 2013). O fluxo de tratamento de imagens é apresentado na Figura 3.4.

As imagens foram analisadas simultaneamente pela função *stack* (empilhamento). A sequência de tratamento de imagem foi: captura, empilhamento, melhoria de contraste e conversão em 8 bits (256 tons de cinza).

Posteriormente, utilizando-se a ferramenta *threshold* (limiar) foi definido para cada grupo de imagens o tom de cinza, abaixo do qual todos os pontos da imagem foram convertidos em preto e acima convertidos em branco. Deste modo as porosidades do material foram isoladas. Utilizando-se a ferramenta de análise foram determinadas as áreas correspondentes às regiões escuras (porosidades), assim, o *ImageJ* retornou como resultado das análises as frações volumétricas dos poros.

Análises complementares foram realizadas a partir da reconstrução 3D utilizando além do programa *ImageJ*, programas especialmente desenvolvidos para cada um dos equipamentos de tomografia. Estas análises, de forma qualitativa, fornecem informações a respeito da distribuição dos componentes do compósito híbrido em suas diversas fases de fabricação, aproveitando-se das diferentes interações dos componentes com os raios-X (índices de absorção), conforme exposto no item 2.3, sendo possível, também, trabalhar com identificação e mensuração dimensional de danos, como por exemplo delaminações.

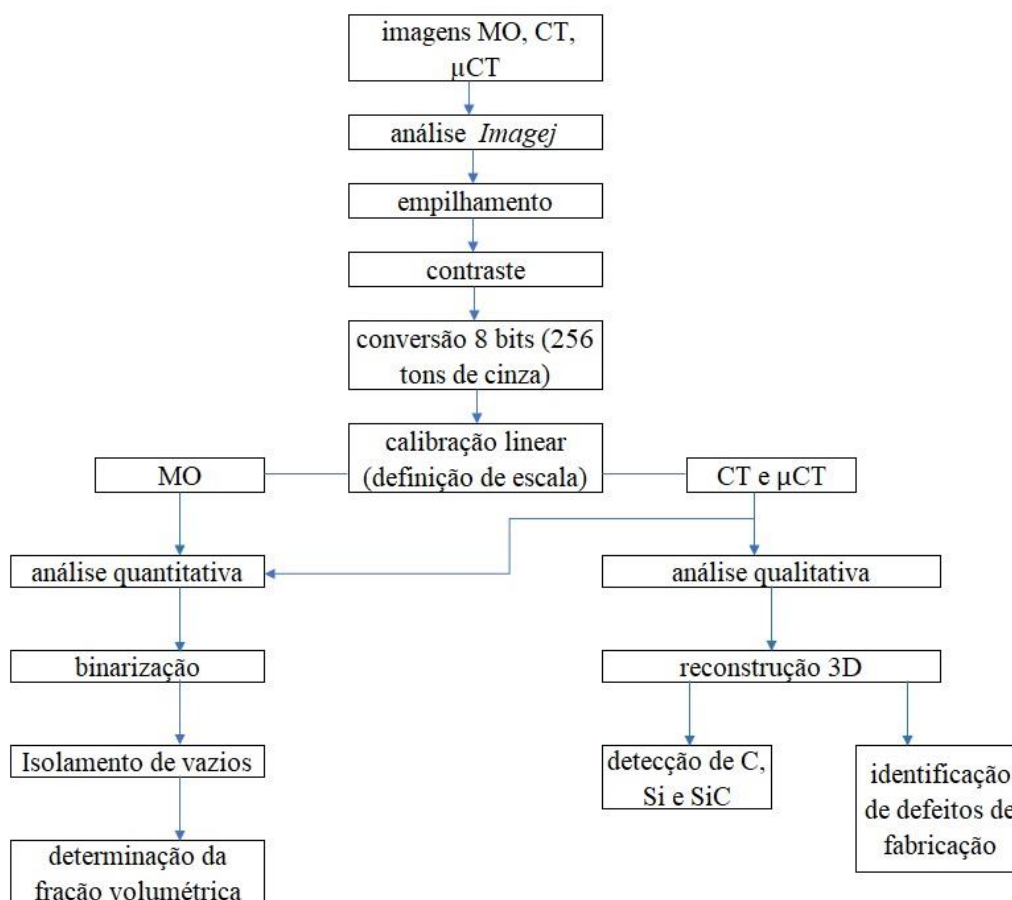
A reconstrução 3D das imagens CT, *I-CAT*, foram obtidas utilizando-se o *software*

OnDemand3D da *Cybermed Inc.* versão 1.0. Este software trabalha a partir do formato DICOM sendo desenvolvido para trabalhos clínicos na área de odontologia, permitindo a utilização de filtros para análise de diferentes texturas dos tecidos estruturais e de revestimento. Estas análises foram desenvolvidas nas instalações da UNESP/SJC, na Faculdade de Odontologia, detentora da licença do programa.

Esta etapa do trabalho focou na aplicação dos filtros utilizados para estudo das diversas texturas de tecidos encontrados no corpo humano e que se assemelham com os compósitos na composição química majoritária de carbono.

O software CTvox da Bruker, versão 3.0.0.0, foi utilizado para a reconstrução das imagens obtidas por μ CT, Bruker, para reconstrução 3D, buscando a detecção da presença dos componentes do compósito, C, Si e SiC a partir da interação/absorção dos raios-X incidentes nas amostras.

Figura 3.4 - Fluxo de tratamento de imagens utilizando-se o programa *ImageJ*.



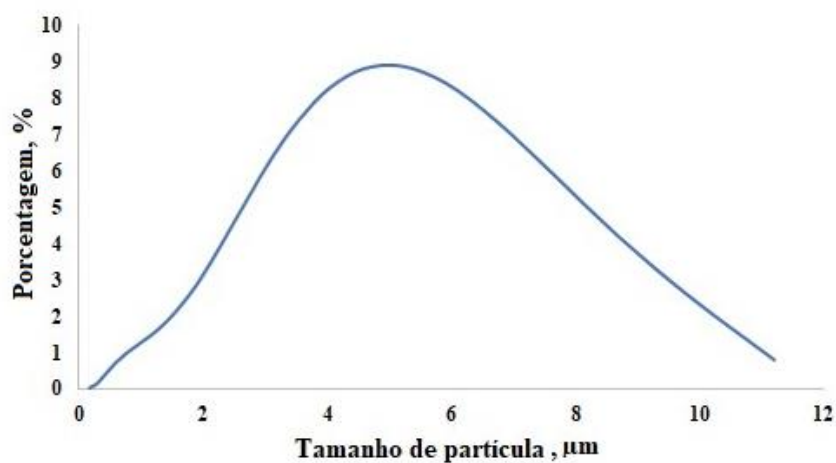
Fonte: Próprio Autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO Si

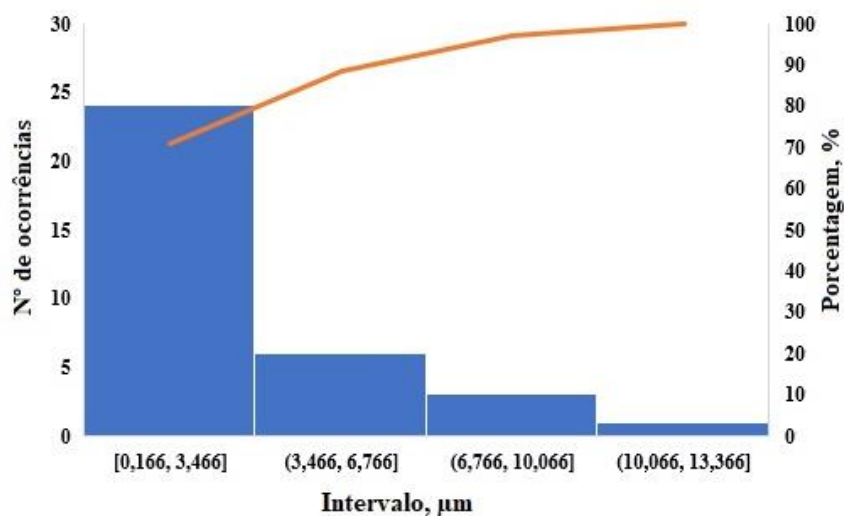
As Figuras 4.1 e 4.2 representam, respectivamente, a curva de distribuição de tamanho de partícula do Si pulverizado e sua representação em pareto. A partir dos resultados encontrados pode-se afirmar que 80% das partículas encontram-se na faixa de 0,17 a 3,47 μm . A média ponderada calculada foi 4,35 μm .

Figura 4.1 - Curva de distribuição de tamanho de partícula do Si pulverizado, utilizado na obtenção do compósito CRFC/SiC.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.2 - Representação em pareto da curva de distribuição de tamanho de partícula do Si pulverizado, utilizado na obtenção do compósito CRFC/SiC.



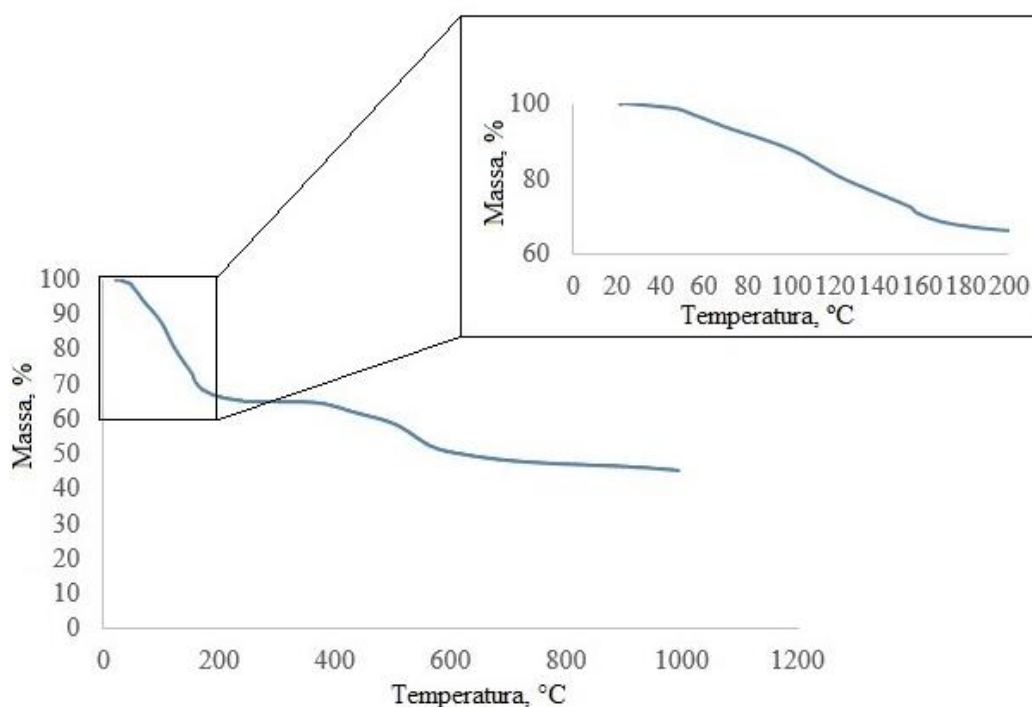
Fonte: Próprio autor.

Os resultados mostram compatibilidade com os dados apresentados pelo fornecedor em sua ficha técnica (HCSTARCK, 2019) e esclarecem que o valor médio de 4,5 μm descrito na mesma, trata-se da média ponderada do tamanho de partícula.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA FENÓLICA CR 2830

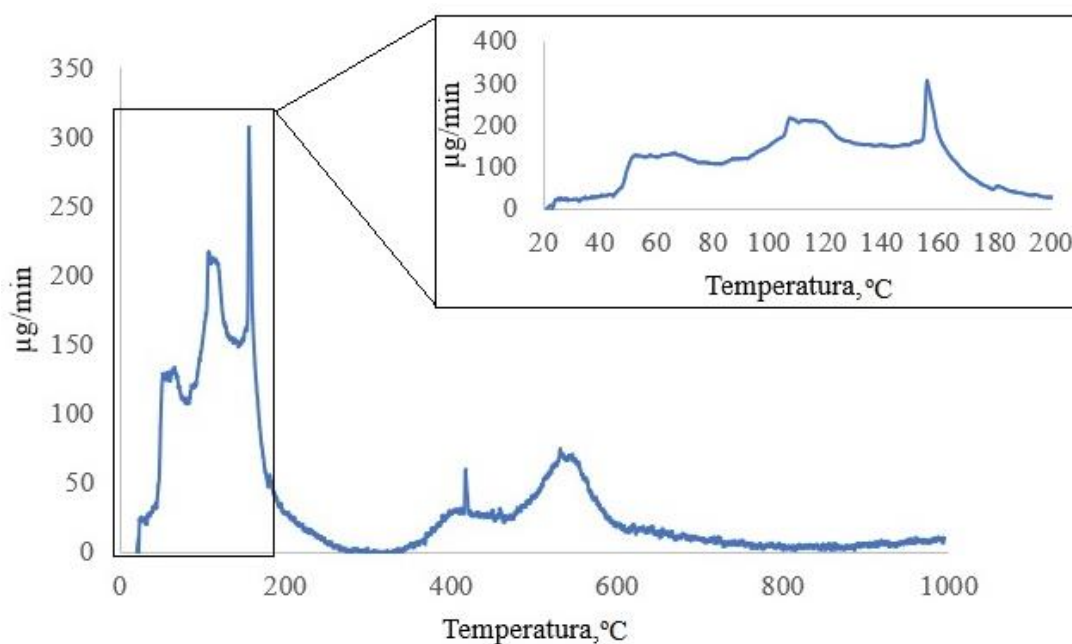
Os resultados dos ensaios de TGA e DTA são apresentados nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente. Na Figura 4.3, é apresentada em detalhe a faixa de interesse de temperatura de cura da resina, que ocorre entre 25 a 180°C. A perda de massa indicada entre 25 e 180°C está relacionada à saída dos voláteis da resina líquida, bem como de monômeros de baixa massa molecular. A curva indica uma perda de 33% em relação a massa inicial, sendo que a taxa de perda passa de 32 $\mu\text{g}/\text{min}$ aos 45°C para 307 $\mu\text{g}/\text{min}$ a 167°C, conforme pode ser observado na Figura 4.4.

Figura 4.3 - Curva de TGA da resina fenólica CR2830 não curada utilizada na obtenção do compósito CRFC/SiC.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.4 - Curva DTG da resina fenólica CR2830 não curada utilizada na obtenção do compósito CRFC/SiC.



Fonte: Próprio autor.

A partir do conhecimento da perda de massa em função da temperatura de cura do processo, foram determinadas as condições de reimpregnação/densificação, apresentadas na Tabela 4.1. A perda de massa é acompanhada do aumento da viscosidade da resina, propiciando o enclausuramento de bolhas formadas por voláteis e ar. Para minimizar o efeito de enclausuramento de gases o processo de cura foi realizado sob pressão reduzida, com pressão parcial de 10psi. A partir de 70°C a variação da viscosidade da resina aumenta de maneira significativa o que diminui a eficiência do vácuo. Assim, foi realizado um aumento de temperatura mais lento na faixa entre 50 e 70°C. A 120°C a resina está gelificada e a 150°C a resina já se apresenta no estado sólido, ocorrendo a cura completa a 180°C. Como consequência do enclausuramento dos voláteis e da rápida solidificação no processo de cura, tem-se uma porosidade residual no compósito curado, a ser caracterizado e discutido posteriormente.

Tabela 4.1 - Ciclo de reimpregnação do compósito CRFC/SiC.

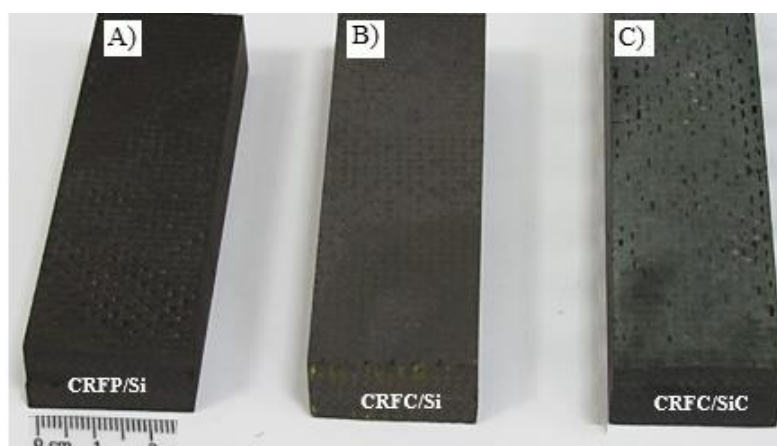
Processo de reimpregnação			
Etapa	Temperatura, °C	Nº de horas	Pressão reduzida, Psi
1ª	ambiente	24	10
2ª	55	48	10
3ª	60	48	10
4ª	70	48	10
5ª	75	24	10
6ª	90	24	10
7ª	100	24	24
8ª	150	24	isento
9ª	180	24	isento
total		288	

Fonte: Próprio autor.

4.3 ETAPAS DE OBTENÇÃO DO COMPÓSITO CRFC/SiC

Após impregnação manual e moldagem da pré-forma, o compósito foi colocado em bolsa de vácuo e curado em prensa aquecida a 180°C sob pressão de 0,7 MPa, dando origem ao compósito CRFP/Si, que após tratamento térmico (TH) a 1000°C e 1600°C, em atmosfera inerte de argônio, deu origem, respectivamente, aos compósitos CRFC/Si e CRFC/SiC. Na Figura 4.5 são apresentados os compósitos obtidos.

Figura 4.5 - Compósitos obtidos após A) cura (CRFP/Si), B) tratamento térmico a 1000°C (CRFC/Si) e C) tratamento térmico a 1600°C (CRFC/SiC).

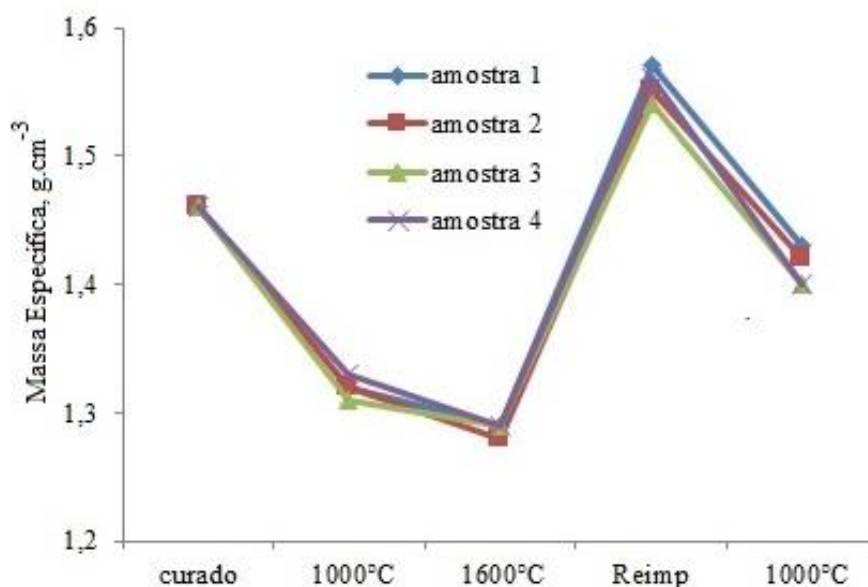


Fonte: Próprio autor.

4.3.1 Caracterização teórica em fração em massa (W) e volume (V) dos compósitos

A Figura 4.6 mostra o comportamento da evolução da massa específica média de 04 amostras analisadas nas etapas de manufatura do compósito CRFC/SiC, obtidas pelo processo proposto RSi, incluindo uma etapa de reimpregnação.

Figura 4.6 – Gráfico de comportamento de massa específica nas etapas de fabricação do compósito CRFC/SiC, utilizando o processo RSi.



Fonte: Próprio autor.

As massas específicas médias resultantes dos compósitos em relação às etapas de fabricação, isto é, moldagem/cura, tratamento térmico a 1000°C e tratamento térmico a 1600°C, assim como, antes e depois de uma etapa de reimpregnação, são mostradas na Tabela 4.2.

O tratamento térmico do compósito moldado (CRFP) a 1000°C leva a uma redução da massa específica de 1,49 g.cm⁻³ para 1,32 g.cm⁻³, associada à perda de massa, cerca de 40% da massa inicial da resina fenólica líquida, o que resulta na formação de poros e microtrincas ao longo do compósito. O resultado encontrado vem de encontro a dados relatados na literatura (MORGAN, 2005; SCHULTE-FISCHEDECK et al. 2002).

Tabela 4.2 - Massas específicas médias observadas nas etapas de obtenção do compósito CRFC/SiC.

Compósito	Massa específica (g.cm⁻³)
CRFC/Si Cura 180°C	1,46
CRFC/Si TT 1000°C	1,32
CRFC/SiC TT 1600°C	1,29
CRFC/SiC reimpregnado	1,55
CRFC/SiC reimpregnado TT 1000°C	1,41

Fonte: Próprio autor.

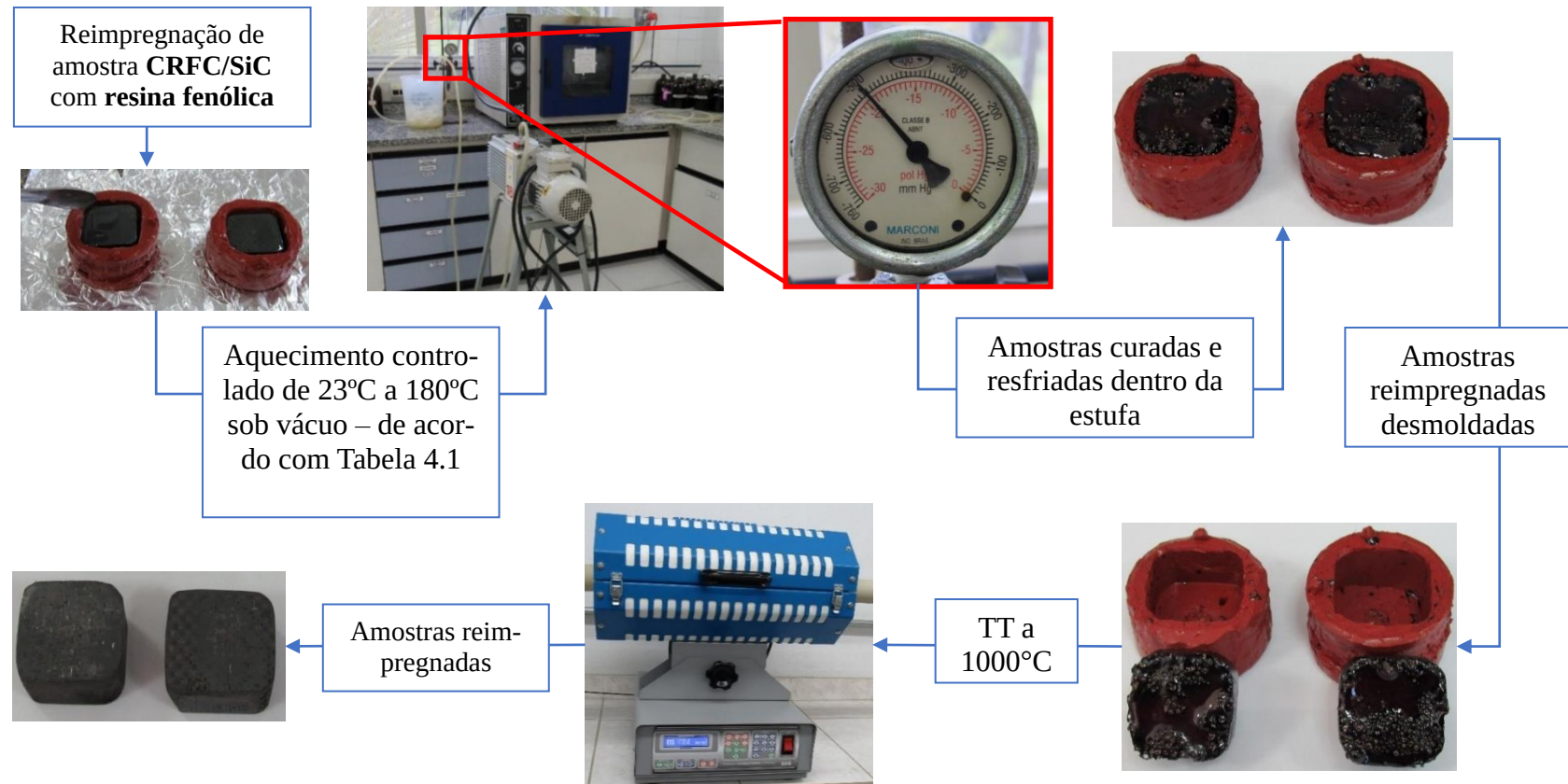
Considerando as diferentes etapas de tratamento térmico, ou seja, a 1000°C e 1600°C, não há perda de massa significativa, pois a eliminação dos heteroátomos, responsáveis pela redução na massa, da cadeia carbônica ocorrem até 1000°C, o que é confirmado pela pequena alteração na massa específica. Os valores médios encontrados nessas duas etapas foram de 1,32 g.cm⁻³ e 1,29 g.cm⁻³, respectivamente, o que também vem de encontro a dados relatados na literatura (MORGAN, 2005; LEVY, PARDINI, 2006).

As porosidades restantes no compósito são reimpregnados com resina fenólica líquida, conforme ilustrado na Figura 4.7, resultando em uma massa específica de 1,55 g.cm⁻³. Adicionalmente as amostras são tratadas termicamente a 1000°C, resultando em um aumento de 9% na massa específica, em relação às amostras de CRFC/SiC sem reimpregnação, passando de 1,29 g.cm⁻³ para 1,41 g.cm⁻³ pós tratamento térmico a 1000°C.

A partir das massas específicas, as frações mássicas e volumétricas foram calculadas utilizando as Equações 2.1 e 2.2. Os resultados são apresentados na Tabela 4.3.

A fibra de carbono e o silício permanecem com suas massas inalteradas após o tratamento térmico à 1000°C, devido às suas estabilidades térmicas. Como já citado, a diferença de massa encontrada, nesta etapa, refere-se a conversão da resina fenólica em carbono, que resulta em perda de 40% em massa (MORGAN, 2005).

Figura 4.7 - Ilustração das etapas de reimpregnação do compósito CRFC/SiC. TT = tratamento térmico.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.3 - % Volume (V) e Massa (W) dos constituintes dos compósitos obtidos.

40% Silício*		FC	Si	Matriz fenólica	Matriz de carbono	SiC	Massa específica (g.cm ⁻³)	Poros Calculados (%)
CRFP/Si	W	44	16	40	-	-	1,46	5
	V	55	10	30	-	-		
CRFC/Si (1000°C)	W	60	16	-	24	-	1,32	26
	V	44	9	-	21	-		
CRFC/SiC (1600°C)	W	60	-	-	15	23	1,29	32
	V	44	-	-	17	10		
CRFC/SiC reimpregnada (1000°C)	W	60	-	-	18	23	1,41	26
	V	44	-	-	20	10		

*percentual de silício na mistura de resina fenólica e silício

Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 4.3 é mostrado que a porcentagem em massa da matriz de carbono vítreo do compósito CRFC/Si representa 24%, que resulta em fração de 21% em volume de carbono vítreo.

Para o compósito CRFC/SiC, que é o compósito tratado a 1600°C, a formação de SiC corresponde a 23% em massa, resultando em 10% em volume de SiC no compósito. Com estas proporções permanece ainda um resíduo de 17% de massa de carbono vítreo não reagido. As condições estequiométricas são favoráveis ao consumo total de Si, uma vez que a reação ocorre nos interstícios da matriz de carbono do compósito.

O resultado da porosidade teórica obtida por meio dos cálculos utilizando a regra das misturas, Equação 2.1, será discutido em conjunto com os resultados experimentais obtidos pelas análises de imagens tratadas no item 4.6.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

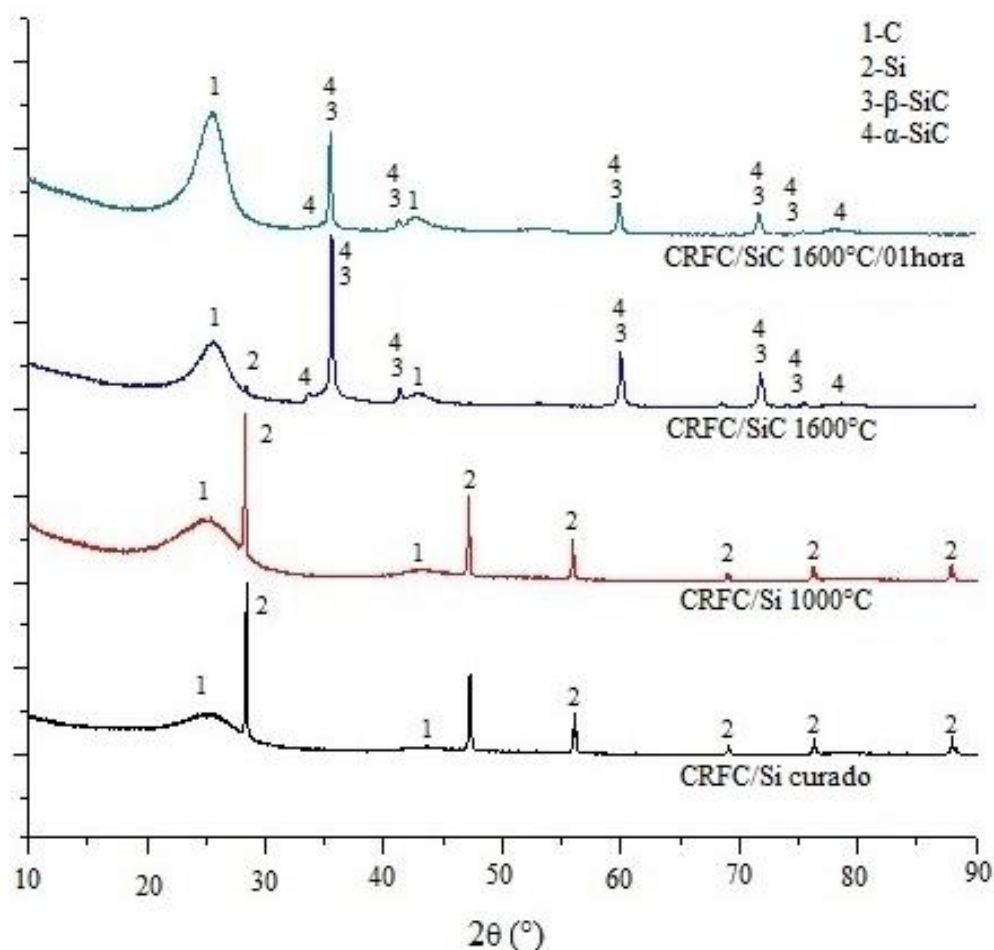
A Figura 4.8 mostra os dados de difração de raios-X para os compósitos CRFP/Si, CRFC/Si e CRFC/SiC. A análise por DRX mostra as mudanças na composição para a formação de SiC, seguindo os passos da reação carbono/silício.

O tratamento térmico a 1000°C leva a um aumento na quantidade de carbono amorfo, identificado pelo pico de 2θ a 26°, devido à conversão da resina fenólica em carbono vítreo, que apresenta uma organização crescente entre os estágios do TT de

1000 a 1600°C, que pode ser facilmente observado pela redução da largura, a meia altura, dos picos representativos do carbono vítreo, especialmente em 2θ a 26°.

A fusão do silício tem início a 1414°C e a reação *in situ* prossegue entre Si e carbono vítreo a partir de 1600°C (HAASE et al. 1985). O espectro de DRX não mostra resíduos de Si quando o TT é realizado a 1600°C com um patamar à 1600°C por 1 hora. Isto indica que houve uma reação completa entre o silício e o carbono vítreo das vizinhanças (SCHULTE-FISCHEDICK, 2002). Contudo, sem o patamar, observa-se resquícios de Si não reagido, identificado na região de 2θ a 28° conforme apresentado na curva CRFC/SiC a 1600°C.

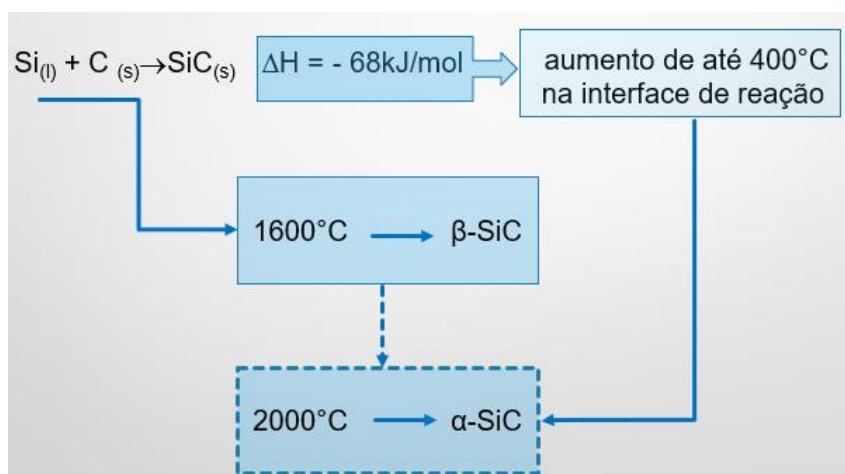
Figura 4.8 - Difração de raios-X: Evolução entre as etapas de preparação do compósito – CRFP/Si curado, TT 1000°C - CRFC/Si e TT1600°C com e sem patamar - CRFC/SiC.



Fonte: Próprio autor.

O tratamento térmico a 1600°C proporciona as condições ideais para a formação da fase β -SiC, identificado na Figura 4.8 a partir dos picos de 2θ a 35,6 °; 41,4 °; 59,9 ° e 71,7 °. Ainda por este estudo, também foi observado a presença da fase α -SiC com picos coincidentes com o β -SiC, à exceção do pico identificado em 2θ a 75,3°. A presença da fase α -SiC pode ser justificada devido a reação entre o carbono e o silício ser exotérmica liberando 68 Kcal/mol na interface de reação, conforme indicado no esquema proposto na Figura 4.9. A liberação de energia pode levar a um aumento de temperatura de até 400°C, elevando a temperatura na interface de reação a 2000°C (SINGH, SRIVASTAVA, 2011), temperatura esta suficiente para transformação da fase β -SiC a α -SiC (DEREVYANKO, POLYAKOV, 2012).

Figura 4.9 - Esquema de transformação de fases de β -SiC a α -SiC no processo exotérmico de reação entre carbono e silício.



Fonte: Próprio autor.

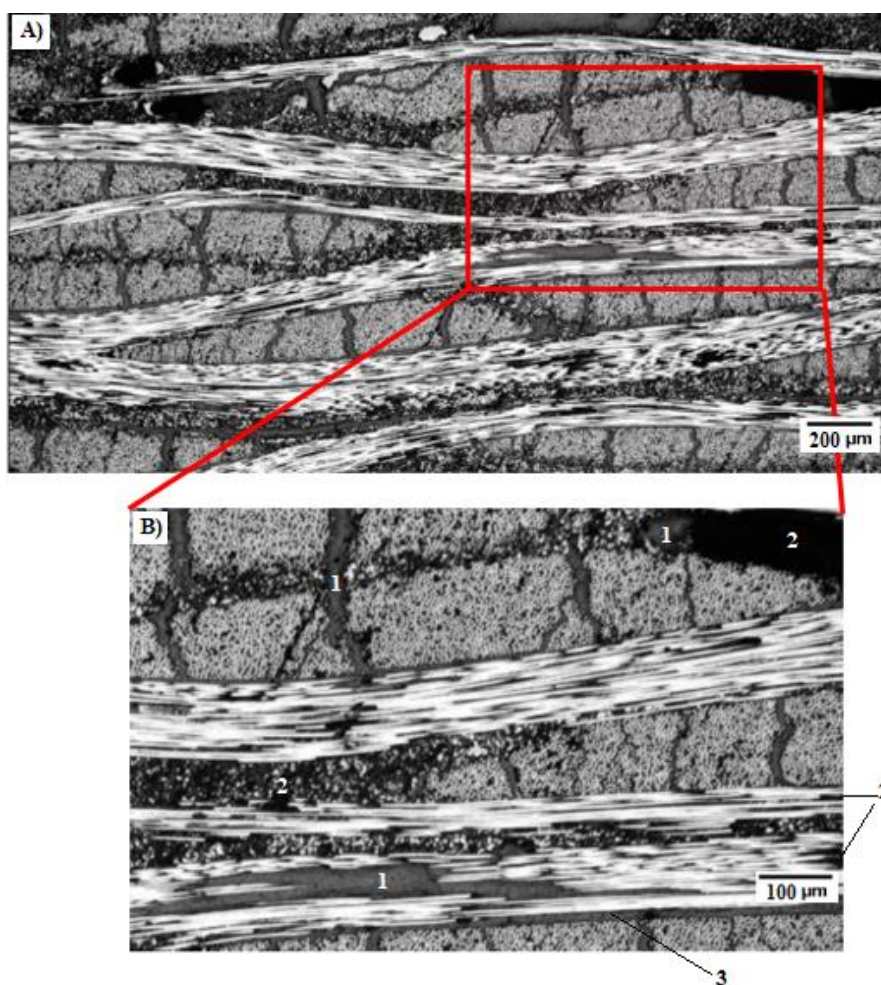
4.5 RESULTADOS DE ANÁLISE DE IMAGEM

Nesta seção serão discutidos os resultados da análise de imagens. É importante notar que as imagens obtidas por MO são baseadas em seções transversais da amostra que permitem a observação da superfície (2D), enquanto a análise de imagens obtidas por tomografia é baseada em imagens de múltiplas fatias obtidas a partir da rotação de um ponto de interesse, gerando linhas 2D que permitem a reconstrução da imagem 3D da amostra quando integrada.

4.5.1 Microscopia Óptica

A Figura 4.10 apresenta uma micrografia óptica da seção transversal do compósito CRFC/SiC. A micrografia tem uma resolução de $1,5 \mu\text{m}/\text{pixel}$, o que é adequado para permitir a identificação de poros, microtrincas e microdelaminações, conforme detalhado na Figura 4.10A e B. A distribuição do SiC formado a 1600°C na microestrutura do compósito CRFC/SiC pode ser observada no contraste cinza/preto indicado pela numeração de 1 a 3, onde 1 representa os poros e microtrincas preenchidos, 2 indica poros e microtrincas sem preenchimento e 3 mostra o preenchimento de uma micro delaminação ocorrida na interface de posicionamento da fibra de reforço.

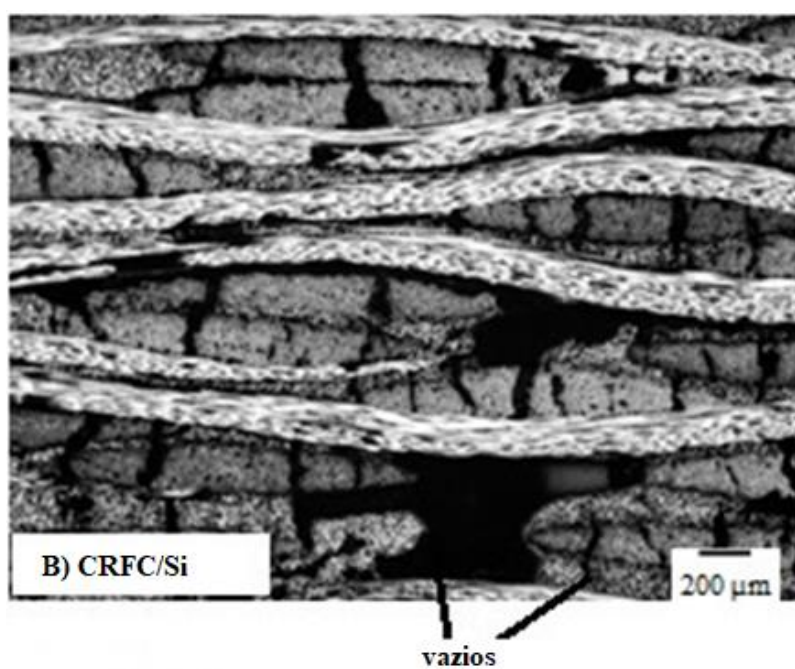
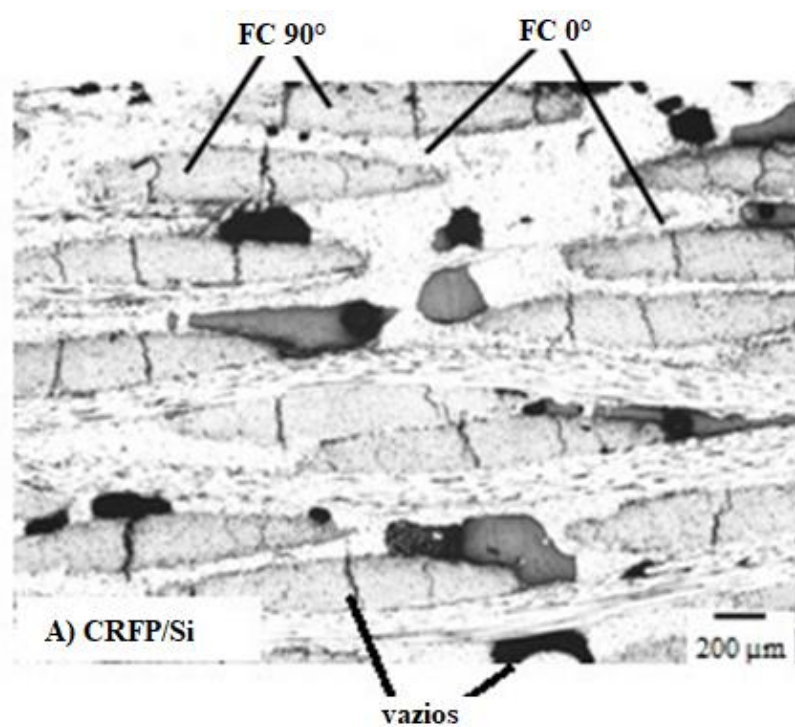
Figura 4.10 - Micrografia do compósito CRFC/SiC obtida por MO com ênfase no preenchimento das porosidades por SiC a 1600°C : 1) poros e microtrincas preenchidos, 2) poros e microtrincas não preenchidos e 3) microdelaminações preenchidas.



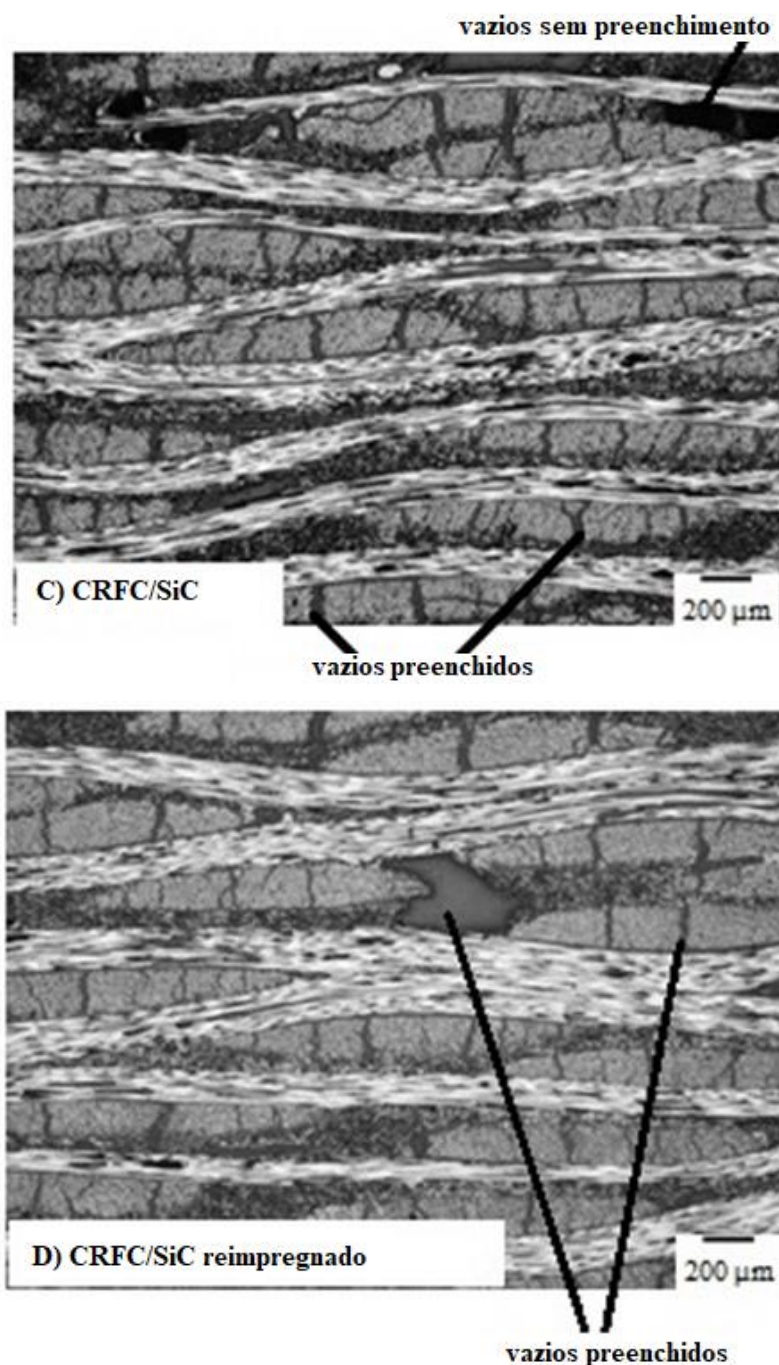
Fonte: Próprio autor.

A sequência de imagens apresentada na Figura 4.11, permite a observação da evolução das porosidades, vazios, durante os estágios de produção do CRFC/SiC.

Figura 4.11- Imagens obtidas por MO utilizadas para identificação da porcentagem de porosidades, vazios: A) CRFP/Si, B) CRFC/Si, C) CRFC/SiC e D) CRFC/SiC reimpregnado



Fonte: Próprio autor.



Fonte: Próprio autor.

As porosidades ou vazios são identificadas nas imagens pelas regiões pretas. Na etapa de cura do CRFP/Si é possível observar a formação de porosidades, na forma de microtrincas, cruzando os feixes de FC a 90°, Figura 4.11A, resultado da grande diferença entre os valores do coeficiente térmico do reforço de fibra e a matriz (SCHULTE-FISCHEDECK, 2002). Após o tratamento térmico a 1000°C do CRFC/Si há uma evolução significativa na presença das porosidades, representadas pelas áreas escuras, causadas pela perda de massa da matriz fenólica, Figura 4.11B. Após o

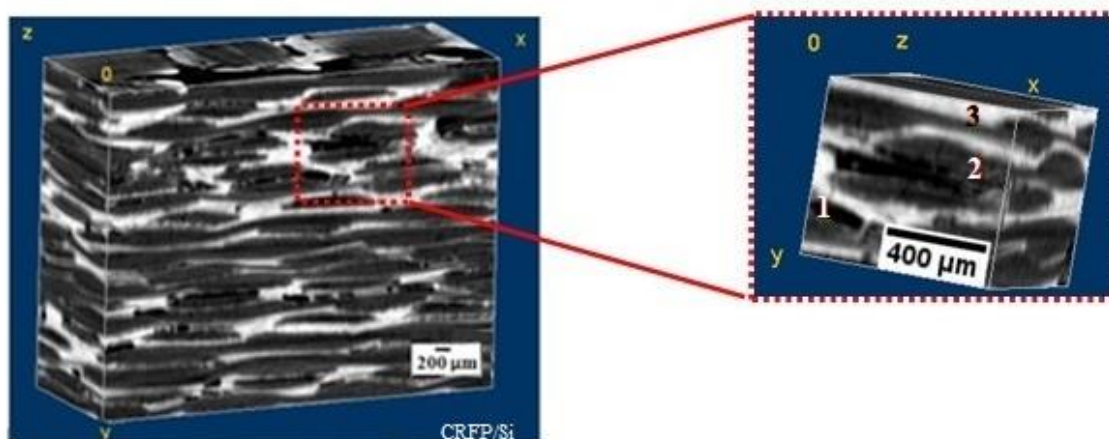
tratamento térmico a 1600°C, relacionado à formação de SiC, é possível observar o preenchimento de porosidades por SiC, identificado na fotomicrografia pela cor cinza, conforme apresentado nas Figuras 4.11C e 4.11D.

4.5.2 Microtomografia computadorizada de raios - X (μ CT)

A reconstrução 3D dos compósitos realizada a partir das imagens obtidas por μ CT auxilia na visualização dos defeitos e mostra a distribuição de fases no compósito. A resolução da imagem para a análise de μ CT é de 7,4 $\mu\text{m}/\text{voxel}$.

A Figura 4.12 mostra uma imagem do compósito CRFC/Si. A Figura dá ênfase à identificação da composição química, bem como as porosidades resultantes por meio das diferenças no tom de cinza, que é gerado pelas diferentes atenuações resultantes dos raios-X incidentes. Nas análises apresentadas, as porosidades são caracterizadas pelas áreas pretas. O silício aparece nas mesmas imagens com tons brancos; fibras de carbono, carbono vítreo e SiC aparecem em diferentes tons de cinza.

Figura 4.12 - Imagem de μ CT do compósito de CRFP/Si identificando a composição por meio de contraste gerado pela interação com os raios-X: 1) porosidades visualizadas por meio de área preta na imagem, 2) fibra de carbono e 3) Si.



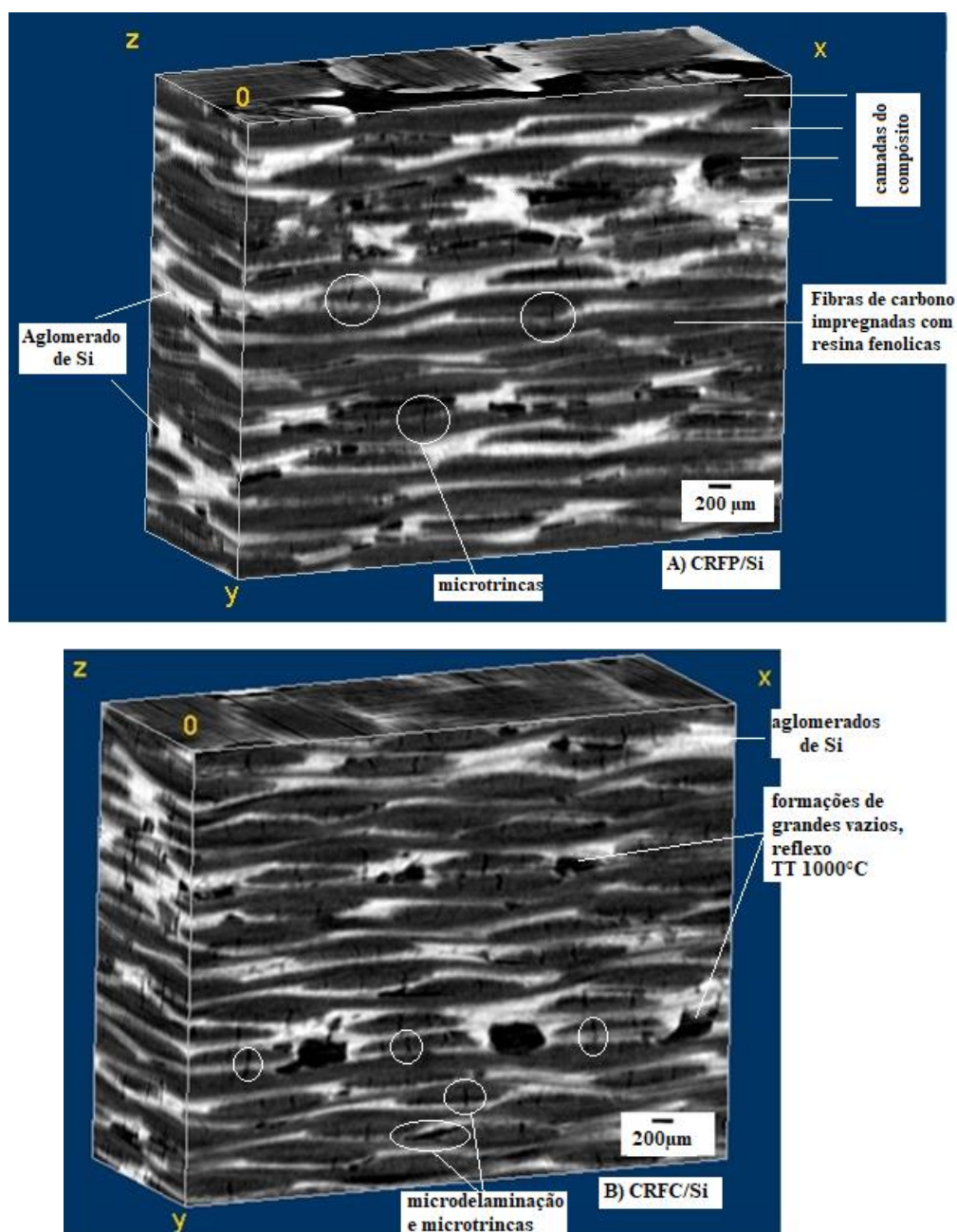
Fonte: Próprio autor.

A reconstrução 3D dos compósitos (A) CRFP/Si, (B) CRFC/Si, (C) CRFC/SiC e (D) CRFC/SiC reimpregnado a partir da utilização de μ CT é apresentada na Figura 4.13.

As camadas de empilhamento do tecido de carbono encontram-se representadas na Figura 4.13A, além disso, pode-se observar também a presença e a distribuição de silício em todo o compósito (Figuras 4.13A e B), assim como, verifica-se a presença do

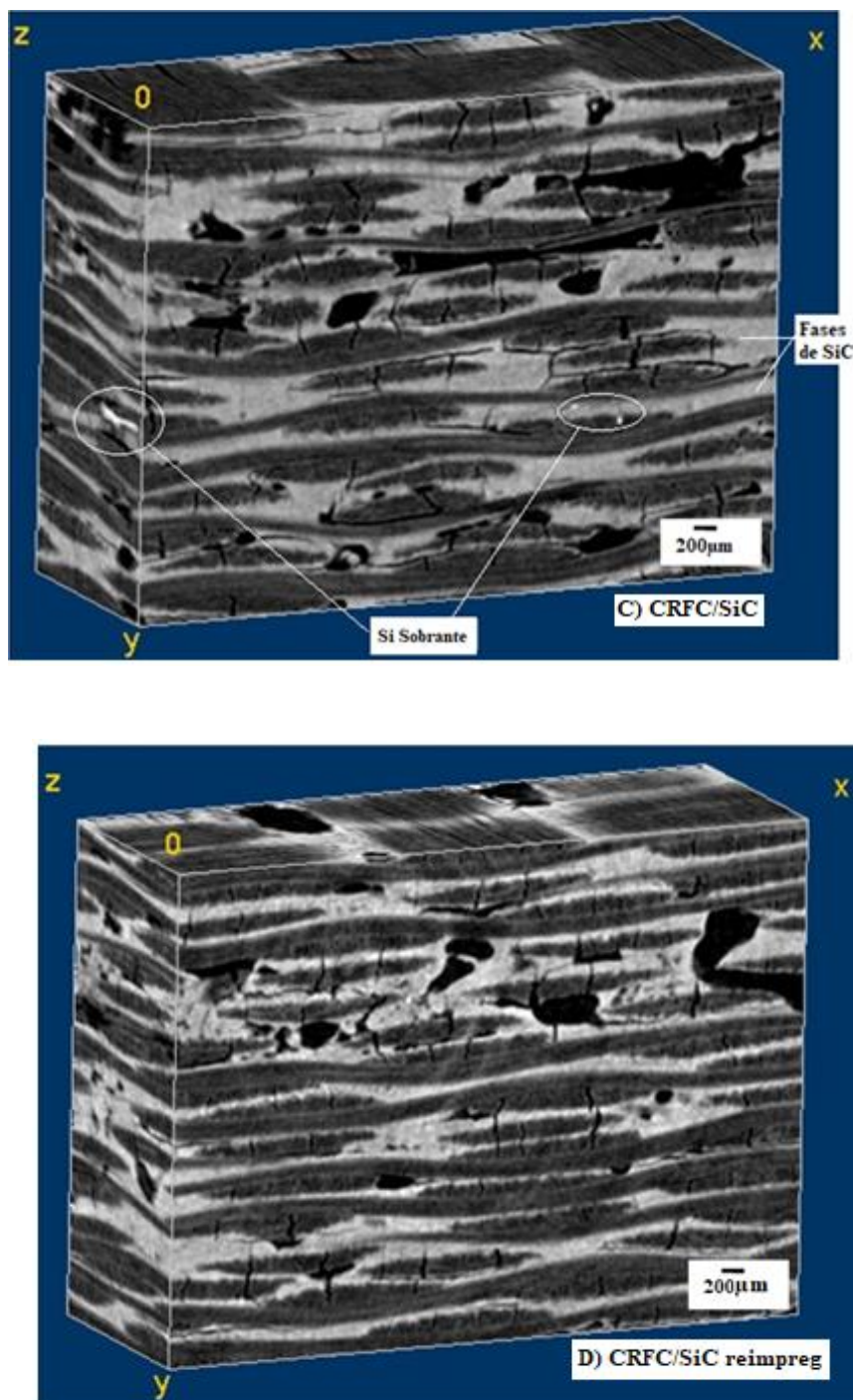
SiC nas Figuras 4.13C e D nas interfaces identificadas nas micrografias. As Figuras 4.13 C e D representam o tratamento térmico do compósito a 1600°C, onde as áreas de sombra cinza claro representam SiC.

Figura 4.13 - Reconstrução 3D a partir das imagens obtidas por μ CT: A) CRFP/Si revela os aglomerados de Si entre as camadas do compósito e as microtrincas, B) CRFC/Si mostra o efeito da perda de massa ocorrida no TT à 1000°C refletido no aumento dos poros e microtrincas e delaminações.



Fonte: Fonte: Próprio autor.

Figura 4.13 - Reconstrução 3D a partir das imagens obtidas por μ CT: C) CRFC/SiC mostra a distribuição do SiC no compósito após TT a 1600°C sem patamar, com resíduos de Si sobrando não reagido no corpo do compósito, D) CRFC/SiC reimpregnado com resina fenólica e passado por novo TT à 1000°C.

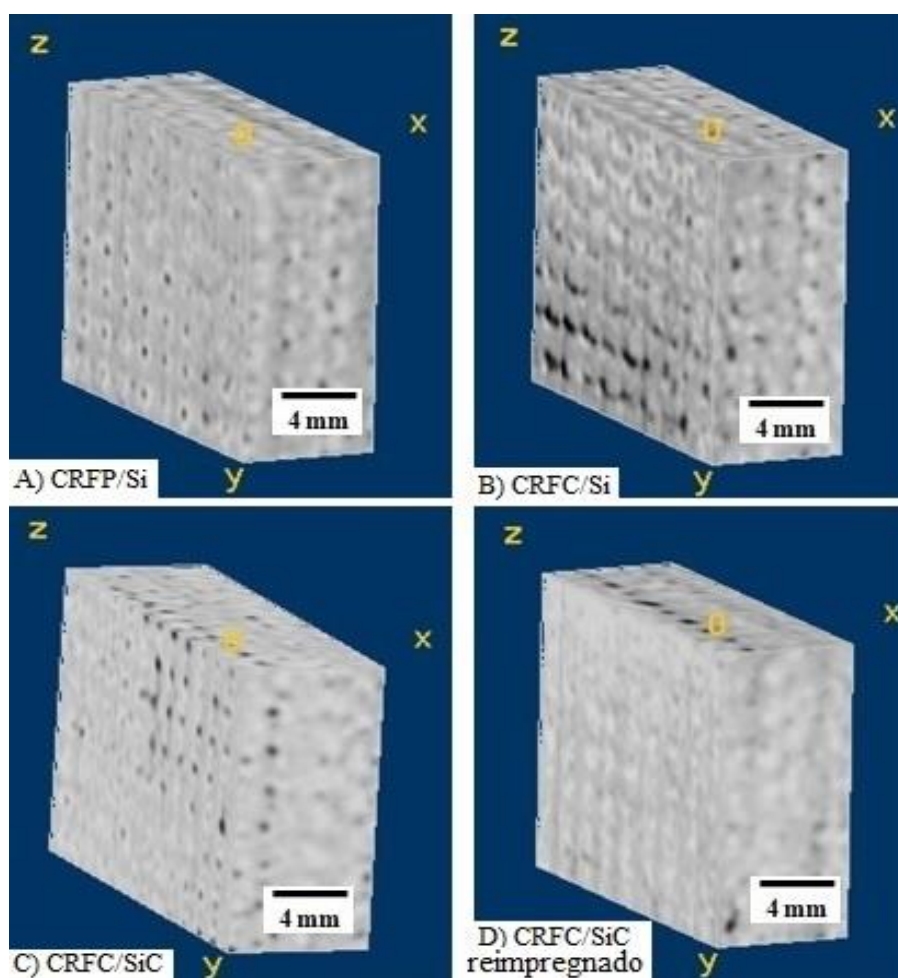


Fonte: Próprio Autor.

4.5.3 Tomografia computadorizada de raios-X (CT)

A Figura 4.14 apresenta uma tomografia computadorizada, CT, do compósito CRFC/SiC. Nesta análise, as imagens não são tão reveladoras quando comparadas com a μ CT, já que as fases componentes do compósito não podem ser identificadas; nem as microdelaminações ou as microtrincas, como pode ser visto na Figura 4.13, nas imagens de A a D. Isso ocorre porque a resolução para CT é de $125\mu\text{m}/\text{voxel}$. Assim, somente macrodefeitos podem ser identificados, como poros ou delaminações, que são apresentados respectivamente nas Figuras 4.14 e 4.15. Os defeitos são representados pelas áreas escuras na imagem.

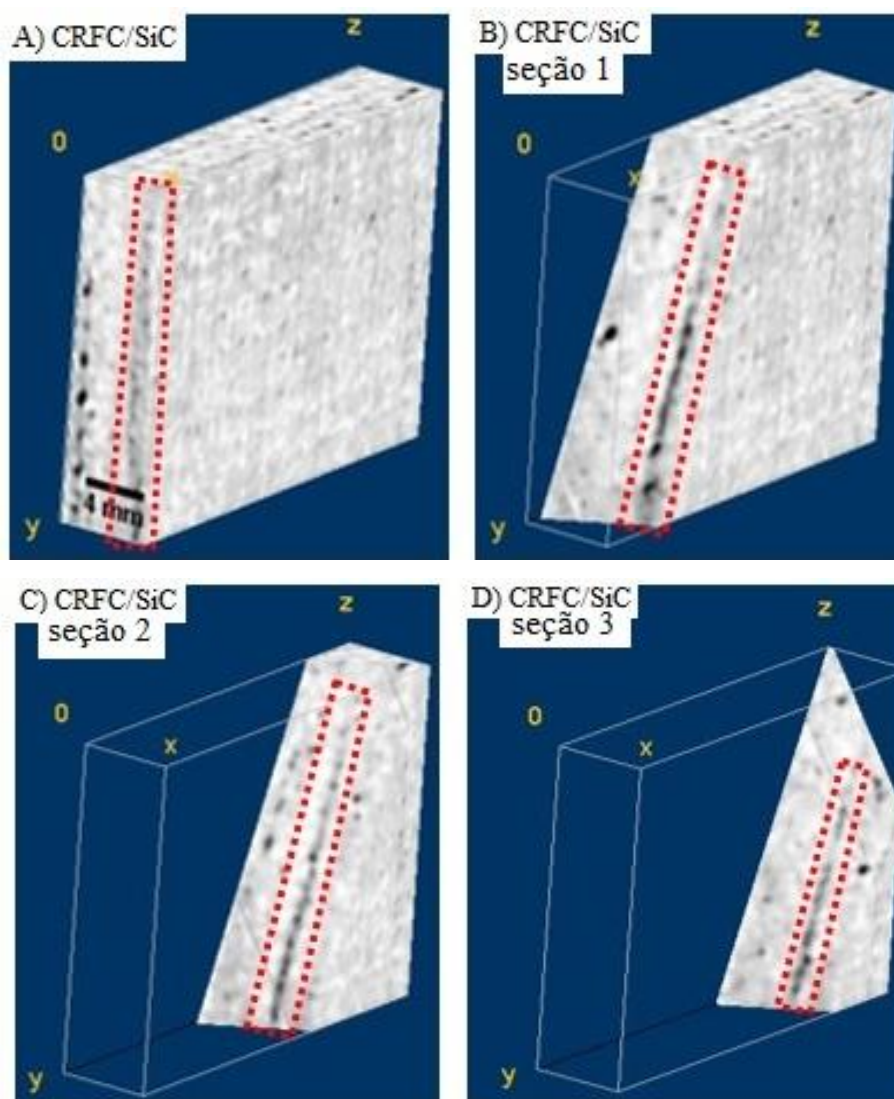
Figura 4.14 - Reconstrução 3D das etapas de fabricação do compósito CRFC/SiC utilizando as imagens geradas por análise de tomografia CT.



Fonte: Próprio autor.

Um exemplo de delaminação entre camadas do compósito CRFC/SiC é mostrada na Figura 4.15. Neste caso, a imagem representa o uso da reconstrução 3D aplicada à detecção e dimensionamento do defeito específico. As imagens foram reconstruídas com o objetivo de se avaliar um dano interno causado por uma delaminação entre as camadas do compósito (na Figura 4.15 o dano pode ser identificado pela linha pontilhada vermelha).

Figura 4.15 - Reconstrução 3D utilizando imagens obtidas por CT do compósito CRFC/SiC: Imagens de A até D com cortes sequenciais para a avaliação de danos internos causados por uma delaminação entre camadas.

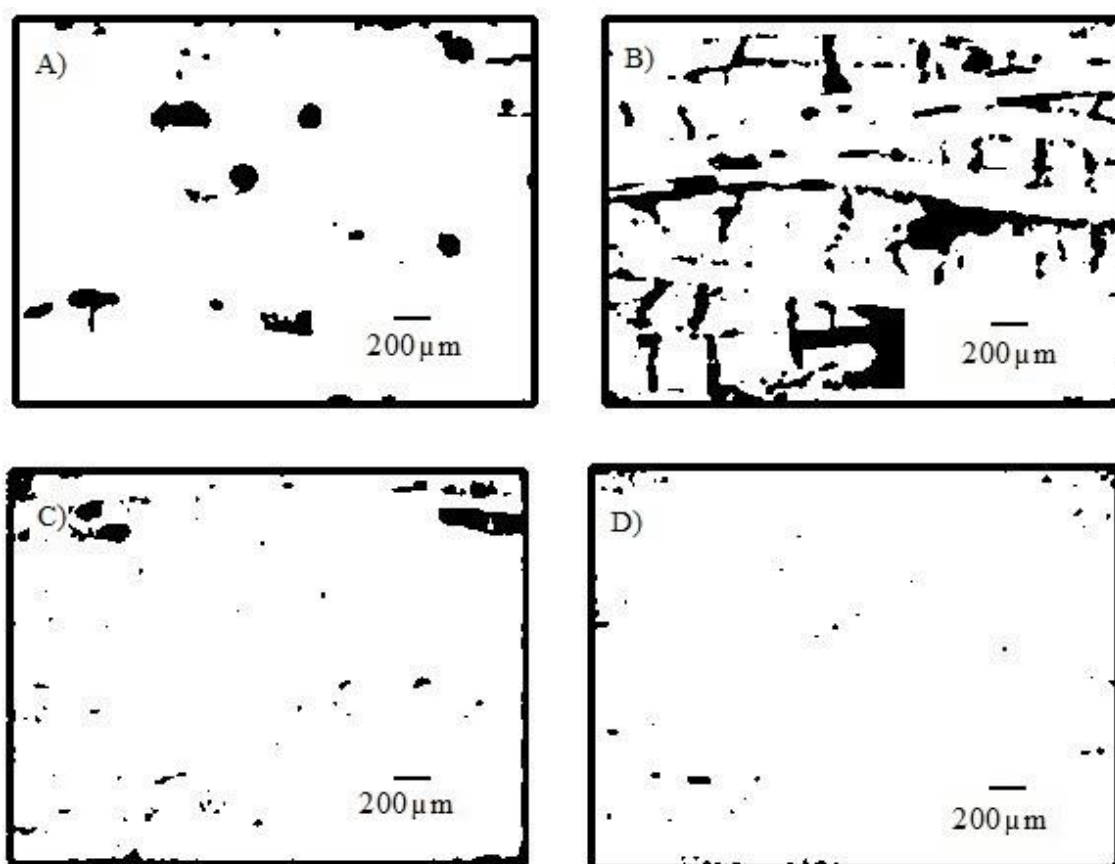


Fonte: Próprio autor.

4.6 COMPARAÇÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS PARA DETECÇÃO DE POROSIDADES

Nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 são apresentadas imagens tratadas e binarizadas dos compósitos (a) CRFP/Si, (b) CRFC/Si, (c) CRFC/SiC e (d) CRFC/SiC reimpregnado, relacionando as três técnicas utilizadas para a análise de porosidades/defeitos neste trabalho, ou seja, MO, CT e μ CT. Deve-se mencionar que as porosidades/defeitos são representadas por pontos pretos isolados.

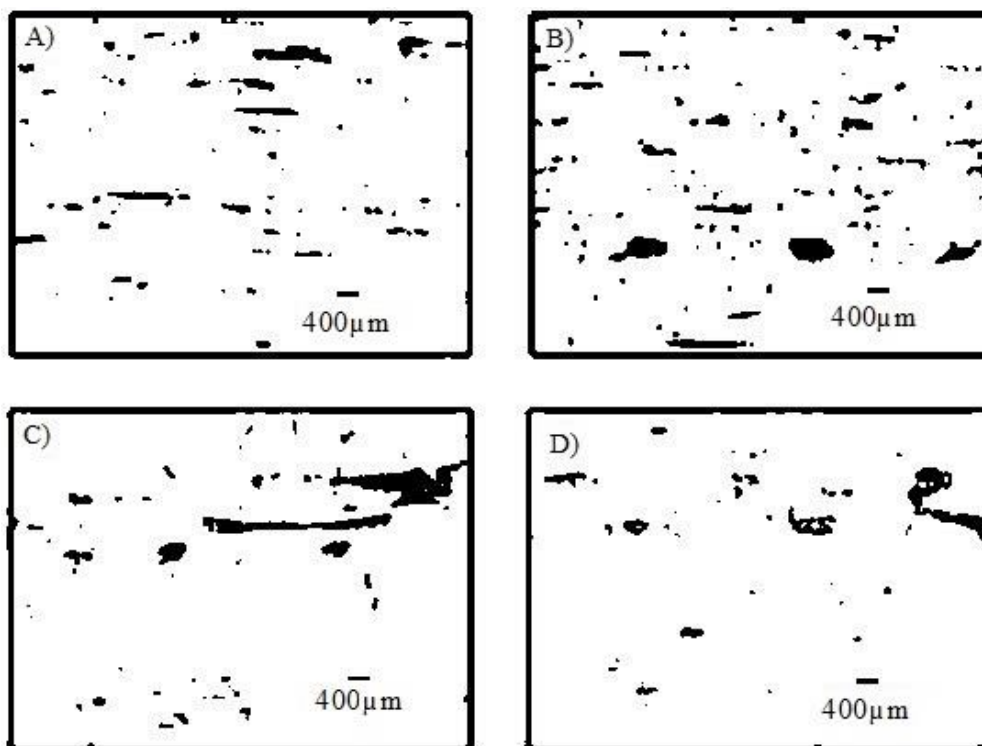
Figura 4.16 - Sequência mostrando imagens obtidas por MO tratadas e binarizadas. As porosidades estão representadas em preto, onde: A) CRFP/Si, B) CRFC/Si, C) CRFC/SiC e D) CRFC/SiC reimpregnado.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.17 - Sequência apresentando imagens obtidas por μ CT tratadas e binarizadas.

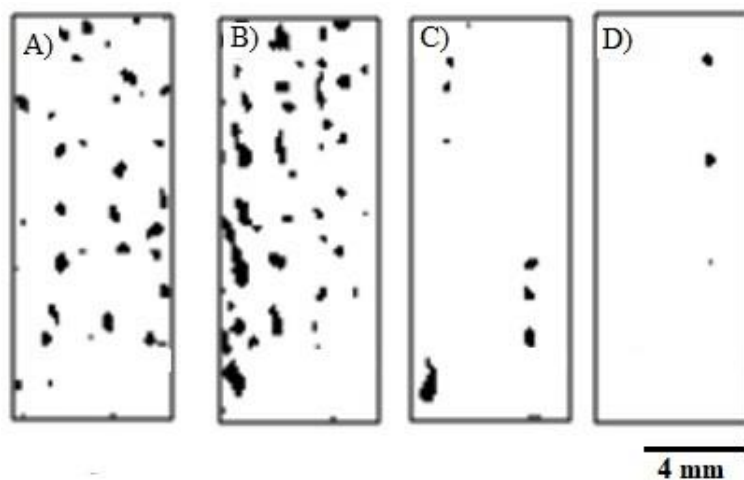
As porosidades estão representadas em preto, onde: A) CRFP/Si, B) CRFC/Si, C) CRFC/SiC e D) CRFC/SiC reimpregnado.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.18 - Sequência apresentando imagens obtidas por CT tratadas e binarizadas. As

porosidades estão representadas em preto, onde: A) CRFP/Si, B) CRFC/Si, C) CRFC/SiC e D) CRFC/SiC reimpregnado.



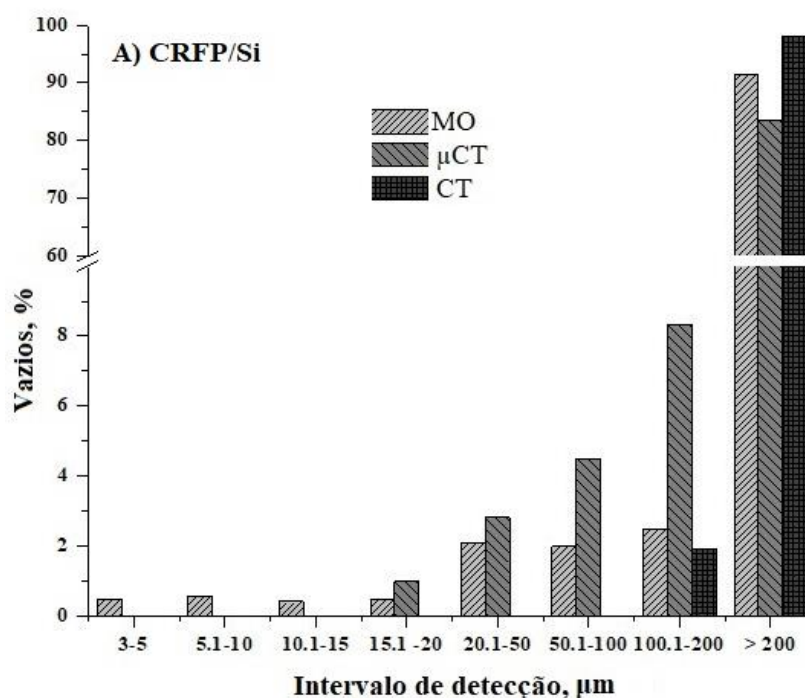
Fonte: Próprio autor.

As imagens obtidas por MO, μ CT e CT permitem a determinação da fração volumétrica de poros em cada etapa do processamento. As Figuras de 4.18A a 4.18D mostram gráficos da porcentagem de poros como uma função da faixa de detecção para as técnicas estudadas no presente trabalho (MO, μ CT e CT).

Os menores limites para detecção de poros/defeitos dos métodos utilizados foram identificados como sendo 3, 15 e 100 μ m, respectivamente para MO, μ CT e CT. Os dados apresentados demonstram um limite de detecção para a técnica CT menor que o limite inferior de detecção do equipamento utilizado, 125 μ m/voxel. Este resultado pode ser visto como um resultado inesperado, que pode estar relacionado ao ruído captado pelo detector e à propagação de erros na formação, processamento e análise de imagens.

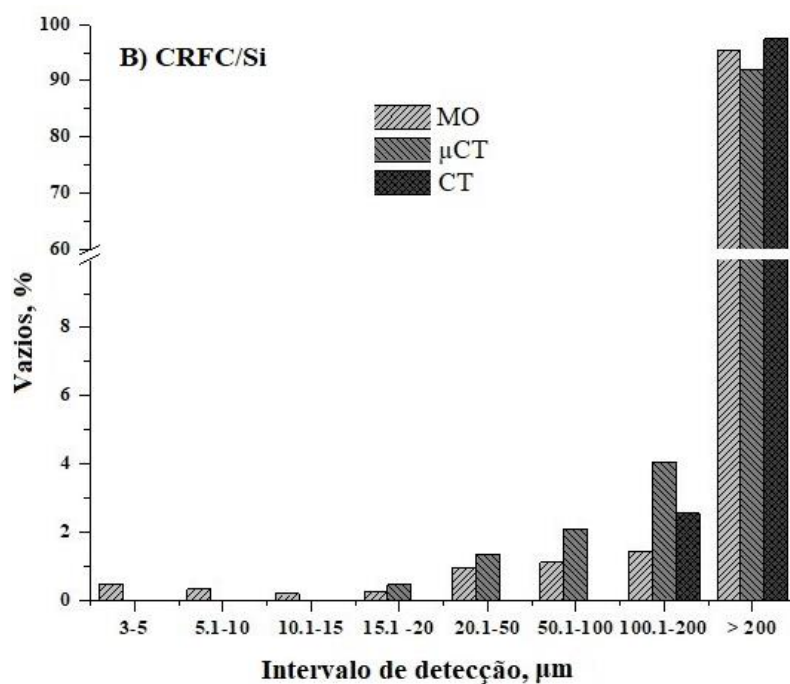
As Figuras 4.19A, B, C e D mostram os resultados para os compósitos CRFP/Si, CRFC/Si, CRFC/SiC e CRFC/SiC reimpregnado. Os dados representados nos gráficos indicam um aumento na incidência de poros abaixo de 100 μ m durante a formação do compósito CRFC/SiC. Este comportamento indica o preenchimento dos poros devido à fusão do silício e subsequentemente formação de SiC.

Figura 4.19A - Comportamento da detecção de distribuição de % de volume de defeitos para as técnicas de imagem utilizadas - MO, μ CT e CT na caracterização das etapas de produção do compósito CRFC/SiC: Etapa A) CRFP/Si.



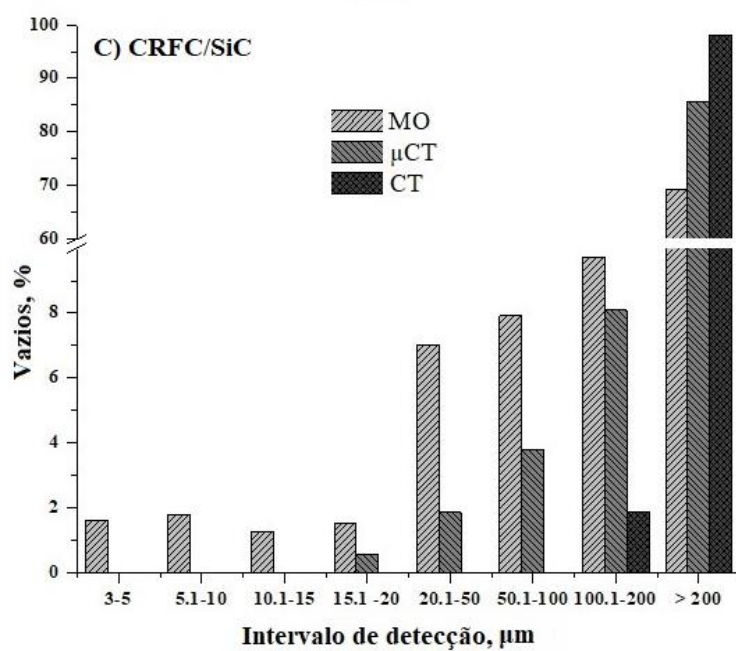
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.19B - Comportamento da detecção de distribuição de % de volume de defeitos para as técnicas de imagem utilizadas - MO, μ CT e CT na caracterização das etapas de produção do compósito CRFC/SiC: Etapa B) CRFC/Si.



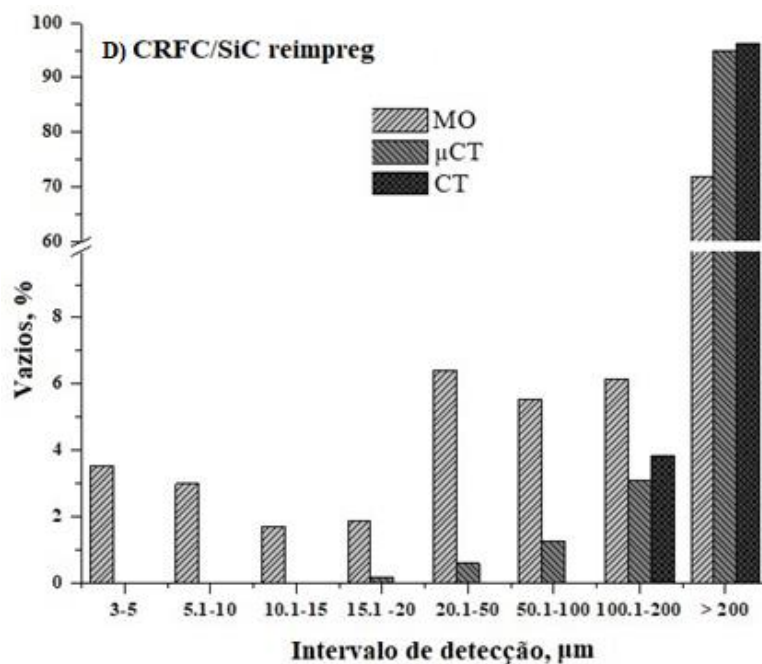
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.19C - Comportamento da detecção de distribuição de % de volume de defeitos para as técnicas de imagem utilizadas - MO, μ CT e CT na caracterização das etapas de produção do compósito CRFC/SiC: Etapa C) CRFC/SiC



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.19D - Comportamento da detecção de distribuição de % de volume de defeitos para as técnicas de imagem utilizadas - MO, μ CT e CT na caracterização das etapas de produção do compósito CRFC/SiC: Etapa D) CRFC/SiC reimpreg.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 4.20 mostra a porcentagem do volume médio de poros, calculada estatisticamente para um nível de confiabilidade de 95%, representado pela média dos valores $\pm$ dois desvios padrão ($\sigma \pm 2s$). Além disso, mostra as faixas para os limites de detecção de poros em cada estágio de processamento atribuídas a cada uma das técnicas utilizadas para caracterização de poros/defeitos. A visualização do vazio, em termos de alcance e tamanho, depende da precisão (faixa de detecção) do equipamento usado para a análise.

Verifica-se que a MO, a μ CT e a CT são técnicas complementares para medição de poros/defeitos. Como mostrado anteriormente, as etapas de fabricação do compósito CRFC/SiC geram variações nas dimensões do mesmo, bem como, na porcentagem de poros. Sendo assim, no estágio de processamento de 1000°C, por exemplo, ocorre a formação do carbono vítreo, resultando no composto CRFC/Si, onde há um aumento da porcentagem de poros devido à perda de massa. Há também um aumento na distribuição de tamanho de poros/defeitos, o que torna a faixa dos valores médios da fração de poros aumentada, sendo detectado 19,5%, 15,5% e 14,5%, respectivamente, para as técnicas de MO, μ CT e CT. As diferenças encontradas entre os métodos são explicadas pelas

No entanto, independentemente da capacidade de detecção das técnicas de tomografia por raios-X e μ CT, estas apresentam uma vantagem extremamente importante no controle do processo, em comparação com outras técnicas, pois permitem a reconstrução do corpo e a visualização 3D em análise. Assim, defeitos internos podem ser facilmente identificados.

A partir dos resultados médios experimentais encontrados pelas técnicas MO, CT e μ CT é possível realizar um comparativo com os valores calculados para o compósito híbrido CRFC/SiC.

Tabela 4.4 – Dados comparativos entre valores calculados e valores médios encontrados por técnicas de análise de imagem.

Compósitos			$\sigma \pm 2s$		
40% Silício	Massa específica (g.cm ⁻³)	Calculados (%)	MO	μ CT	CT
CRFC/SiC (1000°C)	1,32	26	19,5 $\pm$ 1,6	15,3 $\pm$ 1,1	14,4 $\pm$ 3,3
CRFC/SiC (1600°C)	1,29	32	7,4 $\pm$ 2,1	4,4 $\pm$ 1,1	3,7 $\pm$ 1,3

Fonte: Próprio autor.

Os resultados de poros apontados após TT 1600°C apresentam alta discrepância entre os valores calculados, 32% e os valores médios experimentais, 7,4%, 4,4% e 3,7%, respectivamente para MO, μ CT e CT.

O valor calculado mostra-se em média 6 vezes superior aos valores encontrados experimentalmente. Esta discrepância pode ser atribuída ao preenchimento dos poros, ocorrido no processo de formação do SiC na etapa de TT a 1600°C, que o cálculo teórico não leva em consideração. Conforme abordado no item 2.1, durante a reação de um mol de carbono amorfo com um mol de Si, para a formação do SiC, há uma expansão aproximada de 58% em volume (WANG et al. 2004).

Este aumento de volume fica mais facilmente compreensível se visualizado em termos de volumes de células unitárias das substâncias envolvidas, que são respectivamente (36,61; 82,82 e 128,85) 10⁶ pm³, para o carbono vítreo, β -SiC e α -SiC.

Outro fato a ser observado é que o fechamento dos poros não é refletido na massa

específica do compósito, que varia de 1,32 para 1,29 g.cm⁻³ entre os TT de 1000°C e 1600°C, pois o processo RSi trabalha com massas fixas de carbono e de silício desde a preparação da pré-forma. Neste projeto especificamente há uma reação parcial entre o carbono e o Si, restando ainda 18% de massa de carbono vítreo, conforme mostrado na Tabela 4.3.

4.7 RECONSTRUÇÃO 3D DO COMPÓSITO HÍBRIDO CRFC/SIC A PARTIR DA UTILIZAÇÃO DOS PROGRAMAS ONDEMAND3D E CTVOX

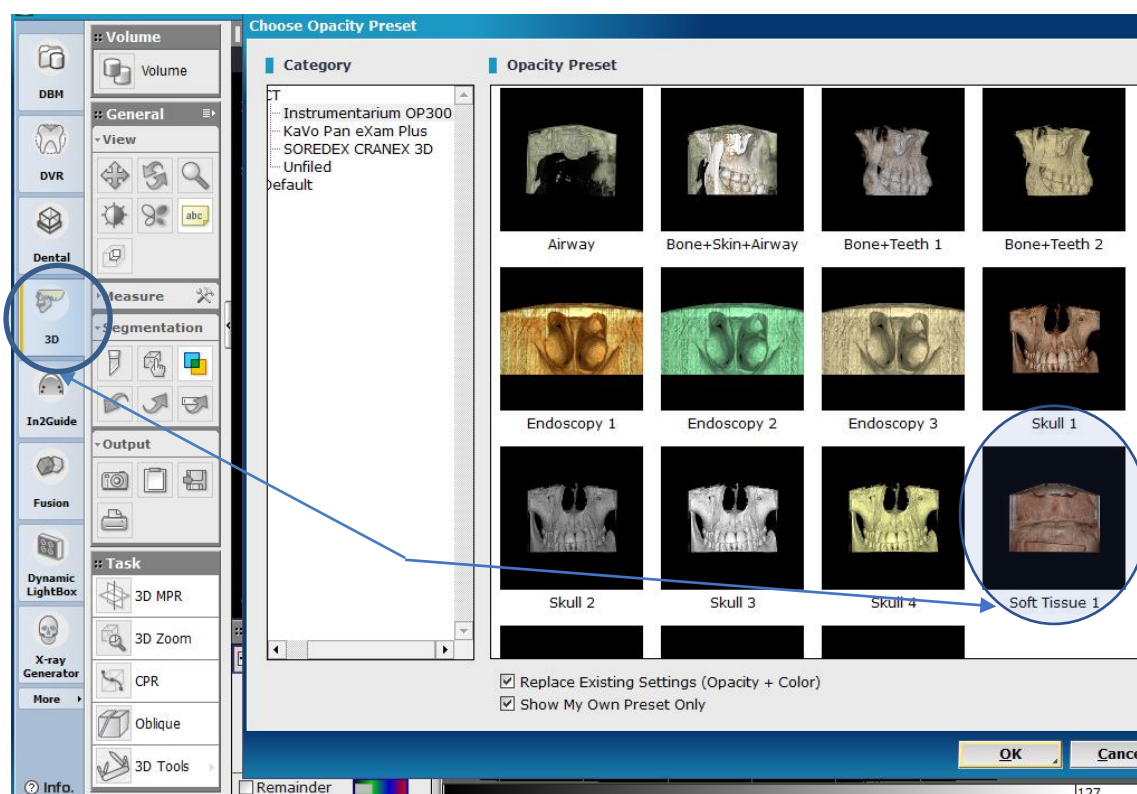
Em complemento ao tratamento de imagens este tópico apresentará as reconstruções 3D realizadas a partir dos programas utilizados pelos usuários dos equipamentos de tomografia empregados neste trabalho verificando comparativamente algumas funcionalidades com os recursos disponíveis no *ImageJ*.

4.7.1 Reconstrução CT – *On Demand 3D*

O programa *On Demand 3D* é aplicado à investigação morfológica de estudos odontológicos e, para esta aplicação, foram desenvolvidos algoritmos e filtros para atuarem com o propósito de discretizar os diferentes tecidos que compõem a face humana, tais como, pele, cartilagens, ossos e dentes a partir de seus comportamentos específicos de interação com os raios-X, de acordo com as discussões abordadas no item 2.3 na revisão de literatura (WEBER et al. 2010; BRUKER SKYSCAN, 2013; MAIRE, WHITHER, 2014; CATHY et al. 2014).

Nos trabalhos com o compósito CRFC/SiC, após a aquisição de imagens, a primeira etapa para a reconstrução 3D foi buscar um filtro de visualização adequado. O compósito CRFC/SiC possui predominantemente o elemento carbono, em sua composição, assim como os tecidos orgânicos da face humana. Os melhores resultados foram obtidos com os filtros de “tecidos moles” (pele ou cartilagem), como apresentado na Figura 4.22, onde a tela do programa indicada a opção 3D com o filtro *soft tissue 1 e Endoscopy*, aplicados aos tecidos moles.

Figura 4.22 – Tela de filtros do programa *On Demand 3D*.



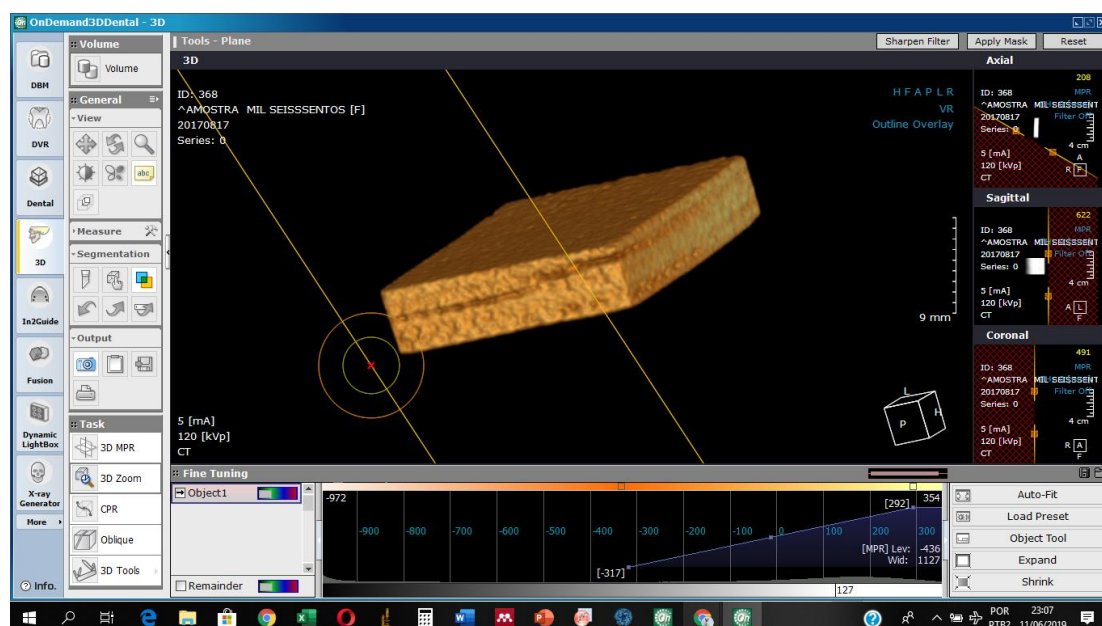
Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 4.23 é apresentada a reconstrução 3D do compósito híbrido CRFC/SiC a partir da amostra obtida por CT sobo filtro *soft tissue* (tecidos moles), selecionado para o tratamento das imagens no presente trabalho.

Para exemplificar a importância da escolha adequada do filtro do tecido na Figura 4.24 é apresentada resultados da mesma análise utilizando filtro *bone* (osso) aplicado à reconstrução 3D da imagem do compósito CRFC/SiC. Não há identificação dos componentes do compósito, aparecendo somente uma tela negra na região de identificação.

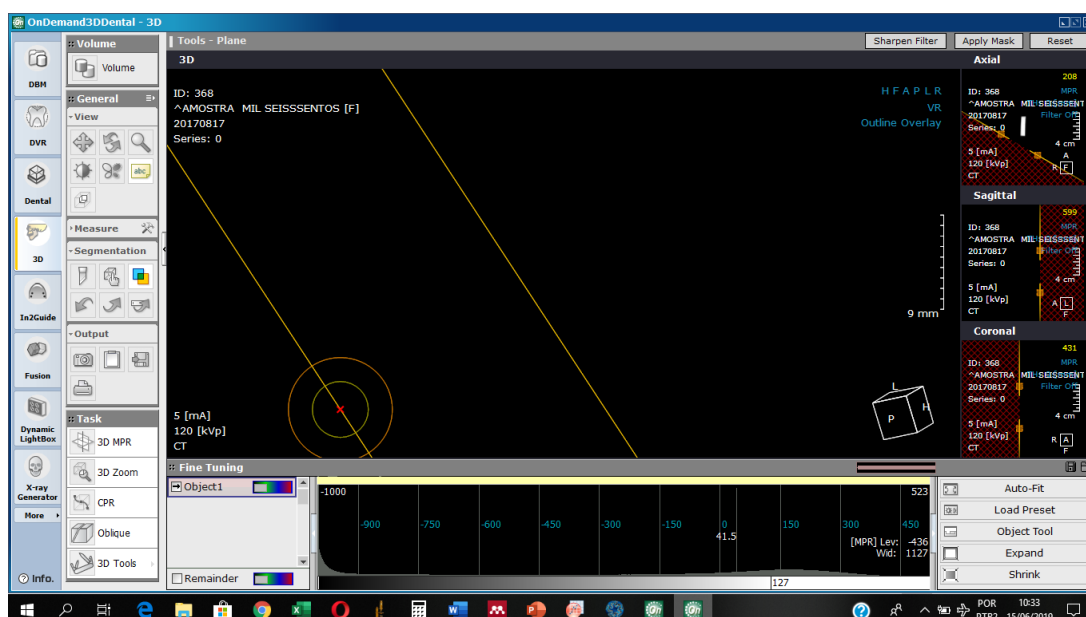
Para fins comparativos entre os programas o mesmo corpo de prova do compósito CRFC/SiC que apresentou o defeito de delaminação entre camadas mostrado anteriormente na Figura 4.15, a partir da análise utilizando *ImageJ* será agora analisado com o software *On Demand 3D*. A sequência das Figuras de 4.25A a 4.25G mostra os cortes transversais revelando o posicionamento interno do defeito.

Figura 4.23 – Reconstrução 3D do compósito híbrido CRFC/SiC utilizando o filtro para tecidos moles, *soft tissue*.



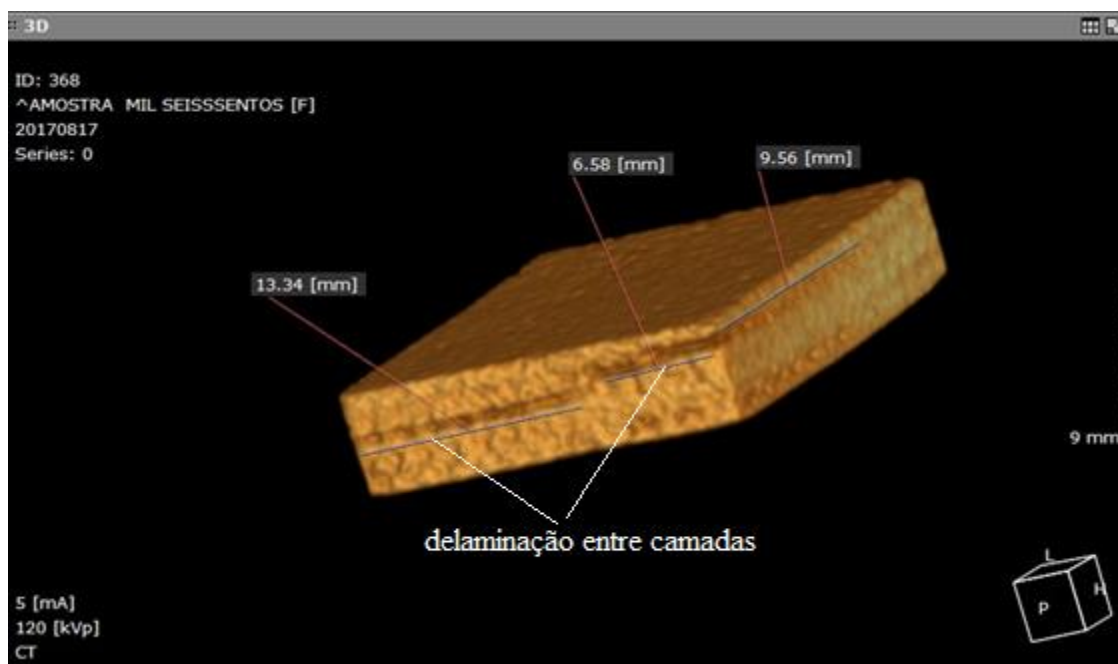
Fonte: Próprio Autor.

Figura 4.24 – Reconstrução 3D do compósito híbrido CRFC/SiC utilizando o filtro para ossos e dentes, *bone + teeth*.



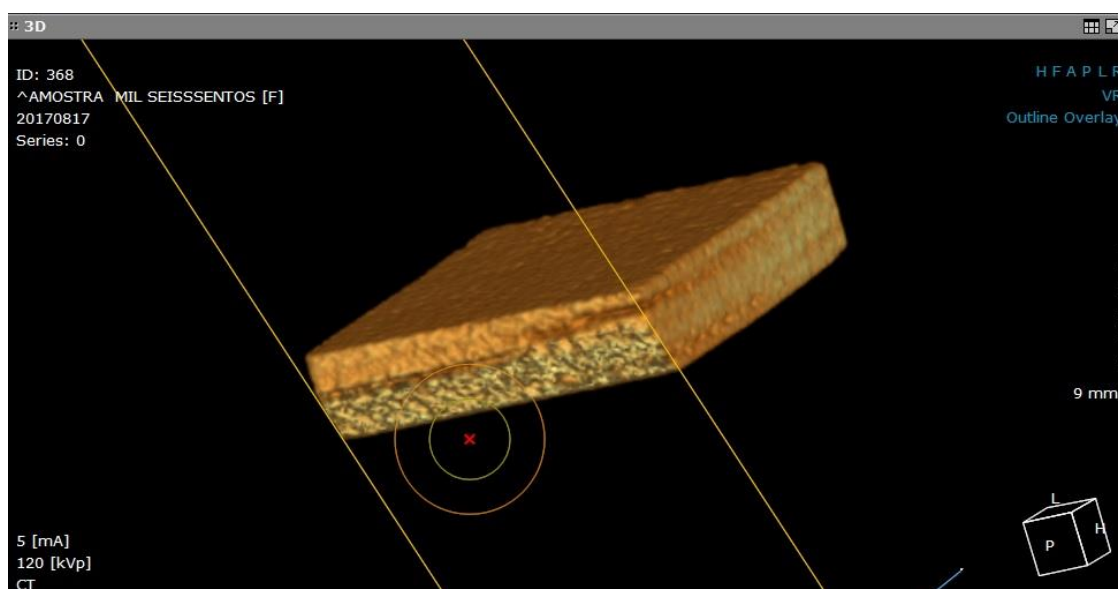
Fonte: Próprio Autor.

Figura 4.25A – Reconstrução 3D *On Demand 3D*: Dimensionamento de delaminação entre camadas do compósito híbrido CRFC/SiC



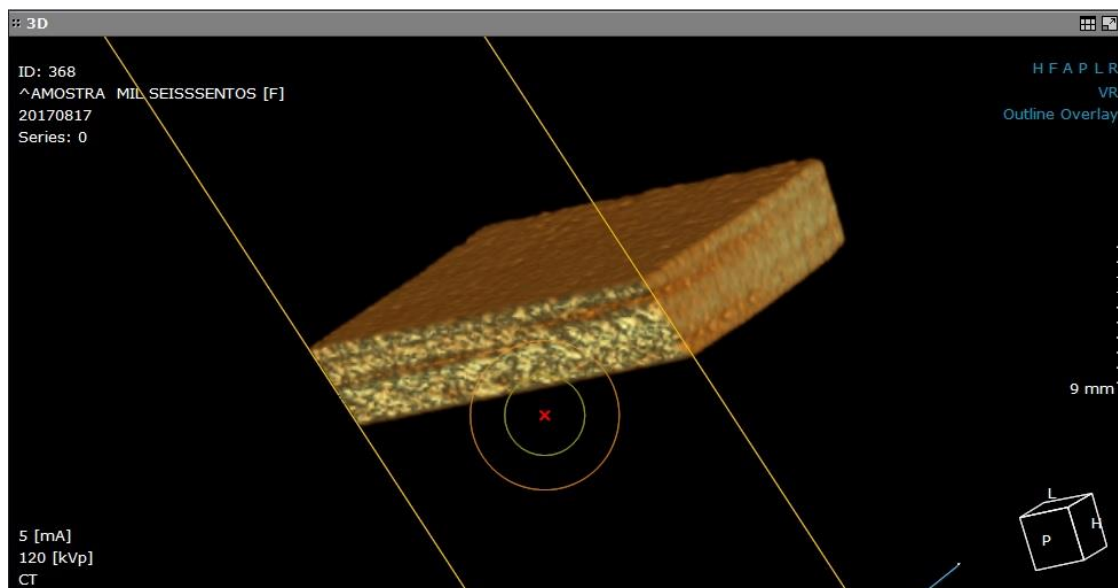
Fonte: Próprio Autor.

Figura 4.25B – Reconstrução 3D *On Demand 3D*: Dimensionamento de delaminação entre camadas do compósito híbrido CRFC/SiC – 1º corte transversal



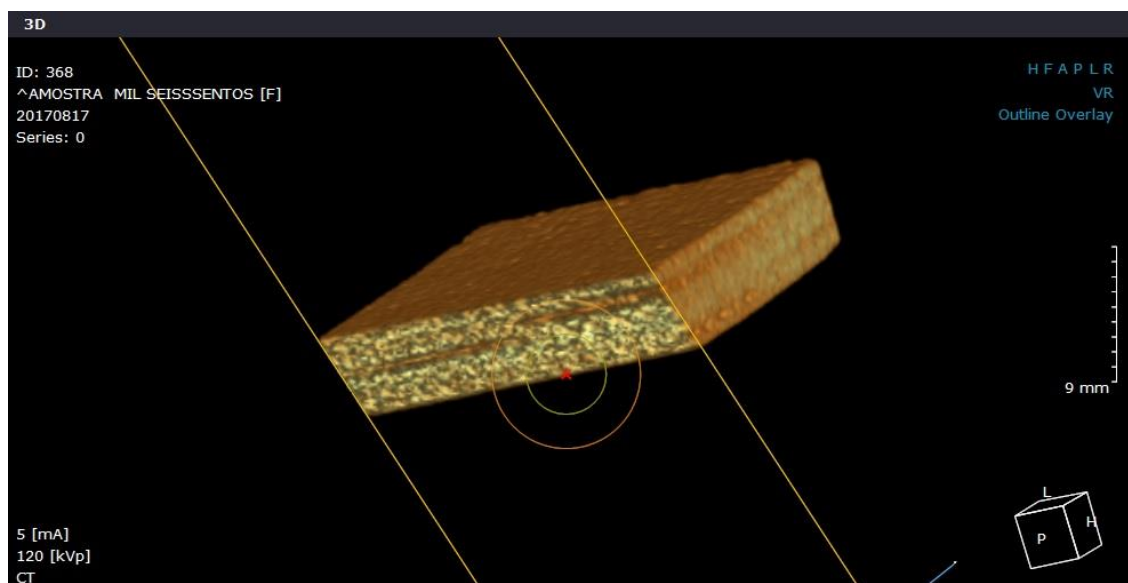
Fonte: Próprio Autor.

Figura 4.25C – Reconstrução 3D *On Demand 3D*: Dimensionamento de delaminação entre camadas do compósito híbrido CRFC/SiC – 2º corte transversal



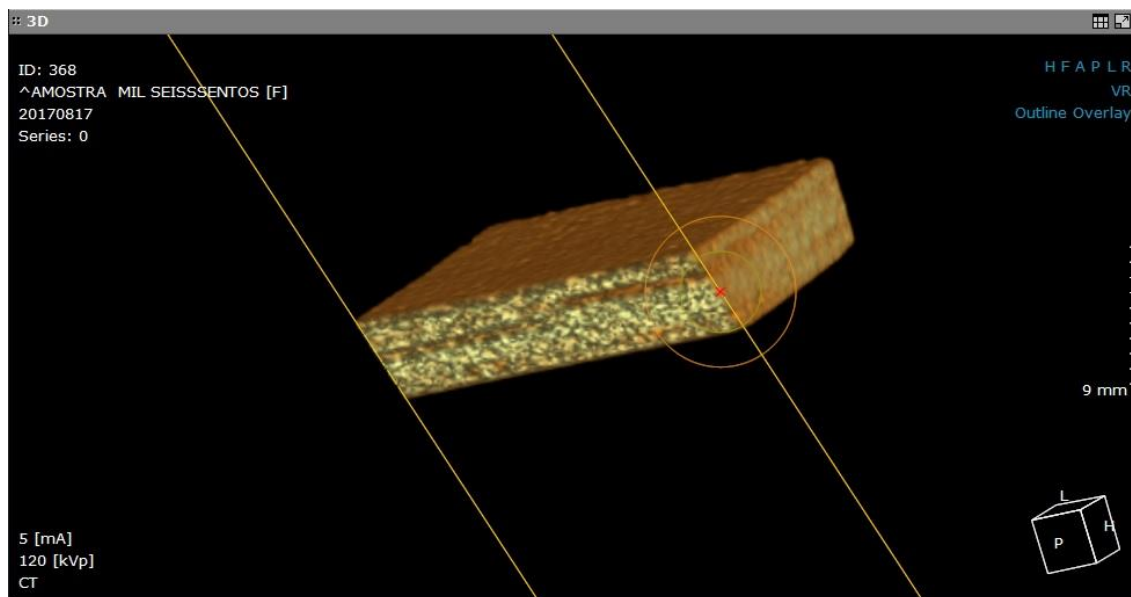
Fonte: Próprio Autor.

Figura 4.25D – Reconstrução 3D *On Demand 3D*: Dimensionamento de delaminação entre camadas do compósito híbrido CRFC/SiC – 3º corte transversal



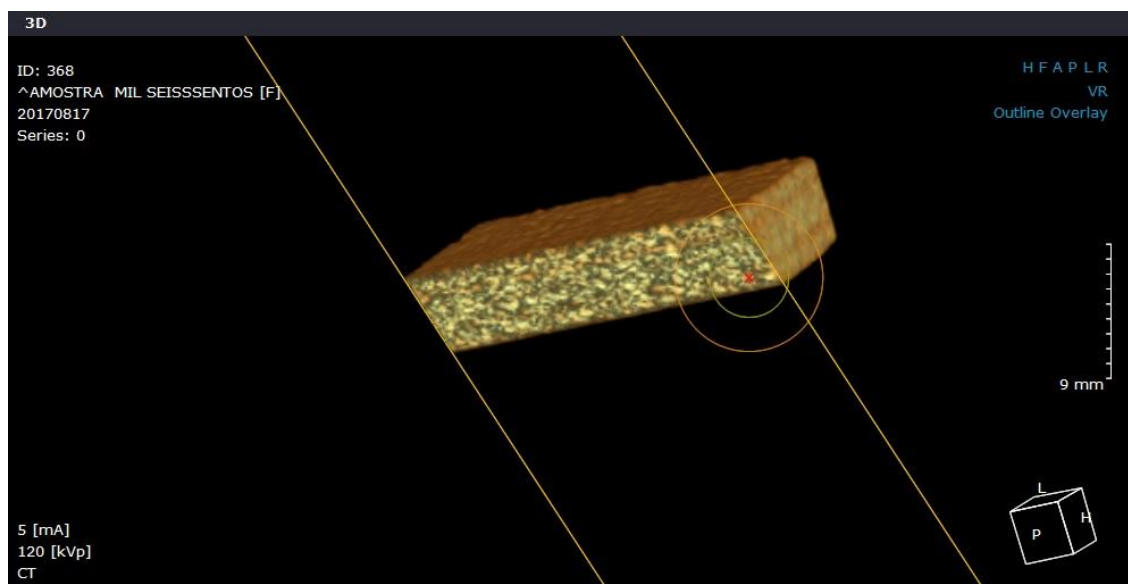
Fonte: Próprio Autor.

Figura 4.25E – Reconstrução 3D *On Demand 3D*: Dimensionamento de delaminação entre camadas do compósito híbrido CRFC/SiC – 4° corte transversal



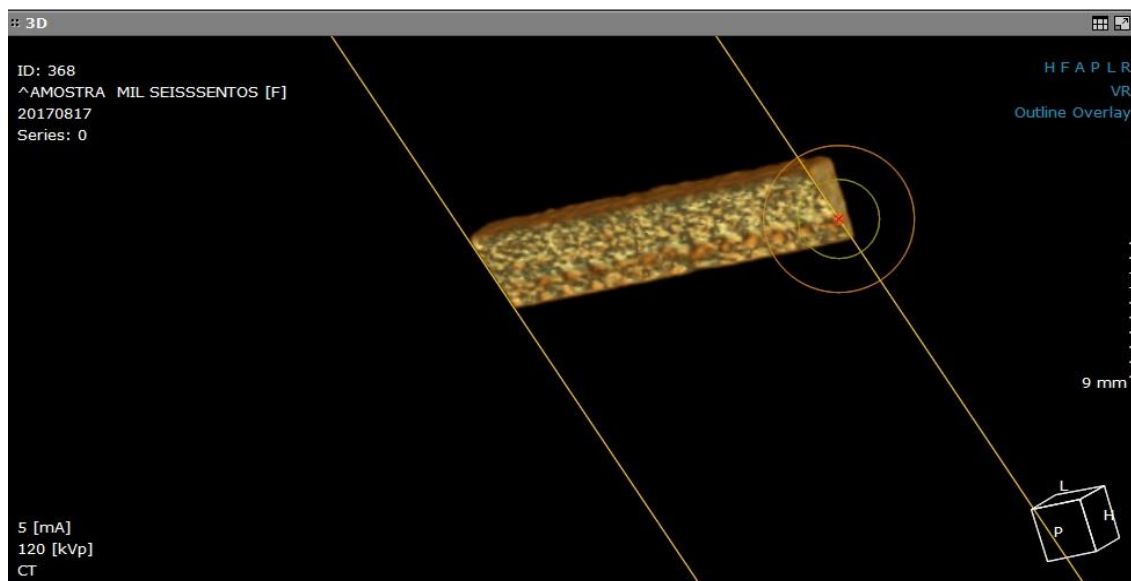
Fonte: Próprio Autor.

Figura 4.25F – Reconstrução 3D *On Demand 3D*: Dimensionamento de delaminação entre camadas do compósito híbrido CRFC/SiC – 5° corte transversal



Fonte: Próprio Autor.

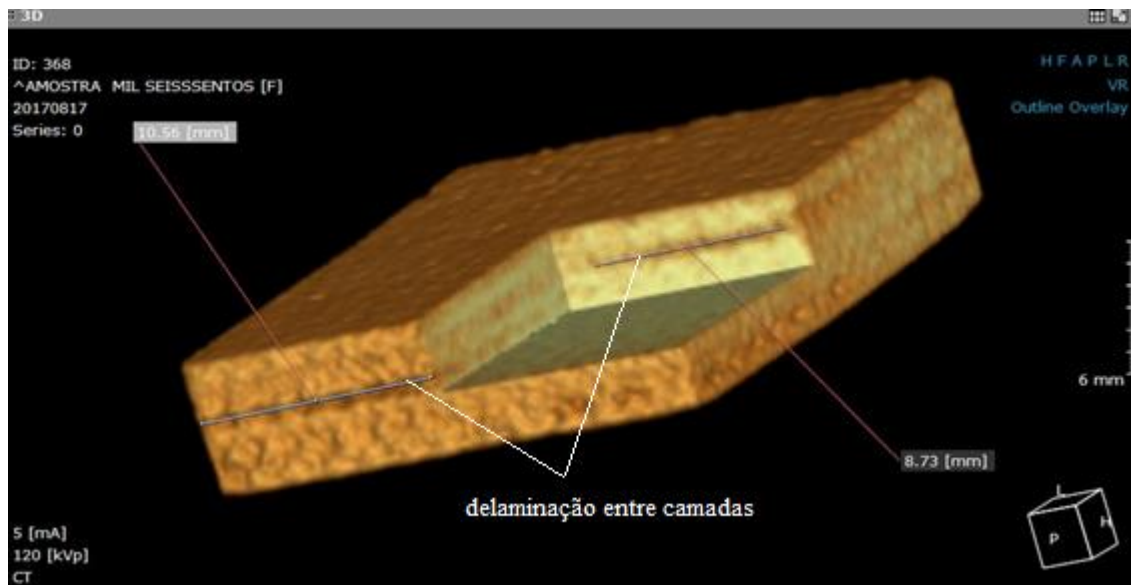
Figura 4.25G – Reconstrução 3D *On Demand 3D*: Dimensionamento de delaminação entre camadas do compósito híbrido CRFC/SiC – 6° corte transversal



Fonte: Próprio Autor.

Uma vez selecionado o filtro para a reconstrução da imagem 3D a utilização do programa é muito intuitivo e flui de maneira rápida, assim como a aquisição de imagens, realizada no tomógrafo em apenas sete minutos. Muitas opções de corte para visualização interna do sólido são possíveis por meio de suas janelas de opções, como por exemplo, o corte octogonal mostrado na Figura 4.26. Assim, mesmo sendo um programa elaborado para aplicação de origem na área odontológica/médica ele possui potencial de bons resultados de análise para materiais de carbono, desde que a análise final das imagens seja realizada por um especialista na área. Em caso de interesse de utilização de um tomógrafo desta natureza em trabalhos futuros, e na impossibilidade de que haja a interação de um técnico especializado no material compósito junto ao responsável pelas análises de imagens haverá sempre a alternativa de aquisição de imagens e análise via *ImageJ*. Lembrando-se que a o software *On Demand 3D* não possui versão aberta de domínio público para uso.

Figura 4.26 – Corte Octogonal da reconstrução 3D do compósito CRFC/SiC – Análise da delaminação entre camadas.



Fonte: Próprio Autor.

4.7.2 Reconstrução μ CT – CTvox

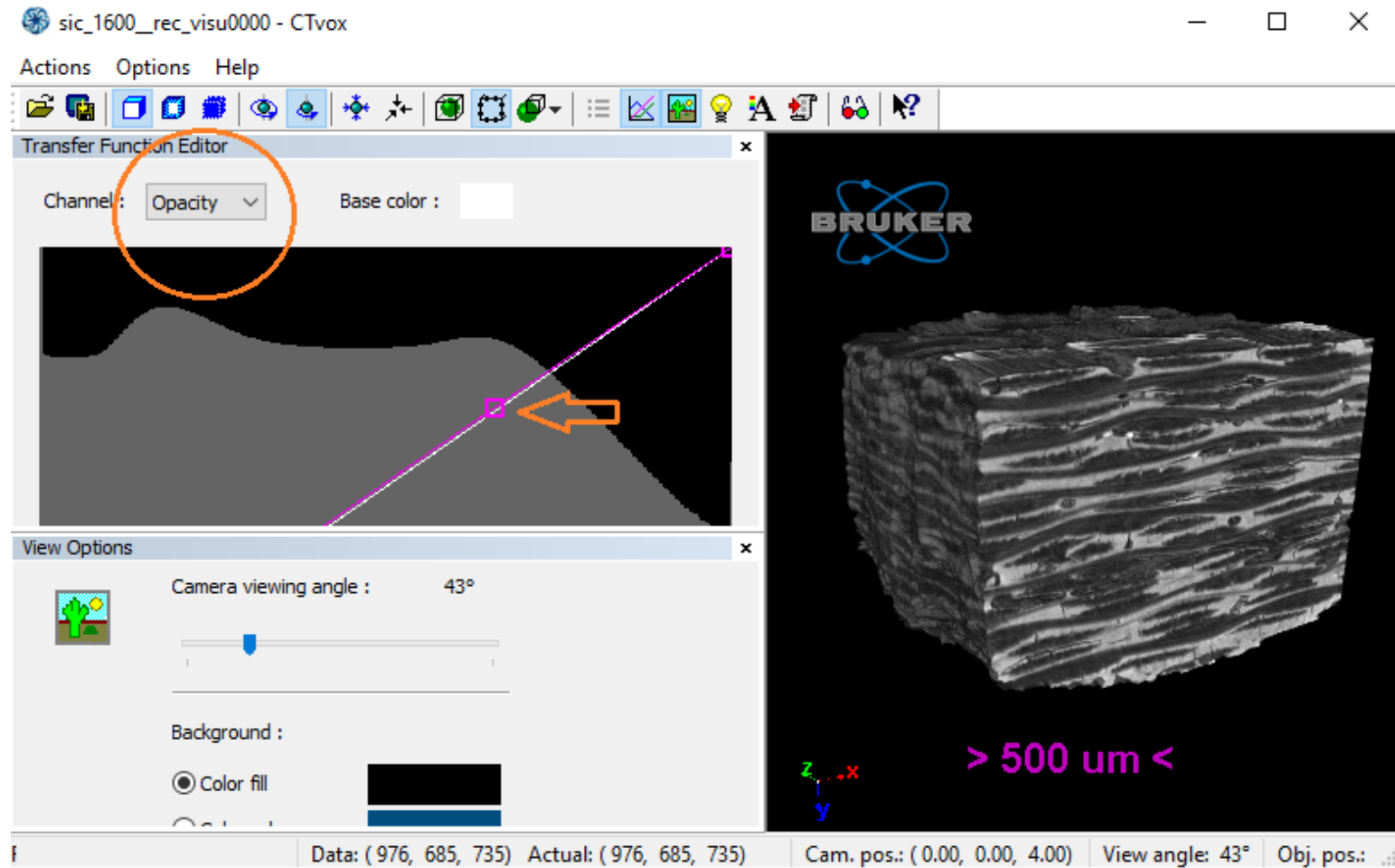
Após a finalização da aquisição das imagens o programa CTvox, já apresenta uma pilha de imagens digitalizada com extensão de arquivo tipo bmp, a partir da qual é possível trabalhar com a reconstrução do volume.

Uma funcionalidade que se mostrou adequada para os objetivos do presente estudo foi o ajuste de opacidade. A modificação da opacidade controla a visibilidade dos voxels e quanto mais baixa a interação dos raios-X com a matéria mais transparente será o retorno da imagem do material (BRUKER SKYSCAN, 2013). Esta característica está relacionada a abordagem teórica resultante das Equações 2.4 e 2.5.

A reconstrução do volume (3D) pelo programa CTvox é realizada automaticamente a partir da seleção da pilha de imagens. O filtro opacidade permite selecionar as fases de interesse conforme mostrado nas Figuras 4.27 A e B.

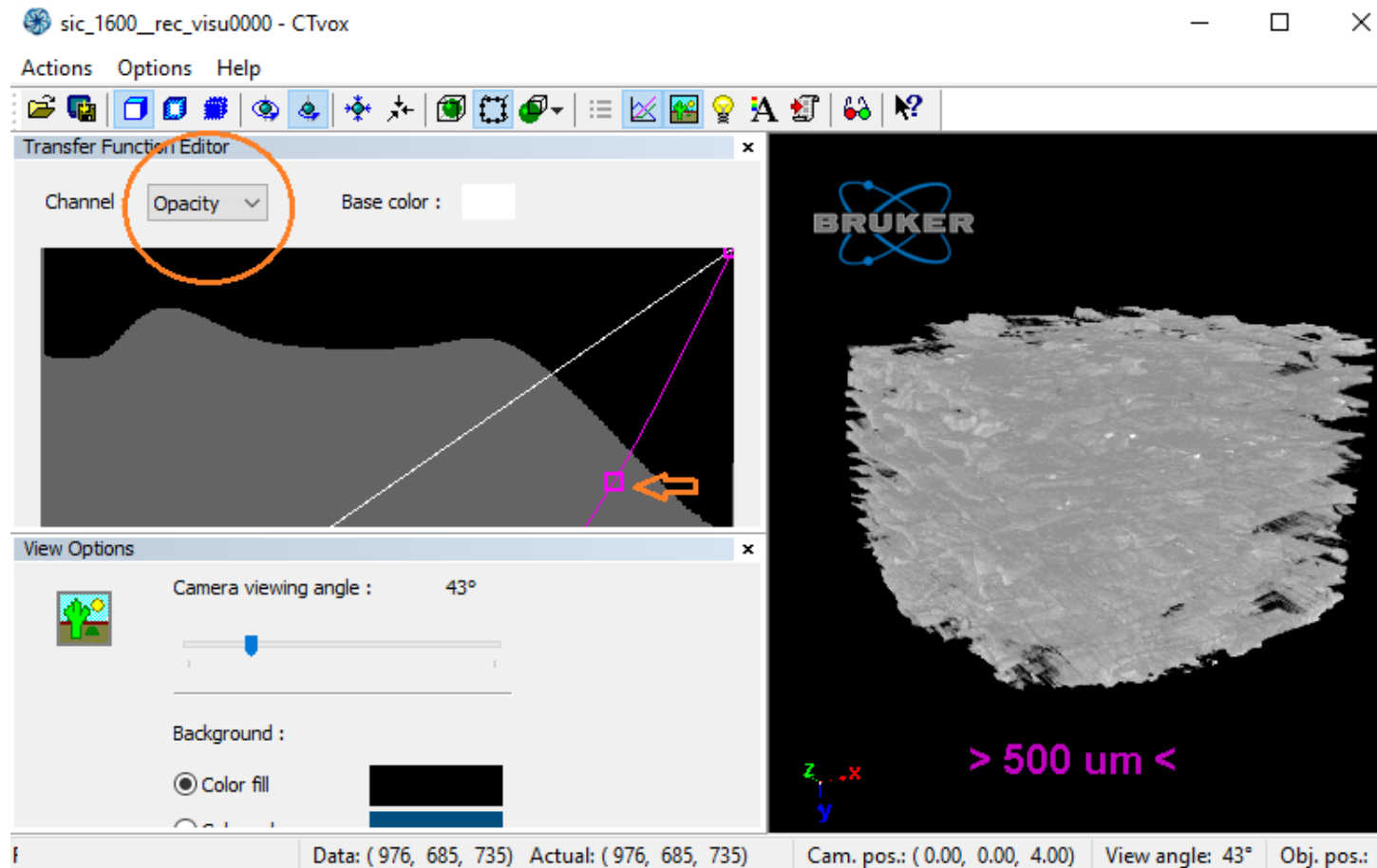
Utilizando o filtro de opacidade foi possível selecionar as fases dos compósitos mais ricas em carbono vítreo (oriundo da resina), reforço (fibras), SiC e Si, conforme mostrado na Figura 4.27A e 4.27 B. A Figura 4.27A representa a condição original da imagem.

Figura 4.27 A – Reconstrução de volume do compósito CRFC/SIC - Tela de reconstrução de volume do programa CTvox: Canal de opacidade ativado. Situação inicial de partida.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 4.27 B – Reconstrução de volume do compósito CRFC/SIC - Tela de reconstrução de volume do programa CTvox: Canal de opacidade ativado. Linha base de opacidade alterada. Foco de observação na fase de reforço.

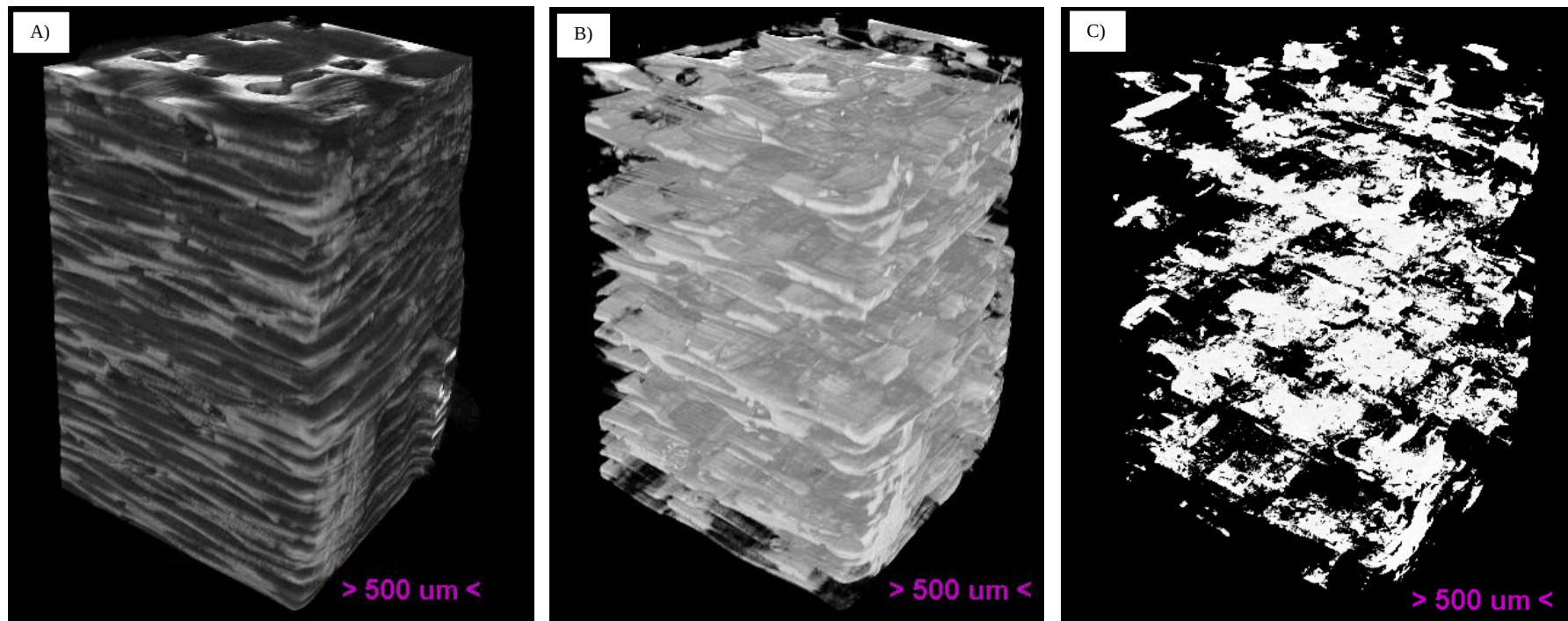


Trabalha-se da seguinte forma: torna-se o canal opacidade ativo na tela, como marcado na Figura por meio de um círculo. Define-se uma linha como marcadora para a opacidade, onde o operador adiciona um nó de referência, indicado pela seta, a partir do qual a linha passa a ser arrastada e a opacidade alterada e a discretização das fases dos compósitos passa a ser realizada.

Fonte: Próprio Autor.

A Figura 4.28 mostra a discretização do compósito CRFP/Si em seus componentes utilizando-se a função opacidade do programa CTVox. Por meio desta função é possível a visualização de cada fase separadamente no compósito.

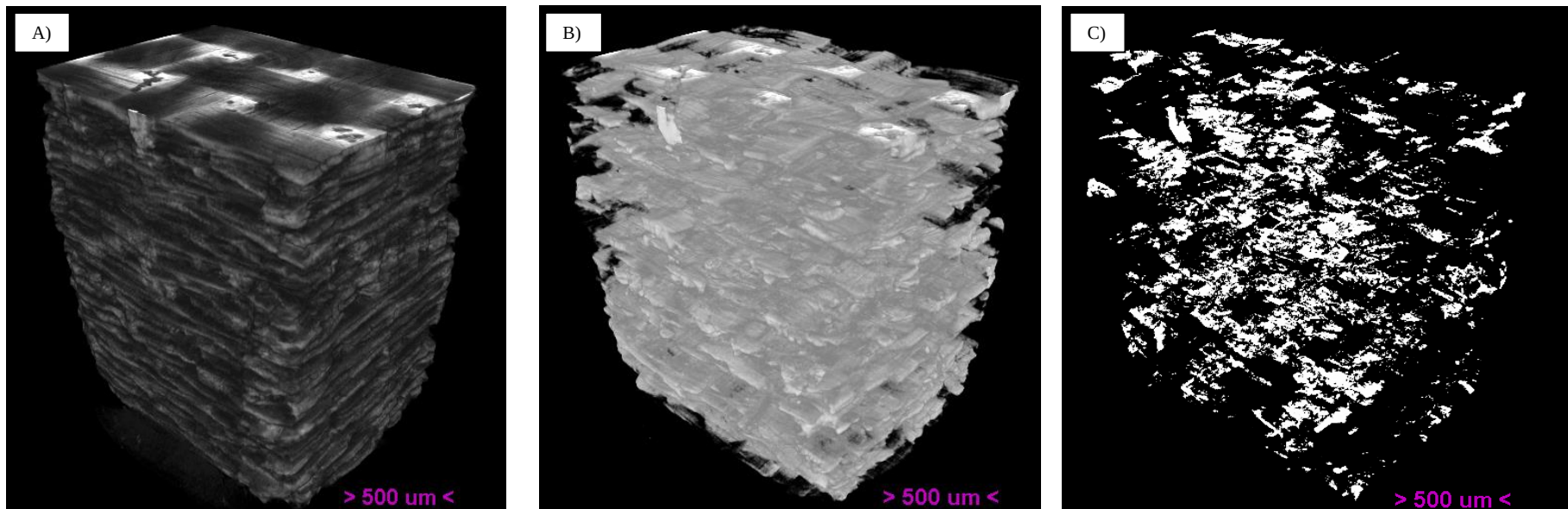
Figura 4.28 – Compósito CRFP/Si: Discretização de componentes por meio de ajustes de opacidade A) camadas de reforço + resina fenólica impregnante + Si pulverizado, B) camadas de reforço + Si pulverizado, C) Si pulverizado.



Fonte: Próprio autor.

A mesma discretização também foi aplicada à etapa de tratamento térmico à 1000°C, no compósito CRFC/Si, conforme mostrado na Figura 4.29.

Figura 4.29 – Compósito CRFC/Si: Discretização de componentes por meio de ajustes de opacidade A) camadas de reforço + carbono vítreo + Si pulverizado, B) camadas de reforço + Si pulverizado, C) Si pulverizado.

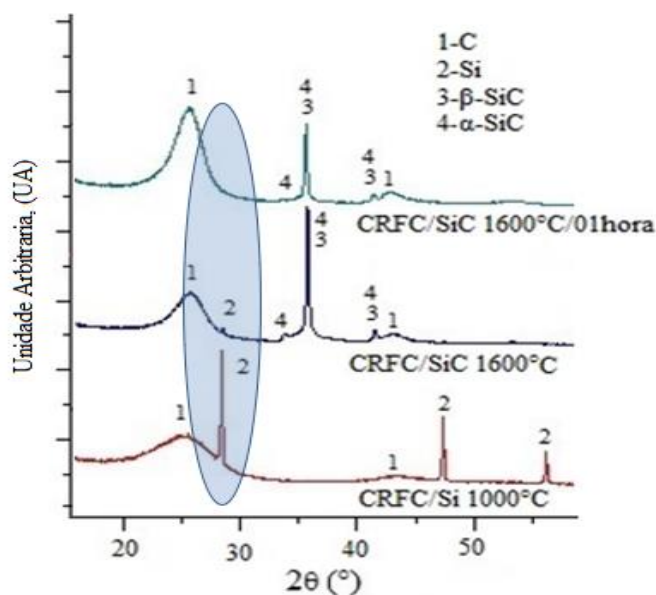


Fonte: Próprio autor.

Quando a função de discretização de componentes por opacidade é realizada levando-se em consideração os resultados de DRX, encontra-se especial atratividade nos resultados obtidos.

Nas análises de consolidação da rota RSi, para a obtenção do compósito CRFC/SiC, foi observado por DRX que quando se realiza o TT a 1600°C sem que haja manutenção de um patamar de 01 hora nesta temperatura há a permanência de Si residual na composição do compósito. A Figura 4.30 mostra o resíduo de Si, indicado no difratograma, apresentado na sequência completa dos tratamentos térmicos no item 4.4.

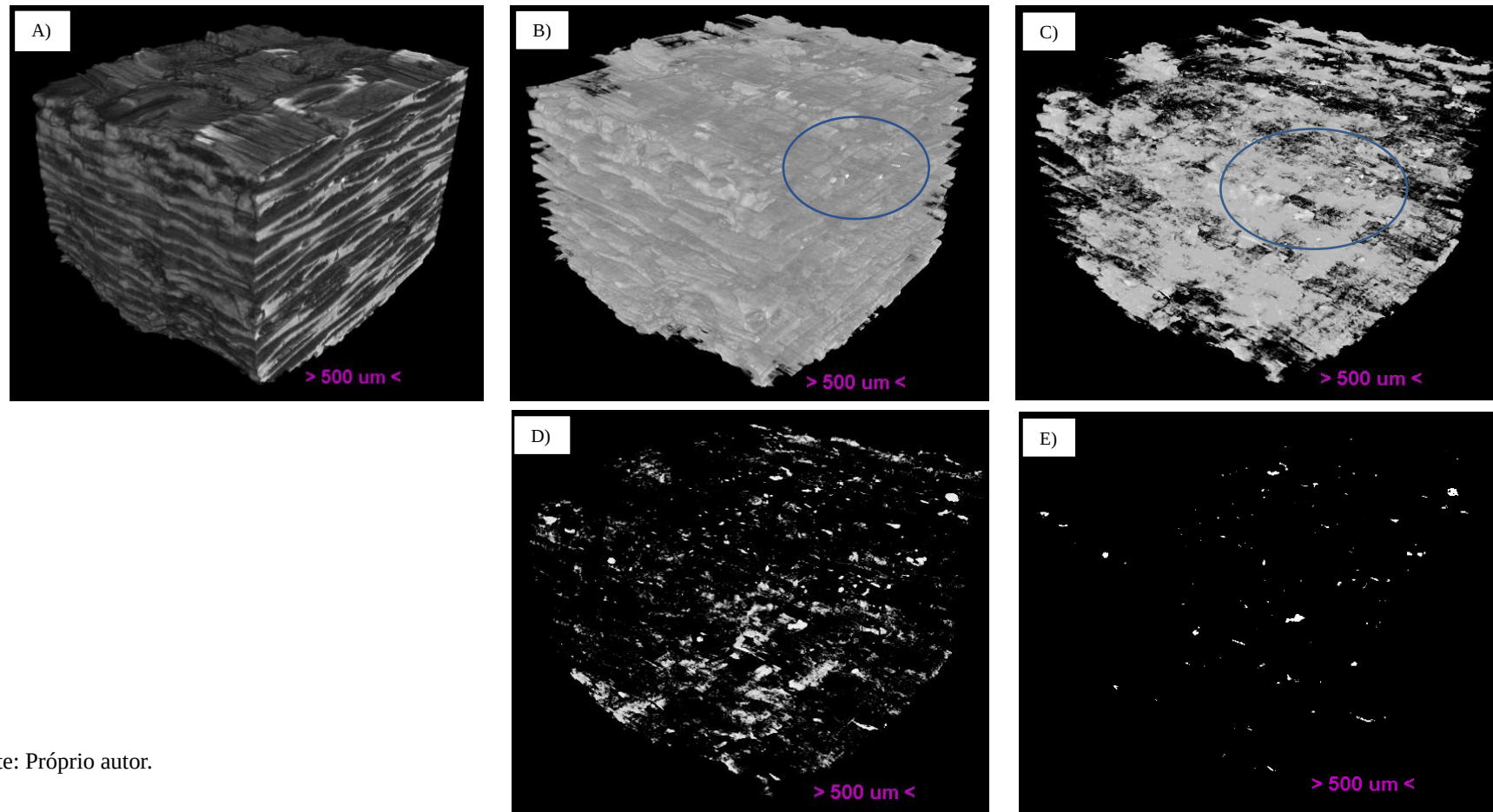
Figura 4.30 – Difratograma de raios-X do compósito CRFC/SiC a 1600°C com e sem patamar, mostrando a evolução de Si no material durante as etapas do tratamento térmico.



Fonte: Próprio autor.

As análises dos componentes, realizadas pelo canal de opacidade, do compósito CRFC/SiC tratado a 1600°C sem patamar de 01 hora nesta temperatura, é capaz de revelar os traços de Si no compósito. A Figura 4.31 mostra o tratamento de discretização realizado na amostra e o Si sobranço revelado na amostra. É possível notar a presença do Si residual a partir das partículas brancas, em destaque pela elipse, no material cinza do SiC principalmente nas Figuras 4.31B e C.

Figura 4.31 – Compósito CRFC/SiC processado sem patamar de 01 hora de exposição a TT à 1600°C: Discretização de componentes por meio de ajustes de opacidade A) carbono vítreo + camadas de reforço + carbeto de silício+ Si, B) camadas de reforço+ carbeto de silício + Si, C) Carbeto de silício + Si, D) Carbeto de Silício + Si, E) Si.



Fonte: Próprio autor.

O processo de discretização por opacidade também foi realizado para a amostra tratada a 1600°C com patamar de 01 hora e está mostrado na Figura 4.32.

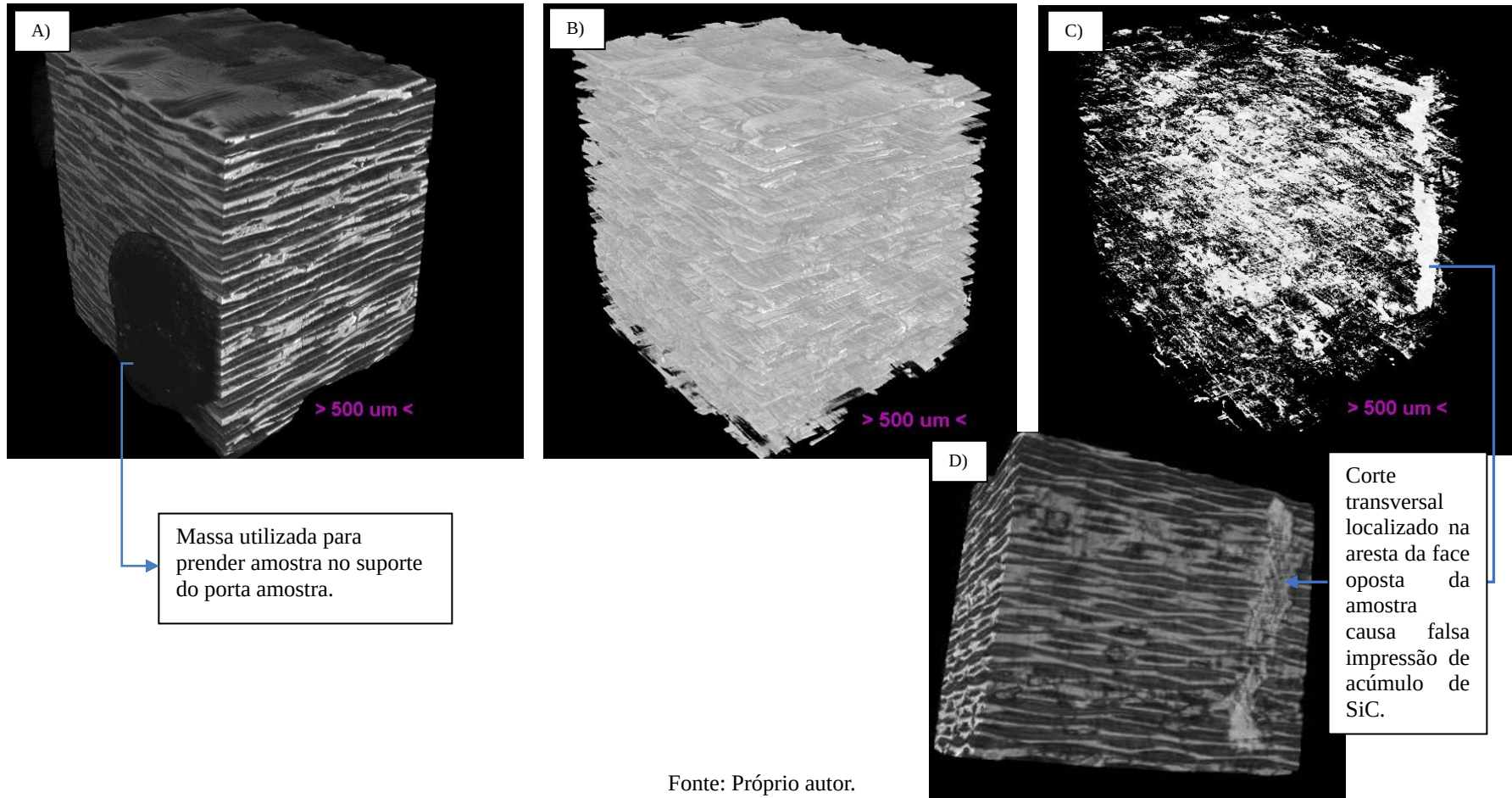
A reconstrução do volume da amostra não evidencia a presença de Si. A discretização mostra a formação de SiC com distribuição uniforme na amostra. A Figura 4.32C apresenta uma aparente aglomeração na lateral direita que quando melhor analisada mostra ser reflexo de um corte transversal ocorrido na aresta da face oposta da amostra. Neste ponto, a conexão entre as duas técnicas, DRX e microtomografia chama a atenção para o potencial de abrangência da técnica de microtomografia no controle do processo em estudo, pois pode ser utilizada desde análises de macrodefeitos de estruturas à análises de fases elementares e composição química, apresentando facilidade de preparação de amostras com caráter não destrutivo relativa rapidez na captação de dados, que pode ir de minutos a horas, dependendo da resolução desejada.

4.8 ROTEIRO PARA CONTROLE DE PROCESSO DA ROTA RSi PARA PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO HÍBRIDO CRFC/SiC UTILIZANDO CT, μ CT E MO

Neste item será apresentado um roteiro de controle de processo para a preparação do compósito híbrido CRFC/SiC, levando-se em consideração a capacidade de alcance de detecção de cada técnica estudada e os resultados encontrados no estudo realizado.

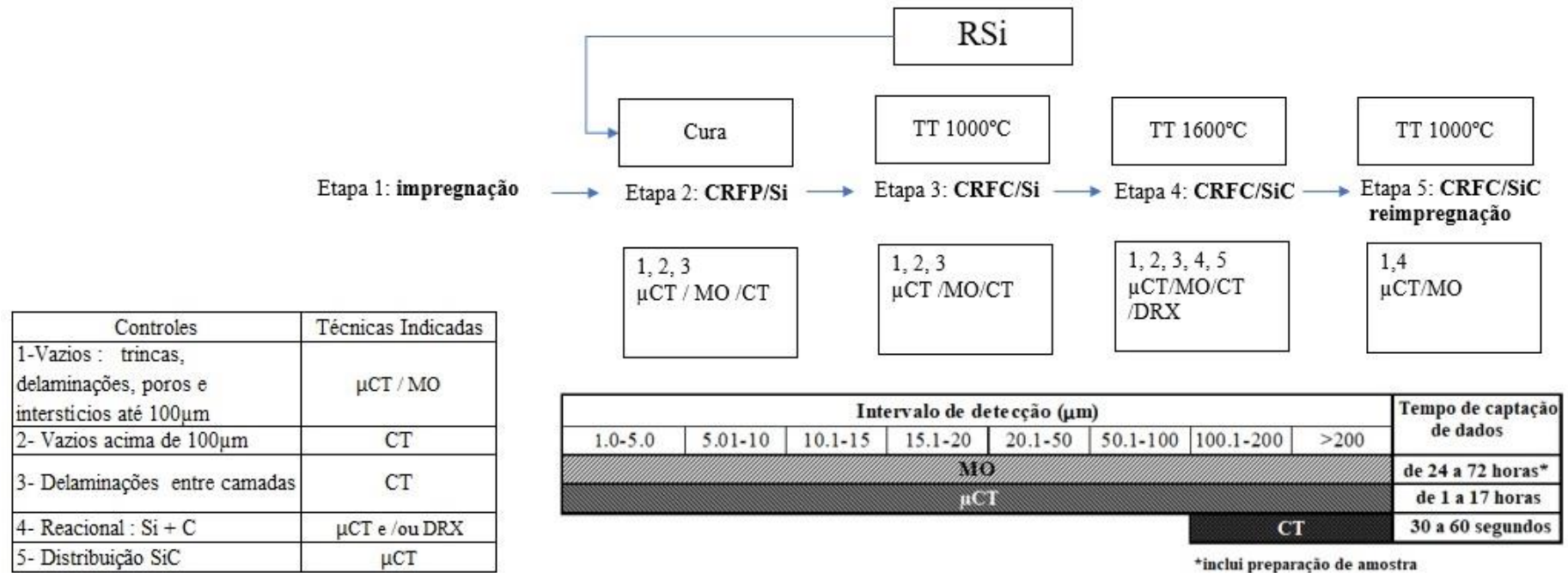
O roteiro está apresentado na Figura 4.33e abrange as cinco etapas de obtenção do compósito CRFC/SiC e considera, mediante os resultados obtidos, a microtomografia como sendo o mais completo dos métodos para a obtenção de informações para a rota de reação RSi.

Figura 4.32 – Compósito CRFC/SiC processado com patamar de 01 hora de exposição a TT à 1600°C: Discretização de componentes por meio de ajustes de opacidade A) carbono vítreo + camadas de reforço + carbetos de silício, B) camadas de reforço + carbetos de silício, C) Carbetos de silício, D) Face oposta de C mostrando corte transversal na aresta.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.33 – Roteiro para controle de processo da rota RSi utilizando como técnica alternativas, CT, μ CT e MO.



Nota: O roteiro de controle prevê a utilização da μ tomografia como o mais completo dos métodos para a obtenção de informações para a rota de reação RSi da maneira como foi concebida, ou seja os controles são substituídos a medida que os recursos não estão disponíveis. Caso não seja possível trabalhar a partir do controle realizado com a μ CT nos parâmetros estabelecidos com o voxel menor ou igual a 7,5 μ m (142 μ A / 70kV), o controle reacional poderá ser realizado a partir de DRX com os microdefeitos controlados com MO.

Fonte: Próprio Autor.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

A obtenção do compósito híbrido de carbono/SiC utilizando o método alternativo RSi mostrou-se satisfatório na conversão total do Si pulverizado adicionado ao compósito de carbono reforçado com carbono, desde que sejam mantidas as condições de tratamento térmico com patamar mínimo de 1 hora a 1600°C. Por meio da utilização da μ CT observa-se uma distribuição homogênea do SiC na matriz carbônica, não sendo observada a presença de Si residual, o que foi confirmado via DRX. A μ CT mostrou-se uma alternativa viável ao controle de processo das etapas de obtenção do compósito híbrido CRFC/SiC, capaz de avaliar a distribuição dos múltiplos componentes do compósito, bem como o acompanhamento das etapas de reação.

As reconstruções dos volumes mostraram que o compósito híbrido CRFC/SiC possui distribuição homogênea do SiC pelas camadas, o que mostra a eficiência do contato intersticial e interfacial promovido pelo método RSi, que promove a distribuição do Si pelas camadas via resina impregnante, diferentemente do método de infiltração líquida de silício que depende de poros abertos e trabalha via preenchimentos de interstícios.

Quanto à determinação de poros, os três métodos, microscopia óptica; microtomografia e tomografia, estudados no presente trabalho foram considerados satisfatórios para a análise estrutural das etapas de obtenção do compósito CRFC/SiC, considerando as restrições de resolução e preparação da amostra aplicadas a cada uma delas, nas condições de trabalho descritas neste estudo.

A microscopia óptica permitiu a avaliação de poros de enchimento na formação de SiC, bem como a detecção de microfissuras e poros a partir de 3 μ m. No entanto, possui preparo de amostra com método destrutivo e relativamente complexo, além de cobrir uma área relativamente pequena, limitada na ordem de 0,5 a 1cm², sendo os resultados sensíveis à sessão escolhida para análise, exigindo a elaboração de mais de um amostra.

A microtomografia, μ CT, apresentou uma boa opção para detecção de poros em faixas acima de 15 μ m, nas condições de trabalho ajustadas para este projeto. A captura de imagens pode levar de minutos a horas, dependendo do tamanho da amostra ou mesmo das partes em estudo, bem como da resolução escolhida. Neste estudo, amostras com dimensões de (10 x 6 x 5) mm, 180mm³, com resolução de 7,4 μ m/tempo de captura da imagem foram de aproximadamente 1h30m. A reconstrução 3D permitiu a verificação de defeitos internos gerados no processo de fabricação ou durante o uso além da detecção de microfissuras ou

poros.

A μ CT mostrou-se excelente também nos estudos de fases para acompanhamento das diversas etapas de reações podendo ser utilizada como ferramenta complementar ou mesmo como base de controle para as etapas de reação em substituição ao DRX.

O uso do Tomógrafo de Feixe Cônico, CT, mostrou-se promissor para análise de defeitos internos. Também se apresentou muito atrativo pela velocidade de resposta sendo indicado para uso em controle de qualidade e inspeção de rotinas com boa detecção a partir de $100\mu\text{m}$.

5.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar rota RSi para compósito híbrido CRFC/SiC, prevalecendo β -SiC;
- Avaliar comportamento ablativo do compósito termoestrutural CRFC/SiC utilizando a μ -tomografia de raios-X como técnica de análise microestrutural;
- Avaliar e quantificar fases β -SiC e α -SiC por métodos quantitativos estatísticos a partir de difração de raios-X

REFERÊNCIAS

- ABRY, J.C. *et al.* In situ detection of damage in CFRP laminates by electrical resistance measurements. **Composites Science and Technology**, v. 59, n. 6, p. 925-935, May 1999.
- ALVES, S.C.N. *et al.* Manufacturing and characterization of hybrid carbon/SiC matrix composites by in situ reaction of silicon and polymeric carbon. **Materials Research Express**, v. 5, n. 11, p.1-10, Nov. 2018.
- ARENAS, L. F., De LEÓN, C. P., WALSH, F. C. **X-ray computed tomography of reticulated vitreous carbon electrodes**. Disponível em: <http://www.southampton.ac.uk/muvis/case-studies/xct-of-reticulated-vitreous-carbons-el> Acesso em: 26 jun. 2019.
- BADENHORST, H. Microstructure of natural graphite flakes revealed by oxidation: limitations of XRD and Raman techniques for crystallinity estimates. **Carbon**, v. 66, p. 674-690, Jan. 2014.
- BILINSKI, J. M. **Estudo comparativo entre as tomografias computadorizadas Fan Beam e Cone Beam**: revisão da literatura. 2011. 63f. Trabalho de Conclusão de Curso - (Especialização) - Faculdade de Ciências. Biológicas e de Saúde, Universidade Tuiuti do Paraná, Curitiba, 2011.
- BORIE, V.; BRULARD J.; G. LENGELL. Aerothermochemical analysis of carbon-carbon nozzle regression in solid-propellant rocket motors. **Journal of Propulsion and Power**, v. 5, n. 6, p. 665-673, Nov-Dec 1989.
- BRAULT, R. *et al.* In-situ analysis of laminated composite materials by X-ray micro-computed tomography and digital volume correlation. **Experimental Mechanics**, v. 53, n. 7, p. 1143-1151, Sept. 2013.
- BRUKER. **SKYSCAN 1272 User manual**, v1.1, 2003, 88 p.
- CARVALHO, P. S. L.; MESQUITA, P. P. D.; ROCIO, M. A. R. A rota metalúrgica de produção de silício grau solar: uma oportunidade para a indústria brasileira? **BNDS Setorial**, n. 40, p. 205-234, set. 2014. Disponível em: <https://docplayer.com.br/1486665-A-rota-metalurgica-de-producao-de-silicio-grau-solar-uma-oportunidade-para-a-industria-brasileira.html>. Acesso em: 24 dez. 2018.
- CATY, O. *et al.* Application of x-ray computed micro-tomography to the study of damage and oxidation kinetics of thermostructural composites. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 324, p 113-117, Apr., 2014.
- CERTI - **Centro de Referência em Tecnologias Inovadoras**. Disponível em: <https://www.certi.org.br/pt/acerti-infraestrutura-laboratorial>. Acesso em: 15 jul. 2019.
- CES- Cambridge Engineering Selector. **EduPack 2012, versão 11.9.9**. Copyright © Granta Design Limited. Build: 11,9,9,0.
- CHLOPEK, J.; BLZEWICZ, S. Effect on processing variables on the properties of carbon-carbon composites. **Carbon**, v. 29, n. 2, p. 127-131, 1991.

COUZI, J.; DE WINNE, J.; LEROY, B. Improvements in ablation predictions for reentry vehicle no setup. *In: EUROPEAN SYMPOSIUM ON AEROTHERMODYNAMICS FOR SPACE VEHICLES*, 3rd., 1998, Noordwijk, The Netherlands. **Proceedings [...]**. Noordwijk: ESA Publications Division, 1998, p. 493-499.

DAS, S.; WARREN, J.; WEST, D. **Global carbon fiber composites supply chain competitiveness analysis**. Golden: CEMAC. Technical Report (ORNL/SR-2016/100 NREL/TP-6A50-66071). Disponível em: <https://www.nrel.gov/docs/fy16osti/66071.pdf>. Acesso em: 04 jan. 2019.

DEREVYANKO, I.V.; POLYAKOV, O. I. Studies of polytype silicon carbide produced from recycled materials. **Metallurgical and Mining Industry**, v. 4, n. 4, p. 14-18, 2012.

DILLON, F.; THOMAS, K.M.; MARSH, H. The influence of matrix microstructure on mechanical properties of CFRC composites. **Carbon**, v. 31, n. 8, p. 1337-1348, 1993.

DOUARCHE, N. *et al.* Relations between x-ray tomography, density and mechanical properties in carbon-carbon composites. **Carbon**, v. 39, n. 10, p. 1455-1465, 2001.

FAZZINO, P. D.; REIFSNIDER, K. L.; MAJUMDAR, P. Impedance spectroscopy for progressive damage analysis in woven composites. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 11-12, p. 2008-2014, Sept. 2009.

FERREIRA, A.; PARDINI, L.C. In-plane and through-the-thickness impedance spectroscopy of a carbon fiber/epoxy composite. *In: BRAZILIAN CONFERENCE COMPOSITE MATERIALS*, 2., São José dos Campos, 2014. **Anais[...]**. São José dos Campos: BCCM, 2014. p. 1-6.

FRAGA, M.A. *et al.* Silicon carbide as base material for MEMS sensors of aerospace use: an overview. **Matéria**, v. 19, n. 3, p. 274-290, 2014.

GOUVEIA, R. F. **Microtomografia de raios-x**. Campinas: LNNANO. Disponível em: <https://lnnano.cnpem.br/laboratories/lmn/facilities/x-ray-microtomograph/>. Acesso em: 16 jul. 2019.

HC STARCK. **SiMP AX10 Silicon metal powder GRADE AX 10**: a product of H.C. STARCK. Disponível em: https://www.buyersguidechem.com/chemicalproperty_342103451662.html. Acesso em: 17 jul 2019.

HEIDENREICH, B. Melt infiltration process. *In: KRENKEL, W. Ceramic matrix composites: fiber reinforced ceramics and their applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. cap. 5, p. 113-139.

HEINDENREICH, B. Carbon fibre reinforced SiC materials based on melt infiltration. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH TEMPERATURE CERAMIC MATRIX COMPOSITES - (HTCMC-6)*, 6th., 2007, New Delhi. **Proceedings [...]**. New Delhi: [s.n.], 2007. p.1-6. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/11132641.pdf> Acesso em: 17 jul 2019.

INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA (ICDD). **Powder Diffraction File (Pdf-2)** - Realise 2013.

IZHEVSKYI, V. A. *et al.* Review article: silicon carbide, structure, properties and processing. **Cerâmica**, v. 46, n. 297, p. 4-13, Mar. 2000.

KRENKEL, W.; BERNDT, F. C/C–SiC composites for space applications and advanced friction systems. **Materials Science and Engineering: A**, v. 412, n. 1-2, p. 177-181, Dec., 2005.

LEE, W. J. *et al.* Defects detection using a smart ultrasound pulse-eco technique. **Polymer composites**, v. 31, n. 6, p. 1105-1112.

LEVET, C. *et al.* Microstructure and gas-surface interaction studies of a 3D carbon/ carbon composite in atmospheric entry plasma. **Carbon**, v. 114, p. 84-97, Apr. 2017.

LEVY, F. N.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. 2.ed. revista e ampliada. São Paulo: Blücher, 2016.

LIU, S. *et al.* Application of pulse acoustic microscopy technique for 3D imaging bulk microstructure of carbon fiber-reinforced composites. **Ultrasonics**, v. 44, p. e1037-e1044, Dec. 2006.

MAIRE, E., WITHERS P.J. Quantitative x-ray tomography. **International Materials Reviews**, v. 59, n. 1, p. 1-43, 2014.

MAKAROV, N.A. *et al.* Silicificated multidimensional reinforced carbon-carbon materials for a wide range of applications. **Inorganic Materials**, v. 53, n. 1, p. 1-16, Jan. 2017.

MASCHIO, C. **Tomografia computadorizada de raios-x como técnica de ensaio não destrutivo em materiais**. 1997. 85f. Dissertação (Mestrado Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

MORGAN, P. E. The uses of carbon fibers. In: MORGAN, P. E. **Carbon fibers and their composites**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. cap. 23, p. 1014-1015.

NAGORNOV, Y.S. Thermodynamics of silicon carbide nucleation during the carbonization of nanoporous silicon. **Technical Physics**, v. 60, n. 5, p. 700-709, 2015.

NESS, J.N.; PAGE, T.F. Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide. **Journal of Material Science**, v. 21, n. 4, p. 1377-1397, Apr. 1986.

NISHITANI, S. *et al.* **Metastable solvent epitaxy of SiC, the other diamond synthetics**. Disponível em: <http://cdn.intechweb.org/pdfs/21139.pdf>. Acesso em: 29 jan 2019.

OLESINSKI, R., ABBASCHIAN, G. The C-Si (carbon-silicon) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 5, n. 5, p. 486-489, Oct. 1984.

OLYMPUS SCIENTIFIC SOLUTIONS AMERICAS CORPORATION. **Solution_composite_EN_LTR_201507.P/N:920-320-EN-Rev.B**. Disponível em: [https://www.olympus-ims.com/en/automated-composite-part-inspection-systems/#!cms\[tab\]](https://www.olympus-ims.com/en/automated-composite-part-inspection-systems/#!cms[tab]) Acesso em: 24 jul. 2018.

ORAL, I.; GUZEL, H.; AHMETLI, G. Ultrasonic properties of polystyrene-based composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 2, p. 1226-1237, July 2012.

ORTIZ, A.L. *et al.* The prolific polytypism of silicon carbide. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 1, p. 242-247, Feb. 2013.

O'SULLIVAN, J.D.B. *et al.* X-ray micro-computed tomography (μ CT): an emerging opportunity in parasite imaging. **Parasitology**, v. 145, n. 7, p. 848-854, June 2018.

PALANINATHAN, R. Behavior of carbon-carbon composite under intense heating. **International Journal of Aerospace Engineering**, v. 2010, p. 1-7, Feb. 2010.

PARDINI, L. C., GONÇALVES, A. Processamento de compósitos termoestruturais de carbono reforçado com fibras de carbono. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 1, n. 2, p. 231-241, July/Dec. 2009.

PARDINI, L.C., GREGORI, M.L. Modeling elastic and thermal properties of 2.5D carbon fiber C/SiC hybrid matrix composites by homogenization method. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 2, n.2, p. 183-194, May-Aug., 2010.

PINHEIRO, C. J. G. **Desenvolvimento de um algoritmo para quantificação de microestruturas em tomografias 3D de objetos complexos obtidas com radiação síncrotron**. 2008. 126f. Tese (Doutorado em Engenharia Nuclear) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

POERSCHKE, D.L. *et al.* Interaction of yttrium disilicate environmental barrier coatings with calcium-magnesium-iron alumino-silicate melts. **Acta Materialia**, v. 145, p. 451-461, Feb. 2018.

QILONG, S.; PENG, X. Effect of pyrolytic carbon content on microstructure and tribological properties of C/C-SiC brake composites fabricated by isothermal chemical vapor infiltration. **Solid State Sciences**, v. 14, n. 1, p. 26-34.

QIAN, L.; LU, L.; FAN, R. Tunable negative permittivity based on phenolic resin and multi-walled carbon nanotubes. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, n. 22, p. 16618-16621, 2015.

ROCCELLA, S. *et al.* Ultrasonic test of carbon composite / copper joints in the ITER divertor, 2013. **Fusion Engineering and Design**, v. 88, n. 9-10, p. 1802-1807, Oct. 2013.

RX SOLUTIONS. **X-ray CT systems**. Disponível em: <https://www.rxsolutions.fr/products>. Acesso: 26 jun. 2019.

SCARFE, W.C.; FARMAN, A.G.; SUKOVIC, P. Clinical applications of cone-beam computed tomography in dental practice. **Journal Canadian Dental Association**, v. 72, n. 1, p. 75-80, Feb. 2006.

SCHNEIDER., C.A.; RASBAND, W.S.; ELICEIRI, K.W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature methods**, v. 9, n. 7, p. 671-675, July 2012.

SCHRÖDER, F. (ed.). **Si Silicon: System Si-C. SiC: natural occurrence, preparation and manufacturing chemistry, special forms, manufacture, electrochemical properties. chemical reactions, applications, ternary and higher systems with Si and C**. 8th.ed. New York: Springer

Berlin Heidelberg. 2013. p. 547. (Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry, v. B3).

SENESKY, D.G. *et al.* Harsh environment silicon carbide sensors for health and performance monitoring of aerospace systems: a review. **IEEE Sensors Journal**, v. 9, n. 11, p. 1472-1478, Sept. 2009.

SEVAST'YANOV, V. G. *et al.* Perchlorosilanes and Perchlorocarbosilanes as Precursors for SiC Synthesis. **Inorganic Materials**, v. 43, n. 4, p. 369-372.

SILVA, L. *et al.* Multiscale 3D characterization of discontinuities in underwater wet welds. **Materials Characterization**, v. 107, p. 358-366, Aug. 2015.

SINGH, S.; SRIVASTAVA, V.K. Electrical properties of C/C and C/C–SiC ceramic fibre composites. **Ceramics International**, v. 37, n. 1, p. 93-98, Jan. 2011.

SOUZA, M.A.M.; PARDINI, L.C. Relationship between microstructure and tribological behavior of CRFC composites. **Materials Research Express**, v. 4, n. 12, p. 1-14, Dec. 2017.

SOUZA, M.A.M.; PARDINI, L.C. Influence of basal plane domains in the tribological behavior of grafites. **Revista Matéria**, v. 21, n. 3, p.706-713, July/Sept. 2016.

TAGAI, T.; SUENE, S.; SANDANAGE, R. Thermal transformations in SiC crystals. **Mineralogical Journal**, v. 6, n. 4, p. 240-248, 1971.

TU, R. *et al.* Microstructure and mechanical properties of B₄C–HfB₂–SiC ternary eutectic composite prepared by arc melting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 4, p. 959-966, Mar. 2016.

UNIVERSITY OF HELSINKI. **MicroCT Laboratory Equipment**. Disponível em: <https://blogs.helsinki.fi/micro-ct/microct-laboratory-equipment/>. Acesso em: 26 jun. 2019.

UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON. Disponível em: <https://www.southampton.ac.uk/>. Acesso em: 26 jun. 2019.

VAÑÓ, F. J. I. **Thermoelectric characterization of the CRFP (carbon fiber reinforced plastic) in aircraft**. Madrid: Universidad Pontificia Comillas, 2013.

VON DOLLINGER, C. F. A.; PARDINI, L. C. Optical characterization of polycrystalline grafites by image analysis. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARBONO, 5., 2011, Rio de Janeiro. **Anais [...]**. Rio de Janeiro: ABCarb, 2011.

VON DOLLINGER, C.F.A; PAZINI, J. C.; PARDINI, L. C. Caracterização microestrutural de compósitos de fibras de carbono com matriz híbrida de Carbono/SiC. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS - CBECIMAT, 22., 2016, Natal, RN. **Anais [...]**. São Paulo: Metallum, p. 1-11.

WANG, Y.; TAN, S.; JIANG, D. The effect of porous carbon preforms and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC. **Carbon**, v. 42, n. 8-9, p. 1833-1839, 2004.

WEBER, E. *et al.* Comparison of X-ray micro-tomography measurements of densities and porosity principally to values measured by mercury porosimetry for carbon-carbon composites. **Carbon**, v. 48, n. 8, p. 2151-2158, July 2010.

ZEISS. **METROTOM 800 - Computed tomography in the plastics industry**. Disponível em: <https://www.zeiss.com.br/metrologia/produtos/brochures.html?catalog=METROTOM800>. Acesso em: 15 jul. 2019.