



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21c/2018/11.09.19.38-TDI

CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS UNIDIRECIONAIS NANOESTRUTURADOS

Marinés Chiquinquirá Carvajal Bravo Gomes

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 06 de novembro de 2018.

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3S77BRP>

INPE
São José dos Campos
2019

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

CEP 12.227-010

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/7348

E-mail: pubtc@inpe.br

**COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO
DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):****Presidente:**

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

Membros:

Dra. Carina Barros Mello - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Alisson Dal Lago - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dr. Evandro Albiach Branco - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação - (CPG)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Murilo Luiz Silva Gino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21c/2018/11.09.19.38-TDI

CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS UNIDIRECIONAIS NANOESTRUTURADOS

Marinés Chiquinquirá Carvajal Bravo Gomes

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 06 de novembro de 2018.

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3S77BRP>

INPE
São José dos Campos
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Gomes, Marinés Chiquinquirá Carvajal Bravo.
G585e Caracterização de propriedades mecânicas de compósitos unidirecionais nanoestruturados / Marinés Chiquinquirá Carvajal Bravo Gomes. – São José dos Campos : INPE, 2019.
xxviii + 118 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2018/11.09.19.38-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2018.

Orientador : Dr. Evaldo José Corat.

1. Compósitos nanoestruturados.
2. Fibra de carbono.
3. Nanotubos de carbono.
4. Cisalhamento interlaminar.
5. Tenacidade à fratura. I.Título.

CDU 661.669:620.3



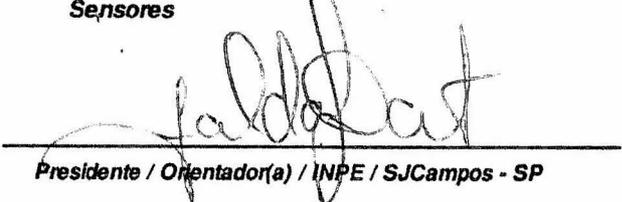
Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Marinés Chiquinquirá Carvajal Bravo Gomes**
Título: "CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS UNIDIRECIONAIS NANOESTRUTURADOS"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Doutor(a)** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Evaldo José Corat


Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

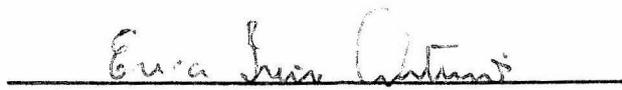
Dr. João Paulo Barros Machado


Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

(-) Aprovado () Reprovado

Dra. Erica Freire Antunes


Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dr. Maurício Vicente Donadon


Convidado(a) / ITA / São José dos Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dr. Luiz Claudio Pardini


Convidado(a) / AMR/IAE/DCTA / São José dos Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

() unanimidade

“As invenções são, sobretudo, o resultado de um trabalho teimoso”.

Santos Dumont

À minha família

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força interna para a concretização deste trabalho.

A meu esposo Gustavo, pelo apoio e compreensão durante o processo, além das palavras de incentivo e amor incondicional.

Aos meus pais Rigoberto e Ynés, e meus irmãos Rigoberto, Carlos e Rines, que sempre me motivaram a estudar, sendo meus maiores exemplos.

Ao INPE, pela oportunidade e por proporcionar as condições necessárias para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao meu orientador Dr. Evaldo José Corat pela confiança, palavras de incentivo e discussões, além do exemplo de profissionalismo como professor e pesquisador.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pela bolsa de doutorado concedida.

Ao Prof. Vladimir Trava-Airoldi e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro ao grupo DIMARE.

Aos meus queridos amigos Lays Cardoso, Dubraskha Lugo e Marco Ramirez, pela amizade e apoio diário.

Aos meus colegas do grupo DIMARE: Camila, André, Patrícia, Cintia, Romário, Amanda, Javier, Rebeca, José, Djoille e Thalita, pelo acolhimento e excelente trabalho em equipe.

Ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA/DCTA, por oferecer a sua infraestrutura para a realização de ensaios mecânicos. Ao Dr. Maurício Donadon pela ajuda e discussões dos resultados, e aos técnicos Ricardo e Hudson.

Ao Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE/DCTA, especificamente a Divisão de Materiais (AMR), e ao Instituto de Estudos Avançados (IEAv-DCTA) por permitir a utilização dos seus equipamentos.

A todos aqueles que contribuíram à materialização deste trabalho.

RESUMO

Materiais compósitos são amplamente utilizados em diversos setores industriais devido a sua alta resistência e módulo de elasticidade, assim como a redução do peso que proporcionam ao substituir peças metálicas. Polímeros reforçados com fibras de carbono (CFRP's), são comumente encontrados na indústria aeronáutica e aeroespacial, entretanto, existem desvantagens nestes sistemas de camadas tal como a susceptibilidade à fratura em regiões interlaminares e intralaminares, consequência da fraca compatibilidade entre a superfície da Fibra de Carbono (FC) e a matriz, gerando uma baixa adesão nesta interface. Diversos grupos de pesquisa têm trabalhado na modificação da superfície das FC's no intuito de aumentar a aderência e, entre as técnicas encontradas, o crescimento de NTC's (Nanotubos de Carbono) tem se mostrado um método promissor. Essa técnica vislumbra aumentar a resistência a forças cisalhantes do nanocompósito, sem que tal processo comprometa a resistência à tração intrínseca na fibra. Esta tese apresenta o estudo das propriedades interlaminares de compósitos nanoestruturados baseados em FC unidirecionais com NTC's crescidos na superfície, utilizando uma matriz termorrígida. O crescimento de NTC's realizou-se através do processo CVD (Chemical Vapor Deposition) que consistiu na exposição da FC do catalizador flutuante a base de hexano e ferroceno num forno tubular, e a aplicação dos precursores CO_2 e C_2H_2 num período de 5 minutos. Foram realizados ensaios de tração em monofilamentos e cordas inteiras de FC após o crescimento de NTC's e os resultados mostraram a manutenção da resistência inerente à FC. O estudo interfacial realizou-se através de um indentador Berkovich, e análise interlaminar foi obtida através dos testes de cisalhamento interlaminar e tenacidade à fratura no modo I. A caracterização das fraturas dos nanocompósitos após os ensaios mecânicos foram realizados utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura com Emissão de Campo. Os resultados mostraram um aumento na resistência ao cisalhamento de até 35%, assim como um incremento de 9% na tenacidade à fratura na trinca inicial de delaminação.

Palavras-chave: Compósitos Nanoestruturados. Fibra de Carbono. Nanotubos de Carbono. Cisalhamento Interlaminar. Tenacidade à Fratura.

CHARACTERIZATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF NANOESTRUTURED UNIDIRECTIONAL COMPOSITES

ABSTRACT

Composite materials are widely used in several industrial sectors because of their high strength and modulus of elasticity, also these materials offer weight reduction when replacing metal parts. Carbon fiber reinforced polymers (CFRP's) are commonly found in the aerospace and aeronautics industry, however, there are disadvantages in these layer systems such as fracture susceptibility in interlaminar and intralaminar regions, because of poor compatibility between the surface of CF (carbon fiber) and the matrix, causing a low adhesion in this interface. Several research groups have been working on the modification of the CF's surface to increase the adhesion and among the techniques found, the growth of CNT's (Carbon Nanotubes) has been shown to be a promising method. This technique also envisages to increase the shear strength of the nanocomposite, without compromising the tensile strength inherent on the fiber. This thesis presents the study of the interlaminar properties of nanostructure composites based on unidirectional CF with CNT's grown on the surface and thermoset matrix. The growth of CNT's was achieved through a CVD (Chemical Vapor Deposition) process which consisted of exposing the fibers on a floating catalyst of hexane and ferrocene in a tubular furnace, and flow of CO₂ and C₂H₂ precursors for 5 minutes. Tensile strength tests were performed on monofilaments and CF cord after growth of NTC's and results showed the preservation of resistance inherent to the FC. The interfacial study was achieved through a Berkovich indenter, and interlaminar analysis was obtained through the 3-point flexural tests and fracture toughness in mode I. The characterization of the nanocomposite fractures after mechanical tests were performed using Scanning Electron Microscope with Field Emission Gun. The results showed an increase in shear strength of 35%, and a 9% increase in fracture toughness at the initial delamination crack.

Keywords: Nanostructure Composites. Carbon Fiber. Carbon Nanotubes. Interlaminar Shear Strength. Fracture Toughness.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Célula unitária da grafite.	6
Figura 2.2 – Estrutura da Fibra de Carbono proposta por Johnson.	7
Figura 2.3 – Mecanismo de ruptura de fibras de carbono em tração, proposto por Reynolds e Sharp.....	7
Figura 2.4 – Estrutura molecular da Poliacrilonitrila (PAN).	8
Figura 2.5 – Processo de fabricação de Fibra de Carbono usando PAN...	8
Figura 2.6 – Rearranjo da PAN durante a preparação de fibra de carbono.	10
Figura 2.7 – Componentes Estruturais do Airbus 380 construídas com materiais compósitos.	13
Figura 2.8 – Materiais usados na fabricação da aeronave Boeing 787....	13
Figura 2.9 – Mecanismo de separação longitudinal: (a) avanço da trinca, (b) interceptação da trinca na fibra e (c) progresso da separação na interface fibra-matriz.	14
Figura 2.10 – Tipos de fraturas em compósitos fibrosos.....	15
Figura 2.11 – Métodos de Modificação de Superfície de FC.	17
Figura 2.12 – Micrografias electronicas de transmissão dos nanotubos observados por Iijima e ilustração da seção transversal: a) Nanotubo com 5 folhas e diametro externo de 6.7 nm, b) nanotubo com 2 folhas e diametro de 5.5 nm e c) nanotubo com 7 folhas e 6.5 nm de diametro externo.	18
Figura 2.13 – Diagrama esquemático mostrando as dimensões típicas de comprimento, diâmetro e distância de separação de: (A) <i>Single Walled Carbon Nanotube</i> (SWCNT) e (B) <i>Multi Walled Carbon Nanotube</i> (MWCNT).....	18
Figura 2.14 – Esquema mostrando a formação de um SWCNT enrolando através de diferentes vetores quirais C_h : (a) <i>zig-zag</i> , (b) tubos quirais, e (c) <i>armchair</i>	19
Figura 2.15 – Métodos atualmente utilizados para síntese de NTC's.	20

Figura 2.16 – Mecanismos de crescimento para NTC's: (a) modelo tipo ponta, (b) modelo tipo base.	23
Figura 2.17 – Ilustração do conceito de Nanostitching.....	25
Figura 2.18 – Ilustração esquemática da Fuzzy Fiber no nanocompósito: A) Arquitetura do compósito de fibras de carbono com deposição de NTC's e B) Visão das camadas internas do compósito.....	26
Figura 2.19 – a) Desenho esquemático do ensaio de cisalhamento interlaminar e b) o plano central de cisalhamento.....	27
Figura 2.20 – Modos de falhas possíveis no teste de cisalhamento interlaminar.	29
Figura 2.21 – Os três modos de carga que podem ser aplicados numa pré-trinca.....	31
Figura 2.22 – Gráfico utilizado para determinar “ Δ ” na Teoria de Feixe Modificado.....	32
Figura 3.1 – Fibra de Carbono Unidirecional.....	34
Figura 3.2 – Sistema epóxi Araldite LY 5052 / Aradur 5052 CH.	35
Figura 3.3 – Fluxograma das etapas após a deposição dos NTC's na FC.	36
Figura 3.4 – Forno tubular utilizado para crescimento de NTC's.	37
Figura 3.5 – Tribômetro CETR adaptado para Teste de Tração de monofilamento.....	39
Figura 3.6 – Ilustração esquemática da montagem das amostras.....	40
Figura 3.7 – a) Máquina de teste de tração Equilam EQTB-20 e b) Esquema de montagem das amostras.....	41
Figura 3.8 – Esquema de preparação e corte de amostras para teste com nanoindentador.	42
Figura 3.9 – Ilustração esquemática do teste com indentador.....	42
Figura 3.10 – Máquina Instron para ensaio de cisalhamento interlaminar.	43
Figura 3.11 – Esquema de manufatura dos compósitos: 1) Impregnação, 2) posicionamento das FCs, 3) fechamento e 4) cura.....	44
Figura 3.12 – Corte e dimensões das amostras para ensaio de cisalhamento interlaminar.	44

Figura 3.13 – Etapas da manufatura dos compósitos para ensaio.	45
Figura 3.14 – Máquina Instron para ensaio da tenacidade à fratura.	46
Figura 4.1 – Curvas da Distribuição de Weibull da Força de Ruptura das FC's expostas a temperatura de: a) 650 °C e b) 800 °C.	49
Figura 4.2 – Tensão de Ruptura alcançada pelas FC's expostas a temperatura de 650 °C e 800 °C.	50
Figura 4.3 – Curvas da Distribuição de Weibull da Força de Ruptura das amostras expostas a temperatura de: a) 650 °C e b) 800 °C.	51
Figura 4.4 – Tensão de Ruptura alcançadas pelas FC's com crescimento de NTC's a 650 °C e 800 °C.	52
Figura 4.5 – Imagens de MEV-FEG da superfície da FC (a) sem sizing, e após 5 minutos de deposição de NTC's a (b) 650 °C e (c) 800 °C.	53
Figura 4.6 – a) Tensão de Ruptura e b) Curvas da Distribuição de Weibull da força de ruptura, nas amostras tratadas com HMDSO durante 10 minutos.	55
Figura 4.7 – Micrografias MEV-FEG da FC: a) pura, b) após tratamento com HMDSO e oxidação, c) com deposição de NTC's por 2 minutos e d) com deposição de NTC's por 5 minutos.	56
Figura 4.8 – a) Tensão de Ruptura e b) curvas da Distribuição de Weibull da força de ruptura, nas amostras sem sizing, com camada de HMDSO/oxidação e NTC's crescidos na superfície.	57
Figura 4.9 – Tensão Máxima de ruptura no ensaio de tração longitudinal em cada etapa do tratamento.	58
Figura 4.10 – Corpos de prova após ensaio de tração longitudinal de: a) fibras puras e b) com crescimento de NTCs.	59
Figura 4.11 – Curvas de Força em função da Profundidade das fibras puras.	61
Figura 4.12 – Microscopia das amostras puras após indentação, aplicando uma carga máxima de: a-d) 100 mN e e) 250 mN.	62
Figura 4.13 – a) Curvas de Força em função da Profundidade das fibras com NTC's e b) microscopia após o teste do nanoindentador.	63

Figura 4.14 – Micrografias MEV-FEG do corte transversal de amostras com processos diferentes de confecção, utilizadas para análise de conteúdo de vazios.	65
Figura 4.15 – Gráficos de Tensão de Cisalhamento em função da deflexão para amostras: a) puras e b) com tratamento superficial de HMDSO e oxidação.	67
Figura 4.16 – Tensão de Cisalhamento (F_{sbs}) de amostras puras e amostras com tratamento de HMDSO e oxidação.	68
Figura 4.17 – Gráficos de Tensão de Cisalhamento em função da deflexão para amostras: a) puras, b) baixa densidade de NTC's e c) alta densidade de NTC's.	69
Figura 4.18 – Gráficos de Tensão de Cisalhamento em função da Deflexão para amostras: a) puras e b) com NTC's e resizing.	70
Figura 4.19 – Tensão de Cisalhamento (F_{sbs}) de amostras puras, fibras com baixa e alta densidade de NTC's e fibras com NTC's e camada de resizing.	71
Figura 4.20 – Micrografias MEV-FEG após o ensaio de cisalhamento de amostras com fibras: a) puras, b) com baixa densidade de NTC's, c) com alta densidade de NTC's e d) com NTC's e camada de resizing.	74
Figura 4.21 – Micrografias MEV-FEG das camadas delaminadas no ensaio de cisalhamento de amostras com fibras: a) puras e b) com NTC's.	76
Figura 4.22 – Micrografias MEV-FEG dos NTC's encontrados na matriz, nos compósitos após o ensaio de cisalhamento.	77
Figura 4.23 – Micrografias MEV-FEG das partículas catalisadoras na superfície das fibras, nos compósitos com NTC's após o ensaio de cisalhamento.	78
Figura 4.24 – Curvas de Força em função do Deslocamento a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras puras, com NTC's e NTC's com resizing.	80

Figura 4.25 –Taxa de Liberação de Energia a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras puras, com NTC's e NTC's com resizing.	80
Figura 4.26 – Curvas R a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras puras, com NTC's e NTC's com resizing.....	82
Figura 4.27 – Imagens durante o Ensaio de Tenacidade à Fratura em amostras puras.	82
Figura 4.28 – Imagens durante o Ensaio de Tenacidade à Fratura em amostras com NTC's.....	83
Figura 4.29 – Imagens durante o Ensaio de Tenacidade à Fratura em amostras com NTC's e Resizing.	84
Figura 4.30 – Taxa de Liberação de Energia Inicial e Total a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras puras, com NTC's e NTC's com resizing.	85
Figura 4.31 – Curvas de Força em função do Deslocamento a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras puras, sem sizing e com resizing.	86
Figura 4.32 –Taxa de Liberação de Energia Inicial e Total a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras puras, sem sizing e com resizing.	87
Figura 4.33 – Imagens durante o Ensaio de Tenacidade à Fratura em amostras sem sizing e resizing de epoxi.....	88
Figura 4.34 – Micrografias MEV-FEG do início da trinca após o ensaio de tenacidade à fratura em amostras com NTC's.	89
Figura 4.35 – Micrografias MEV-FEG do início da trinca após o ensaio de tenacidade à fratura em amostras com NTC's e resizing.....	90
Figura 4.36 – Micrografias MEV-FEG da propagação da trinca, após o ensaio de tenacidade à fratura em amostras a) puras, b) com NTC's e c) com NTC's e resizing.	91
Figura 4.37 – Micrografias MEV-FEG da superfície de delaminação lixada, após o ensaio de tenacidade à fratura, de amostras com NTC's.	92

Figura 4.38 – Micrografias MEV-FEG da superfície de delaminação lixada, após o ensaio de tenacidade à fratura, com aglomerados nanométricos de ferro.	93
Figura 4.39 – Micrografias MEV-FEG da superfície das FC após ensaio de tenacidade à fratura	94
Figura A.1 - Plotagem de probabilidade dos resultados do teste de tração em monofilamentos expostos a temperatura de: a) 650 °C e b) 800 °C.	112
Figura A.2 - Plotagem de probabilidade dos resultados do teste de tração em monofilamentos com NTC's a temperatura de: a) 650 °C e b) 800 °C.	113
Figura A.3 - Plotagem de probabilidade dos resultados do teste de tração em monofilamentos tratados com HMDSO durante 10 minutos.	114
Figura A.4 - Plotagem de probabilidade dos resultados do teste de tração em monofilamentos sem sizing, com camada de HMDSO/oxidação e NTC's crescidos na superfície.	114
Figura B.1 – Curvas de Correção do Método MBT para amostras puras.	115
Figura B.2 – Curvas de Correção do Método MBT para amostras com NTC's.	115
Figura B.3 – Curvas de Correção do Método MBT para amostras com NTC's e resizing.	116
Figura B.4 – Curvas de Correção do Método MBT para amostras sem sizing e resizing.	116
Figura C.1 - Curvas R a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras puras.	117
Figura C.2 - Curvas R a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras com NTC's.	117
Figura C.3 - Curvas R a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras com NTC's e resizing.	118
Figura C.4 - Curvas R a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras sem sizing com resizing.	118

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 3.1 – Características e propriedades fornecidas pelo fabricante Toho Tenax®.	35
Tabela 3.2 – Etapas e condições de crescimento de NTCs na fibra de carbono.	38
Tabela 4.1 – Conteúdo de vazios nos processos de confecção dos compósitos.	66
Tabela 4.2 – Coeficientes angulares das linhas de tendência, a partir dos pontos após a tensão máxima, de FC's puras e tratadas com HMDSO e oxidadas.	72
Tabela 4.3 – Coeficientes angulares das linhas de tendência, a partir dos pontos após a tensão máxima, em amostras puras, com baixa e alta densidade de NTC's e com resizing.	72

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
DIMARE	Diamante e Materiais relacionados
ITA	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
DCTA	Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
IAE	Instituto de Aeronáutica e Espaço
AMR	Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço
IEAv	Instituto de Estudos Avançados
CFRP	Carbon Fiber Reinforced Polymer
FC	Fibra de Carbono
NTC	Nanotubo de Carbono
CVD	Chemical Vapor Deposition
MIT	Massachusetts Institute of Technology
HMDSO	Hexametildissiloxano
LAS	Laboratório Associado de Sensores
PAN	Poliacrilonitrila
UV	Ultravioleta
EPD	Electrophoretic Deposition
SWCNT	Single Walled Carbon Nanotube
MWCNT	Multi Walled Carbon Nanotube
HFCVD	Hot Filament Chemical Vapor Deposition
MEPCVD	Microwave Enhanced Plasma Chemical Vapor Deposition
RFCVD	Radio Frequency Chemical Vapor Deposition
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor deposition
ILSS	Interlaminar Shear Strength
PyC	Pyrocarbon
GO	Graphene oxide
MBT	Modified Beam Theory
IFSS	Interfacial Shear Strength
ASTM	American Society for Testing and Materials
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

FEG Field Emission GUN

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Carbono
H	Hidrogeno
N	Nitrogênio
GPa	Gigapascal
Si	Silício
Al	Alumínio
O	Oxigênio
nm	Nanometro
θ	Ângulo quiral
TPa	Terapascal
kg	Quilogramas
Fe	Ferro
Co	Cobalto
Ni	Níquel
mm	Milímetro
τ	Tensão de cisalhamento
F^{sbs}	Tensão de cisalhamento interlaminar
P_m	Força cisalhante no ensaio de cisalhamento interlaminar
g	Gramas
m^2	Metro ao quadrado
G_{Ic}	Taxa de Liberação de Energia de Deformação
δ	Deslocamento do ponto de carga
Δ	Correção da rotação do feixe
J	Joule
μm	Micrometro
MPa	Megapascal
cm	Centímetro
T_g	Temperatura de transição vítrea
Ar	Argônio
ml	Mililitros
CO ₂	Dióxido de Carbono
C ₂ H ₂	Acetileno
sccm	Standard Cubic Centimeters per Minute

N	Newton
mN	Milinewton
kN	Quilonewton
hPa	Hectopascal

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1	INTRODUÇÃO 1
1.1	Objetivos 4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5
2.1	Materiais Compósitos 5
2.1.1	Fibras de Carbono..... 5
2.1.1.1	Fibras de Carbono a base de Poliacrilonitrila (PAN) 6
2.1.2	Matriz Polimérica 11
2.1.2.1	Termorrígidos 11
2.1.3	Aplicações dos Compósitos 12
2.2	Interface entre Fibra de Carbono e Matriz..... 14
2.2.1	Tipos de Fraturas na Interface 15
2.2.2	Ligações na Interface 15
2.2.3	Mecanismos de Adesão 16
2.3	Nanotubos de Carbono 17
2.3.1	Estrutura, Características e Propriedades dos NTC's 17
2.3.2	Sínteses de Nanotubos de Carbono..... 20
2.4	Compósitos Nanoestruturados 23
2.4.1	Compósitos Nanoestruturados com Nanotubos de Carbono 24
2.4.2	Influência dos NTC's nas Propriedades Interlaminares..... 26
2.4.2.1	Ensaio de Cisalhamento Interlaminar..... 27
2.4.2.2	Ensaio de Tenacidade à Fratura 30
2.4.3	Ensaio para o estudo das Propriedades Interfaciais..... 33
3	MATERIAIS E MÉTODOS..... 34
3.1	Materiais..... 34
3.1.1	Fibra de Carbono..... 34
3.1.2	Matriz Polimérica 35
3.2	METODOLOGIA DO TRABALHO 36
3.2.1	Processo de Deposição CVD Térmico 37
3.2.2	Caracterização Mecânica 39
3.2.2.1	Ensaio de Tração de Monofilamento 39

3.2.2.2	Ensaio de Tração Longitudinal	40
3.2.2.3	Teste com Nanoindentador (IFSS)	41
3.2.2.4	Ensaio de Cisalhamento Interlaminar (ILSS).....	43
3.2.2.5	Ensaio de Tenacidade à Fratura no Modo I (ILSS)	44
3.2.3	Técnica de Caracterização.....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1	Tração de Monofilamento	48
4.2	Ensaio de Tração Longitudinal	58
4.3	Teste com Nanoindentador	60
4.4	Ensaio de Cisalhamento Interlaminar.....	64
4.4.1	Fractografia após Ensaio de Cisalhamento Interlaminar	73
4.5	Ensaio de Tenacidade à Fratura	79
4.5.1	Fractografia após Ensaio de Tenacidade à Fratura.....	88
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	96
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	99
	Apêndice A – PLOTAGENS DE PROBABILIDADE DE DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL	112
	APÊNDICE B – CURVAS DE CORREÇÃO DO MÉTODO MBT	115
	APÊNDICE C – CURVAS “R” DE ENSAIO DE TENACIDADE À FRATURA	117

1 INTRODUÇÃO

Atualmente existe um aumento significativo no uso de compósitos na indústria, especificamente no setor aeronáutico e aeroespacial, isto devido às vantagens que estes materiais oferecem. Uns dos fatores mais predominantes é a redução do peso, diminuindo o consumo de combustível, assim como também a sua alta resistência a fadiga e a corrosão que estes proporcionam [1].

As fibras de carbono apresentam excelentes propriedades mecânicas, como alta resistência e alto módulo de elasticidade. Porém, elas isoladas não apresentariam resistências elevadas sem uma matriz que permita transferir os esforços aplicados. Diferentes matrizes poliméricas são utilizadas para essa finalidade, as quais podem ser termorrígidas ou termoplásticas, originando um material compósito.

Apesar de todos os benefícios que os compósitos oferecem, a superfície lisa e quimicamente inerte da fibra de carbono (FC) inorgânica pode levar a uma fraca compatibilidade e adesão entre a fibra e a matriz, o que, por sua vez, afeta negativamente à adesão interfacial [2]. Fibras comerciais são geralmente revestidas com um agente de colagem chamado “*sizing*” que contém diferentes grupos funcionais que auxiliam no manuseio e na adesão interfacial, entretanto, para uma combinação específica da fibra e matriz é necessário um *sizing* específico, e isso na maioria dos casos não é conseguido [3] [4] [5].

Para superar essas limitações, diversas pesquisas são destinadas à modificação da superfície [6] [7] [8]. Dentro desses métodos, o revestimento de fibras com nanotubos de carbono (NTC's) tem se mostrado uma técnica promissora. Além destes possuírem excelentes propriedades elétricas e térmicas, os NTC's apresentam elevada resistência mecânica [9], a qual pode ser transferida à matriz, eventualmente melhorando o desempenho do compósito.

São inúmeros os estudos já realizados com a introdução de NTC's em compósitos. A introdução destes dispersos na matriz polimérica é de longe a mais estudada. Em compósitos de baixo módulo a presença dos NTC's

dispersos mostrou-se favorável [10], mas em estruturas de alto desempenho, onde o uso de fibras de alto módulo e polímeros de alto desempenho, a introdução dos NTC's ou tinha efeito irrisório ou mesmo prejudicava o desempenho do compósito [11] [12]. Importantes trabalhos do grupo do MIT (Massachusetts Institute of Technology) demonstraram em compósitos com fibras cerâmicas incríveis aumentos da resistência ao cisalhamento [13] com a deposição direta dos NTC's sobre as fibras.

A resistência ao cisalhamento interlaminar é uma propriedade que se vê influenciadas diretamente pela presença dos NTC's, como é mostrado em alguns trabalhos de pesquisa. Por exemplo, Feng et al. [14] realizaram a deposição de NTC's em feixes de fibras de carbono curtas, obtendo uma melhora de 108% na resistência ao cisalhamento interlaminar. Em outro trabalho recente, Chaudhry et al. [2] obtiveram um aumento de 32% dispersando uniformemente NTC's na superfície de tecidos de fibra de carbono. Kim et al. [15] demonstraram a necessidade de adesão dos NTC's às fibras para obter os ganhos na resistência ao cisalhamento.

O grande obstáculo da transferência deste conjunto de dados para compósitos com FC é exatamente a grande dificuldade de crescer NTC's sobre elas, com a devida adesão e, sem que as fibras de carbono percam suas propriedades mecânicas. Estabelecer condições para isso é trabalho de intensa pesquisa em alguns importantes grupos no mundo, mas ainda sem uma solução definitiva.

Este trabalho de doutorado faz parte de um esforço de nosso grupo na busca de uma solução deste problema. Este esforço se dividiu em dois trabalhos distintos de doutorado, um dedicado a desenvolver a metodologia de deposição dos NTC's sobre a fibra de carbono, outro dedicado à análise dos efeitos desta deposição sobre a fibra de carbono e o compósito. Estes trabalhos se interagiram constantemente ajustando as melhores condições de crescimento dos NTC's sobre as fibras de carbono.

O presente estudo teve como propósito a análise da influência do crescimento de NTC's na superfície da FC nas propriedades interlaminares do compósito usando resina epóxi como matriz polimérica.

Neste trabalho foi utilizada a técnica de deposição química a vapor (CVD) como método de crescimento de NTC's na superfície da fibra de carbono. O processo desenvolvido pela aluna de doutorado Lays Cardoso, inédito dentro dos procedimentos existentes na literatura, baseia-se na aplicação de uma barreira de difusão usando o composto de organosilício chamado Hexametildissiloxano (HMDSO) e posterior crescimento de NTC's na superfície da fibra de carbono. O tempo necessário para o crescimento é de 5 minutos, considerado um período bastante curto para a quantidade e qualidade de NTC's depositados.

O trabalho experimental foi realizado no grupo Diamante e Materiais Relacionados (DIMARE), do Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS-INPE). Contou-se com o apoio, para realizar os ensaios mecânicos, do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA-DCTA), do Instituto de Aeronáutica de Espaço (IAE-DCTA), especificamente a Divisão de Materiais (AMR), e do Instituto de Estudos Avançados (IEAv-DCTA).

A estrutura deste trabalho apresenta, no segundo capítulo, a revisão da literatura elaborada para esta pesquisa, a qual conta com informação sobre a origem dos compósitos, o surgimento de nanocompósitos usando NTC's, o processo CVD como forma de tratamento de superfícies, entre outros assuntos. Seguidamente, o terceiro capítulo apresentará uma descrição da metodologia empregada neste trabalho, incluindo o processo de crescimento de NTC's sobre a fibra de carbono, assim como das técnicas de confecção dos compósitos, e os ensaios mecânicos implementados. O quarto capítulo é destinado a mostrar os resultados alcançados e a subsequentes discussões. Por último, são apresentadas as conclusões e futuros trabalhos no quinto capítulo.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivos principais:

- Verificar a permanência das propriedades de resistência à tração da fibra de carbono, após o crescimento de NTC's na superfície através de processo CVD.
- Analisar as propriedades interfaciais entre a fibra de carbono e a resina epóxi após o tratamento superficial.
- Estudar as propriedades interlaminares dos nanocompósitos conformados por fibra de carbono, NTC's e matriz polimérica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Compósitos

O termo compósito é utilizado quando dois ou mais fases homogêneas são combinadas, gerando um material heterogêneo, com propriedades superiores em comparação aos elementos de origem independentes.

Atualmente, os compósitos referem-se a materiais que contêm fibras com alta resistência, embutidas numa matriz mais fraca. Essa matriz tem como função manter a geometria e transmitir para as fibras as cargas aplicadas na peça. O resultado é um material com um desempenho mecânico superior ao da matriz isolada [1].

Existem diversos tipos de reforço, como por exemplo: fibras naturais, fibra de vidro, fibra de aramida, fibra de carbono, entre outras. Ademais, estas fibras podem ser definidas pela orientação: unidimensionais, bidimensionais ou multidimensionais.

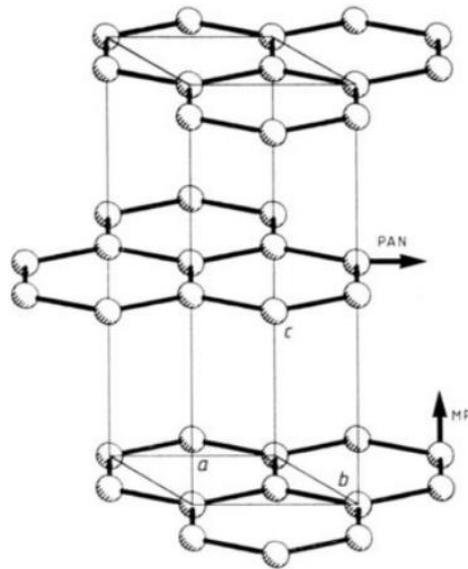
Por outro lado, vários materiais são utilizados como matriz, e estes podem ser: matrizes cerâmicas, matrizes metálicas e matrizes poliméricas.

2.1.1 Fibras de Carbono

Dentro da família de matérias de carbono inorgânico, temos a grafite, formado por folhas de grafeno, que consistem numa estrutura hexagonal com átomos de carbono, e estas folhas são empilhadas paralelamente criando uma estrutura grafítica [16]. A Figura 2.1 apresenta a célula unitária da grafite, cuja estrutura conta com ligações covalente na estrutura da própria folhas de grafeno, e ligações fracas de Van der Waals entre estas folhas.

As fibras de carbono são obtidas da decomposição térmica (pirólise) de materiais como poliácridonitrila, rayon e piche, sob condições controladas, e destinadas à fabricação de materiais compósitos avançados [17]. Na Figura 2.1 observa-se a direção dos planos em relação com o eixo principal da fibra, dependendo da base utilizada (PAN ou piche).

Figura 2.1 – Célula unitária da grafite.



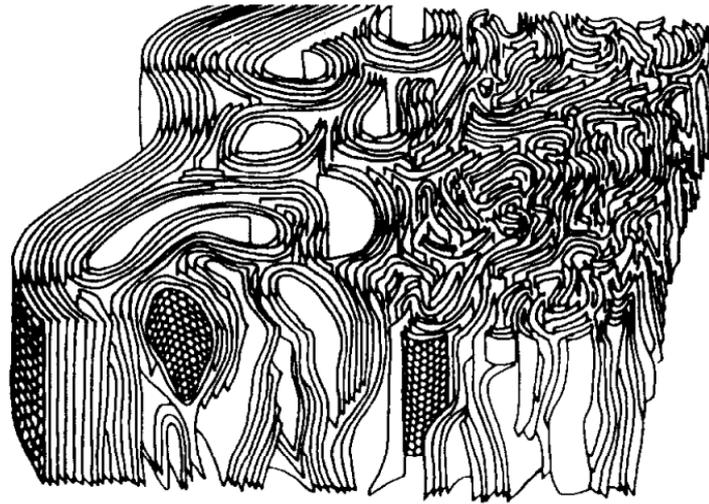
Fonte: Adaptada de [18].

2.1.1.1 Fibras de Carbono a base de Poliacrilonitrila (PAN)

A poliacrilonitrila (PAN) é um polímero composto por cadeias de carbono conectadas entre si. Este material é obtido através da polimerização da acrilonitrila, considerado relativamente insolúvel e com alto ponto de fusão. Na Figura 2.2 mostra-se a microestrutura da fibra de carbono a base de PAN, apresentada por Johnson [18], uma estrutura de natureza fibrilar, imitando a estrutura fundamental da fibra polimérica precursora. Este esquema mostra como a amplitude da ondulação é maior no centro e menor perto da superfície da fibra, existindo vazios em forma de agulha entre os cristalitos na região externa da fibra e, nessa região, os planos das camadas são paralelos à superfície [19].

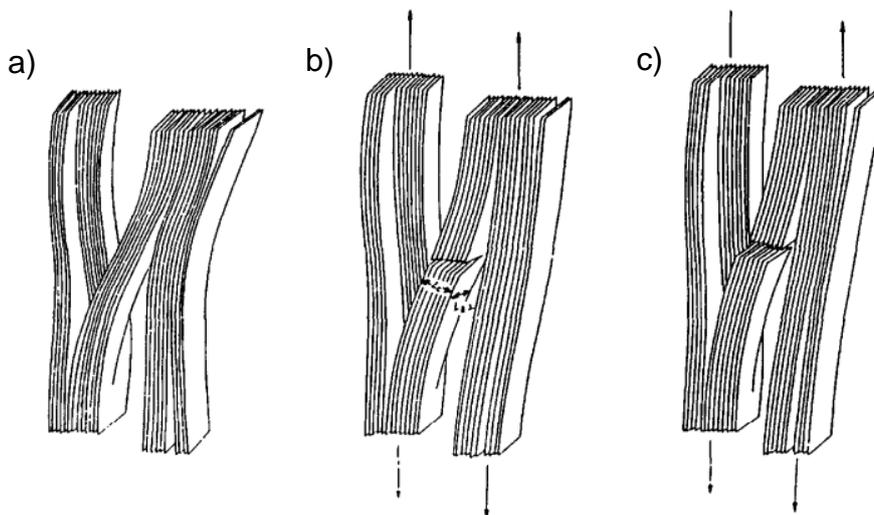
O mecanismo de ruptura desta estrutura, sob esforços de tração, proposto por Reynolds e Sharp, é mostrado da Figura 2.3. Este mecanismo é baseado na ideia de que os cristalitos são mais fracos nos planos basais em cisalhamento. Quando uma força de tração é aplicada nos cristais não orientados, bloqueados na estrutura da fibra (Figura 2.3a), a tensão de cisalhamento não pode ser aliviada e ocorre a quebra entre planos basais (Figura 2.3b), e prossegue por toda a região local (Figura 2.3c).

Figura 2.2 – Estrutura da Fibra de Carbono proposta por Johnson.



Fonte: Adaptada de [18].

Figura 2.3 – Mecanismo de ruptura de fibras de carbono em tração, proposto por Reynolds e Sharp.

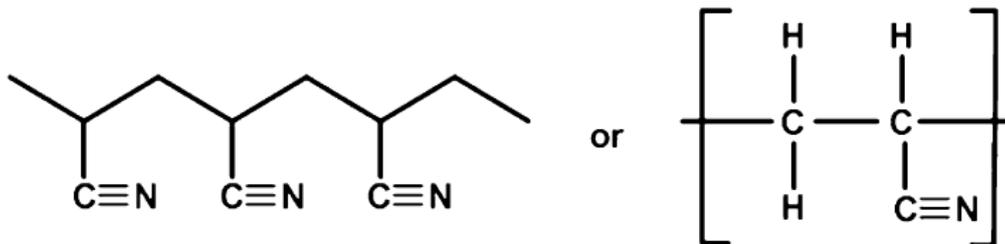


Fonte: Adaptada de [19].

As fibras à base de PAN têm uma maior resistência à tração e à compressão, comparadas com aquelas que são fabricadas com outros precursores, isto devido a sua estrutura e cristais menores [20]. Por essa razão existe um grande interesse no desenvolvimento e aprimoramento no mercado, não obstante, as propriedades mecânicas transversais são frequentemente limitadas.

A fórmula molecular das fibras a base de PAN é $[C_3H_3N]_n$, mostrada na Figura 2.4, utilizada para produzir FC com estrutura molecular extremamente orientada e termicamente estável. A rápida taxa de pirolise, sem alterar a estrutura básica, transforma este precursor o mais adequado para obter uma FC de alto desempenho [21].

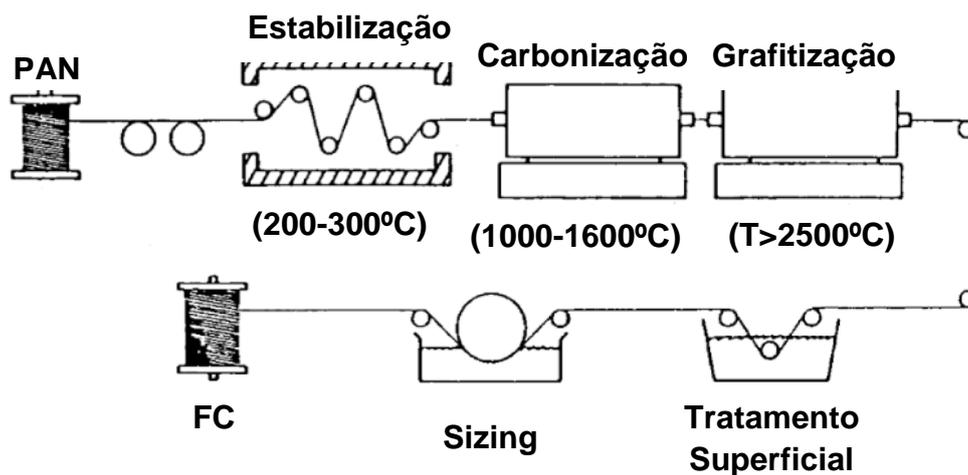
Figura 2.4 – Estrutura molecular da Poliacrilonitrila (PAN).



Fonte: Adaptada de [21].

O processo de fabricação, ilustrado na Figura 2.5, consiste em três etapas principais, a estabilização, carbonização e grafitização. Existem também duas etapas posteriores, de tratamento superficial e aplicação do sizing, destinadas a melhorar a interface fibra-matriz [22].

Figura 2.5 – Processo de fabricação de Fibra de Carbono usando PAN.



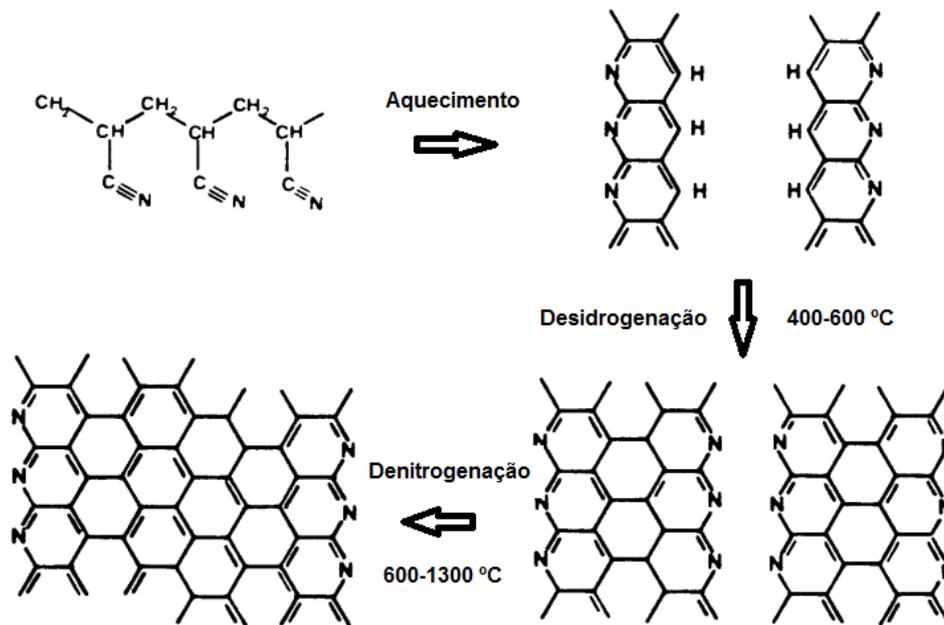
Fonte: Adaptada de [22].

As fibras de PAN podem ser alinhadas por uma fiação húmida, seca, por fusão, em gel ou húmida a jato seco. Na fiação úmida, comumente usada, o polímero é diretamente coagulada em banho e a fibra é subsequentemente extraída a ~ 100 °C. A poliacrilonitrila homopolimérica é um polímero linear que contém grupos nitrílicos altamente polares. Devido à sua natureza altamente polar, a PAN pura tem uma temperatura de transição vítrea de 120 °C e tende a se decompor antes de fundir. Devido a isso, são usados copolímeros. O conteúdo do copolímero geralmente varia de 2 a 15% e eles podem ser: ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato, entre outros. A utilização de comonômeros interrompe parcialmente a interação nitrilo-nitrila, permitindo melhor alinhamento da cadeia.

Após esta preparação do precursor, é realizada a primeira etapa de estabilização, sob tensão e em temperaturas entre 200 a 300 °C, numa atmosfera oxidante. Durante a estabilização oxidativa, a PAN passa por alterações químicas que resultam num aumento da massa específica. O processo de estabilização causa a ciclização da PAN, levando à formação de um material termorrígido, tendo um produto final com melhor rendimento e melhores propriedades mecânicas. O tempo de estabilização pode variar dependendo da composição do comonômero [23].

A segunda etapa, chamada de carbonização, ocorre a temperaturas entre 1000 a 1600 °C, onde são retirados elementos diferentes ao carbono, numa atmosfera com nitrogênio. Durante este processo, o teor de carbono aumenta para acima de 90% e é formada uma estrutura de carbono tridimensional, quase amorfa, com formas microcristalinas. Durante a carbonização, a resistência à tração pode aumentar para ~ 3 GPa, e o módulo de elasticidade para ~ 250 GPa devido a um aumento no grau de cristalinidade e melhor orientação molecular [24]. A Figura 2.6 mostra a decomposição da PAN durante as primeiras etapas.

Figura 2.6 – Rearranjo da PAN durante a preparação de fibra de carbono.



Fonte: Adaptada de [20].

O último passo é a grafitização, aquecendo as fibras acima de 2500 °C, num ambiente inerte, para obter um material com a mais alta percentagem de carbono, alto módulo e resistência mecânica. O nitrogênio não pode ser usado neste processo, uma vez que irá reagir com o carbono para formar nitratos. É importante notar que o módulo de elasticidade continua aumentando com o tratamento térmico, mas a resistência máxima é alcançada a ~1500-1600 °C. Após essa temperatura, existe uma perda de resistência que pode ser atribuída à redução do nitrogênio, gerando uma formação de falhas [25]. Quando o teor de nitrogênio é quase zero, em ~1800 °C, a força atinge um mínimo, e depois do nitrogênio ser completamente removido, os defeitos da rede podem se rearranjar, levando a um pico de resistência a tração, em ~2400 °C, não tão alto quanto o pico inicial a ~1500 °C [26].

As FC's são tratadas superficialmente e revestidas com *sizings* poliméricos para melhorar a interação entre a superfície e a matriz. O tratamento da superfície geralmente resulta no desenvolvimento de grupos polares específicos e/ou rugosidade na superfície. Esse tratamento pode ser oxidativo (em oxigênio ou outro meio oxidante) ou não oxidativo. O

tratamento não oxidativo inclui o enxerto de polímeros ou a deposição em fase de vapor de carbono pirolítico na superfície. Como as fibras de carbono se degradam na presença de oxigênio acima de 400 °C e são estáveis em ambiente inerte até acima de 2000 °C, elas podem ser protegidas da degradação oxidativa aplicando um revestimento de SiC, Si₃N₄ ou Al₂O₃. As fibras também podem ser tratadas com plasma e dimensionadas aplicando uma fina camada de polímeros (*sizing*) para torná-las compatíveis com uma matriz específica [23].

2.1.2 Matriz Polimérica

Algumas propriedades dos compósitos, como resistência ao impacto, fluência em altas temperaturas, resistência a corrosão ou ataque químico, são determinadas pela matriz. Dentro do grupo das matrizes poliméricas mais usadas, encontram-se dois tipos principais: termorrígidas e termoplásticas. A principal diferença encontra-se no comportamento em altas temperaturas, enquanto os termoplásticos reagem como um fluido acima de certo nível de temperatura, os termorrígidos se degradam sem passar pelo estado fluido quando são aquecidos [27].

2.1.2.1 Termorrígidos

Os polímeros termorrígidos são bastante utilizados, principalmente em áreas onde os termoplásticos não podem atuar, devido a suas propriedades e custo. Além disso, quando não estão curadas, estas permanecem em estado líquido à temperatura ambiente, facilitando os processos de fabricação dos compósitos.

Entre os termorrígidos estão poliésteres, poliamidas, resinas epóxi, entre outros. Eles são constituídos por polímeros de baixa viscosidade, que sofrem reações químicas através de luz UV, calor ou catalisador, reticulando as cadeias poliméricas. A estrutura altamente reticulada é diretamente responsável pela alta resistência mecânica e física, comparada com termoplásticos [28]. Os principais materiais usados como matrizes em aplicações aeronáuticas e aeroespaciais são as resinas epóxi, apesar dos termoplásticos estarem ganhando espaço no mercado.

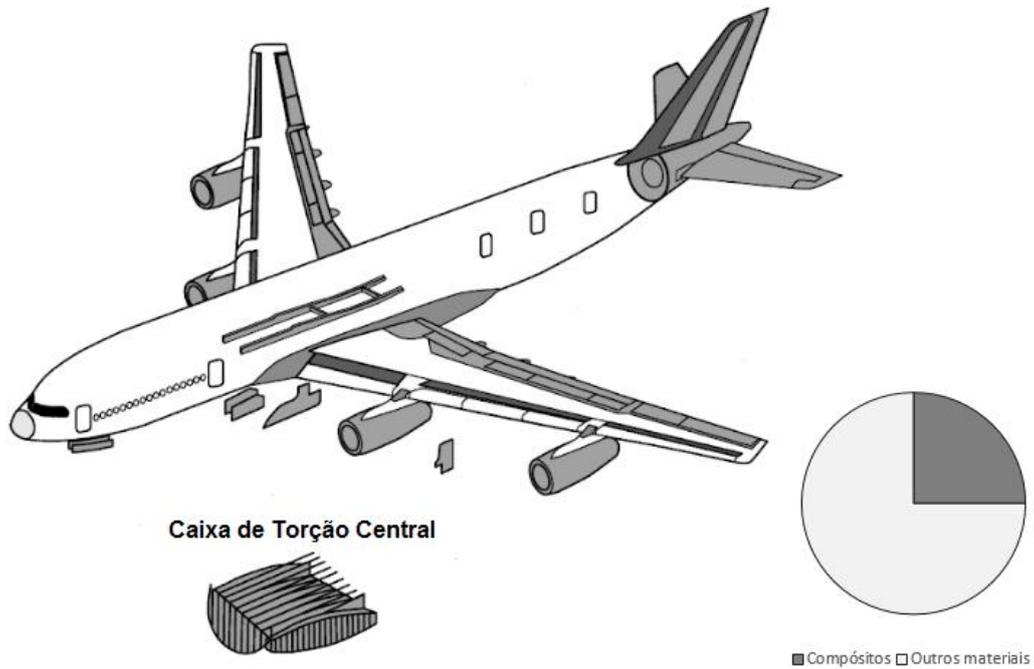
2.1.3 Aplicações dos Compósitos

Como já é sabido, os materiais compósitos têm uma ampla gama de aplicações em vários campos econômicos, sendo quase impossível listar todas elas. A indústria aeronáutica é uma delas, onde cada vez mais são empregados estes tipos de materiais. Compósitos avançados são extensamente empregados em aeronaves de transporte comercial e militar, que comparados com os metais, têm vantagens como alta resistência e rigidez. Uma das grandes vantagens está na economia no peso de 10 a 60%, e essa redução de peso auxilia na redução de consumo de combustível, assim como aumento do alcance, carga útil, manobrabilidade e velocidade nas aeronaves [29].

Inclusive a China, onde existia uma lacuna, em comparação com os países desenvolvidos na aplicação de compósitos, tanto em quantidade como em qualidade, promoveu uma redução no preço dos materiais compósitos garantindo qualidade. Eles investiram também no desenvolvimento de materiais compósitos multifuncionais e em processos de moldagem mais eficazes.

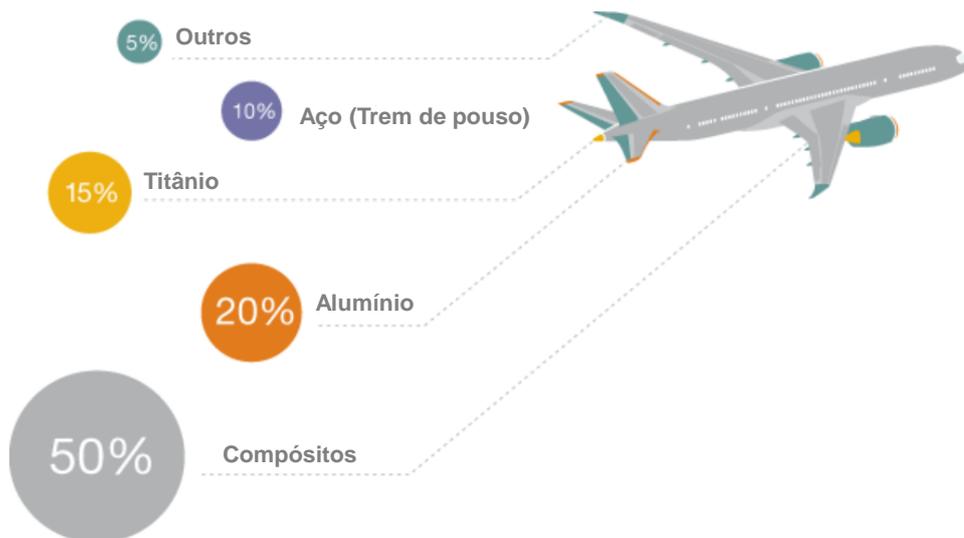
Os compósitos com fibras de carbono como reforço foram introduzidos no ano 1970, utilizados em aeronaves militares estadunidenses como o F-16 e F-18. Logo, a Airbus efetivou a primeira fabricação de aviões comerciais aplicando materiais compósitos em aproximadamente 10% do peso, iniciando com a aeronave A310 em 1987. A partir disso, o uso de materiais compósitos continuou crescendo, e atualmente as maiores aeronaves de transporte comercial, o Airbus 380 e o Boeing 787, são construídas com 25% e 50% em peso de compósitos, respectivamente [30]. Na Figura 2.7 mostram-se as partes do Airbus 380 construídas com compósitos, e na Figura 2.8 podem-se observar os materiais usados no Boeing 787.

Figura 2.7 – Componentes Estruturais do Airbus 380 construídas com materiais compósitos.



Fonte: Adaptada de [30].

Figura 2.8 – Materiais usados na fabricação da aeronave Boeing 787.



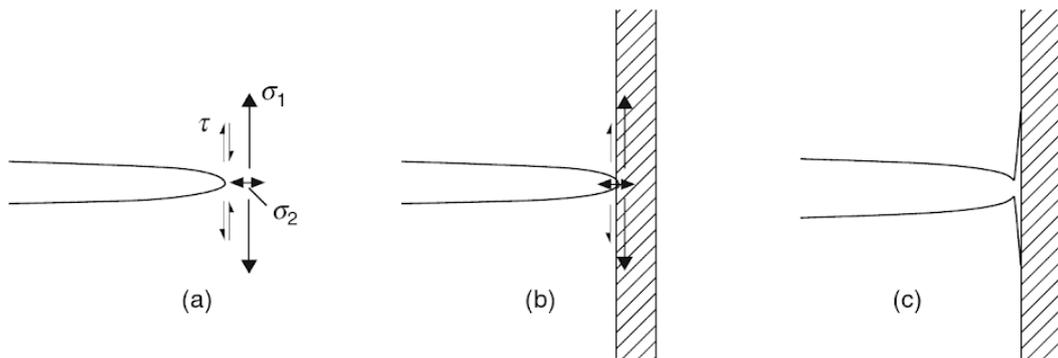
Fonte: Adaptada de [31].

2.2 Interface entre Fibra de Carbono e Matriz

As propriedades mecânicas dos compósitos são determinadas por diversos fatores como: módulo e resistência da fibra e matriz, fração volumétrica, uniformidade e orientação das fibras. Além do módulo e resistência, outra propriedade importante dos compósitos é sua resistência à fratura, e isso está diretamente relacionado com a interface fibra-matriz e da ligação entre estas. Cook e Gordon [32] identificaram pela primeira vez os mecanismos que induzem as camadas à separação longitudinal.

Na Figura 2.9 ilustra-se o crescimento de uma trinca através da matriz num filamento unidirecional. No momento que a trinca encontra a fibra, a tensão de cisalhamento é paralela às fibras, originando uma tensão de cisalhamento na interface fibra-matriz. Se a ligação fibra-matriz é alta, o grau de descolamento diminui antes de ocorrer a falha na fibra, no entanto, se essa ligação for fraca, esse grau de descolamento aumenta antes da falha da fibra [33].

Figura 2.9 – Mecanismo de separação longitudinal: (a) avanço da trinca, (b) interceptação da trinca na fibra e (c) progresso da separação na interface fibra-matriz.



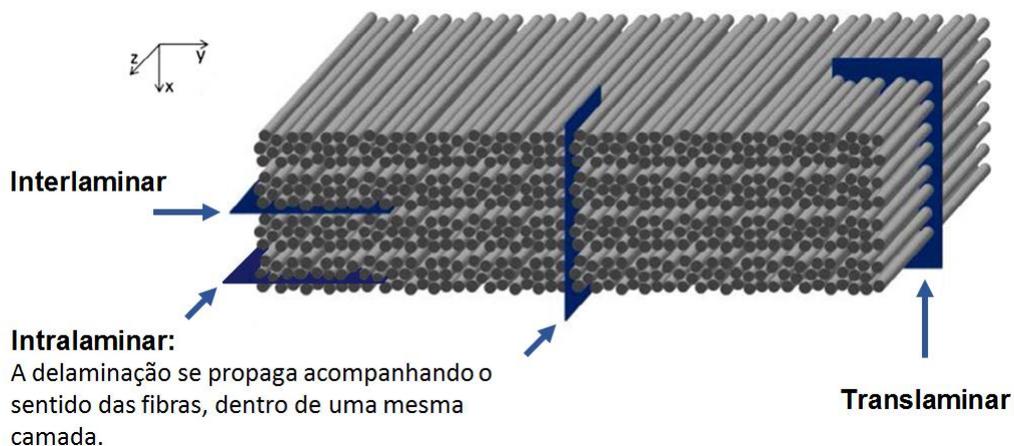
Fonte: Adaptada de [33].

2.2.1 Tipos de Fraturas na Interface

Os modos de falha em materiais compósitos fibrosos são mais complexos em comparação com materiais homogêneos. Estas fraturas, esquematizadas na Figura 2.10, estão divididas segundo o caminho percorrido pela trinca, e estas podem ser: interlaminares, intralaminares e translaminares.

A fratura interlaminar é comumente encontrada na forma de delaminação e ocorre entre duas camadas de fibras justapostas, acompanhando o sentido das mesmas [34]. A fratura intralaminar propaga-se de igual forma acompanhando o sentido das fibras, porém acontecendo entre as fibras de uma mesma camada, ou entre várias camadas. Por último, a fratura translaminar ocorre perpendicularmente às camadas e, também, às fibras [35].

Figura 2.10 – Tipos de fraturas em compósitos fibrosos.



Fonte: Adaptada de [36].

2.2.2 Ligações na Interface

Métodos de adesão são amplamente utilizados no campo dos compósitos com a finalidade de desenvolver interfaces de alta ligação e, assim, obter propriedades mecânicas superiores às estabelecidas.

Essas ligações podem ser químicas, onde os átomos de dois materiais compartilham ou trocam elétrons (ligação iônica ou covalente, respectivamente). Também temos as ligações físicas, originadas por

qualquer interação envolvendo forças fracas, como as ligações de Van der Waals, pontes de hidrogênio ou interações dipolares.

Além da ligação química e física, existe a ligação mecânica, que consiste no travamento causado por uma superfície rugosa, aumentando a ancoragem entre duas superfícies [37]. Um exemplo são as irregularidades na superfície da fibra que contribuem para uma melhor adesão entre a interface fibra-matriz.

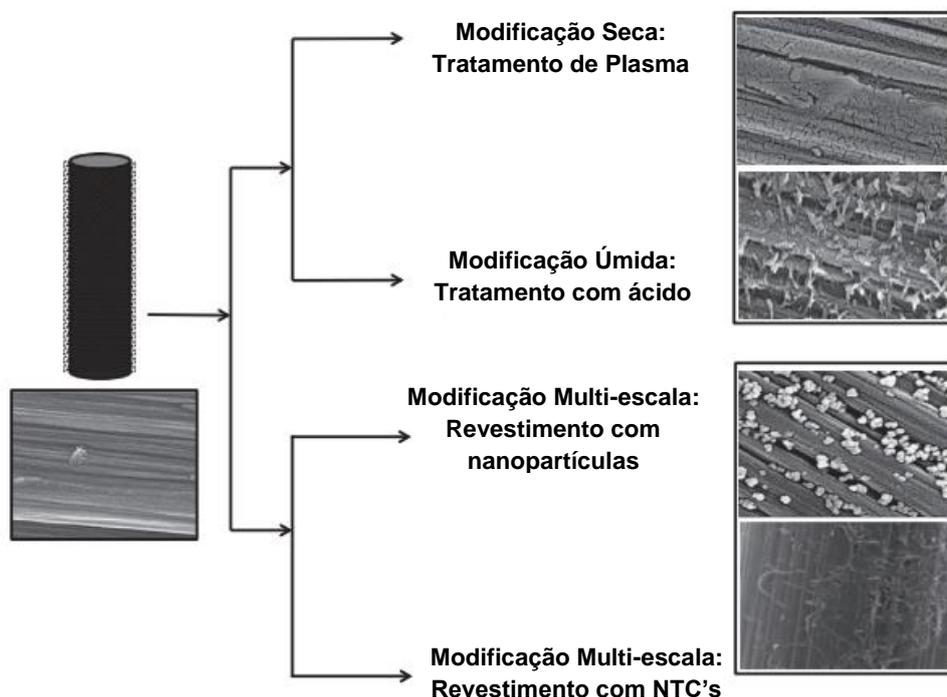
2.2.3 Mecanismos de Adesão

As fibras de carbono exibem superfícies apolares, apresentando inércia química devido a existência de uma etapa no processo de fabricação de carbonização/grafitização a alta temperatura, e conseqüentemente mostram características como baixa adsorção, levando a ligações fracas com as matrizes poliméricas [38]. Existem diversos tipos de modificações superficiais que auxiliam neste problema, as mesmas são mostradas na Figura 2.11, e a classificação delas é a seguinte [39]:

1. **Modificação úmida:** incluem os *sizings* poliméricos, modificações químicas com ácidos e modificações eletroquímicas.
2. **Modificação seca:** incluem tratamentos a plasma, irradiação de alta energia e tratamentos térmicos.
3. **Modificações em Multi-escala:** consistem em nanopartículas, nanotubos de carbono e modificações de grafeno, usando técnicas como deposição eletroforética (EPD), deposição química a vapor (CVD), entre outras.

A finalidade dos tratamentos de superficiais é a modificação química ou morfologia da superfície sem afetar as propriedades do material. A eficácia de qualquer tratamento depende do tipo de substrato e da extensão do tratamento. Uma das funções destas modificações é a introdução de grupos polares ou agentes de acoplamento na superfície, disponíveis para ligações e, também, o aumento da área superficial para possíveis ligações mecânicas.

Figura 2.11 – Métodos de Modificação de Superfície de FC.



Fonte: Adaptada de [39].

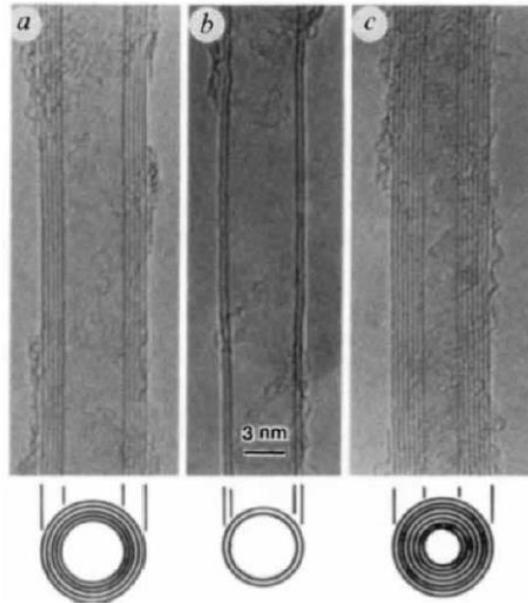
2.3 Nanotubos de Carbono

A partir da descoberta do buckminsterfulereno (C_{60}) em 1985, os cientistas mostraram um maior interesse no estudo em nanomateriais [40]. Foi Iijima [41] em 1991, o primeiro a descobrir, usando o mesmo processo para produzir C_{60} (arco elétrico), que o núcleo central de depósito catódico continha uma variedade de estruturas gráficas, incluindo NTC's. As primeiras imagens encontradas podem ser observadas na Figura 2.12.

2.3.1 Estrutura, Características e Propriedades dos NTC's

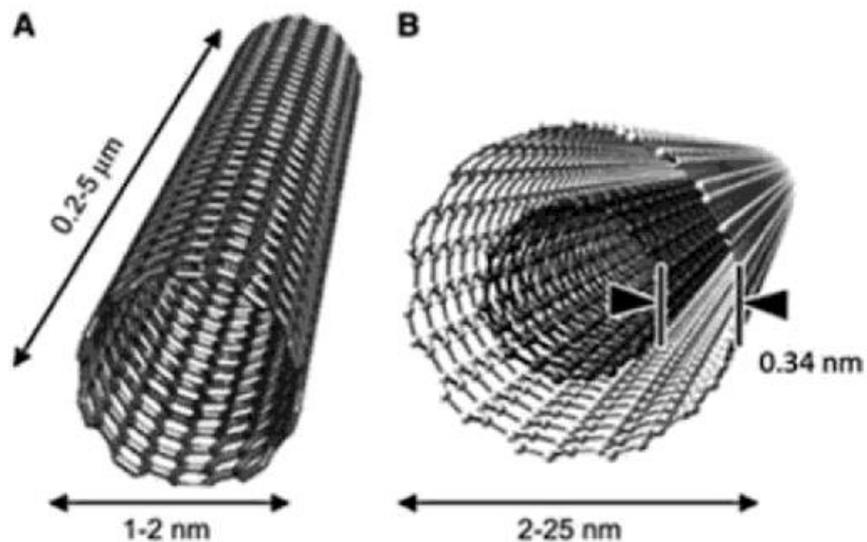
A estrutura atômica dos NTC's consiste em átomos de carbono ligados covalentemente, compostos por orbitais híbridos sp^2 , originando uma matriz hexagonal (folha de grafeno) enrolada em forma de tubo [42]. Os nanotubos podem ser de estruturas com parede única (*Single Walled Carbon Nanotube* – SWCNT), mostradas na Figura 2.12(A), ou com paredes múltiplas (*Multi Walled Carbon Nanotube* – MWCNT), ilustrados na Figura 2.13(B) [43].

Figura 2.12 – Micrografias eletrônicas de transmissão dos nanotubos observados por Iijima e ilustração da seção transversal: a) Nanotubo com 5 folhas e diâmetro externo de 6.7 nm, b) nanotubo com 2 folhas e diâmetro de 5.5 nm e c) nanotubo com 7 folhas e 6.5 nm de diâmetro externo.



Fonte: Adaptada de [41].

Figura 2.13 – Diagrama esquemático mostrando as dimensões típicas de comprimento, diâmetro e distância de separação de: (A) *Single Walled Carbon Nanotube* (SWCNT) e (B) *Multi Walled Carbon Nanotube* (MWCNT).

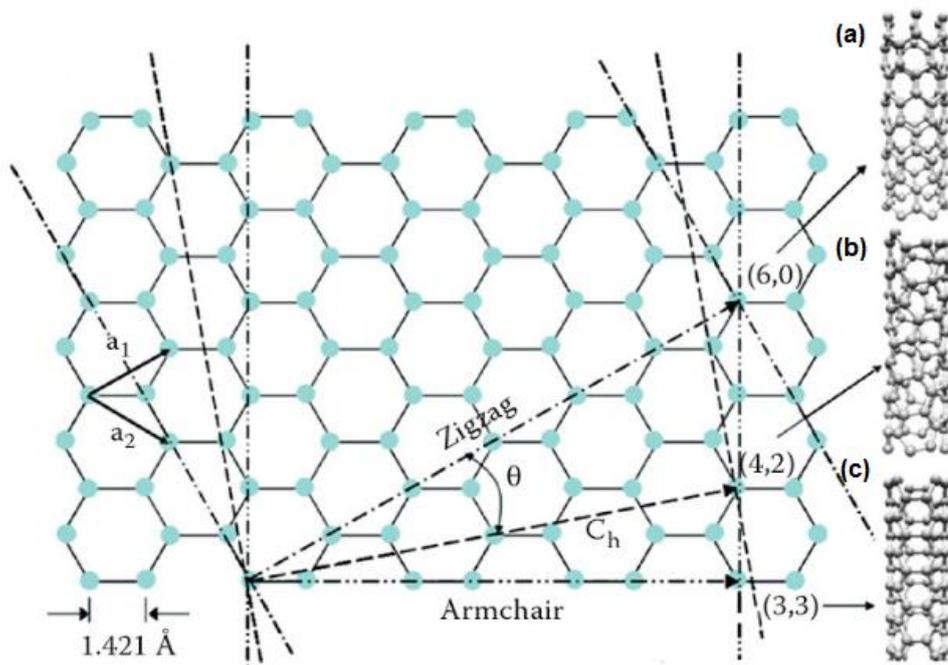


Fonte: Adaptada de [44].

As propriedades dos NTC's dependem do arranjo atômico (como as folhas de grafeno são "enroladas"), seu diâmetro e comprimento. A estrutura atômica dos nanotubos é descrita em termos da quiralidade do tubo, que é definida pelo vetor quiral C_h e pelo ângulo quiral θ . O eixo quiral pode ser representado pelos inteiros (n, m) onde $C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, sendo \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 os vetores de translação, como mostrado na Figura 3.11 [45].

Existem três tipos de estruturas atômicas dos SWCNT, a primeira chamada de *zig-zag* mostrada na Figura 2.14a ocorre quando n ou m são igual a zero ($\theta=0^\circ$). A segunda forma é obtida quando $m \neq n$ formando uma estrutura irregular como indicada na Figura 2.14b. E por último, temos a estrutura chamada *armchair*, onde $m=n$ e $\theta=30^\circ$, com uma estrutura como mostrada na Figura 2.14c são chamados de tubos quirais [46].

Figura 2.14 – Esquema mostrando a formação de um SWCNT enrolando através de diferentes vetores quirais C_h : (a) *zig-zag*, (b) tubos quirais, e (c) *armchair*.



Fonte: Adaptada de [45].

Muitas das propriedades dos nanotubos são extremas, entre elas está a elevada condutividade elétrica e térmica [47] [48], isto devido à estrutura atômica. A dopagem é uma técnica para controlar estas propriedades, envolvendo reações químicas para a formação de fortes ligações

covalentes ou iônicas que ocorrem preferencialmente nos defeitos e nas extremidades de nanotubos [45].

Outra propriedade bastante explorada dos NTC's é a alta resistência mecânica. A alta resistência à tração está diretamente relacionada ao grafeno, e a forma cilíndrica do nanotubo fornece estabilidade estrutural [49]. Considerando o nanotubo como um material uniforme, o módulo de elasticidade pode superar o valor de 1 TPa, dependendo das dimensões: comprimento, diâmetro interno e externo [50].

Todas essas excelentes propriedades tornam os NTC's fortes candidatos para o desenvolvimento de novos materiais, como por exemplo nanocompósitos.

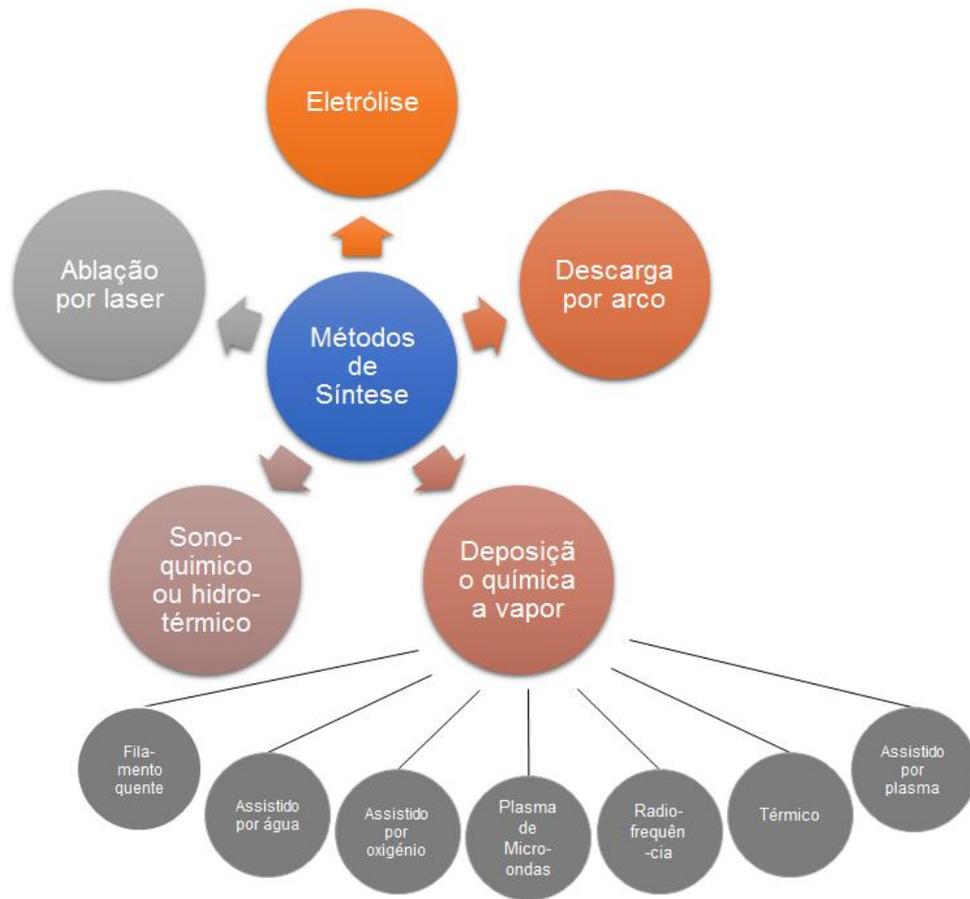
2.3.2 Sínteses de Nanotubos de Carbono

O crescimento de NTC's pode ser realizado de diferentes formas e dentro dessa área existem alguns desafios, os quais são divididos em cinco áreas principais [44]:

1. Método de síntese eficiente para produzir nanotubos de alta qualidade em grande escala.
2. Síntese de NTC's com comprimento macroscópico.
3. Crescimento controlável e direcionado de nanotubos.
4. Quiralidade uniforme e propriedades eletrônica do SWCNT.
5. Síntese em baixa temperatura de NTC's para integração eletrônica.

Os principais métodos de produção de NTC's foram resumidos no trabalho de Prasek et al. [51] e são mostrados na Figura 2.15. Cada um deles tem vantagens e desvantagens, com resultados diferentes de crescimento, e a escolha deve ser feita dependendo das propriedades e características requeridas. As técnicas mais utilizadas dentro das nomeadas, são deposição através de descarga por arco, ablação por laser e deposição química a vapor.

Figura 2.15 – Métodos atualmente utilizados para síntese de NTC's.



Fonte: adaptada de [51].

Os métodos de descarga por arco e ablação por laser, são utilizados para o crescimento de SWCNT's em altas temperaturas (acima de 1200 °C) e consistem na condensação de átomos de carbonos gerados pela evaporação de carbono, a partir de um precursor sólido de alta pureza [52] [53]. No entanto, os nanotubos sintetizados requerem processos de purificação para remover as partículas de fuligem e metais catalíticos [46].

O processo de deposição química a vapor (do inglês *Chemical Vapor Deposition* - CVD) foi usado pela primeira vez por Yacaman et al. [54] em 1992. É um processo versátil, no qual moléculas em fase gasosa são decompostas em espécies reativas, levando ao crescimento de partículas ou filmes, com a capacidade de criar filmes de estequiometria variada [55]. O processo CVD pode ser escalonado e de baixo custo (<\$100/kg), e ainda produzir nanotubos de alta pureza [56].

Apesar de existirem diferentes processos CVD, como por exemplo CVD assistido por água, assistido por oxigênio, por filamento quente (HFCVD),

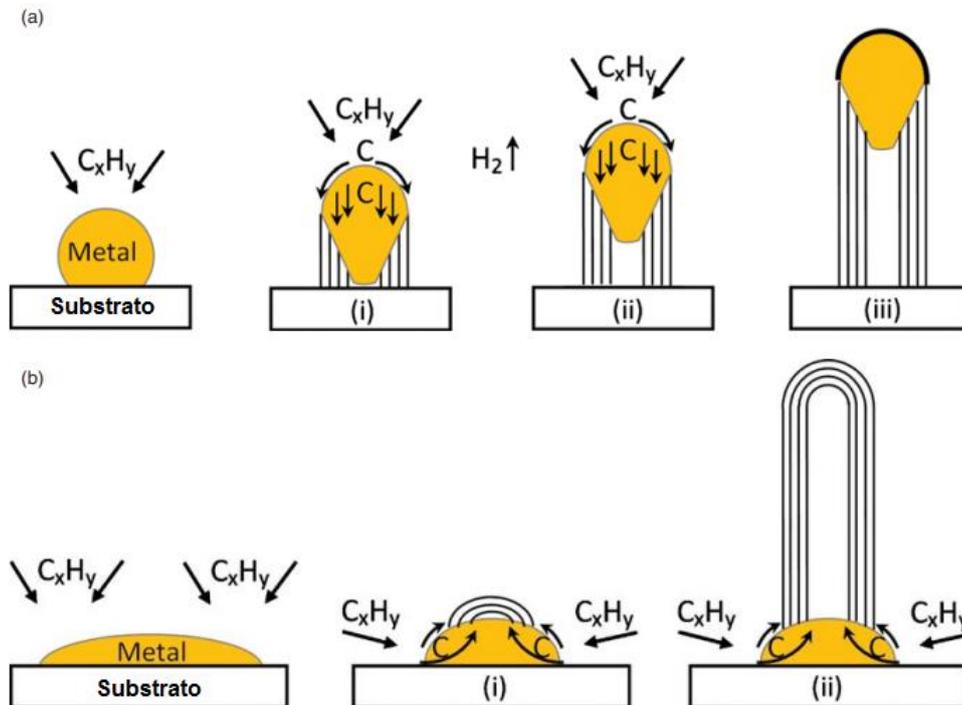
plasma de micro-ondas (MEPCVD) e por radiofrequência (RFCVD), atualmente o processo CVD térmico ou assistido por plasma (PECVD) são considerados processos economicamente viáveis para crescimento de NCT's em grande escala, comparados com os outros.

As reações químicas no processo CVD térmico são ativadas a baixa temperatura (600 - 1200 °C) e pressão ambiente. Para sintetizar NTC's são necessárias partículas de metal de tamanho nanométrico para permitir a decomposição de hidrocarbonetos a uma temperatura mais baixa do que a temperatura de decomposição espontânea do hidrocarboneto. Os metais comumente usados são Fe, Co e Ni. As partículas catalisadoras podem ser pré-depositadas (por deposição eletroquímica, evaporação térmica ou imersão) ou depositadas durante o próprio processo de crescimento dos NTC's, que nesse caso é chamado de processo com catalisador flutuante, onde o ferroceno é o precursor mais usual. Assim como também, é fundamental a presença dos precursores para fornecer os átomos de carbono, os quais podem ser metano, etileno, acetileno, benzeno, dióxido de carbono, entre outros. Os substratos mais utilizados são grafite, quartzo, silício e carbeto de silício [57].

No processo de crescimento, quando entra em contato o vapor de hidrocarbonetos com as nanopartículas metálicas quentes, primeiro se decompõe em carbono e hidrogênio, logo o hidrogênio se separa e o carbono é dissolvido no metal. Depois de atingir o limite de solubilidade de carbono no metal a uma determinada temperatura, o carbono dissolvido precipita e cristaliza na forma de nanotubo. Os mecanismos de crescimento apresentados na literatura são divididos basicamente em dois tipos: crescimento tipo ponta e crescimento tipo base. O tipo ponta, na Figura 2.16a, ocorre quando a interação catalisador-substrato é fraca e o metal tem um ângulo de contato agudo com o substrato, empurrando toda a partícula de metal para fora do substrato [58]. Por outro lado, o crescimento tipo base, na Figura 2.16b, sucede quando a interação catalisador-substrato é forte e o metal tem um ângulo de contato obtuso com o substrato, ocorrendo de maneira semelhante ao caso do crescimento da

ponta, mas a precipitação do NTC não empurra a partícula metálica para cima, e é obrigada a emergir na parte superior do metal [59].

Figura 2.16 – Mecanismos de crescimento para NTC's: (a) modelo tipo ponta, (b) modelo tipo base.



Fonte: adaptada de [57].

Neste trabalho foi utilizado o processo CVD térmico, com catalisador flutuante à base ferroceno dissolvido em hexano, e como precursores de carbono foi usada a mistura de acetileno e dióxido de carbono.

2.4 Compósitos Nanoestruturados

Dentro dos compósitos, vem se formando um novo conjunto chamado nanocompósitos, termo usado quando um dos reforços tem dimensões menores que 100 nm. O desenvolvimento desse tipo de materiais vem acompanhado com a evolução da nanotecnologia, a qual estuda as propriedades de estruturas com tamanho de 1 a 100 nm e desenvolve formas de aproveitar suas propriedades.

Nanocompósitos são materiais multifásicos e estas fases podem ser inorgânicas-inorgânicas, inorgânicas-orgânicas ou orgânicas-orgânicas, e o material resultante pode ser amorfo, cristalino ou semicristalino. Eles

conseguem melhorar as propriedades mecânicas, eletrônicas, magnéticas e ópticas, não exibidas pelas fases individuais [60].

Alguns estudos demonstram um aumento na capacidade de carga das matrizes poliméricas com a presença de NTC's, assim como também, o incremento na condução elétrica e térmica dos compósitos [61].

2.4.1 Compósitos Nanoestruturados com Nanotubos de Carbono

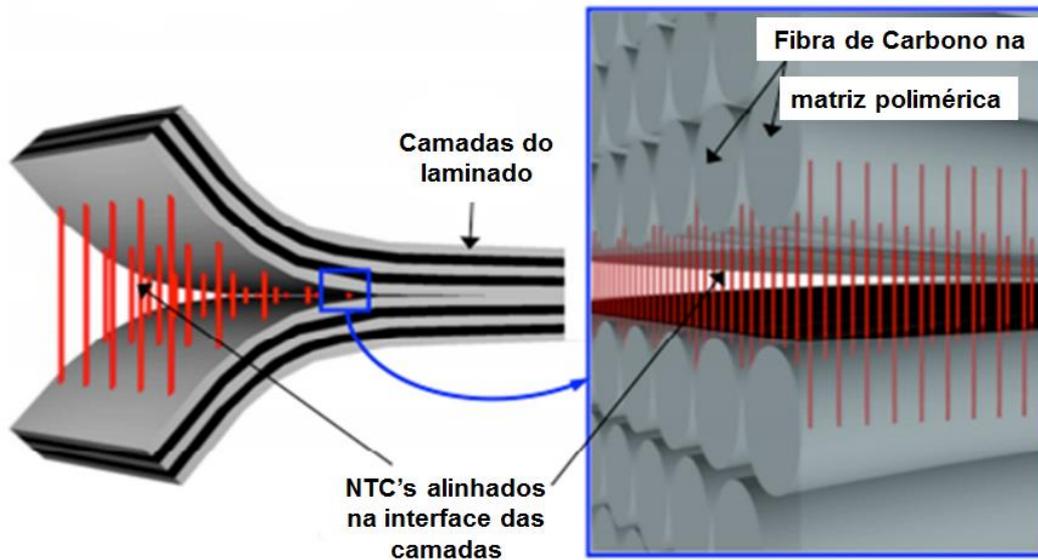
Alguns exemplos de compósitos são os laminados, estruturas sanduiche, polímeros reforçados e compósitos reforçados com fibras de vidro ou carbono. Estes entram na categoria de macrocompósitos e microcompósitos, e grande parte das propriedades mecânicas dependem das interações interfaciais das fases [60].

Dentro dos trabalhos de pesquisa, os NTC's mostraram excelentes candidatos para reforçar ainda mais as propriedades dos compósitos [62] [63] [64]. Uma das vantagens do uso de NTC's é a possibilidade de melhorar várias propriedades simultaneamente [65].

Especificamente, o aumento da condutividade elétrica tem sido objeto de vários trabalhos [66] [67] [68]. Um exemplo são nanocompósitos utilizando NTC's para evitar o carregamento eletrostático [69] em peças como randomes e borda de ataque dos estabilizadores verticais em aeronaves.

Existem várias maneiras de incorporar os nanotubos no compósito, uma delas é adicionando-os na matriz polimérica antes da confecção do compósito. Neste caso, a função dos NTC's é auxiliar na resistência mecânica da matriz. Uma técnica proposta é chamada "nanocostura" (em inglês, "*nanostitching*"), onde os NTC's são colocados entre as camadas de laminados do compósito, a fim de ser absorvidos pela matriz polimérica [70] [71] [72], como ilustrado na Figura 2.17 [73].

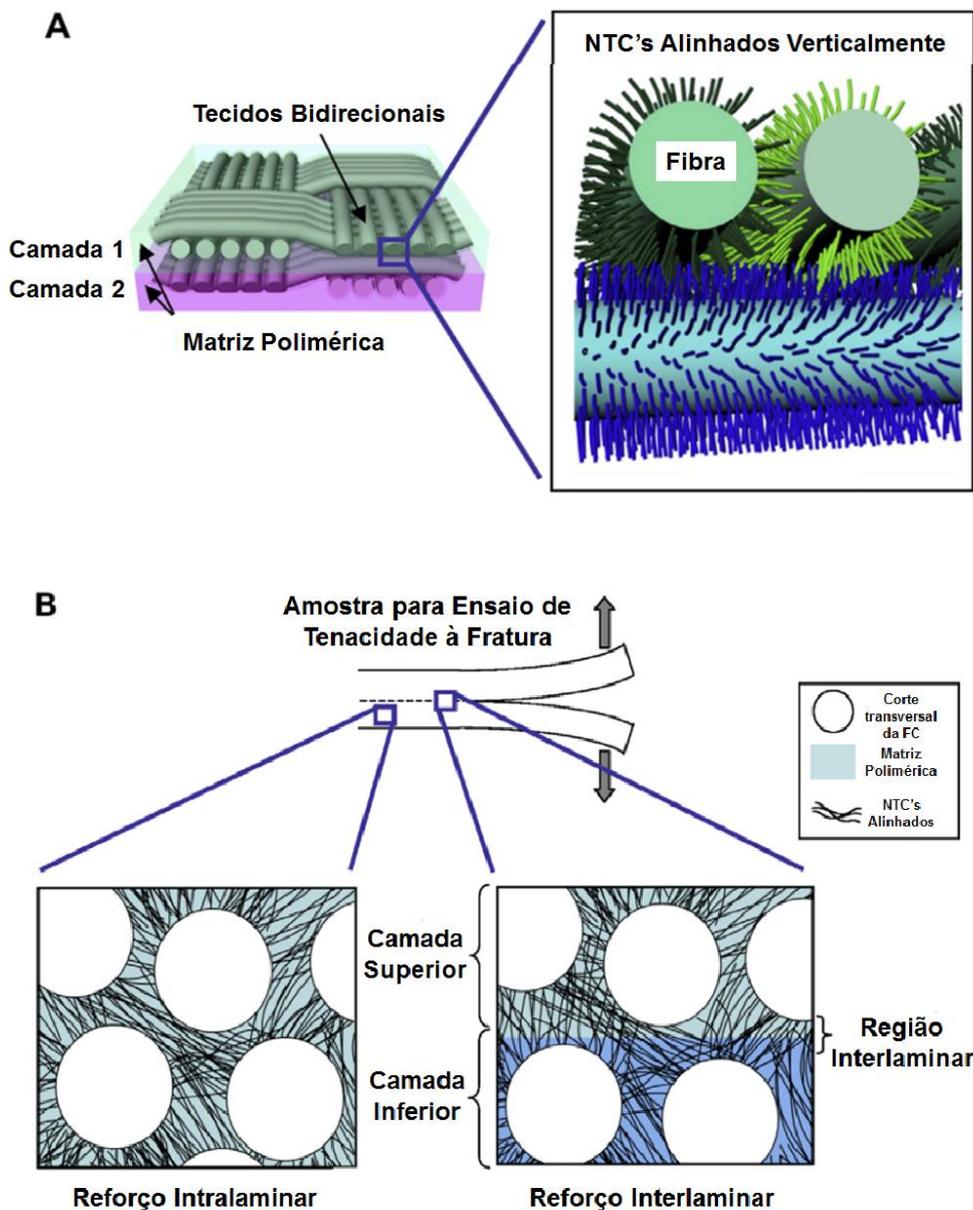
Figura 2.17 – Ilustração do conceito de Nanostitching.



Fonte: Adaptado de [73].

Outro método proposto na literatura, é a formação da interface fibra-matriz depositando NTC's radialmente nas FC's de tecidos unidirecionais ou bidirecionais, originando uma "fibra difusa" (do inglês fuzzy fiber) [74], como mostrado na Figura 2.18 [75]. Este processo permite uma maior área de contato e adesão entre a fibra e a matriz, reforçando as regiões interlaminares e intralaminares, e conseqüentemente aumentando a resistência interfacial e tenacidade do material.

Figura 2.18 – Ilustração esquemática da Fuzzy Fiber no nanocompósito:
 A) Arquitetura do compósito de fibras de carbono com deposição de NTC's e B) Visão das camadas internas do compósito.



Fonte: Adaptada de [75].

2.4.2 Influência dos NTC's nas Propriedades Interlaminares

De fato, as propriedades proeminentes dos NTC's, como módulo de elasticidade maior que 1 TPa e resistência a tração acima de 63 GPa [76], fazem deles aliados interessantes para incrementar as propriedades mecânicas dos compósitos em direções diferentes à da fibra. Se as cargas aplicadas no compósito são transferidas aos nanotubos, o módulo do compósito deve ser similar ao de compósitos com fibras curtas com módulo

e resistência extremamente elevados, orientadas aleatoriamente. Além disso, teríamos uma grande área de superfície, aumentando a área de contato entre a fibra e a matriz [77].

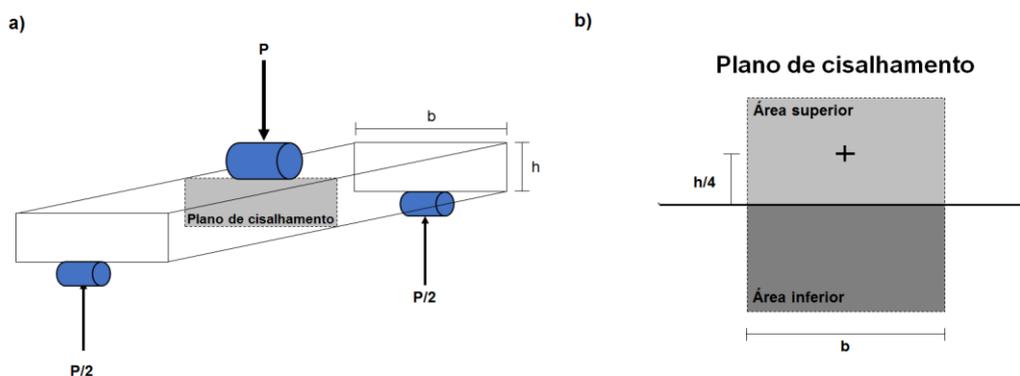
Para as FC's, as condições de alta temperatura e reatividade utilizadas durante o crescimento dos NTC's podem gerar defeitos que podem degradar significativamente as propriedades mecânicas [78]. O desafio para o crescimento de NTC's em fibras é obter a densidade, comprimento, orientação e cobertura desejados, mitigando os processos que podem comprometer ditas propriedades [79].

O principal obstáculo para a aplicação eficiente de materiais compósitos é a sua tendência a delaminar. Essa delaminação ou separação interlaminar é o mecanismo de falha mais predominante e limitante das estruturas em compósitos [80]. A literatura mostra vários trabalhos cuja finalidade é o incremento da resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) dos compósitos com o uso de NTC's.

2.4.2.1 Ensaio de Cisalhamento Interlaminar

Um ensaio comumente utilizado para o estudo da ILSS é o ensaio de cisalhamento interlaminar. Consiste em apoiar a amostra em dois roletes de 3 mm de diâmetro, com uma razão de espessura/vão de 1:4. Logo é aplicada uma carga P com um rolete de 6 mm de diâmetro, numa velocidade constante [81]. O funcionamento do ensaio está esquematizado na Figura 2.19.

Figura 2.19 – a) Desenho esquemático do ensaio de cisalhamento interlaminar e b) o plano central de cisalhamento.



Fonte: Produção do autor.

A maneira mais indicada de interpretar este ensaio, é usar a clássica teoria do feixe. Nesta teoria, assume-se que a tensão de cisalhamento é distribuída parabolicamente ao longo do plano de cisalhamento, indicado na Figura 2.19a, com um valor máximo no centro [82]. A tensão de cisalhamento tem a seguinte expressão:

$$\tau = \frac{VQ}{It} \quad (2.1)$$

Onde V representa a carga cisalhante aplicada, Q o primeiro momento da área multiplicado pela distância, I o momento de inércia e t a largura do feixe no plano de cisalhamento. Relacionando estes parâmetros com as dimensões do corpo de prova específico para este ensaio, como mostrado na Figura 2.19b, onde h representa a espessura e b a largura da amostra, a definição destes parâmetros fica da seguinte forma:

$$V = \frac{P}{2} \quad ; \quad Q = A * \frac{h}{4} \quad ; \quad I = \frac{bh^3}{12} \quad ; \quad t = b \quad (2.2)$$

Por tanto, a expressão utilizada para calcular a tensão de cisalhamento no ensaio é a seguinte:

$$F^{sbs} = 0.75 * \frac{P_m}{b * h} \quad (2.3)$$

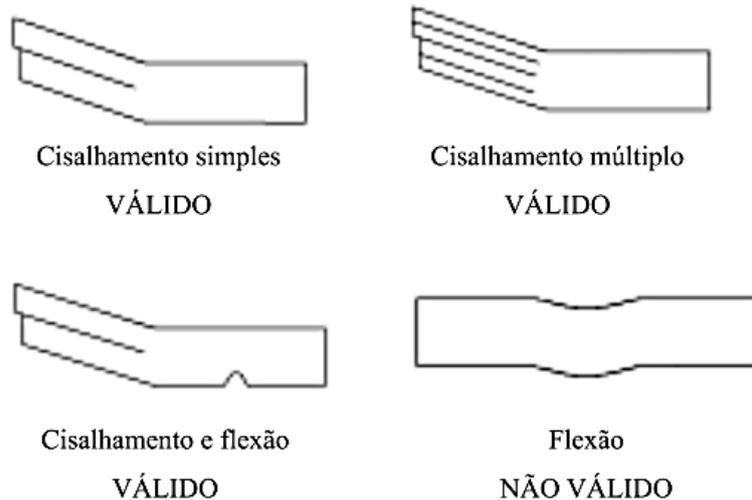
Nota-se também, na Figura 2.19, como a análise deste ensaio está direcionada para o plano central da amostra, o qual é submetido a esforços de compressão nas camadas superiores e esforços de tração nas camadas inferiores. A delaminação entre as camadas é originada pela liberação de tensões concentradas no plano cisalhante.

Neste ensaio, o conteúdo de vazios na amostra tem um papel importante, isto porque as falhas iniciam nos pontos mais fracos, e estes vazios tornam-se alvos fáceis para a propagação das trincas [83].

O trabalho de Sullivan e Oene demonstrou como a tensão de cisalhamento, na vizinhança dos pontos de carga, é maior na direção das fibras, e significativamente suprimida a 90 ° (transversal às fibras) [84]. Os modos de falhas que podem ocorrer neste teste são apresentados na figura 2.20.

Os três primeiros modos validam os resultados do ensaio (cisalhamento simples, múltiplo e cisalhamento com flexão), e no caso de ter uma deformação plástica por flexão, o resultado não é considerado válido.

Figura 2.20 – Modos de falhas possíveis no teste de cisalhamento interlaminar.



Fonte: Adaptada de [85].

Alguns trabalhos usaram este método para a análise da resistência de nanocompósitos e relataram os seguintes resultados:

- Gürkan et al. [86] dispersaram NTC's entre as camadas de tecidos de FC bidirecionais pre-impregnados, com densidade de 370 g/m^2 , incrementando resistência ao cisalhamento em 15%.
- Feng et al. [14] depositaram NTC's em fibras de carbono para a confecção de compósitos carbono-carbono usando uma matriz de *pyrocarbon* (PyC), material parecido à grafite. O processo de deposição foi de 30 minutos e aumentaram em 108% a resistência ao cisalhamento.
- Gao et al. [87] produziram um nanocompósito modificando a superfície da FC formando uma interface de óxido de grafeno (GO) e NTC's, num processo de vários dias de duração, obtendo um incremento na ILSS de 48%.

- Zhuo et al. [10] experimentaram 3 configurações diferentes na implementação dos NTC's em pó. Foram adicionados NTC's: na matriz, no sizing e em ambos. O aumento da resistência ao cisalhamento foi 77, 36-53 e 42-88%, respectivamente.

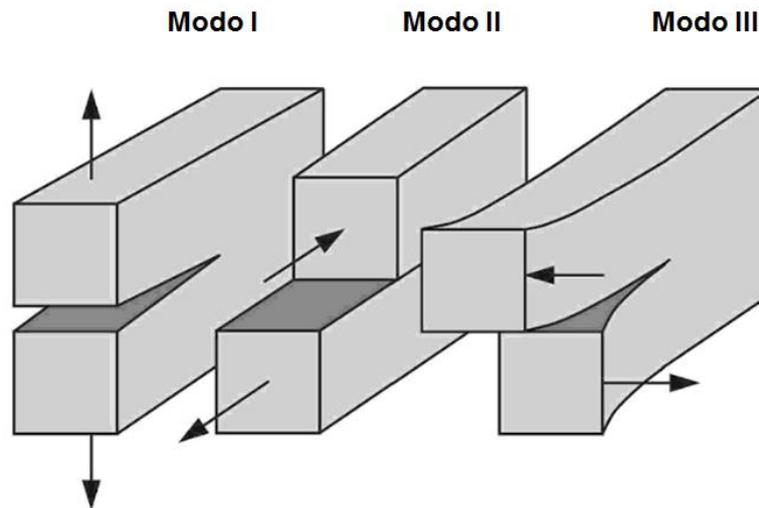
2.4.2.2 Ensaio de Tenacidade à Fratura

A capacidade de resistir à propagação de trincas é caracterizada pela tenacidade à fratura interlaminar de um material, e esta propriedade depende de vários fatores. Em compósitos poliméricos, estes fatores incluem as propriedades interfaciais entre a fibra e matriz, o tipo de carga (tração e cisalhamento), as condições ambientais (temperatura e umidade) e a taxa de carga. Há também uma correlação entre a tenacidade dos polímeros puros e a tenacidade interlaminar dos compósitos associados [88].

Existem três formas de carga que podem ser aplicadas a um compósito com uma pré-trinca, ilustradas na Figura 2.21. No modo I a carga é aplicada perpendicular ao plano da trinca, tendendo a propagar esta trinca através desse mesmo plano. O modo II corresponde a um cisalhamento na direção da trinca, deslizando uma face contra a outra. Por último, o modo III indica um cisalhamento fora do plano da trinca.

Dentro dos diferentes tipos de ensaios para compósitos utilizando uma pré-trinca, temos o teste de tenacidade à fratura no modo I [89], no modo II [90] e no modo misturado [91]. Por causa do modo II ter uma abordagem similar ao ensaio de cisalhamento, com a diferença da preparação da amostra ainda mais complexa, neste trabalho se optou por usar o ensaio no modo I para o estudo da tenacidade à fratura. Isto permitiria a análise da delaminação entre as camadas, aplicando forças de tração para a sua separação, e não de compressão como realizado no ensaio de cisalhamento.

Figura 2.21 – Os três modos de carga que podem ser aplicados numa pré-trinca.



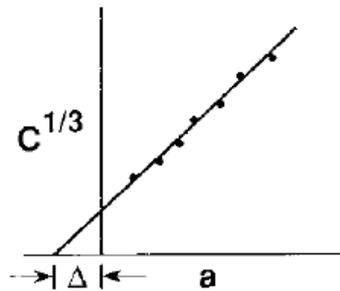
Fonte: Adaptada de [92].

Para calcular a taxa de liberação de energia de deformação (G_{Ic}) no modo I existem três métodos, e neste trabalho utilizou-se o método recomendado pela norma ASTM D5528 [89], o MBT (*modified beam theory*). A expressão usada é a seguinte:

$$G_{Ic} = \frac{3P\delta}{2b(a + |\Delta|)} \quad (2.4)$$

Onde P é a carga, δ o deslocamento do ponto de carga, b a largura da amostra, a comprimento da delaminação e Δ é utilizado para corrigir a rotação do feixe, o qual não é formado perfeitamente durante o ensaio. Este valor pode ser determinado gerando uma plotagem de mínimos quadrados da raiz cúbica do $C^{1/3}$ (relação entre o deslocamento do ponto de carga e a carga aplicada, $C=\delta/P$), como demonstrado na Figura 2.22.

Figura 2.22 – Gráfico utilizado para determinar “ Δ ” na Teoria de Feixe Modificado.



Fonte: Adaptada de [89].

A seguir, listam-se trabalhos que usaram esta técnica para o estudo da influência de NTC's na tenacidade à fratura:

- Almuhammadi et al. [93] dispersaram NTC's na interface entre as camadas pré-impregnadas de FC unidirecionais, através da pulverização com solvente, obtendo 17% de aumento na ILSS usando o ensaio de tenacidade à fratura.
- Borowski et al. [94] funcionalizaram MWCNT's com grupo carboxila (COOH) e dispersaram em laminados unidirecionais, conseguindo 25% de aumento na ILSS, usando 0.5% em peso de MWCNT's.
- Herceg et al. [95] adaptaram técnicas para reforçar matrizes termorrígidas com altas quantidades de MWCNT's (20% em peso), consolidando um incremento de 24% na tenacidade à fratura dos nanocompósitos.
- Chaudhry et al. [2] depositaram uniformemente MWCNT's em tecidos de FC pré-impregnada numa solução com etanol, e observaram que a energia de liberação da trica aumentou de 692 a 914 J/m² (32%) no ensaio de tenacidade à fratura.

Foi realizado um trabalho combinando ambos ensaios (cisalhamento interlaminar e tenacidade à fratura) pelo Srivastava et al. [96]. Foram aplicados 3% em peso de MWCNT's na resina epóxi, que posteriormente foi moldada com tecidos de FC bidirecionais. Embora obtiveram 42% de

incremento na energia de liberação da trinca no ensaio de tenacidade a fratura, apenas 4,4% de aumento na resistência ao cisalhamento foi atingida, demonstrando que ambos testes têm abordagens diferentes para propriedades interlaminares.

2.4.3 Ensaaios para o estudo das Propriedades Interfaciais

Além da análise de propriedades interlaminares nos nanocompósitos, os testes para a medição da resistência ao cisalhamento interfacial (IFSS) são ferramentas interessantes que permitem analisar os mecanismos de reforço interfacial, tais como ligação química, ligação de Van der Waals, intertravamento mecânico e molhamento superficial.

Os testes encontrados na literatura são baseados no uso de uma única fibra (monofilamento) e uma quantidade específica de matriz para realizar o estudo, aplicando uma força que permitam a separação de ambos. Alguns destes métodos são:

- Teste da gota (*microbond test*) [97] [98] [99].
- Teste da tração na gota (*pull-out test*) [100].
- Teste do cilindro (*cylinder test*) [101].
- Teste de fragmentação (*fragmentation test*) [102] [103].
- Teste do nanoindentador (*indenter test*) [104].

Neste trabalho utilizou-se o teste de nanoindentador para o estudo das propriedades interfaciais entre a FC e a matriz.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados, assim como o processo de crescimento de NTC's na superfície da FC e as técnicas de caracterização morfológica. Também será apresentada a metodologia para a caracterização mecânica das fibras e compósitos.

3.1 Materiais

3.1.1 Fibra de Carbono

Utilizou-se fibra de carbono unidirecional denominada HTS45, exibida na Figura 3.1, fabricada pela empresa Toho Tenax® do grupo Teijin. Consiste numa corda de 12.000 filamentos com 7 µm de diâmetro cada, cujas propriedades são apresentadas na Tabela 3.1. As fibras contêm adicionalmente uma camada fina de polímero (*sizing*) aplicado pelo fabricante para proteger, ademais de melhorar o manuseio e molhabilidade das fibras.

Figura 3.1 – Fibra de Carbono Unidirecional.



Fonte: Produção do autor.

Tabela 3.1 – Características e propriedades fornecidas pelo fabricante Toho Tenax®.

Nº de Filamentos	Resistência à Tração (MPa)	Modulo de Tração (GPa)	Alongamento (%)	Massa Específica (g/cm ³)
12000	4500	240	1,9	1,77

Fonte: Adaptada da Ficha Técnica do fabricante.

3.1.2 Matriz Polimérica

A matriz usada neste trabalho consiste num sistema epóxi bicomponente de resina e catalisador. Esta matriz termorrígida adquiriu-se da empresa Huntsman, cuja denominação é Araldite LY 5052 / Aradur 5052 CH (Figura 3.2).

A proporção de mistura indicada pelo fabricante dos componentes foi de 72%, em peso, de resina epóxi Araldite LY 5052 e 28%, em peso, do endurecedor Aradur 5052. O ciclo de cura recomendado de 1 dia à temperatura ambiente e 4 horas a 100 °C para atingir a T_g entre 124 a 136 °C.

Figura 3.2 – Sistema epóxi Araldite LY 5052 / Aradur 5052 CH.

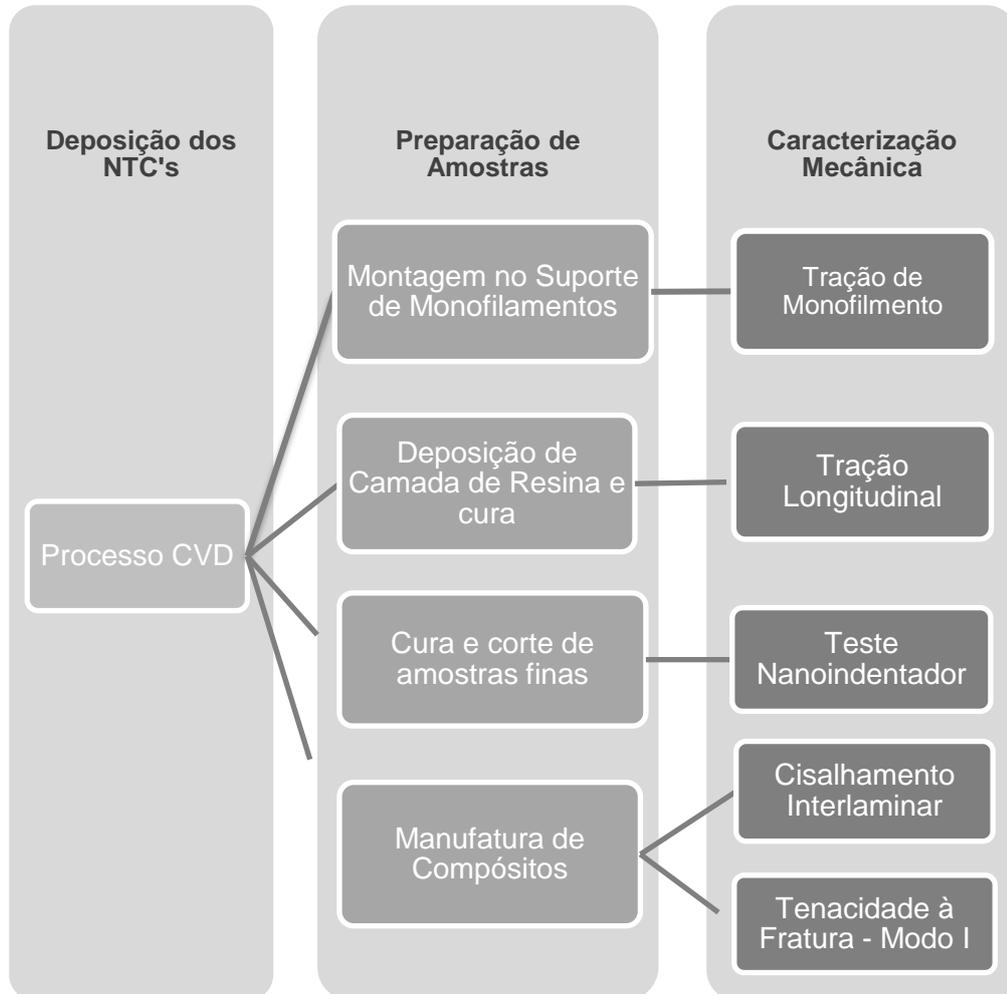


Fonte: Produção do autor.

3.2 METODOLOGIA DO TRABALHO

O fluxograma da Figura 3.3 apresenta as etapas realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Figura 3.3 – Fluxograma das etapas após a deposição dos NTC's na FC.



Fonte: Produção do autor.

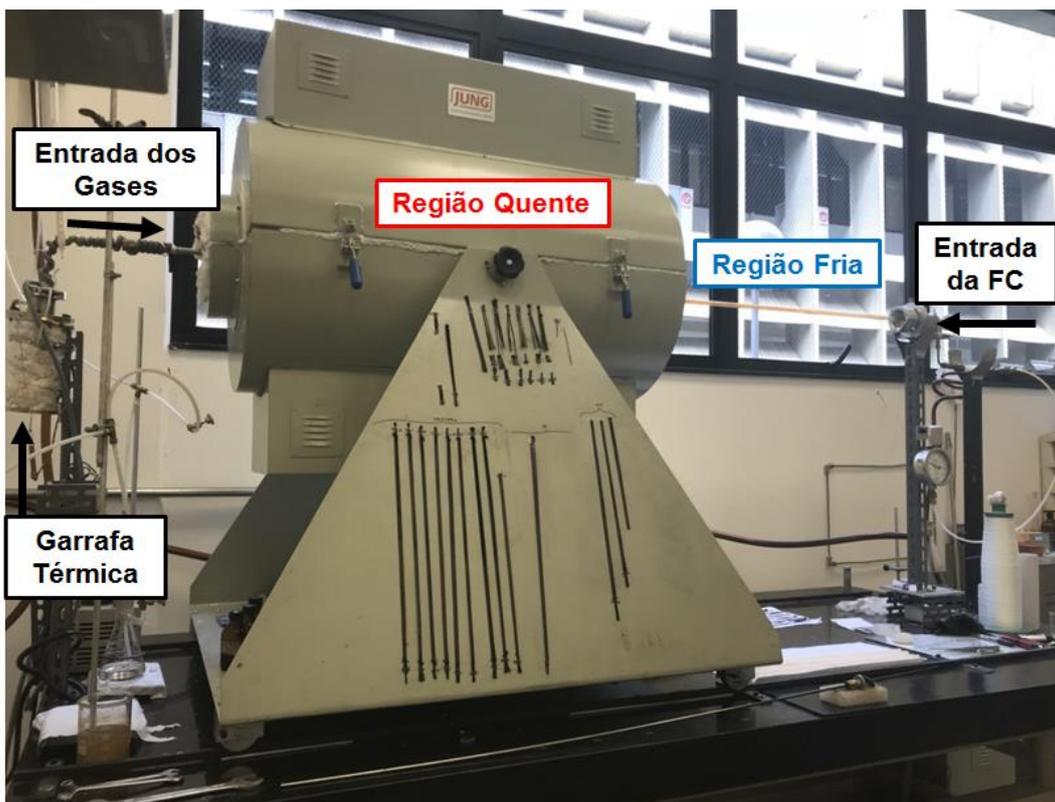
A caracterização morfológica foi realizada após a deposição dos NTC's nas fibras de carbono, e posterior à realização dos ensaios mecânicos.

3.2.1 Processo de Deposição CVD Térmico

Para a deposição dos NTC's sobre a FC, foi utilizado o processo de deposição química a vapor, e para esta função foi empregado um forno tubular no laboratório do LAS/INPE.

O forno conta com um tubo de quartzo de 8 mm diâmetro interno e 300 cm de comprimento total. Ele possui uma região de crescimento com 150 cm de comprimento, e uma região de resfriamento de 150 cm. Na região de entrada dos gases conta-se com uma garrafa para evaporar o catalisador em estado líquido, antes de entrar na região de crescimento. A região final da saída dos gases, também é usada para a entrada da amostra. Todas as partes do sistema são mostradas na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Forno tubular utilizado para crescimento de NTC's.



Fonte: Produção do autor.

O método de crescimento de NTC's constou de 4 etapas principais, detalhadas na Tabela 3.2. As 3 primeiras etapas são consideradas como uma preparação da amostra para o crescimento, e a última etapa consiste no crescimento dos NTCs.

Inicialmente, a amostra de FC foi colocada dentro do forno na região quente e realizou-se a remoção do *sizing* do fabricante, isto colocando a amostra a 400 °C por 15 minutos no fluxo de Ar. Após essa remoção, a amostra foi submetida a um fluxo de argônio misturado com vapor de HMDSO por 1 minuto. Logo em seguida, removeu-se o vapor HMDSO remanescente no tubo e aplicou-se ar comprimido por 5 min para oxidação da amostra. Na última etapa, foi utilizada a garrafa térmica a 250 °C para a evaporação do catalisador (solução de hexano e ferroceno saturado) num gotejamento de 0,5 ml por segundo. Nessa fase de deposição de NTC's, a temperatura foi aumentada a 700 °C e aplicado fluxo de argônio, CO₂ e C₂H₂, expondo a amostra a essas condições por 5 minutos.

Tabela 3.2 – Etapas e condições de crescimento de NTCs na fibra de carbono.

Etapas	Processo	Condições
1	Remoção do Sizing	Temperatura: 400 °C Tempo: 15 minutos Fluxo: 400 sccm de Ar
2	Deposição de HMDSO	Temperatura: 400 °C Tempo: 1 minutos Fluxo: 400 sccm de Ar com vapor de HMDSO
3	Oxidação	Temperatura: TA Tempo: 5 minutos Fluxo: Ar comprimido
4	Deposição de NTC's	Temperatura: 700 °C Tempo: 5 minutos Fluxo: 400 sccm de Ar 20 sccm CO ₂ 20 sccm C ₂ H ₂ Gotejamento: 0,5 ml/30 s (250 °C)

Fonte: Produção do autor.

3.2.2 Caracterização Mecânica

Em seguida, serão apresentadas as técnicas de caracterização mecânica aplicadas tanto nas fibras como nos compósitos. Assim como os diferentes tipos de preparação das amostras antes dos ensaios e os equipamentos usados para esta finalidade.

3.2.2.1 Ensaio de Tração de Monofilamento

Após o processo de deposição de NTC's na superfície da fibra de carbono, foram separados monofilamentos para a avaliação da resistência à tração. Para isso, foi utilizando um tribômetro CETR no laboratório do LAS/INPE mostrado na Figura 3.5. Empregou-se uma célula de carga de 500 mN numa velocidade constante de aplicação da carga de 0,008 mm/s para todas as amostras. O tempo aproximado do teste até o rompimento da fibra foi de 60 segundos, e o número de amostras para cada processo foi de 30, segundo a norma ASTM C1557 [105].

Figura 3.5 – Tribômetro CETR adaptado para Teste de Tração de monofilamento.

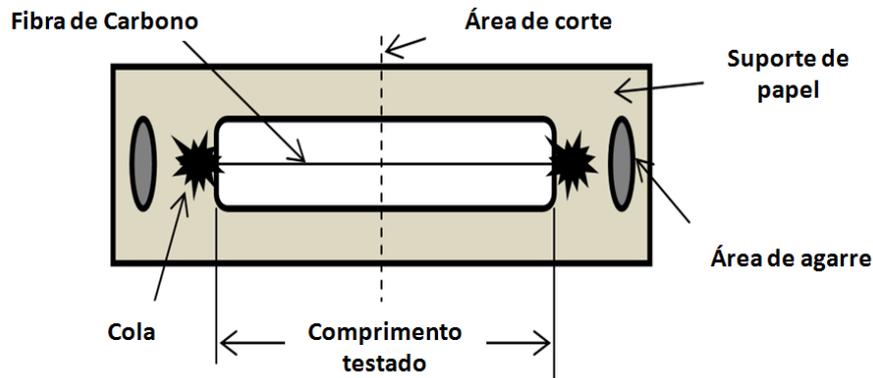


Fonte: Produção do autor.

A preparação dos monofilamentos foi feita usando um suporte de papelão duro, como mostrado na Figura 3.6. A fibra foi posicionada no centro do suporte e aderida nas extremidades usando cola de nitrocelulose. Após a colocação da amostra no tribômetro, foi necessário cortar o papelão antes

de começar o teste de tração. O comprimento da fibra testada foi de 25 mm.

Figura 3.6 – Ilustração esquemática da montagem das amostras.

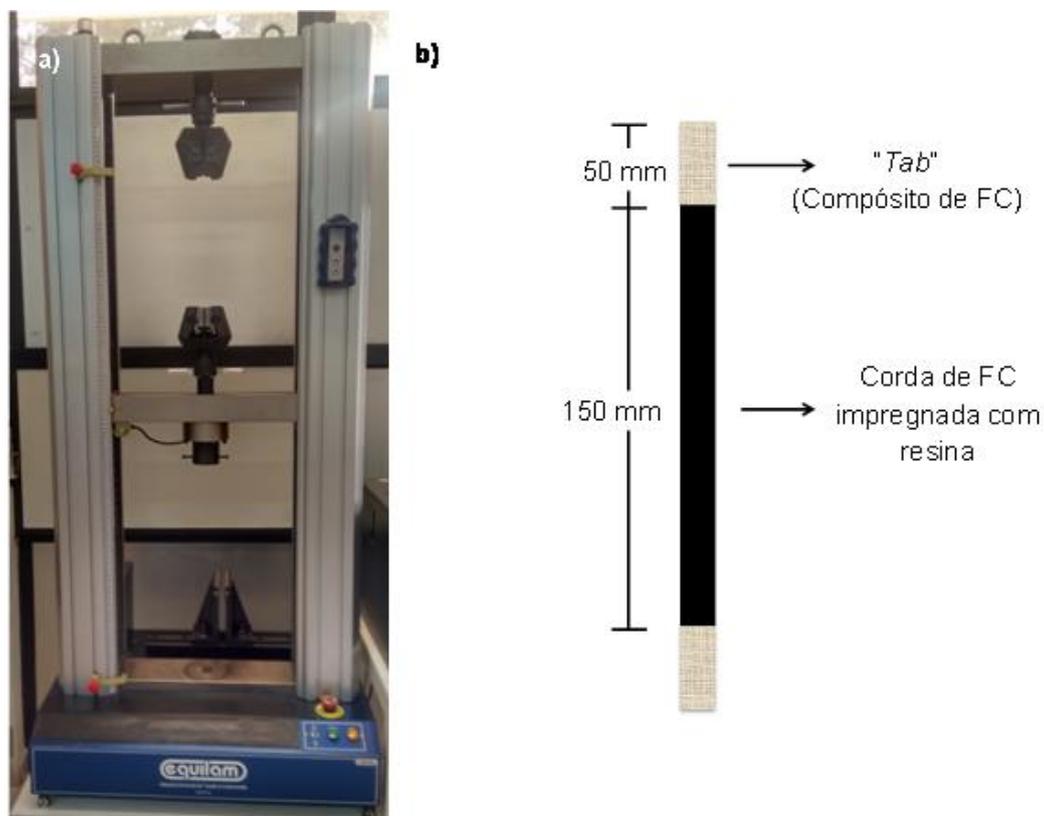


Fonte: Produção do autor.

3.2.2.2 Ensaio de Tração Longitudinal

O teste de tração longitudinal permite a análise das características da corda inteira, impregnando-a com uma camada fina de resina. Para isso, utilizou-se a norma ASTM D4018 [106]. As fibras foram molhadas com três gotas de resina epóxi sobre uma superfície lisa e retirado o excesso com uma espátula plástica. A cura foi realizada colocando a fibra esticada em cima de um suporte de metal, segurando só as pontas. Foram usados como “*tabs*” compósitos de fibra de carbono de 50 mm de comprimento e colados com cola epóxi nos extremos das amostras, tamanho suficiente para que as garras da máquina de tração tivessem uma área de contato grande. Foi utilizada uma máquina Equilam EQTB-20 no laboratório do LABAS-INPE, com uma célula de carga com capacidade de 10 kN e uma velocidade de 1 mm/min. Para cada condição, foram testadas 10 amostras. Na Figura 3.7 mostra-se o equipamento e o esquema da montagem das amostras.

Figura 3.7 – a) Máquina de teste de tração Equilam EQTB-20 e b) Esquema de montagem das amostras.



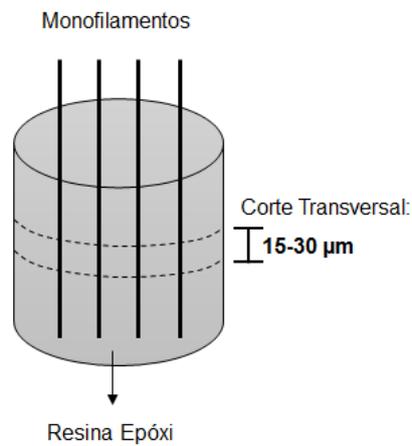
Fonte: Produção do autor.

3.2.2.3 Teste com Nanoindentador (IFSS)

Para o estudo da adesão da resina na fibra com a presença dos NTC's na superfície, empregou-se o teste com nanoindentador e para isso foi utilizado um Nanoindentador Instrumentado, da marca Anton Paar e modelo NHT², no Instituto de Estudos Avançados (IEAv-DCTA).

A preparação das amostras foi realizada colocando vários monofilamentos da FC num suporte cilíndrico e despejando a resina neste suporte, e logo fazer a cura da mesma. Após esse período, a amostra foi retirada do suporte e cortadas várias amostras (transversalmente) com uma espessura entre 15-20 μm . O esquema da preparação e corte das amostras para este teste é esquematizado na Figura 3.8.

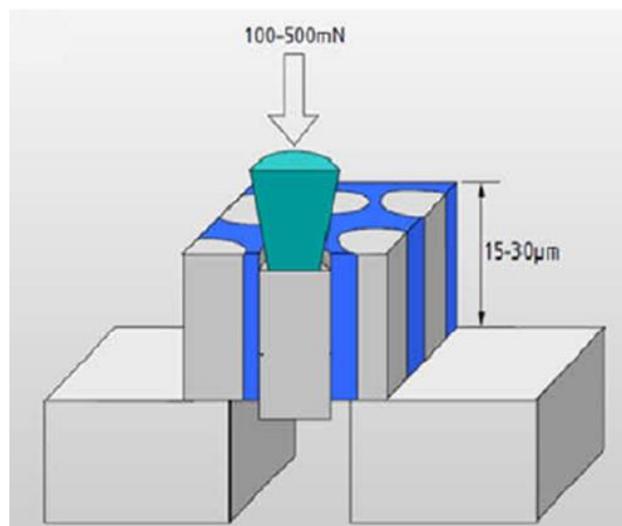
Figura 3.8 – Esquema de preparação e corte de amostras para teste com nanoindentador.



Fonte: Produção do autor.

Este método consiste basicamente em empurrar um monofilamento de fibra com a ponta do nanoindentador para a sair da resina, como mostrado na Figura 3.9, aplicando cargas de 100-500 mN [104]. São gerados gráficos de força-deslocamento para a análise. As amostras foram coladas em um suporte com furos de 300 μm, para permitir a saída da fibra.

Figura 3.9 – Ilustração esquemática do teste com indentador.



Fonte: Adaptada de [104].

3.2.2.4 Ensaio de Cisalhamento Interlaminar (ILSS)

Para o estudo da resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) dos compósitos, foi realizado o ensaio de cisalhamento baseado na norma ASTM D2344/D2344M [81]. A Figura 3.10 mostra o equipamento utilizado para a execução do ensaio, uma máquina Instron, modelo 4301, localizada no AMR-DCTA, que conta com uma célula de carga de 10 kN. A distância entre os apoios inferiores foi de 14 mm e a velocidade 1 mm/min. O inserto da Figura 3.10 mostra o compósito sob teste, no início e final do teste.

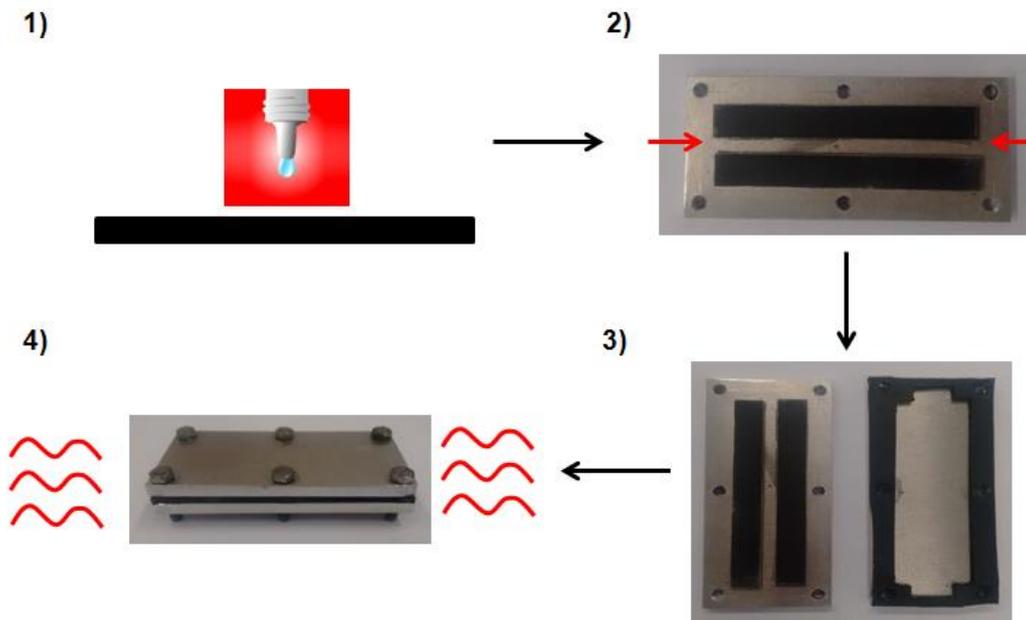
Figura 3.10 – Máquina Instron para ensaio de cisalhamento interlaminar.



Fonte: Produção do autor.

A manufatura dos compósitos consistiu em um processo manual, no qual cada camada de fibra de carbono foi impregnada com resina epóxi, logo colocada num molde de alumínio e, após posicionar as 20 camadas uma em cima da outra, o molde foi fechado para a cura da resina, este sistema está esquematizado na Figura 3.11. O primeiro passo foi a impregnação de uma camada de FC com três gotas de resina e retirado o excesso. Posteriormente esta camada foi posicionada no centro do molde e aplicada mais três gotas de resina e espalhadas, como preparação para receber a próxima camada. Desta forma foram colocadas as 20 camadas e logo após fechado o molde e fechado para realizar a cura.

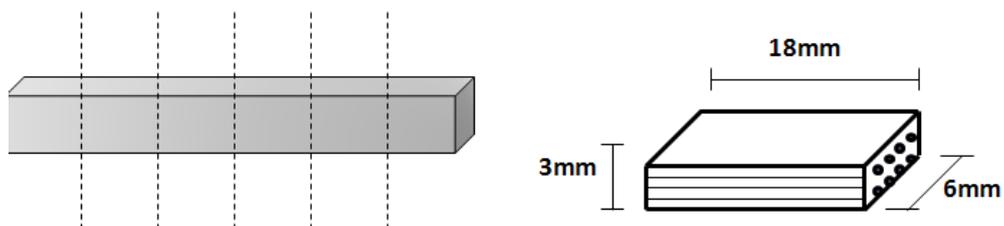
Figura 3.11 – Esquema de manufatura dos compósitos: 1) Impregnação, 2) posicionamento das FCs, 3) fechamento e 4) cura.



Fonte: Produção do autor.

Logo após a cura do compósito, este foi retirado do molde e cortadas várias amostras com as seguintes dimensões: 3 x 6 x 18 mm, como mostrado na Figura 3.12, com aproximadamente 40% em peso de resina. Foram testadas entre 5 a 6 amostras para cada condição.

Figura 3.12 – Corte e dimensões das amostras para ensaio de cisalhamento interlaminar.



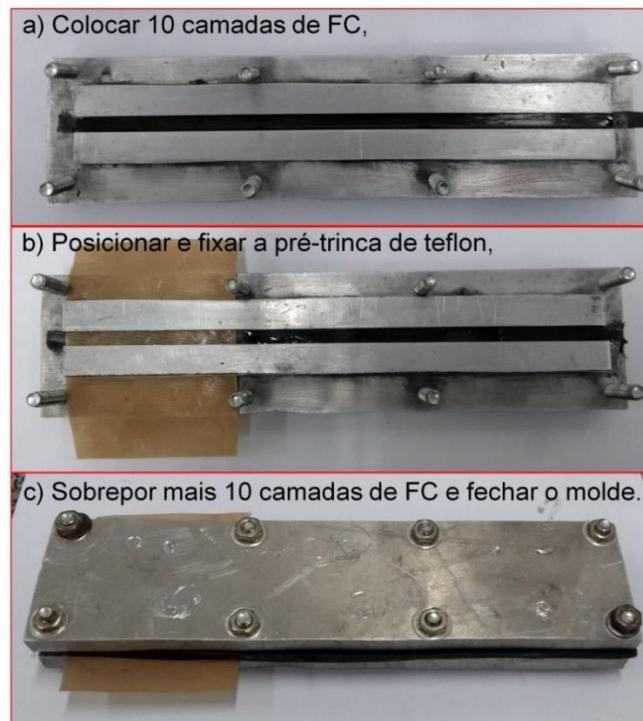
Fonte: Produção do autor.

3.2.2.5 Ensaio de Tenacidade à Fratura no Modo I (ILSS)

Dentro do estudo das propriedades interlaminares de compósitos, existem diversos tipos de ensaios mecânicos, dentro deles se encontra o ensaio de tenacidade à fratura do Modo I, utilizado neste trabalho.

A fabricação do corpo de prova consistiu em sobrepor várias camadas das fibras impregnadas com resina epóxi (igual às amostras do ensaio de cisalhamento) e uma pré-trinca no meio dessas camadas, numa das extremidades da amostra. A confecção foi realizada manualmente, impregnando as 20 camadas com resina epóxi, e sobrepostas, como indicado na Figura 3.13. A pré-trinca foi colocada durante este processo também. Após a finalização do corpo de prova, o molde foi fechado para cura. As dimensões das amostras foram de 3 x 6 x 186 mm com uma pré-trinca de 75 mm.

Figura 3.13 – Etapas da manufatura dos compósitos para ensaio.

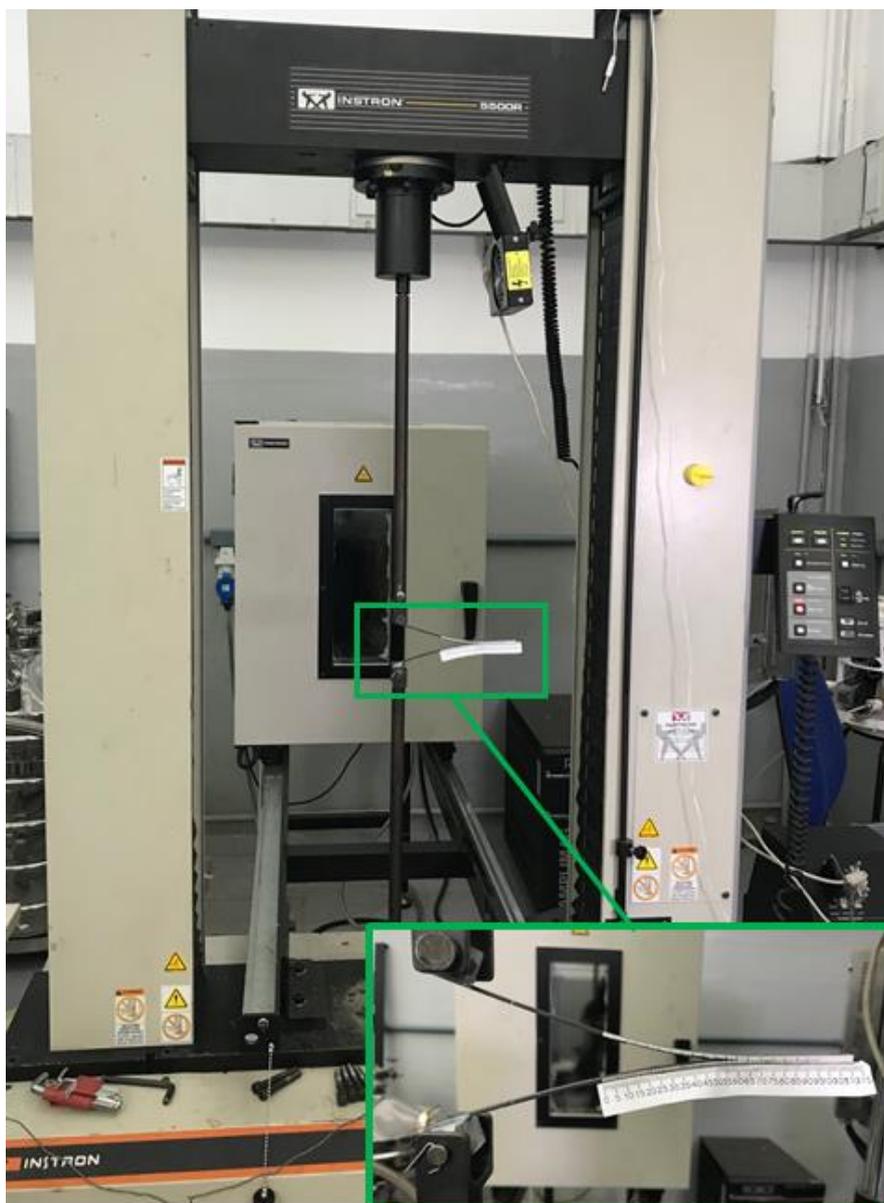


Fonte: Produção do autor.

No ensaio é aplicada uma carga de tração superior e inferior na extremidade aberta pela pré-trinca, suficiente para que ela seja propagada através da amostra, como indica a norma ASTM D5528 [89].

O equipamento empregado foi a máquina Instron, modelo 5500R, localizada no laboratório de estruturas do ITA-DCTA, mostrada na Figura 3.14. Utilizou-se uma célula de carga de 2 kN, velocidade do ensaio de 1 mm/min e foram testadas de 3 a 4 amostras para cada condição.

Figura 3.14 – Máquina Instron para ensaio da tenacidade à fratura.



Fonte: Produção do autor.

3.2.3 Técnica de Caracterização

Para realizar a análise morfológica da superfície da FC e dos NTC's, assim como também o estudo de fractografia das superfícies após os ensaios mecânicos, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com Fonte de Elétrons por Emissão de Campo (do inglês *Field Emission GUN - FEG*) da marca Tescan – Mira 3, localizado no LAS-INPE.

O microscópio incide um feixe de elétrons no material, varrendo a superfície. Os elétrons penetram a amostra ocorrendo interações que resultam numa emissão de elétrons ou fótons. Esta interação permite obter imagens por elétrons retroespalhados, elétrons secundários ou raios x. A morfologia da superfície, representada através de imagens, é obtida pelos elétrons secundários ejetados da amostra devido a interações inelásticas [107].

Este equipamento é capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 1.000.000x) e com resolução de até 1 nm. Nos compósitos foi aplicada uma fina camada de ouro depositada através de uma máquina de revestimento, para torna-os condutores e evitar carregamento na superfície.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Tração de Monofilamento

A primeira fase deste trabalho consistiu na análise da influência das condições de crescimento de NTC's na resistência à tração da FC, com a finalidade de conservar e não afetar ditas propriedades intrínsecas da fibra de carbono.

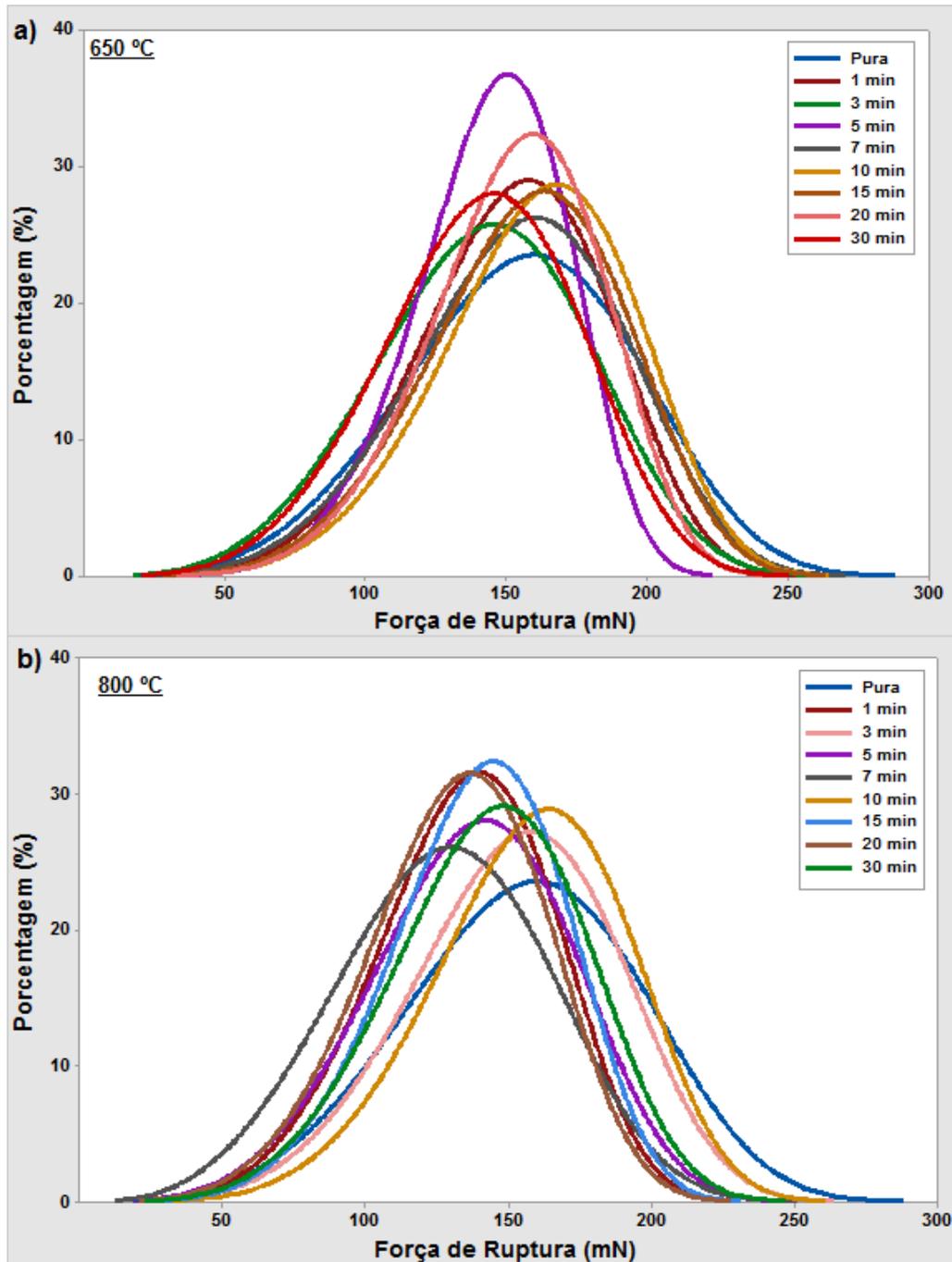
Como foi indicado no capítulo anterior, para realizar a análise de tração de monofilamento foram necessárias pelo menos 30 amostras em cada condição. Para o tratamento dos resultados é recomendado o uso da análise estatística Distribuição de Weibull [108], a qual baseia-se no pressuposto que a falha da fibra, em função da carga, será no elo mais fraco [109]. Foi utilizado o aplicativo comercial Minitab para gerar os gráficos da análise estatística.

Inicialmente foram realizados os testes de tração de monofilamentos na fibra pura (como recebida do fabricante), cujo resultado se usou como base de comparação para analisar possíveis alterações após diferentes condições de tratamento.

Em seguida, as fibras foram submetidas a temperaturas de 650 °C e 800 °C, só usando fluxo de Ar, variando o tempo de exposição entre 1 a 30 minutos. Após a exposição às temperaturas mencionadas, foram separados monofilamentos e ensaiados, e os resultados de distribuição de Weibull podem ser observados na Figura 4.1.

As fibras puras mostraram uma força média de ruptura de 160 mN. Por outro lado, a maior parte dos monofilamentos expostos a temperatura de 650 °C mantiveram uma força média de ruptura acima de 150 mN, próxima ao resultado das fibras puras, inclusive apresentando espalhamento menor da curva de distribuição. As fibras expostas a 800 °C tiveram uma pequena diminuição da resistência, apresentando só duas condições similares à fibra pura, como foi o caso das amostras de 3 e 10 minutos. Os outros seis períodos de tratamento diminuiram a força de ruptura, atingindo uma força de ruptura média de 130 mN para 7 minutos de tratamento.

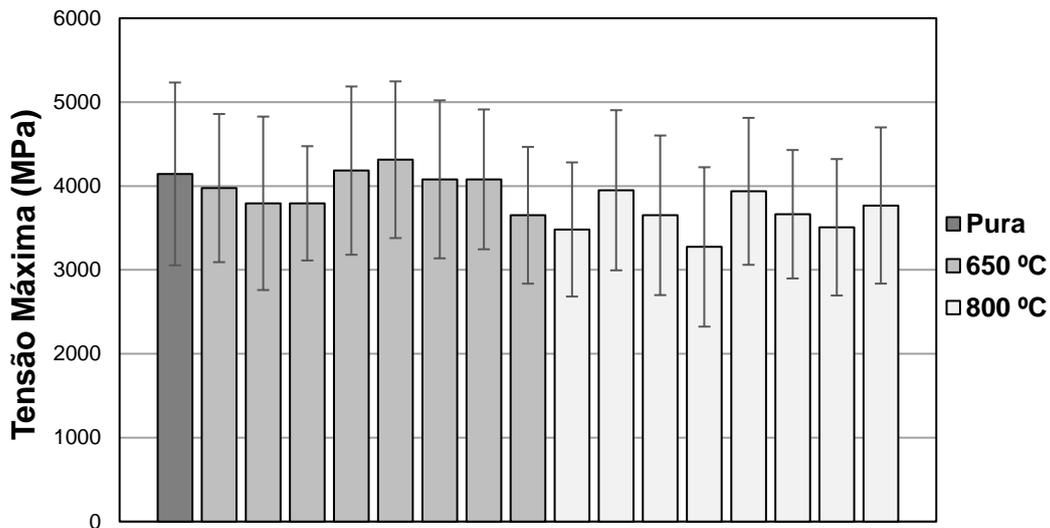
Figura 4.1 – Curvas da Distribuição de Weibull da Força de Ruptura das FC's expostas a temperatura de: a) 650 °C e b) 800 °C.



Fonte: Produção do Autor (software Minitab).

Apesar desta pequena diminuição, e considerando o desvio padrão mostrado na Figura 4.2, em ambos casos é possível afirmar que a resistência a tração não é comprometida com a exposição das fibras a temperaturas de 650 °C a 800 °C, mantendo uma tensão máxima próxima às FC's puras (4145 MPa)

Figura 4.2 – Tensão de Ruptura alcançada pelas FC's expostas a temperatura de 650 °C e 800 °C.



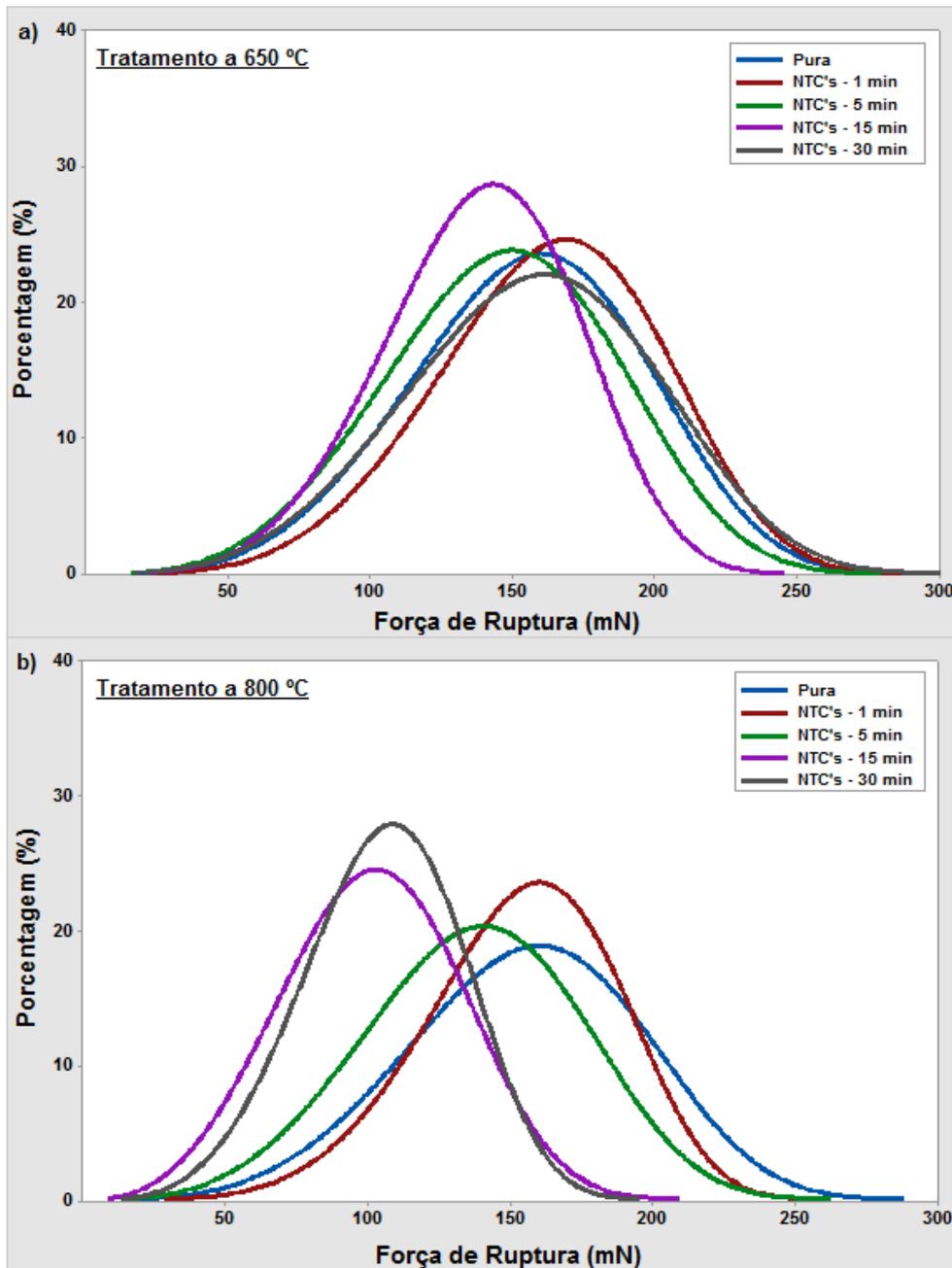
Fonte: Produção do Autor.

Posteriormente, foram ensaiadas fibras após o crescimento de NTC's, variando o tempo de 1 a 30 minutos. Neste caso as fibras foram expostas ao catalizador flutuante e os gases precursores, para a obtenção de NTC's na superfície.

As curvas de distribuição de Weibull são mostradas na Figura 4.3. Nos resultados de crescimento a 650 °C podemos observar valores de força de ruptura média próximos às fibras puras, entre 148 a 168 mN especificamente. Contudo, os crescimentos a 800 °C exibem uma diminuição da resistência a tração, para tempos de crescimento de 15 a 30 minutos. Na Figura 4.4 também é possível verificar como o crescimento de NTC's em 15 e 30 minutos a 800 °C diminuíram a tensão de ruptura, atingindo valores de 2884 e 2729 MPa, respectivamente.

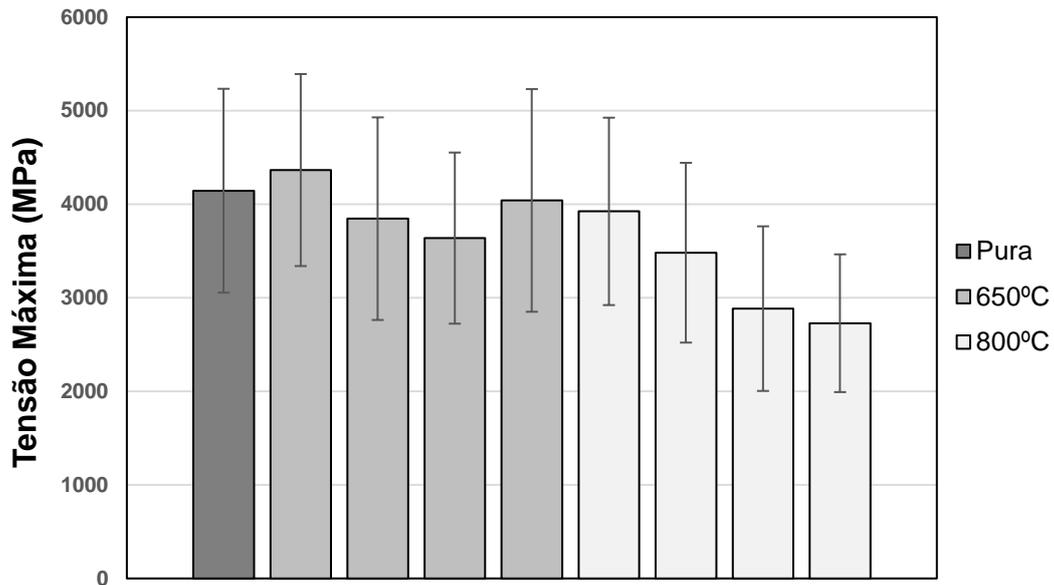
Os resultados comprovam que crescimentos a 650 °C não influenciam na resistência à tração das fibras, inclusive com 30 minutos de crescimento. Entretanto, nas amostras submetidas a temperatura de crescimento de 800 °C, nos períodos de 15 e 30 minutos, afetam negativamente esta propriedade.

Figura 4.3 – Curvas da Distribuição de Weibull da Força de Ruptura das amostras expostas a temperatura de: a) 650 °C e b) 800 °C.



Fonte: Produção do Autor (software Minitab).

Figura 4.4 – Tensão de Ruptura alcançadas pelas FC's com crescimento de NTC's a 650 °C e 800 °C.

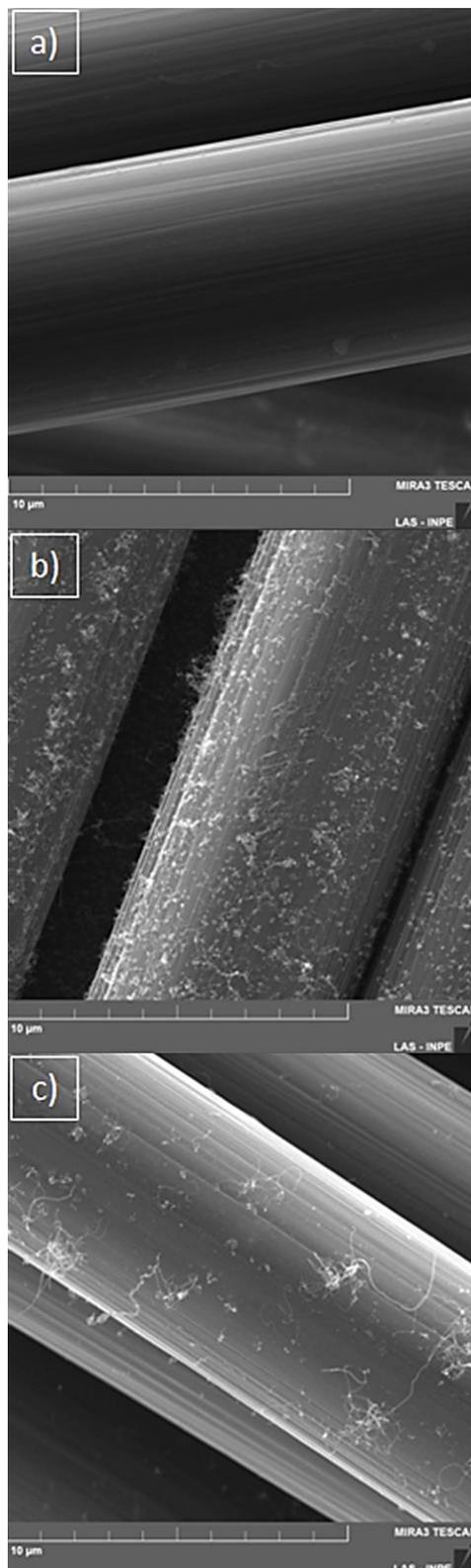


Fonte: Produção do Autor.

Os NTC's crescem de forma eficiente a 650 °C enquanto que, a 800 °C, o processo de difusão das partículas catalíticas é ativado e a resistência à tração é comprometida. Isso pode ser atribuído à difusão das partículas de ferro na superfície da FC em altas temperaturas, levando à degradação. Com isso comprovamos que crescimentos a 650 °C são os mais indicados para realizar a deposição dos nanotubos.

Uma outra diferença entre as temperaturas de crescimento, é a densidade e taxa de crescimento de NTC's. Na Figura 4.5 é possível observar como o crescimento NTC's a 650 °C foi maior e mais uniforme, comparado com o processo a 800 °C. Na temperatura de 650 °C alcançou-se um crescimento homogêneo, enquanto a 800 °C poucos NTC's são encontrados.

Figura 4.5 – Imagens de MEV-FEG da superfície da FC (a) sem sizing, e após 5 minutos de deposição de NTC's a (b) 650 °C e (c) 800 °C.



Fonte: Produção do Autor.

Embora o crescimento a 650°C demonstrou ser o indicado por manter a resistência a tração da FC, a taxa de deposição de NTC's não se mostrou tão elevada quanto o esperado. Neste ponto, a solução encontrada foi a deposição de uma barreira de difusão antes do crescimento, para aumentar a eficácia das partículas catalíticas e assim aumentar a taxa de deposição. Observa-se na Figura 4.5 que apesar de mais uniforme, a densidade de NTC's é baixa para o crescimento direto sobre a fibra. Parte importante do trabalho de estabelecimento de uma metodologia de crescimento sobre as FC foi encontrar um pré-tratamento que permitisse um crescimento homogêneo e denso. O tratamento estabelecido foi a exposição das FC ao Hexametildisiloxano (HMDSO), composto inorgânico com uma pressão de vapor de 43 hPa (a 20 °C).

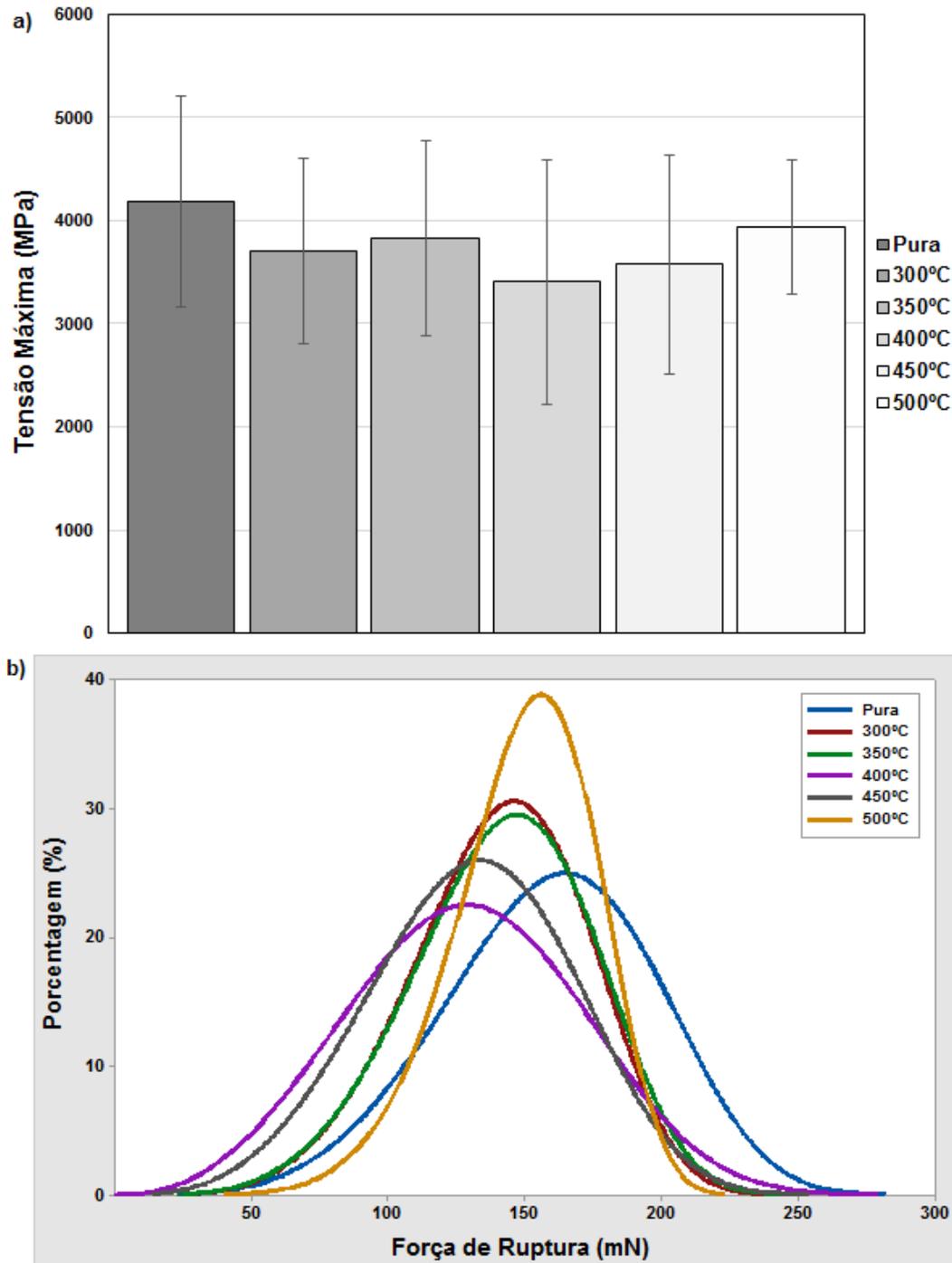
Antes de ensaiar as fibras após a deposição de NTC's usando o HMDSO, foram realizados testes de tração em monofilamentos expostos ao HMDSO, em diferentes temperaturas. Este composto foi depositado na superfície da FC através do arraste do seu vapor direcionado ao interior do reator, sob fluxo de argônio (200 sccm), e a FC foi exposta a temperaturas entre 300°C a 500°C durante 10 minutos.

Como indicado na Figura 4.6b, a deposição do HMDSO não traz perdas significativas à resistência a tração das amostras, mantendo valores de tensão de ruptura entre 3406 e 3939 MPa. Com isso constatamos a viabilidade de utilizá-lo como precursor de Si para formarmos a barreira difusora para partículas catalíticas. Após o tratamento com HMDSO, foi necessária a exposição da FC a oxigênio para que o crescimento de NTC's seja possível.

Para finalizar a fase do estudo da tração em monofilamentos, foram testadas fibras após cada uma das etapas para o crescimento de NTC's, as quais são:

1. Remoção do sizing.
2. Exposição ao HDMSO e oxidação.
3. Crescimento de NTC's em 2 e 5 minutos.

Figura 4.6 – a) Tensão de Ruptura e b) Curvas da Distribuição de Weibull da força de ruptura, nas amostras tratadas com HMDSO durante 10 minutos.

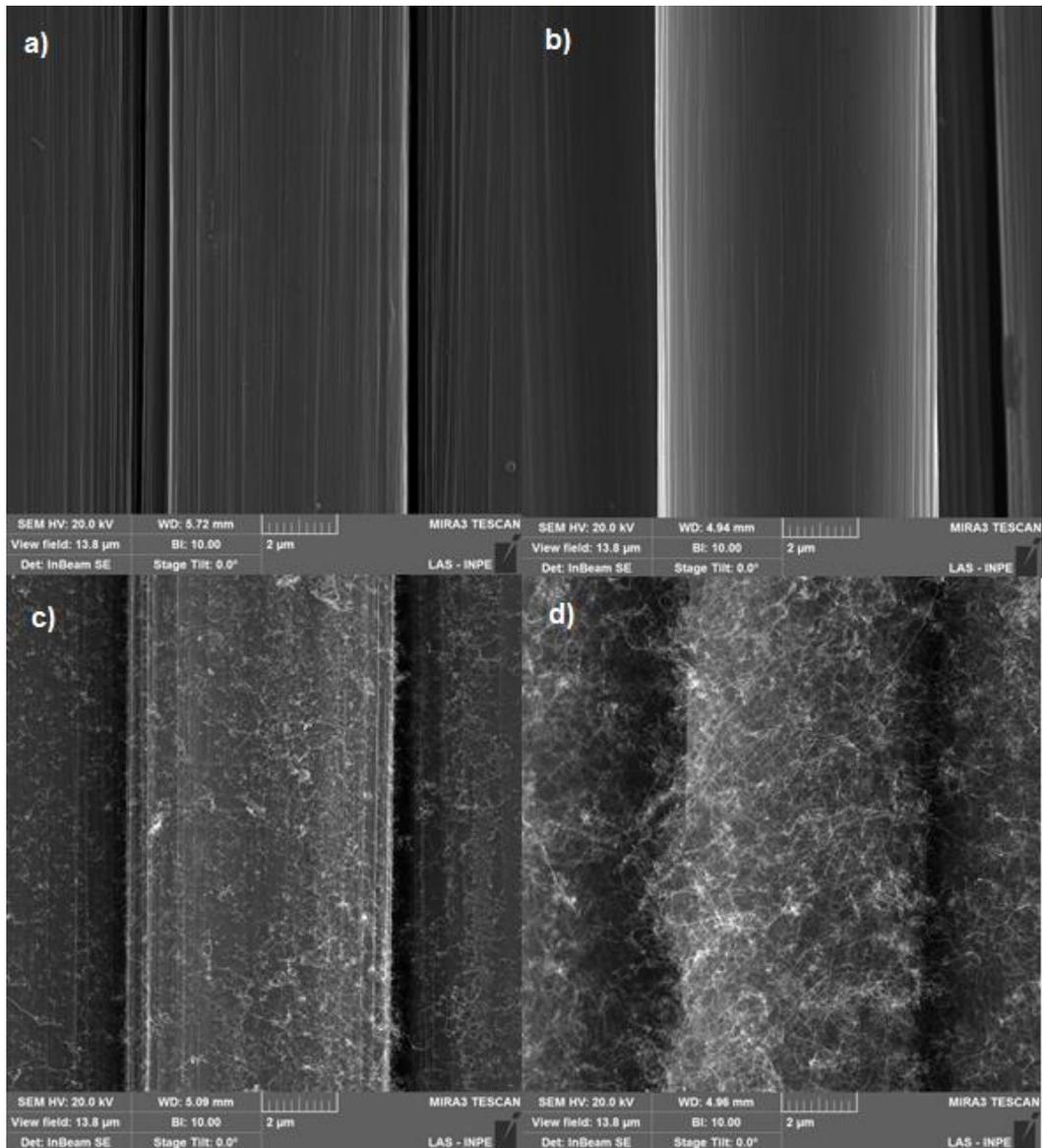


Fonte: Produção do Autor.

Foram escolhidos os tratamentos de 2 e 5 minutos devido a que estes apresentaram densidades de NTC's que, comparadas com outros trabalhos anteriores, seriam suficientes para gerar uma boa molhabilidade

da resina na FC [110]. Na Figura 4.7 apresenta-se as imagens morfológicas das fibras puras e após os três processos em estudo.

Figura 4.7 – Micrografias MEV-FEG da FC: a) pura, b) após tratamento com HMDSO e oxidação, c) com deposição de NTC's por 2 minutos e d) com deposição de NTC's por 5 minutos.

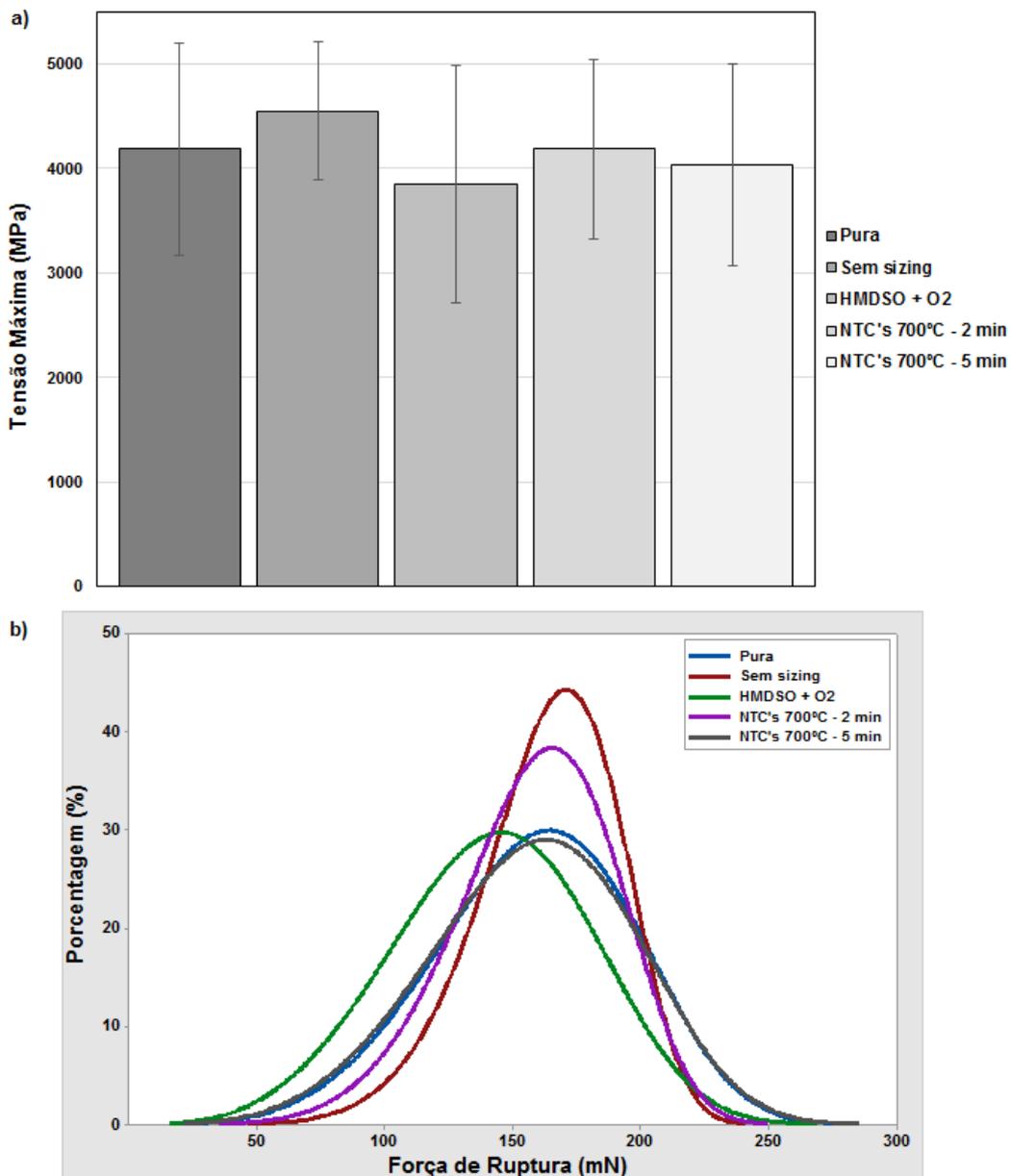


Fonte: Produção do Autor.

Os resultados da Figura 4.8 mostram como as fibras mantiveram a resistência sob cargas de tração em todas as etapas de crescimento de nanotubos. Ao retirar o sizing, as amostras não só mantiveram o valor médio da tensão de ruptura, 4550 MPa aproximadamente, como também mostraram um desvio padrão menor, comparas com as amostras puras. Os

valores de tensão de ruptura para crescimentos de 2 e 5 minutos foram 4186 e 4030 MPa, respectivamente, próximos à tensão das fibras puras (4186 MPa). Conclusivamente, o processo desenvolvido para a preparação de FC e deposição de NTC tem influência desprezível sobre as propriedades mecânicas da FC.

Figura 4.8 – a) Tensão de Ruptura e b) curvas da Distribuição de Weibull da força de ruptura, nas amostras sem sizing, com camada de HMDSO/oxidação e NTC's crescidos na superfície.



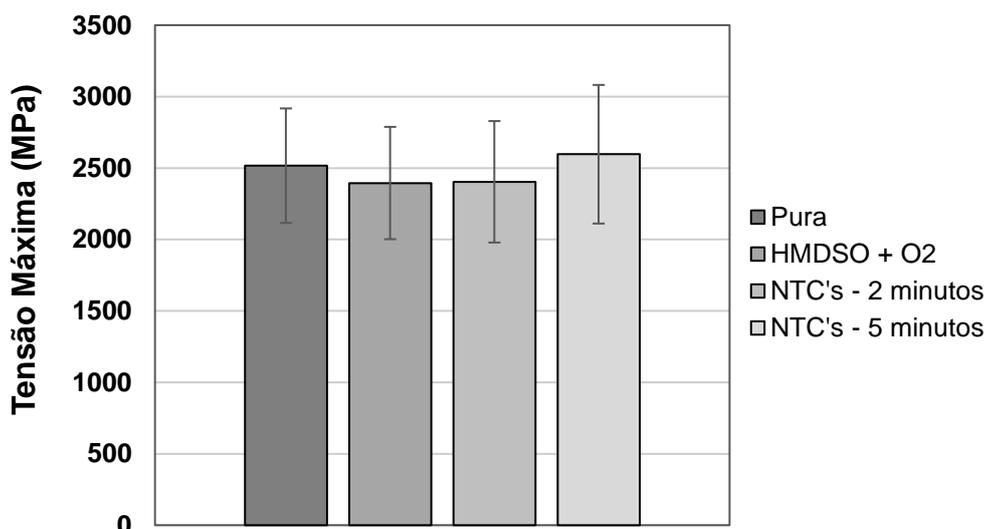
Fonte: Produção do Autor.

4.2 Ensaio de Tração Longitudinal

O ensaio anterior proporciona a possibilidade de estudar a resistência de uma única fibra, sem a interação dela com a resina. De outra forma, o teste de tração longitudinal permite a análise das características de uma corda inteira de FC, impregnando-as com uma camada fina de resina. A proposta da impregnação de resina é providenciar para a fibra, quando consolidada, uma manipulação fácil para montar os corpos de prova e evitar que a individualidade das fibras altere a forma de ruptura durante o ensaio de tração.

Da mesma forma que no teste anterior, no início foram ensaiadas fibras puras. Na Figura 4.9 apresentam-se os resultados obtidos através dos ensaios de tração longitudinal, tanto para as fibras após o tratamento com HMDSO e oxidação, como das fibras após crescimento de NTC's durante 2 e 5 minutos. A tensão de ruptura nas fibras puras teve um valor de 2516 MPa. Também na Figura 4.9 observa-se como fibras após o tratamento com HMDSO e oxidação obtiveram uma tensão de ruptura de 2395 MPa, próxima ao valor da fibra pura. Da mesma forma, as fibras com crescimentos de NTC's de 2 e 5 minutos, com valores de 2404 e 2597 MPa, respetivamente.

Figura 4.9 – Tensão Máxima de ruptura no ensaio de tração longitudinal em cada etapa do tratamento.



Fonte: Produção do Autor.

A forma de ruptura das fibras puras comparadas com as fibras com NTC's resultou visualmente diferente. Na Figura 4.10 são mostradas imagens dos corpos de prova após o ensaio de tração longitudinal. As fibras puras (Figura 4.10a) exibiram uma ruptura com uma separação maior de filamentos, apresentando fraturas tipo vassoura. Por outro lado, na Figura 4.10b observa-se uma compactação maior entre as fibras e a resina, criando regiões de fibras aglomeradas. Estas imagens mostram como os NTC's crescidos na superfície influenciaram na ligação da interfase FC-resina.

Figura 4.10 – Corpos de prova após ensaio de tração longitudinal de: a) fibras puras e b) com crescimento de NTCs.



Fonte: Produção do Autor.

De forma geral, constatou-se a conservação da resistência à tração das fibras após os tratamentos superficiais. Além disso, destaca-se o fato de existir uma influência dos NTC's na interação da fibra com a resina, existindo uma maior agregação entre os filamentos da FC. A primeira evidência deste resultado é de que os NTC's teriam melhorado as propriedades interfaciais entre fibra e matriz. No entanto, este teste não autoriza caracterizar isto de forma definitiva e, outros testes são necessários para conhecer estas propriedades interfaciais.

4.3 Teste com Nanoindentador

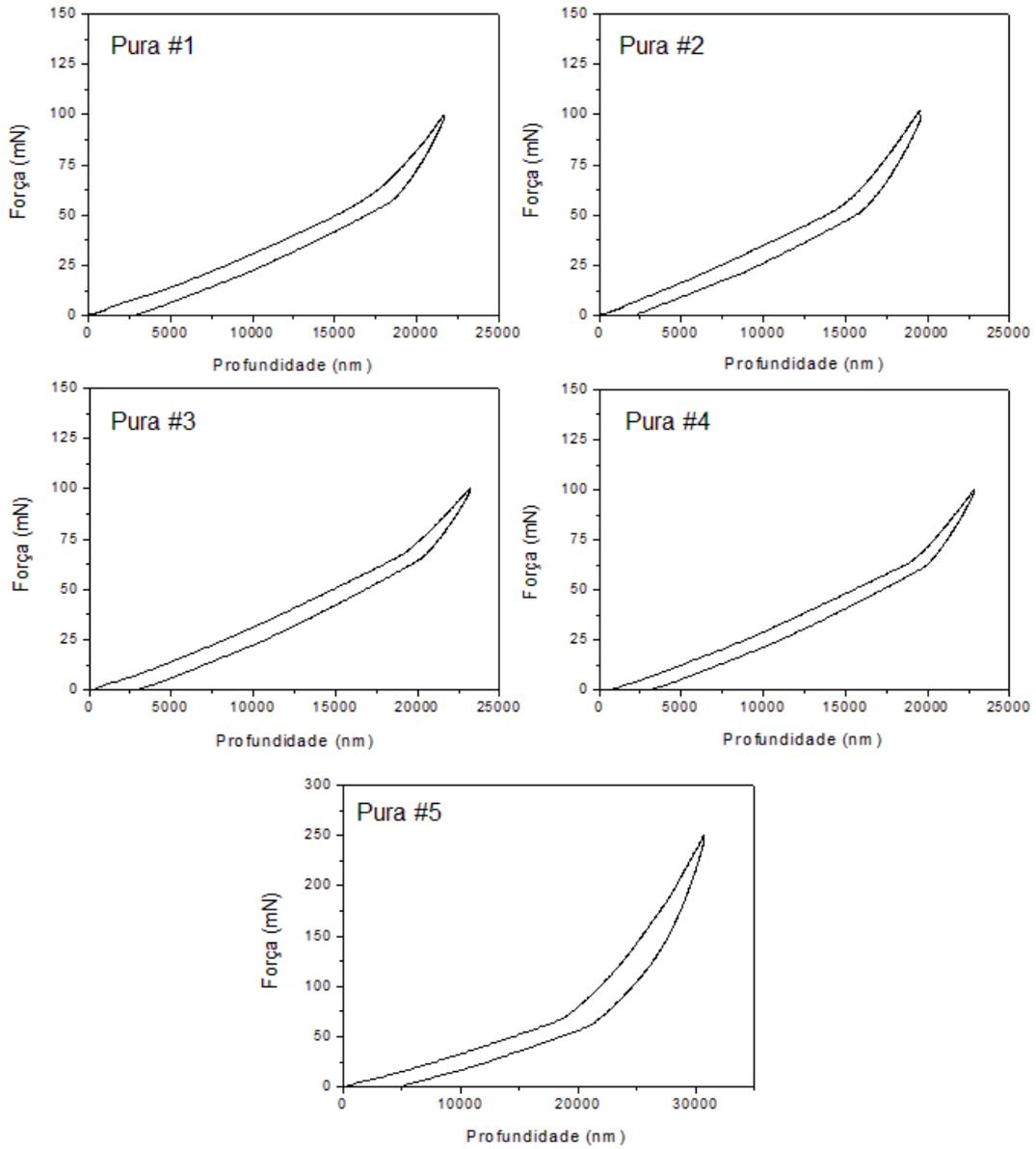
Nesta etapa do trabalho foi feito um estudo das propriedades interfaciais entre a FC e a resina usando um nanoindentador.

Dentro dos diferentes tipos de testes apresentados na literatura, escolheu-se o teste do nanoindentador, por contar com o equipamento necessário, além da produção das amostras ser relativamente simples. O processo teve a dificuldade do diâmetro da fibra, isto porque o nanoindentador utilizado conta com uma ponta tipo Berkovich, e a fibra usada tem um diâmetro de 7 μm , menor em comparação com a fibra utilizada no trabalho de referência [104], cujo diâmetro é 15 μm . Conseqüentemente, a ponta do nanoindentador entra em contato com a resina nas bordas da fibra durante o teste. Apesar desta limitação, foi possível realizar os testes tanto em fibra puras, como em filamentos de fibras que passaram pelo processo de deposição de NTC's na superfície do feixe de fibras. Os filamentos assim testados provavelmente não continham NTC's.

Na Figura 4.11 são apresentadas as curvas de força em função da profundidade de indentação de cinco fibras puras. Nas primeiras quatro amostras foi aplicada uma carga máxima de 100 mN, e na última uma força maior de 250 mN. Em todas as curvas, nota-se uma mudança de inclinação quando uma força de aproximadamente 60 mN é atingida. Essa mudança ocorre devido à ponta entrar em contato com a resina localizada na borda da fibra, mudando os valores de carga abruptamente. Por conseguinte, o segundo estágio da curva representa a resistência que a resina oferece à ponta do nanoindentador. A mudança na inclinação em valores diferentes de indentação, de 15000 a 20000 nm, pode estar relacionado à diferença na espessura das amostras (15-30 μm) e ao fato da amostra apresentar uma liberdade de movimento pelo furo de 300 μm do porta-amostra.

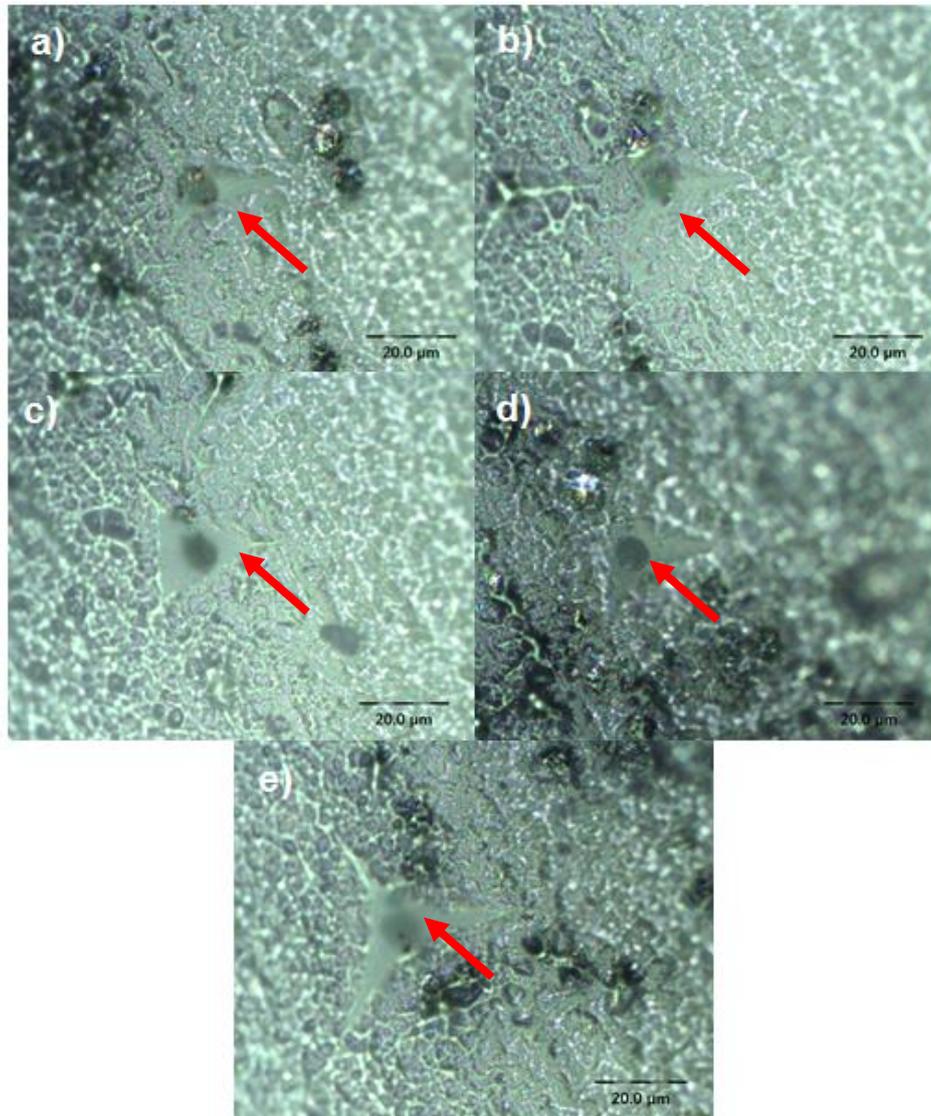
As imagens das amostras após a indentação, realizadas pelo microscópio acoplado ao nanoindentador, são mostradas na Figura 4.12, deixando em evidência que as fibras foram atingidas pela ponta do nanoindentador na região central das mesmas.

Figura 4.11 – Curvas de Força em função da Profundidade das fibras puras.



Fonte: Produção do Autor.

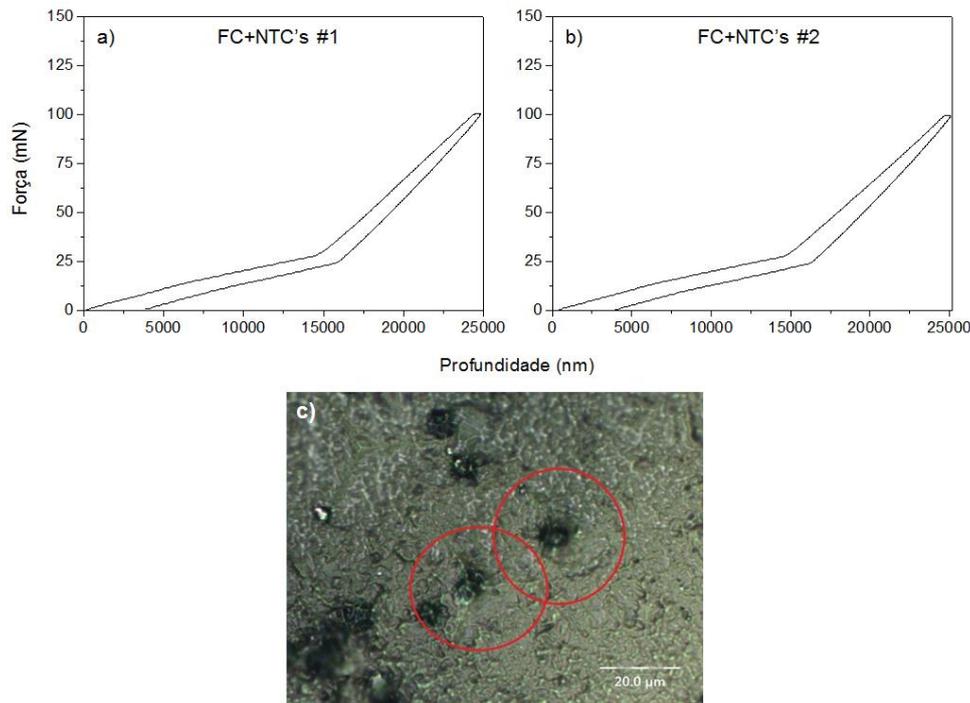
Figura 4.12 – Microscopia das amostras puras após indentação, aplicando uma carga máxima de: a-d) 100 mN e e) 250 mN.



Fonte: Produção do Autor.

Posteriormente, foram realizados testes em fibras que passaram pelo processo de crescimento de NTC's na superfície. Na Figura 4.13 mostram-se as curvas de força em função da profundidade de indentação. Tais curvas também apresentaram uma alteração na inclinação, em ambos os casos isso aconteceu quando a força aplicada era de aproximadamente 30 mN, metade do valor das fibras puras. Este resultado pode ser atribuído a uma maior facilidade de separação da interface fibra-resina, causado pelos tratamentos superficiais aos quais foram submetidos.

Figura 4.13 – a) Curvas de Força em função da Profundidade das fibras com NTC's e b) microscopia após o teste do nanoindentador.



Fonte: Produção do Autor.

Analisando estes resultados podemos deduzir que as fibras submetidas ao crescimento de NTC's apresentam uma resistência interfacial menor, da ordem de metade da resistência observada nas fibras puras, as quais contam com presença de sizing do fabricante, um tratamento superficial importante para o aumento na molhabilidade e aderência da resina na fibra.

Apesar destas FC terem sido submetidas ao crescimento de NTC's é difícil de selecionar entre elas aquelas que têm nanotubos depositados, uma vez que estes se depositam apenas nos filamentos expostos na superfície da corda durante o processo. No manuseio para fazer estes corpos de prova, devido à remoção do sizing existe um grande entrelaçamento entre as fibras e não é possível identificar no corpo de prova se a fibra sob teste teve a deposição de NTC's ou não. O mais provável é que não e as fibras aqui testadas não tenham NTC's em sua superfície. Devemos ressaltar que esta menor resistência interfacial entre o filamento de fibra e a matriz não é coerente com o resultado de maior agregação encontrado no teste de tração longitudinal. Estes dois testes em conjunto nos dá uma imagem da

corda de FC com os filamentos superficiais tendo uma melhor adesão à matriz, devido à presença dos NTC's, e com os filamentos internos com menor adesão à matriz, devido à remoção do sizing.

Apesar dos fabricantes de FC não divulgarem a composição do sizing, existem diversos trabalhos que exploram tratamentos superficiais com a mesma finalidade. Um desses tratamentos será utilizado para o estudo das propriedades interlaminares a seguir.

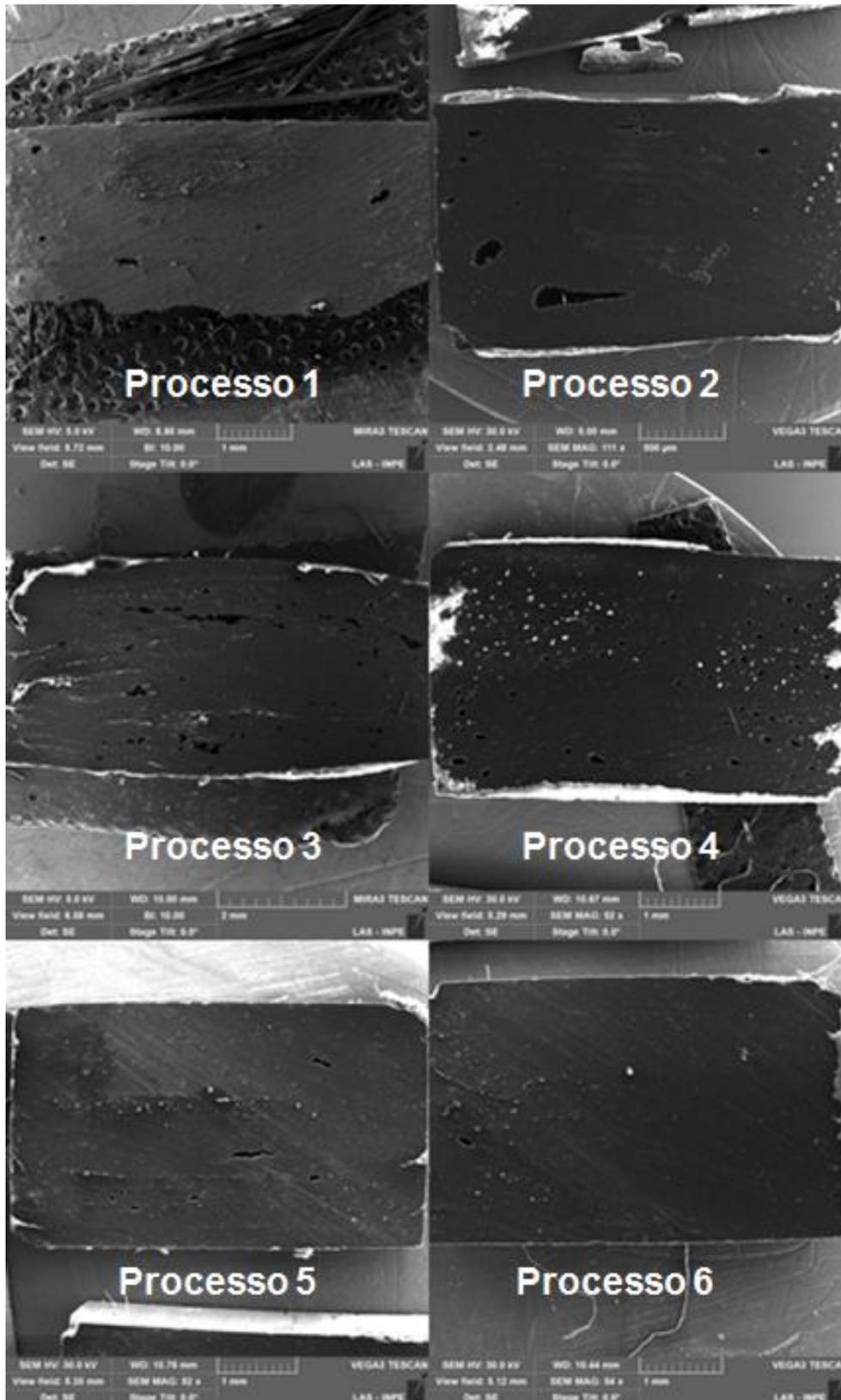
4.4 Ensaio de Cisalhamento Interlaminar

Como foi ilustrado no capítulo de materiais e métodos, a confecção dos corpos de prova para o ensaio de cisalhamento foi feita de forma manual. Antes de realizar os ensaios, foi analisado o conteúdo de vazios das amostras, de forma que os compósitos tivessem valores aceitáveis de porosidade afim de não influenciar os resultados dos ensaios. O trabalho de Costa et al. [111] indica que conteúdo de vazios acima de 0,55% diminuem a resistência ao cisalhamento interlaminar dos compósitos a base de FC e resina epóxi. A opção de realizar os corpos de prova manualmente se deveu à FC utilizada (corda de 12.000 filamentos), que só permitia fazer amostras de compósitos unidirecionais.

O conteúdo de vazios nas amostras de referência foi calculado usando o software Image J, e as micrografias utilizadas para esta análise são mostradas na Figura 4.14.

O primeiro processo de confecção baseou-se na impregnação das camadas de FC com resina, sobre uma chapa metálica lisa, retirando o excesso antes de colocar no molde, e estas camadas eram sobrepostas uma sobre a outra, até completar 20 camadas. O conteúdo de vazios resultou em 7%, deixando a amostra quebradiça. No segundo processo, foi acrescentada uma gota de resina sobre a fibra recém impregnada (uma vez posicionada no molde) e espalhada, isto de maneira intercalada, na sobreposição das camadas do compósito.

Figura 4.14 – Micrografias MEV-FEG do corte transversal de amostras com processos diferentes de confecção, utilizadas para análise de conteúdo de vazios.



Fonte: Produção do Autor.

Na Tabela 4.1 podemos observar como o conteúdo de vazios diminuiu com o aumento de gotas entre as camadas, chegando no processo seis, o qual consistiu em adicionar três gotas de resina em todas as camadas do compósito, resultando numa porosidade de 0,2%. Foi verificado que este processo era repetitivo, sempre fornecendo porosidade da ordem de 0,2% aproximadamente, em todos os tipos de amostras testados.

Tabela 4.1 – Conteúdo de vazios nos processos de confecção dos compósitos.

Processo	Técnica	Porosidade
1	Sem gotas de resina entre as camadas.	~7%
2	Uma gota de resina intercalada entre as camadas.	~2,1%
3	Uma gota de resina em todas as camadas.	~2%
4	Duas gotas de resina numa camada e uma gota na seguinte camada.	~1,5%
5	Duas gotas de resina em todas as camadas.	~0,8%
6	Três gotas de resina em todas as camadas.	~0,2%

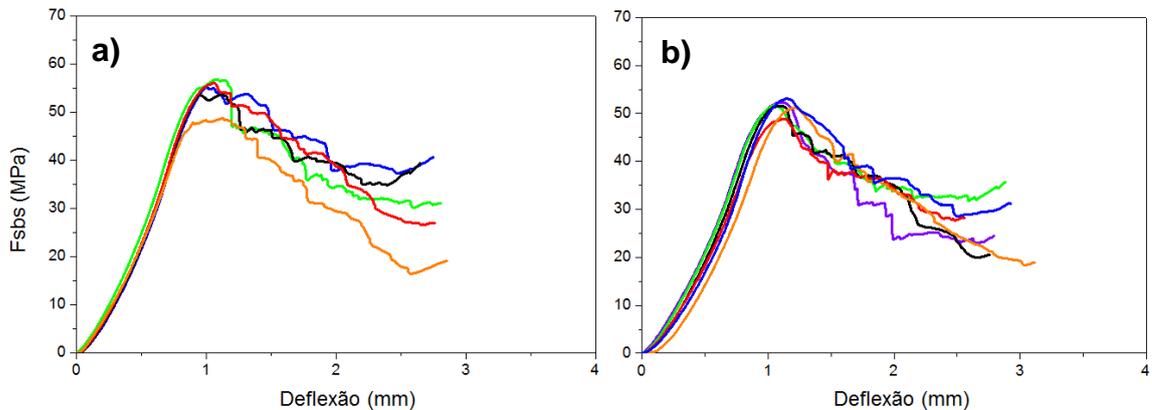
Fonte: Produção do Autor.

Após estabelecer o processo de confecção dos compósitos, foram realizados os ensaios de cisalhamento interlaminar.

Inicialmente, foram testadas um grupo de amostras com FC's puras e outro grupo com tratamento com HMDSO e oxidação, com a finalidade de analisar a influência deste tratamento na tensão de cisalhamento.

Na Figura 4.15 podemos ver os gráficos de tensão de cisalhamento em função da deflexão em ambos os casos. Nas amostras puras, a tensão de cisalhamento (F_{sbs}) máxima resultou em média 55 MPa. Por outro lado, as amostras com tratamento usando HMDSO e oxidação obtiveram uma tensão máxima em média de aproximadamente 51 MPa, similar aos compósitos com fibras puras. Nas duas condições em estudo, a tensão máxima ocorreu numa deflexão de 1 mm, aproximadamente.

Figura 4.15 – Gráficos de Tensão de Cisalhamento em função da deflexão para amostras: a) puras e b) com tratamento superficial de HMDSO e oxidação.



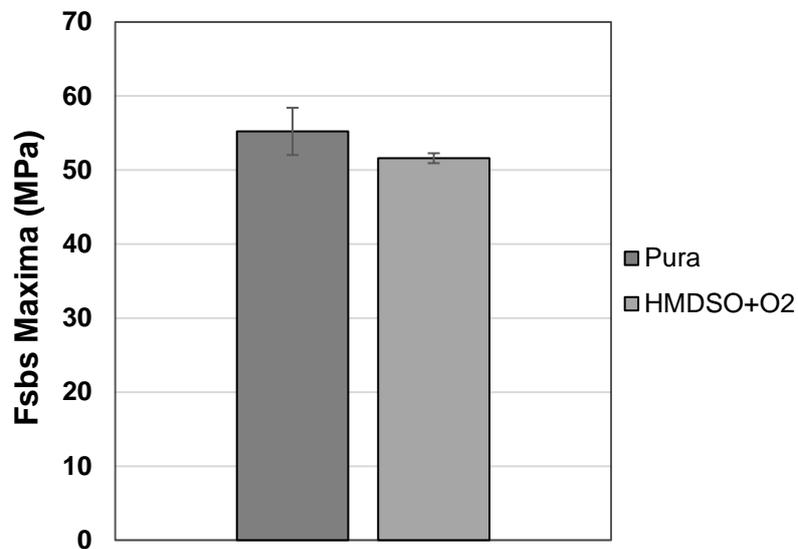
Fonte: Produção do Autor.

Na Figura 4.16 mostra-se o valor médio da tensão máxima de cisalhamento dos compósitos em ambos casos e observa-se um desvio padrão menor nas amostras com tratamento com HMDSO e oxidação, comparadas com as amostras puras.

Através destes resultados, podemos constatar que houve uma pequena diminuição na resistência ao cisalhamento nas amostras tratadas, de aproximadamente 7%, porém, esse valor de tensão máxima nas amostras tratadas encontra-se dentro do desvio padrão das amostras puras, demonstrando que dito tratamento, não influenciou significativamente na resistência ao cisalhamento interlaminar dos compósitos.

Posteriormente, foram realizados os ensaios de cisalhamento interlaminar nos corpos de prova com baixa densidade de NTC's (2 minutos de processo de crescimento) e com alta densidade (5 minutos de processo de crescimento). Os testes de cisalhamento das amostras puras foram repetidos devido a que foi empregada uma outra máquina com as mesmas capacidades da usada anteriormente, e nas mesmas condições determinadas pela norma.

Figura 4.16 –Tensão de Cisalhamento (F_{sbs}) de amostras puras e amostras com tratamento de HMDSO e oxidação.



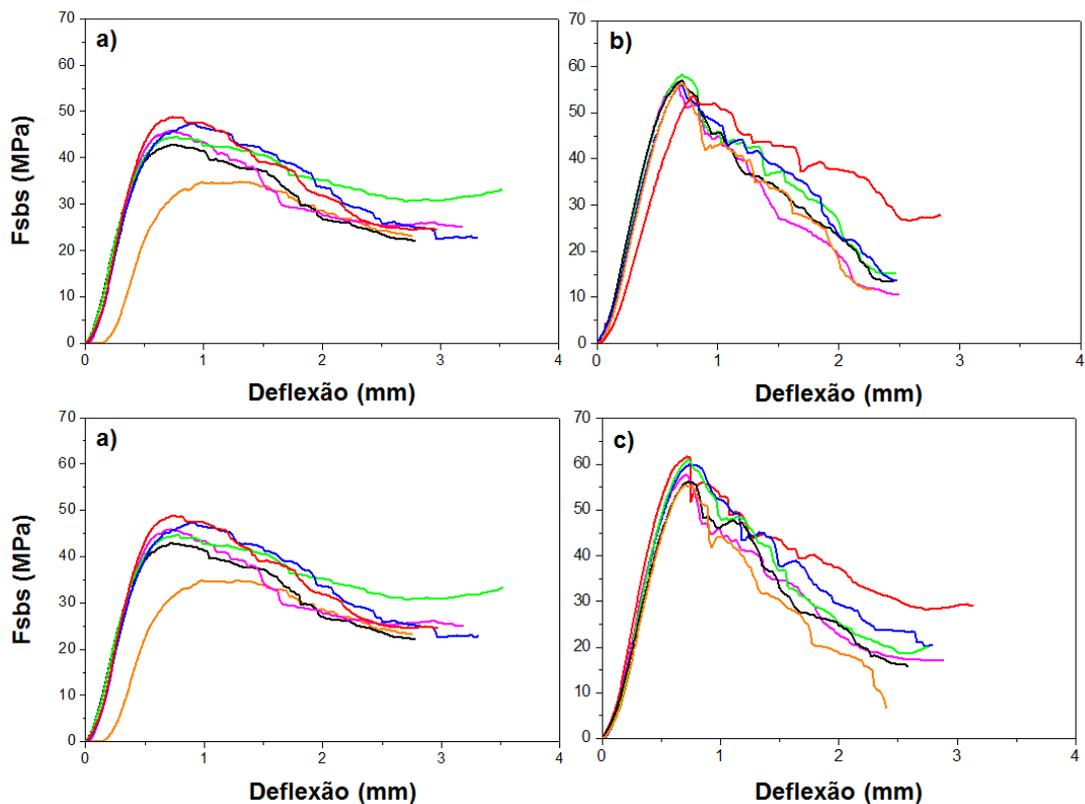
Fonte: Produção do Autor.

Nos gráficos da Figura 4.17 se observa um aumento da F_{sbs} máxima, tanto para amostras com baixa como com alta densidade de NTC's. As amostras puras obtiveram uma tensão máxima média de 45 MPa, e as amostras com baixa e alta densidade de NTC's apresentaram uma tensão máxima média de 56 e 59 MPa, respectivamente.

As curvas apresentam um comportamento diferente com a presença dos NTC's. Enquanto os compósitos de fibras puras tiveram uma taxa de deflexão menor (indicado pela inclinação das curvas), as amostras com NTC's mostraram taxas de deflexão maior após atingir a força máxima de cisalhamento, alterando a inclinação das curvas.

Com isso, podemos deduzir que existe uma maior resistência ao cisalhamento no plano central causado pelos NTC's, que pode ser atribuída à absorção de energia que os nanotubos oferecem ao estar cobrindo radialmente as fibras, de forma que uma parte deles encontram-se posicionados na mesma direção da força cisalhante. Não obstante, a taxa de deflexão, proveniente da velocidade de delaminação das camadas, foi superior nas amostras com NTC's, comparadas com as puras.

Figura 4.17 – Gráficos de Tensão de Cisalhamento em função da deflexão para amostras: a) puras, b) baixa densidade de NTC's e c) alta densidade de NTC's.



Fonte: Produção do Autor.

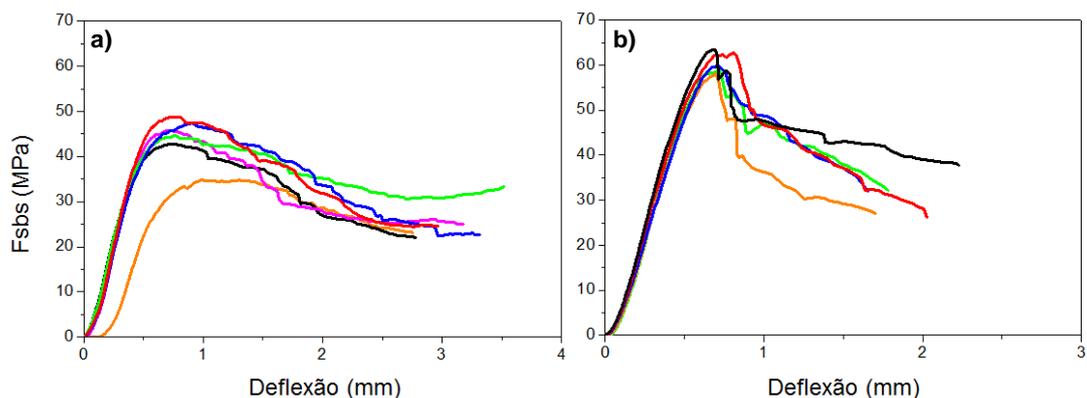
Como foi dito anteriormente no estudo de propriedades interfaciais, tornou-se necessário o uso de um tratamento superficial após o crescimento dos NTC's sobre a fibra, para assim aumentar a molhabilidade e aderência desta superfície com a resina.

Entre os métodos encontrados na literatura, foi selecionado um processo apresentado nos trabalhos de Fernandez et al. [112] e Ren et al. [113], onde utilizaram uma pequena quantidade da própria resina epóxi (sem o endurecedor) diluída em acetona. Nesta mistura, a FC deve ser rapidamente mergulhada e logo deixada em repouso para a evaporação da acetona, permitindo depositar a resina. Neste método foi usado 1% da própria resina destinada à confecção dos compósitos, diluída em acetona. Logo após das FC's serem mergulhadas nessa solução, foram deixadas em repouso à temperatura ambiente. As amostras assim tratadas foram denominadas amostras com resizing.

Foram realizados ensaios de cisalhamento interlaminar nos compósitos com alta densidade de NTC's e aplicação de camada de resizing. Neste caso, como mostrado na Figura 4.18, houve também um aumento na F_{sbs} máxima. Nas amostras cobertas com resizing obteve-se uma média de tensão máxima de 60 MPa, maior que tensão de 45 MPa obtida nas amostras puras.

A taxa de deflexão teve variações após a tensão máxima nas amostras tratadas. Num primeiro estágio, a curva mostrou uma alta taxa de deflexão, diminuindo abruptamente a tensão de cisalhamento, e logo, essa taxa de deflexão diminuiu, tornando-se similar ao desempenho das amostras puras.

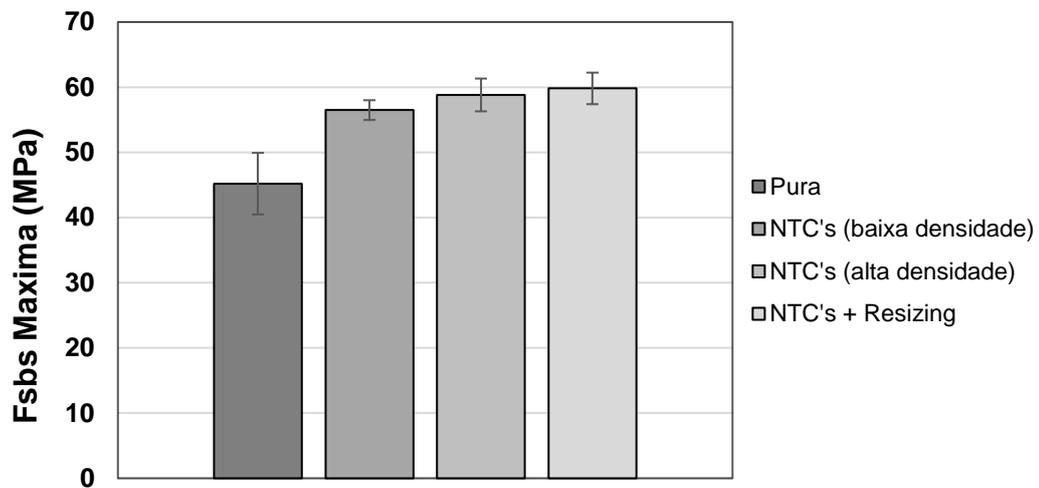
Figura 4.18 – Gráficos de Tensão de Cisalhamento em função da Deflexão para amostras: a) puras e b) com NTC's e resizing.



Fonte: Produção do Autor.

O valor médio da F_{sbs} máxima para todos os casos em estudo, são mostrados na Figura 4.19. Amostras com baixa densidade de NTC's apresentaram um aumento da F_{sbs} máxima de 25%, enquanto as amostras com alta densidade de NTC's incrementou 30% essa mesma tensão. O maior aumento da F_{sbs} se obteve nos compósitos com NTC's e camada de resizing, resultando em 34% de aumento na resistência ao cisalhamento no plano central.

Figura 4.19 – Tensão de Cisalhamento (F_{sbs}) de amostras puras, fibras com baixa e alta densidade de NTC's e fibras com NTC's e camada de resizing.



Fonte: Produção do Autor.

A fim de estudar as diferenças das taxas de deflexão das curvas, realizaram-se linhas de tendência nos pontos após atingir a tensão máxima, e o coeficiente angular foi usado como representação da taxa de deflexão. A Tabela 4.2 apresenta os valores dos coeficientes angulares das linhas em amostras puras e tratadas com HMDSO e oxidadas. Neste caso podemos verificar como o tratamento, antes da deposição de NTC's, não influenciou consideravelmente o coeficiente angular médio (15.2 ± 3.5 N/mm³) comparado com os compósitos de fibra pura (13.0 ± 4.4 N/mm³). Isto confirma, como foi visto nas curvas de tensão de cisalhamento, que o pretratamento não afeta a taxa de deflexão e, conseqüentemente, a delaminação durante o ensaio de cisalhamento.

Na Tabela 4.3 temos o valor médio dos coeficientes angulares para amostras puras, com baixa e alta densidade de NTC's e com resizing. Os resultados mostram um aumento significativo da taxa de deflexão nos compósitos com baixa e alta densidade de NTC's, dobrando o valor das amostras com fibras puras. No caso das fibras com NTC's e resizing, a taxa teve uma diminuição, comparadas aos compósitos com só NTC's, tendo duas amostras com coeficiente bastante próximo aos valores das amostras pura (7.77 e 14.5 N/mm³) e três amostras com resultados similares aos das fibras com NTC's (18.09 , 25.08 e 20.81 N/mm³).

Tabela 4.2 – Coeficientes angulares das linhas de tendência, a partir dos pontos após a tensão máxima, de FC's puras e tratadas com HMDSO e oxidadas.

Amostra	Pura (N/mm ³)	HMDSO e oxidação (N/mm ³)
1	13.04	16.73
2	11.16	9.06
3	10.46	18.52
4	18.77	12.98
5	19.93	17.31
6		13.61
Media	13.0±4.4	15.2±3.5

Fonte: Produção do Autor.

Tabela 4.3 – Coeficientes angulares das linhas de tendência, a partir dos pontos após a tensão máxima, em amostras puras, com baixa e alta densidade de NTC's e com resizing.

Amostra	Pura (N/mm ³)	Baixa densidade de NTC's (N/mm ³)	Alta densidade de NTC's (N/mm ³)	NTC's + Resizing (N/mm ³)
1	7.95	25.15	12.48	18.09
2	11.71	23.43	17.99	14.85
3	9.13	23.35	19.42	25.08
4	5.34	23	21.32	20.81
5	11.84	25.85	22.29	7.77
6	13	13.29	25.72	
Media	10.4±2.9	23.4±4.6	20.4±4.5	18.1±6.5

Fonte: Produção do Autor.

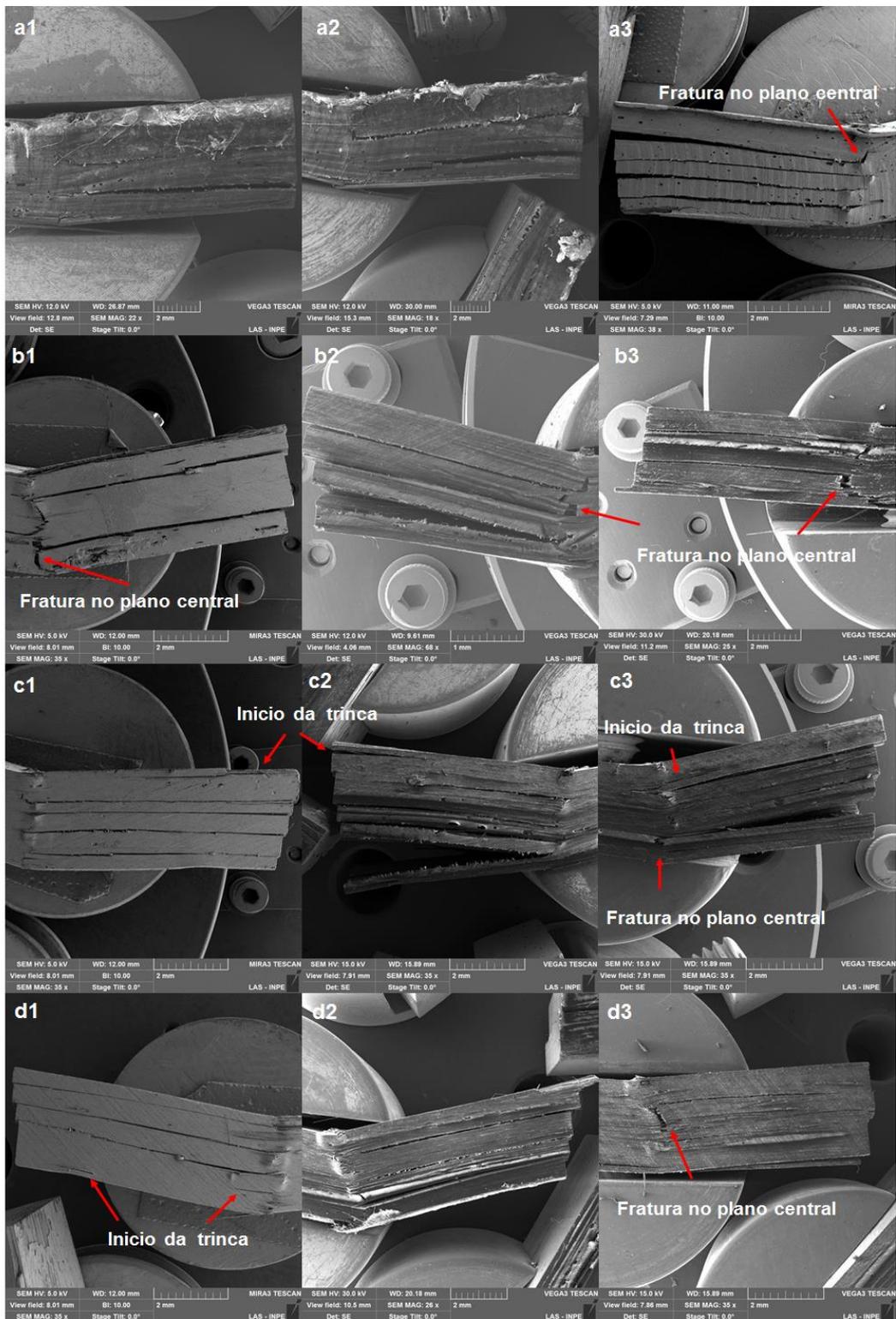
Em resumo, o tratamento de resizing mostrou diferentes resultados, indicando que o processo pode resultar em aderência entre as camadas de FC e a resina, diminuindo a taxa de deflexão. No entanto, a repetibilidade do processo não parece estar resolvida e em algumas amostras não aumenta a aderência entre as camadas. De forma geral, o processo mostrou a maior resistência ao cisalhamento no plano central, com uma tensão máxima alcançada (60 MPa), e uma melhora na taxa de deflexão.

4.4.1 Fractografia após Ensaio de Cisalhamento Interlaminar

Apesar do aumento na tensão de cisalhamento máxima, houve uma alteração na inclinação da curva após alcançar a tensão máxima nas amostras com NTC's. Para uma melhor análise dos resultados obtidos, foi realizado o estudo de fractografia nas amostras após o ensaio de cisalhamento. A Figura 4.20 mostra micrografias das diversas amostras após o ensaio.

Nas imagens podemos observar a delaminação de algumas camadas, a partir do plano central da amostra até as extremidades. Em todos os casos, as delaminações ocorreram somente numa lateral do corpo de prova, sendo o menor lado da divisão feita pelo rolete superior (lado direito e esquerdo do plano central de cisalhamento). Apesar do rolete superior ter sido posicionado no centro da amostra, o procedimento manual tem uma margem de erro, conseqüentemente essa divisão não é exata. Devido a isso, e pelo fato das amostras serem pequenas (18 mm de comprimento), essa pequena diferença de comprimento nos lados da amostra influenciou na delaminação quando realizado o ensaio.

Figura 4.20 – Micrografias MEV-FEG após o ensaio de cisalhamento de amostras com fibras: a) puras, b) com baixa densidade de NTC's, c) com alta densidade de NTC's e d) com NTC's e camada de resizing.



Fonte: Produção do Autor.

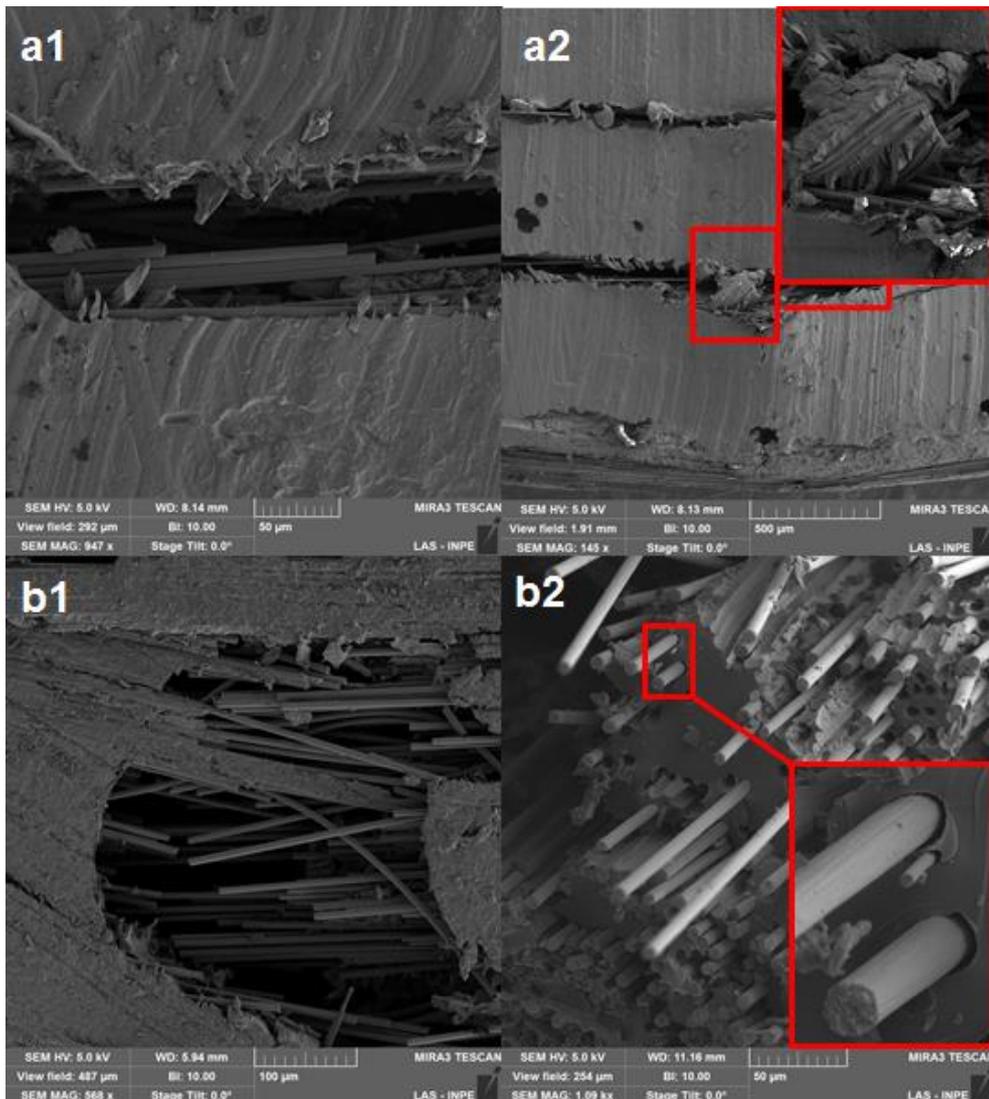
A Figura 4.20 também mostra como a quantidade de camadas delaminadas variou dentro de um mesmo grupo específico. Nas amostras com fibras puras (Figura 4.20a) o número de camadas delaminadas foi de 2 a 4, de igual forma nas amostras com baixa densidade de NTC's (Figura 4.20b). Dois compósitos com alta densidade de NTC's, nas Figuras 4.20c(1) e 4.20c(2), apresentaram 5 camadas delaminadas. No caso dos corpos de prova com NTC's mais resizing (figura 4.20d) podemos ver como se manteve o número de camadas delaminadas, entre 2 a 4. Alguns corpos de prova apresentaram fratura no plano central, como indicado na figura 4.20, especificamente em amostras com baixa densidade de NTC's, e em algumas com alta densidade e resizing.

As possíveis regiões onde podem ocorrer o início das trincas são mostrados também na figura 4.20, mostrando como as trincas podem começar nas extremidades da amostra (Figura 4.20c-1 e Figura 4.20c-2), ou na parte central (Figura 4.20c-3 e Figura 4.20d-1). O fator que determina isso são os vazios no compósito, o quais são pontos frágeis pela concentração de tensões.

Em geral, podemos constatar que o número de camadas delaminadas aumentou nos compósitos com alta densidade de NTC's, causando o aumento na taxa de deflexão. Por outro lado, as amostras com baixa densidade de nanotubos e com resizing não apresentaram esse aumento da área delaminada, isto pode indicar que o aumento na taxa de deflexão nas curvas de tensão se originou pela velocidade de delaminação, e não pela área total delaminada. Com isso, conclui-se que nos compósitos com fibras puras houve uma resistência maior à delaminação, enquanto nas amostras com NTC's essa resistência diminuiu, apesar da absorção de energia inicial dos nanotubos no plano central e uma maior tensão de cisalhamento.

Analisando internamente as camadas delaminadas da Figura 4.21, podemos notar uma alta molhabilidade da matriz nas fibras, impregnando-as de maneira uniforme, isto tanto nas fibras puras (Figura 4.21a) como as fibras com NTC's (Figura 4.21b). As fibras sem resina são produto da delaminação, separando as camadas de FC da matriz.

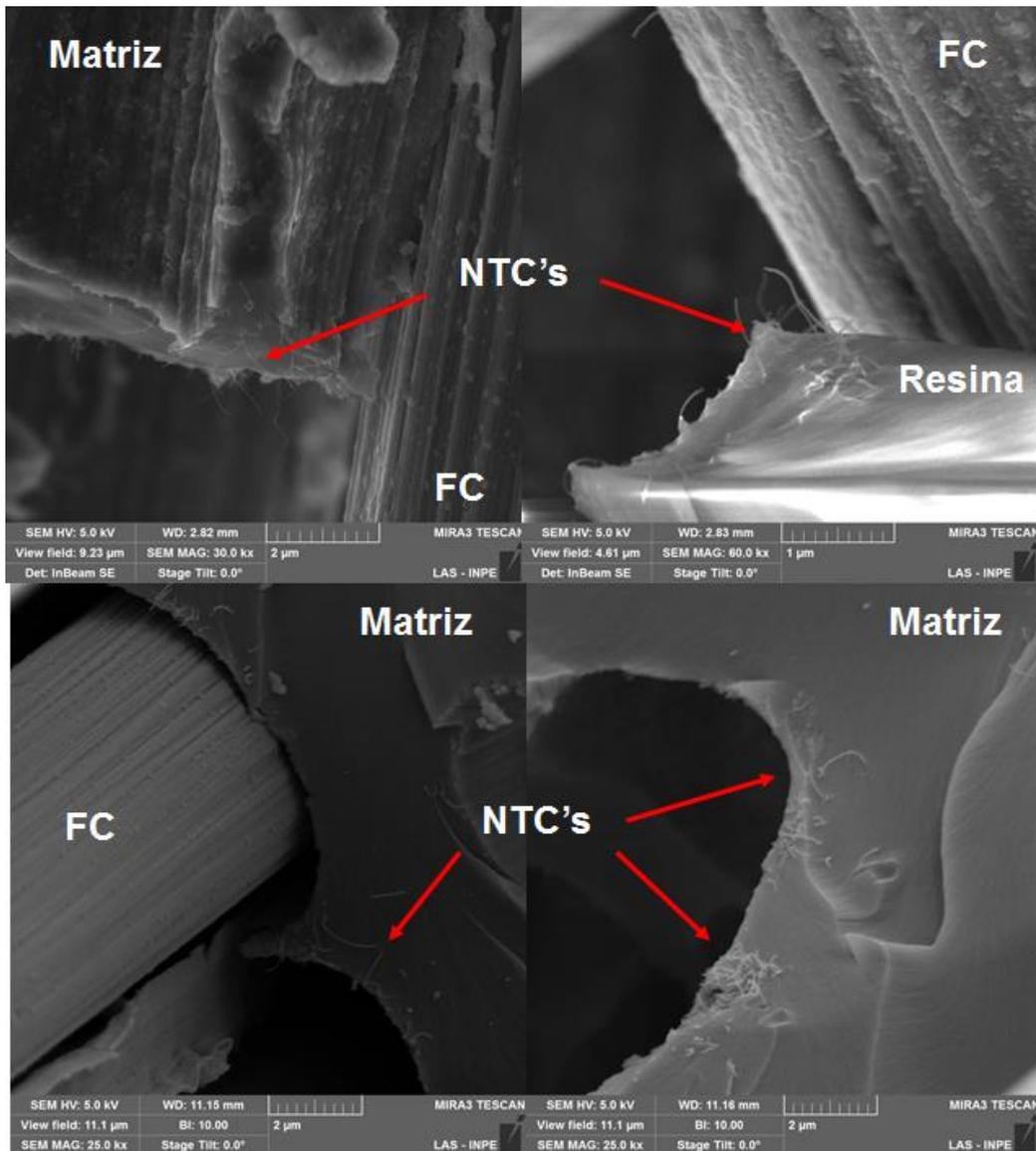
Figura 4.21 – Micrografias MEV-FEG das camadas delaminadas no ensaio de cisalhamento de amostras com fibras: a) puras e b) com NTC's.



Fonte: Produção do Autor.

Posteriormente, foram realizadas imagens no MEV-FEG, para analisar a localização dos NTC's dentro do compósito após o ensaio. As imagens da Figura 4.22 mostram como os nanotubos se encontravam dentro da resina, indicando uma transferência dos NTC's a partir da superfície da fibra para a matriz, sugerindo que os NTC's também foram impregnados pela resina.

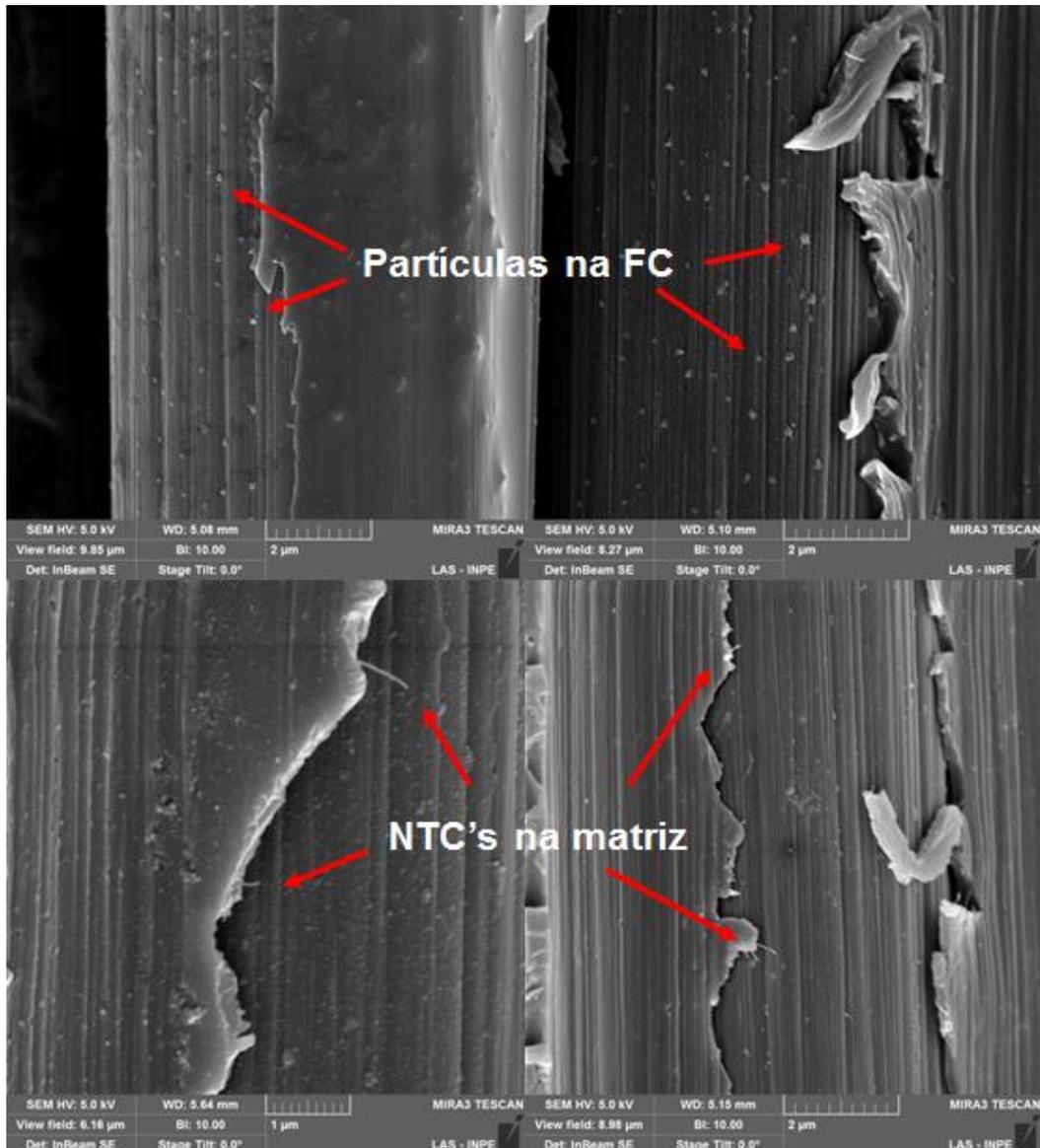
Figura 4.22 – Micrografias MEV-FEG dos NTC's encontrados na matriz, nos compósitos após o ensaio de cisalhamento.



Fonte: Produção do Autor.

Realizando uma análise com maior ampliação na superfície das fibras nas amostras com NTC's ensaiadas, na Figura 4.23 observam-se aglomerados nanométricos de ferro aderidos nessa superfície. Dessa forma, se conclui que os NTC's foram removidos da superfície das fibras, ficando dentro da resina, a partir das partículas catalisadoras. Estas partículas, por sua vez, permaneceram aderidas à superfície da fibra.

Figura 4.23 – Micrografias MEV-FEG das partículas catalisadoras na superfície das fibras, nos compósitos com NTC's após o ensaio de cisalhamento.



Fonte: Produção do Autor.

Esta observação é muito importante, porque ela indica um modo de crescimento de nanotubos tipo base, onde, devido à interação com o substrato a partícula catalisadora fica aderida a ele e o nanotubo cresce a partir dela. Este é um resultado importante do processo de crescimento a partir do catalisador flutuante. A formação da partícula catalisadora sobre a FC em um ambiente rico em carbono parece criar uma forte ligação entre a partícula e a FC. Isso não é observado com catalisadores pré depositados sobre a FC, onde as partículas de ferro tendem a corroer localmente a FC,

diminuindo sua resistência mecânica. Como os nanotubos estão necessariamente aderidos à partícula catalisadora, o que se observa na Figura 4.23 indica que os nanotubos foram arrancados de suas partículas catalisadoras durante a fratura do compósito, ficando localizadas no interior da matriz.

4.5 Ensaio de Tenacidade à Fratura

O estudo de delaminação em compósitos com NTC's realizou-se por meio de ensaios de tenacidade à fratura no modo I, utilizando uma pré-trinca de 75 mm de comprimento nas amostras. A análise da porosidade nas amostras não foi necessária neste caso, a mesma técnica de confecção de compósitos no estudo anterior foi aplicada e os valores de vazios se mantiveram constantes.

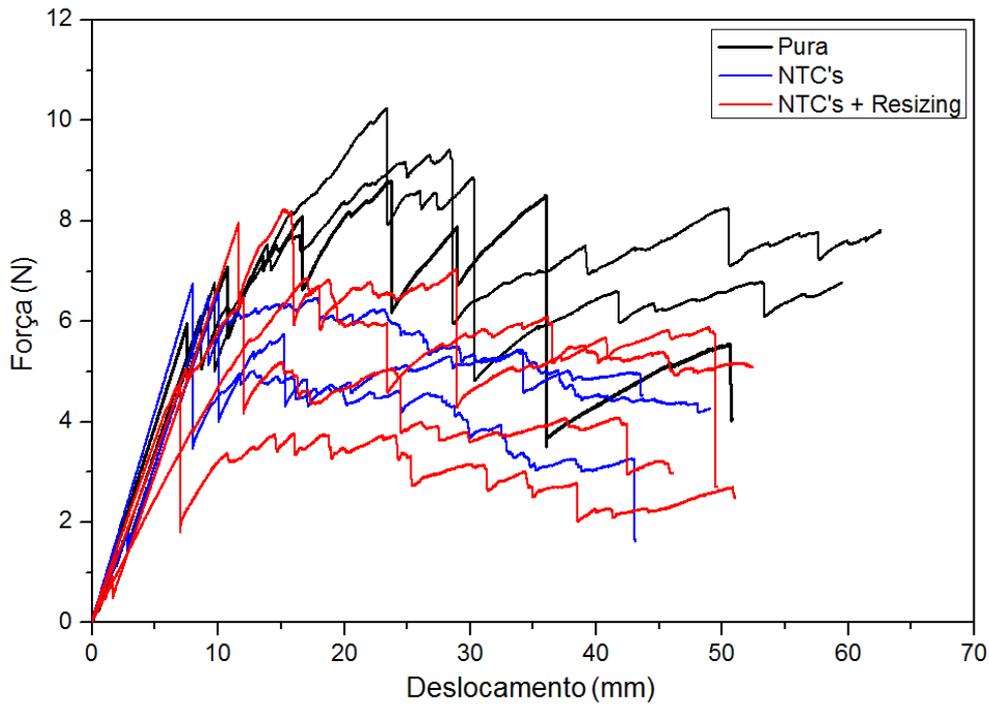
Na primeira etapa desta análise, foram testados três corpos de prova com FC puras, três amostras cujas duas camadas intermediárias continham NTC's na superfície, e finalmente, quatro amostras com as duas camadas intermediárias que continham NTC's mais o tratamento de resizing.

No gráfico da Figura 4.24 são apresentadas as curvas de força e deslocamento (ou abertura) dos dois blocos fixados no extremo das amostras com a pré-trinca. Observa-se uma resistência à delaminação maior nas amostras puras, uma delas atingindo 10 N de carga num deslocamento dos blocos de 25 mm. Os compósitos com NTC's mantiveram uma força de aproximadamente 5 N, após a primeira delaminação. Por outro lado, os compósitos com NTC's e resizing nas camadas intermediárias mostram uma maior discrepância entre eles, com valores de cargas suportadas entre 3 a 7 N.

O cálculo da taxa de liberação de energia de deformação (G_{IC}) para cada amostra também foi realizado, e os resultados são mostrados na Figura 4.25. Neste gráfico confirma-se a resistência à delaminação maior nas FC puras, comparadas com aquelas que têm NTC's na superfície nas duas camadas principais, e inclusive maior que aquelas com tratamento de resizing. O desvio padrão de G_{IC} mostrou-se também maior nas amostras

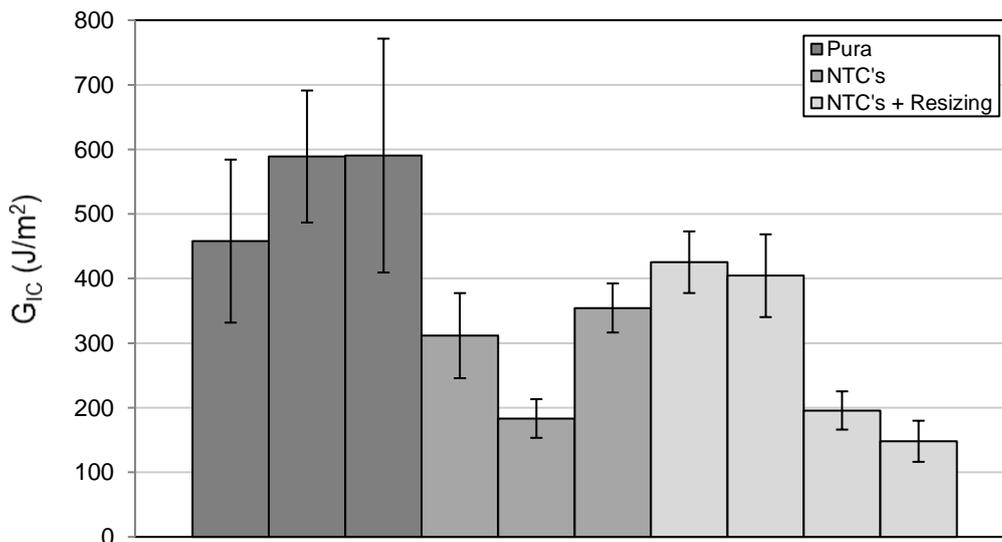
puras, indicando que durante a trajetória da trica existiam diferenças na aderência, com regiões com alta e baixa aderência.

Figura 4.24 – Curvas de Força em função do Deslocamento a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras puras, com NTC's e NTC's com resizing.



Fonte: Produção do autor.

Figura 4.25 – Taxa de Liberação de Energia a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras puras, com NTC's e NTC's com resizing.



Fonte: Produção do autor.

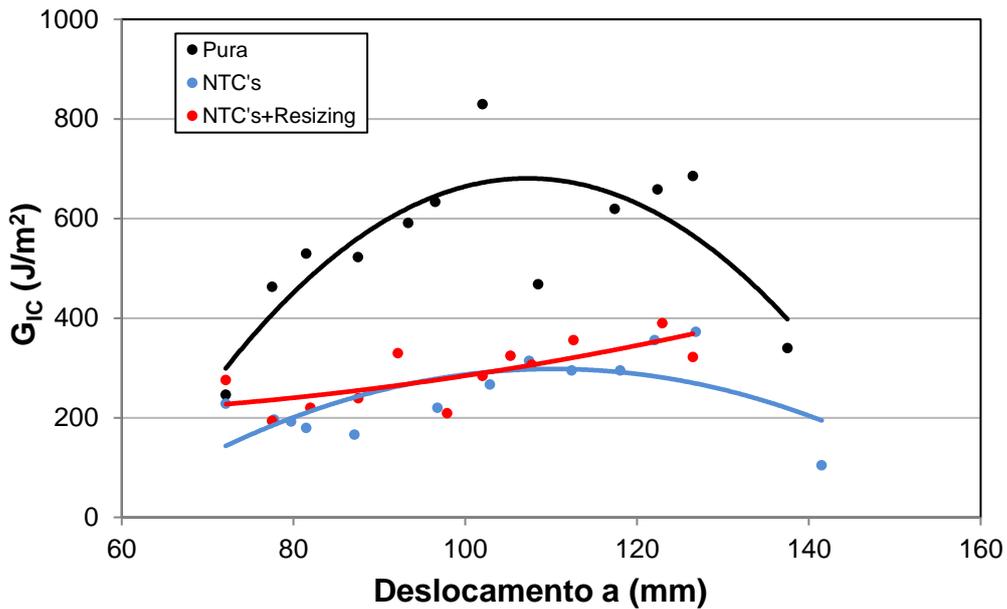
Apesar do alto desvio padrão da G_{IC} apresentado em cada uma das amostras puras, as taxas de liberação médias resultaram mais próximas nos três corpos de prova (458, 589 e 590 J/m²). Por outro lado, as amostras com NTC's apresentaram uma diferença maior entre as G_{IC} médias (312, 183 e 355 J/m²), assim como também nos compósitos com NTC's e resizing (425, 404, 196 e 148 J/m²). Cabe ressaltar que as duas primeiras amostras com resizing obtiveram valores mais próximos das amostras puras.

Na análise da resistência ao cisalhamento interlaminar, especificamente nos ensaios de tenacidade à fratura, as curvas R (curvas de Resistência) são fundamentais, avaliando a G_{IC} em função da propagação da trinca do corpo de prova. As curvas R são geradas a partir de média da G_{IC} de todas as amostras de uma condição, para cada 5 mm de comprimento de delaminação "a".

Como indicado nos resultados anteriores, a curva R das amostras puras na Figura 4.26 apresenta uma maior resistência, além de uma alta aderência na metade da abertura da trinca, numa distância de aproximadamente 108 mm, a partir do bloco de aplicação de carga (a trinca inicia a 67,5 mm do bloco). Este mesmo comportamento de uma aderência maior na metade da trinca foi exibido pela curva das amostras com NTC's, porém com valores menores de G_{IC} . Porém, os compósitos com NTC's e resizing, a curva mostra-se quase linear e crescente, notando uma maior aderência no final da trinca.

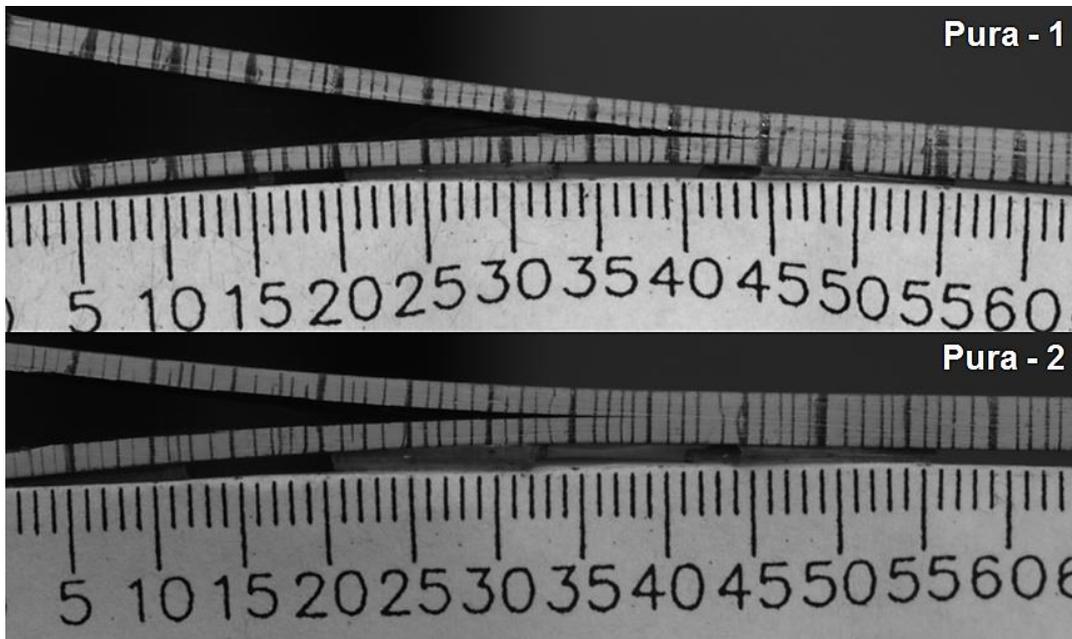
Para analisar melhor o comportamento da trinca nos ensaios, foram capturadas imagens dos vídeos realizados nos ensaios. Na Figura 4.27 podemos observar como a trinca de duas amostras puras se mantiveram centralizadas, assim como também o começo da formação de pontes de fibra ("*fiber bridging*") quando a trinca atinge um comprimento entre 40 a 45 mm.

Figura 4.26 – Curvas R a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras puras, com NTC's e NTC's com resizing.



Fonte: Produção do autor.

Figura 4.27 – Imagens durante o Ensaio de Tenacidade à Fratura em amostras puras.



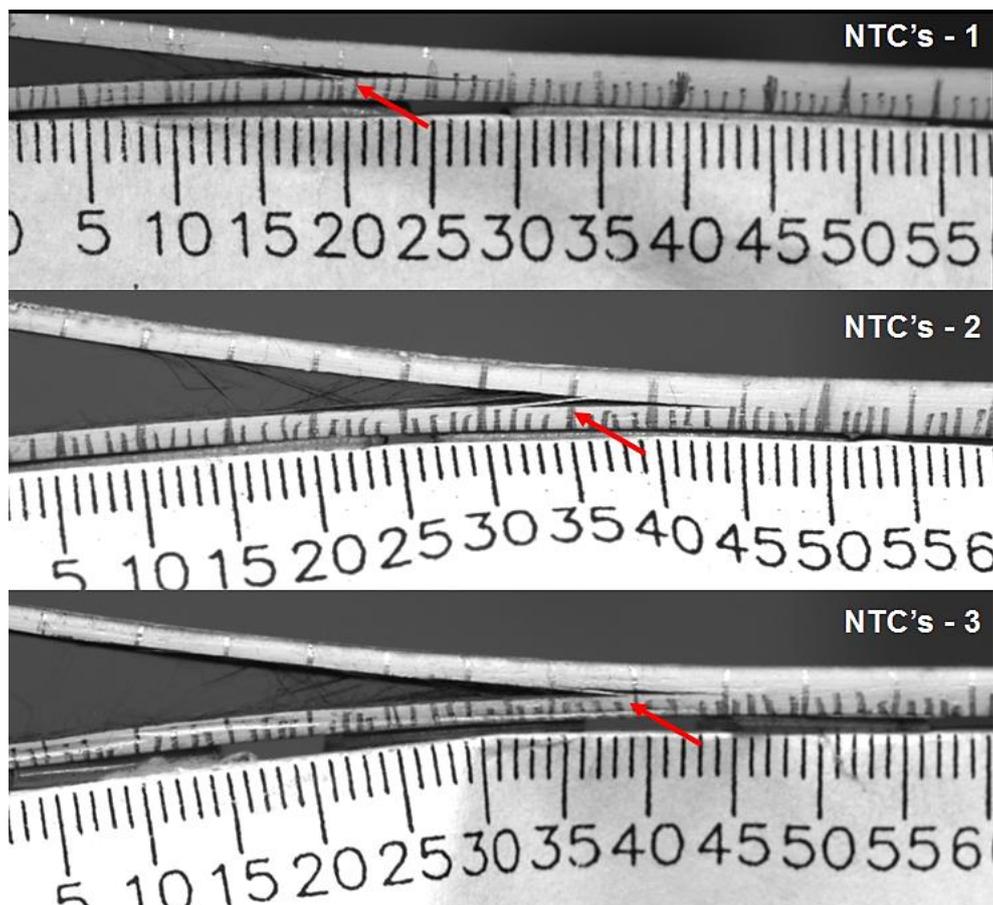
Fonte: Produção do autor.

Por outro lado, durante o ensaio, as amostras com NTC's apresentaram uma separação nas camadas adjacentes à trinca, como mostrado na Figura 4.28. Isto ocorreu na parte superior da trinca na primeira e terceira amostra,

e na parte inferior da segunda amostra. Também é possível observar maior quantidade de pontes de fibra, comparadas com as amostras puras.

Através desses resultados podemos inferir que esse comportamento da trinca tem relação com a diminuição da resistência à delaminação nas FC submetidas ao crescimento de NTC's. Existe a possibilidade da trinca interlaminar ter modificado a trajetória da sua propagação, transformando-a numa trinca intralaminar, pela falta de tratamento de sizing nesta região. Lembrando que, durante processo de crescimento de NTC's, removeu-se o sizing do fabricante, e dito crescimento foi superficial, consequentemente a maior parte das fibras não têm os nanotubos.

Figura 4.28 – Imagens durante o Ensaio de Tenacidade à Fratura em amostras com NTC's.



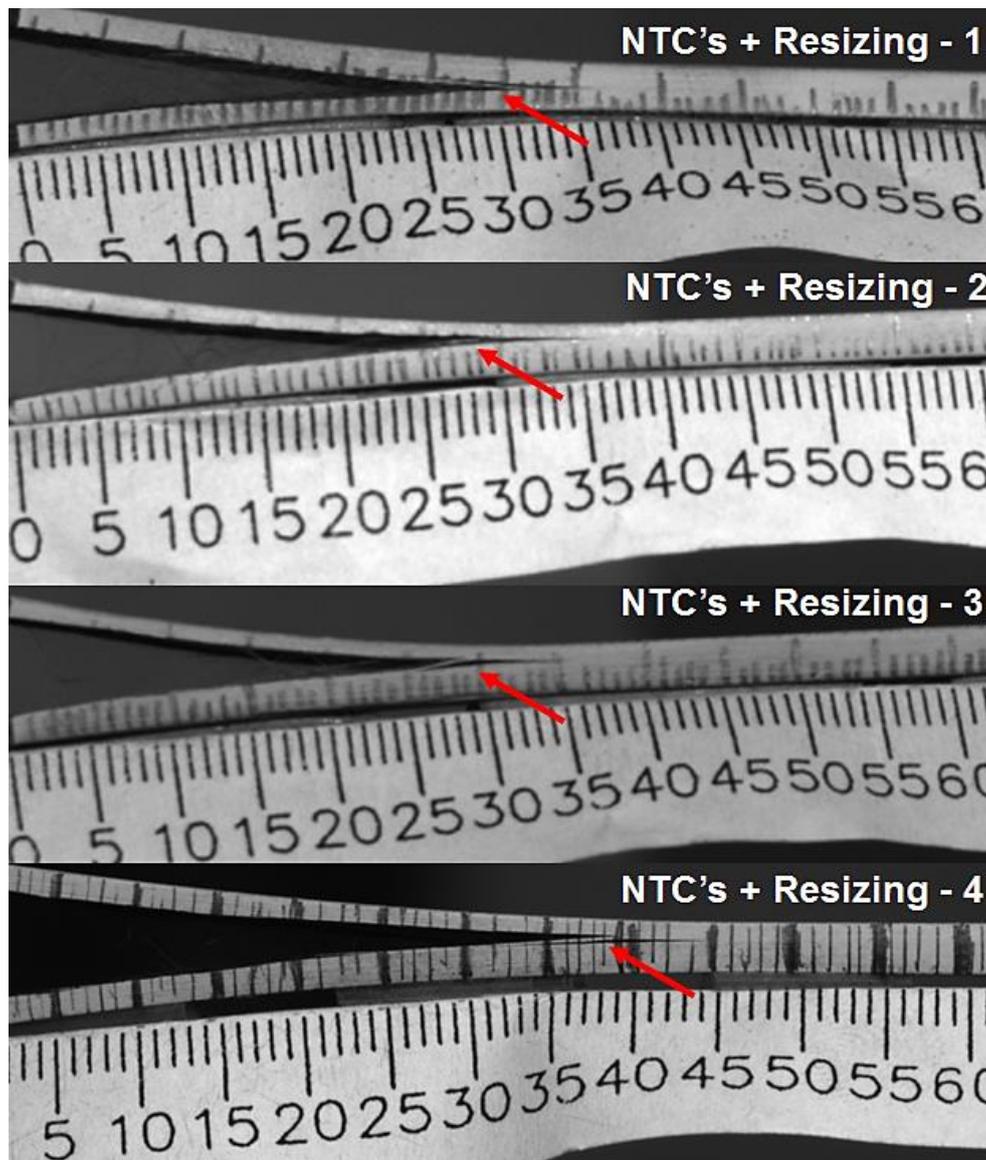
Fonte: Produção do autor.

Os compósitos com NTC's e resizing, também tiveram o mesmo desempenho das trincas, como exibido nas imagens da Figura 4.29. Ainda com a aplicação da camada de resizing com epóxi, a trinca foi transferida

tanto na parte superior (amostra 1) como para a parte inferior (amostra 2, 3 e 4) do compósito.

A finalidade do ensaio de tenacidade à fratura era o estudo dos NTC's sob forças de tração, assim como a sua influência na delaminação das camadas intermediárias. Neste aspecto, a transferência da trinca para camadas intralaminares não permitiu que dito estudo fosse realizado.

Figura 4.29 – Imagens durante o Ensaio de Tenacidade à Fratura em amostras com NTC's e Resizing.



Fonte: Produção do autor.

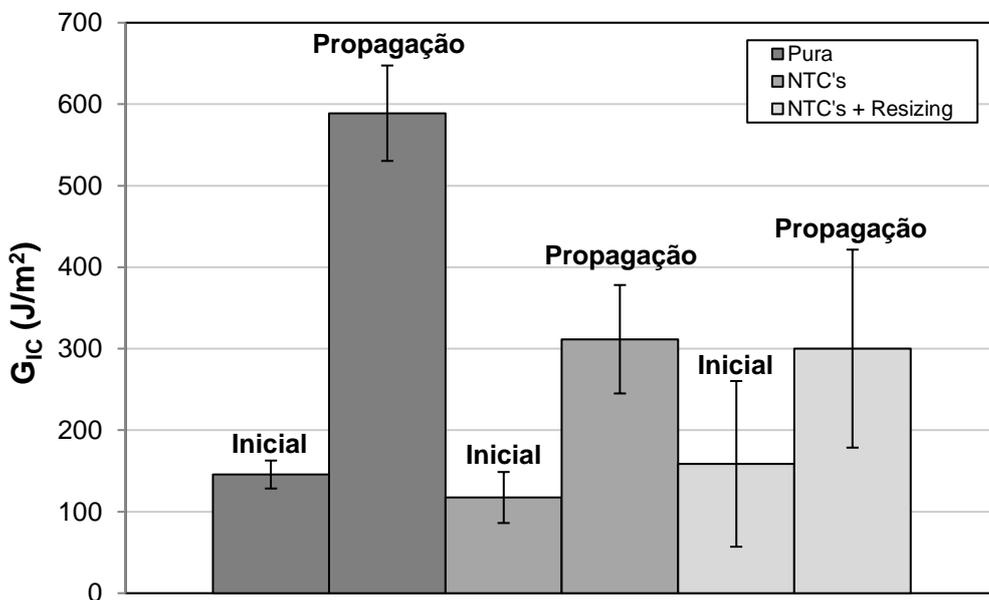
Devido a que essa transferência da trinca acontece após delaminar mais de 15 a 20 mm em comprimento, seria interessante calcular a G_{IC} da

delaminação inicial, assim garantimos que o valor obtido seja da trinca interlaminar. Em função disso, temos na Figura 4.30 os valores da taxa inicial para cada uma das condições, além da G_{IC} da propagação total.

Primeiro, podemos observar a mudança no desvio padrão, mostrando uma diferença maior entre as amostras com NTC's (com e sem resizing), enquanto nas amostras puras esse desvio é menor. Por outro lado, a G_{IC} da propagação total da trinca teve uma diminuição de aproximadamente 47% nas amostras com NTC's com e 45% naquelas com resizing.

As taxas na delaminação inicial obtiveram valores bastante similares, $146 \pm 17 \text{ J/m}^2$ nas amostras puras, $117 \pm 31 \text{ J/m}^2$ nas amostras com NTC's (diminuição de 20%) e $159 \pm 102 \text{ J/m}^2$ para os compósitos com NTC's e resizing, mostrando um aumento de aproximadamente 9% na G_{IC} inicial.

Figura 4.30 – Taxa de Liberação de Energia Inicial e Total a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras puras, com NTC's e NTC's com resizing.



Fonte: Produção do autor.

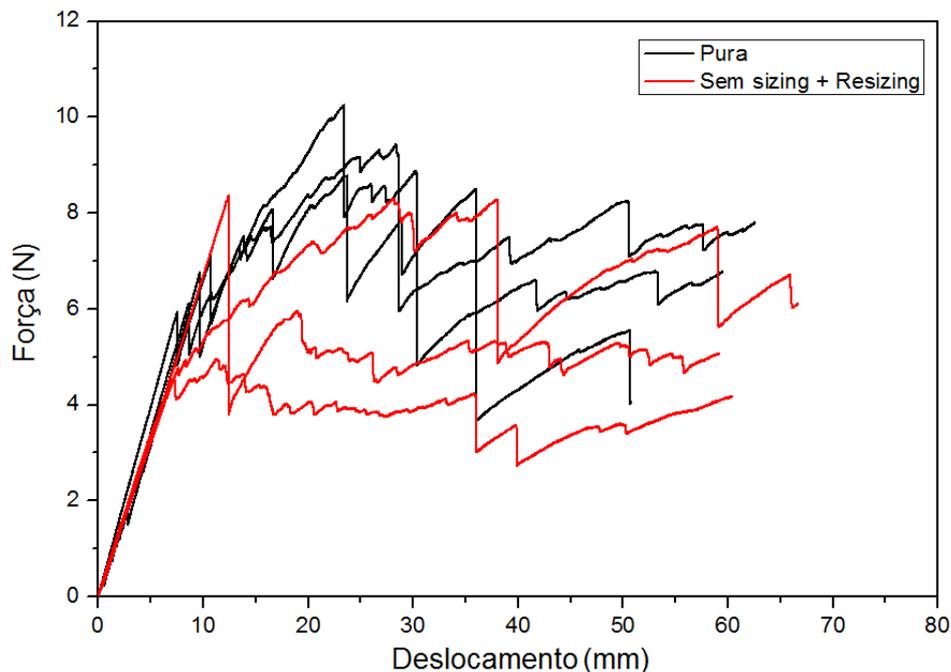
O fato das G_{IC} iniciais terem valores similares, diferente das taxas de propagação totais, confirma a hipótese de que a propagação da trinca foi transferida para fibras internas. Este resultado também evidencia a

importância do resizing na aderência, e conseqüentemente no estudo da influência dos NTC's na delaminação.

Com a finalidade de realizar uma análise somente do resizing e verificar o comprimento da sua função, foram feitos testes em amostras onde foi retirado o sizing do fabricante e adicionado o resizing, podendo assim comparar com os resultados do sizing do fabricante (puras).

Assim como no estudo anterior, as amostras sem sizing do fabricante e resizing de epóxi mostraram uma diferença maior entre si, como pode ser observado na Figura 4.31. Uma das curvas das amostras com resizing obteve valores semelhantes às puras, enquanto duas mostraram uma resistência menor durante o ensaio.

Figura 4.31 – Curvas de Força em função do Deslocamento a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras puras, sem sizing e com resizing.



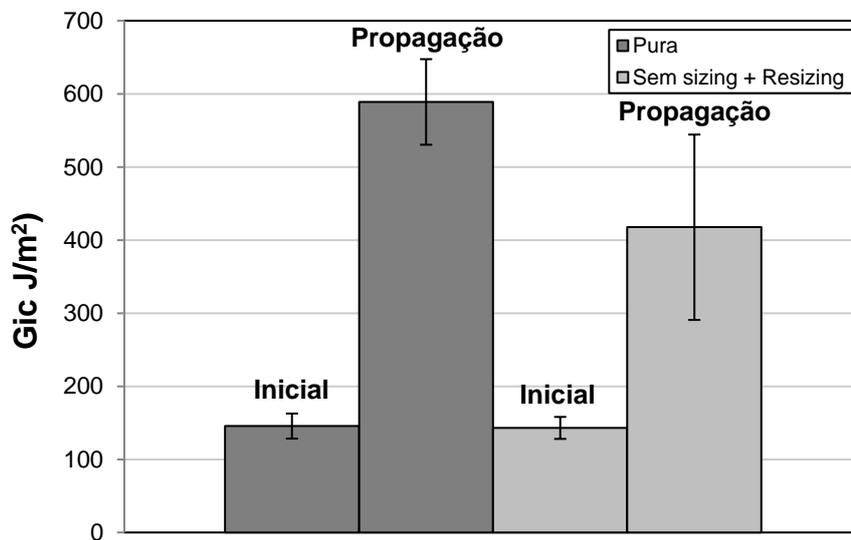
Fonte: Produção do autor.

Na Figura 4.32 nota-se também a diminuição na G_{IC} nas amostras com resizing, além de um desvio padrão maior. Ditos compósitos obtiveram uma média da taxa G_{IC} de $418 \pm 127 \text{ J/m}^2$, resultando numa diminuição de 29%. A taxa inicial se manteve constante em ambas condições, incluindo o

desvio padrão, demonstrando que o resizing cumpre com a sua função de ligação entre a interface fibra-resina.

Observando as imagens dos ensaios nas amostras nestas condições, na Figura 4.33, encontramos que aquele corpo de prova cujo resultado foi similar às amostras puras (amostra 1) manteve a propagação da trinca no centro da amostra, indicando que o processo de resizing nesta amostra abordou a maior parte das fibras, tanto superficiais como internas. As outras duas amostras tiveram uma transferência da trinca, resultando numa baixa resistência à delaminação.

Figura 4.32 –Taxa de Liberação de Energia Inicial e Total a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras puras, sem sizing e com resizing.



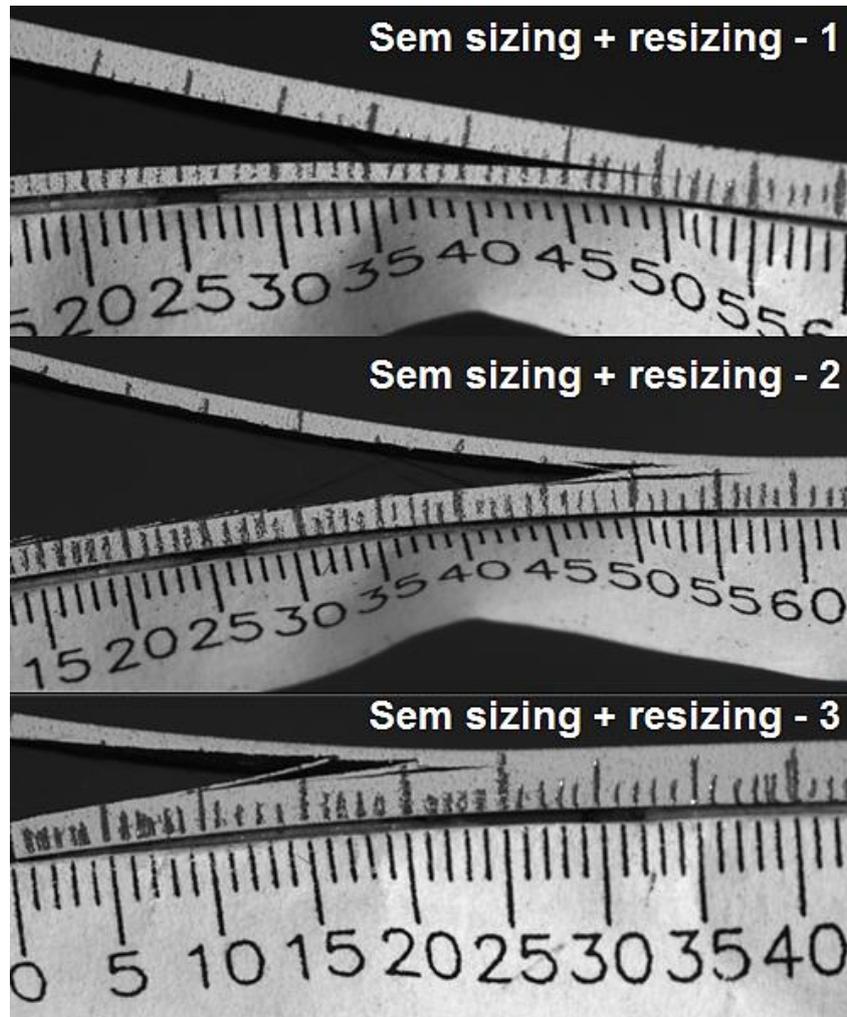
Fonte: Produção do autor.

O processo de resizing foi realizado de forma manual e dificilmente essa distribuição da resina epóxi acontece de igual forma para todas as amostras, e estes resultados são uma comprovação disso.

Através dos resultados obtidos, podemos concluir sobre vários aspectos. Inicialmente, a importância do tratamento superficial (sizing) para aumentar a molhabilidade das fibras e aderência interfacial fibra-matriz. Para o processo de crescimento dos NTC's torna-se necessária a retirada do sizing e o mesmo deve ser incorporado novamente após esse processo, isto para evitar a transferência da trinca principal a regiões menos

resistentes como superfícies intralaminares das camadas em estudo. Os resultados da trinca inicial nos indicam que os NTC's em alta densidade, acompanhado com resizing, aumentaram a resistência à delaminação em 9% nesta região.

Figura 4.33 – Imagens durante o Ensaio de Tenacidade à Fratura em amostras sem sizing e resizing de epoxi.



Fonte: Produção do autor.

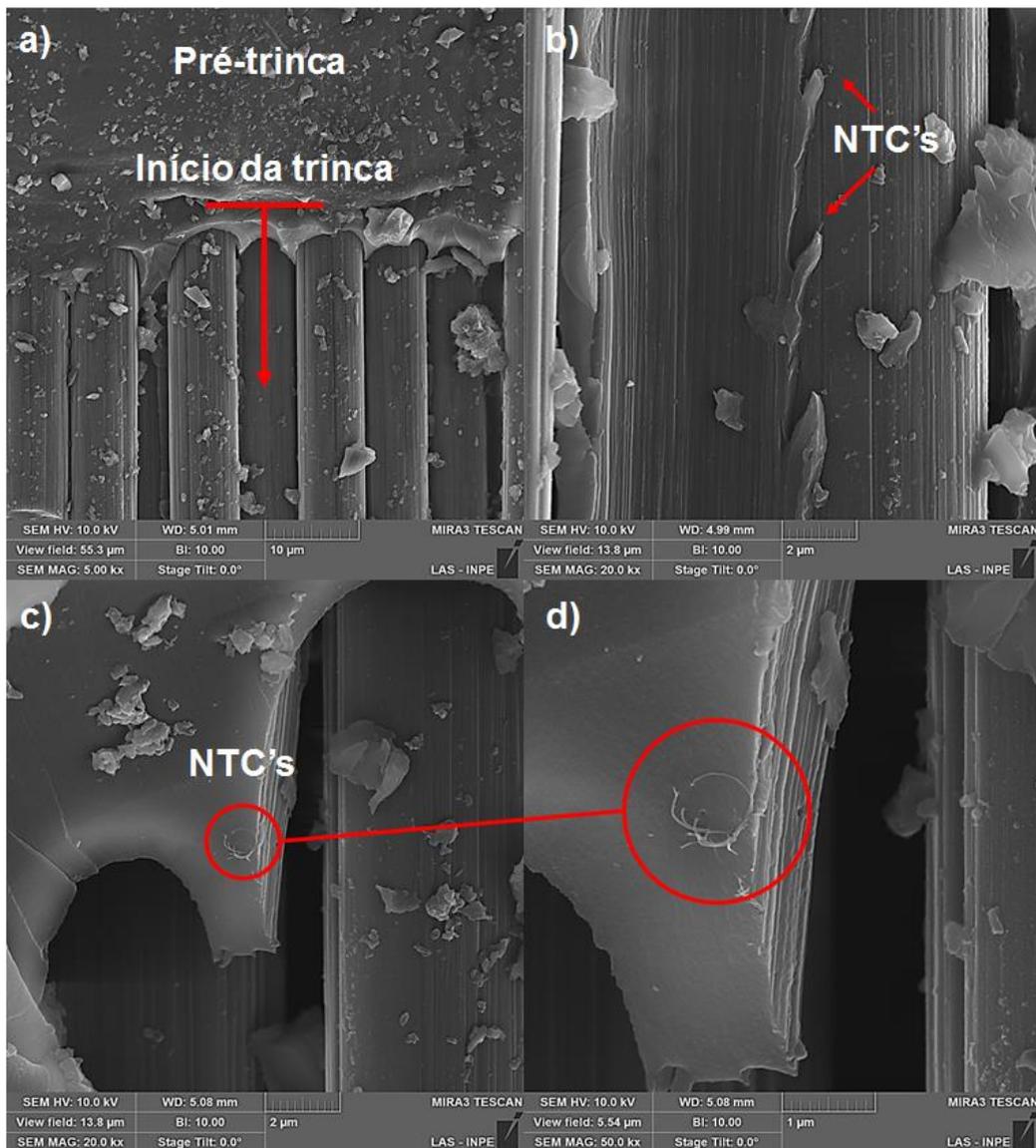
4.5.1 Fractografia após Ensaio de Tenacidade à Fratura

A mudança da trajetória da trinca durante os ensaios resultou numa dificuldade na análise da influência dos NTC's através da propagação completa da delaminação. Uma forma de poder estudar as interações entre fibra, NTC's e matriz foi mediante a fractografia após os ensaios.

A Figura 4.34 mostra imagens realizadas no MEV-FEG do início da trinca em amostras somente com NTC's, abrindo o compósito delaminado e

observando uma das faces delaminadas. Na Figura 4.34a evidencia-se a baixa molhabilidade das fibras com o crescimento superficial de NTC's, devido ao processo de retirada do sizing. Além disso, conseguimos observar a presença de alguns NTC's na matriz polimérica, nas Figuras 4.34(b-c-d), confirmando que a trinca inicial se encontrava entre as duas camadas principais (fratura interlaminar).

Figura 4.34 – Micrografias MEV-FEG do início da trinca após o ensaio de tenacidade à fratura em amostras com NTC's.

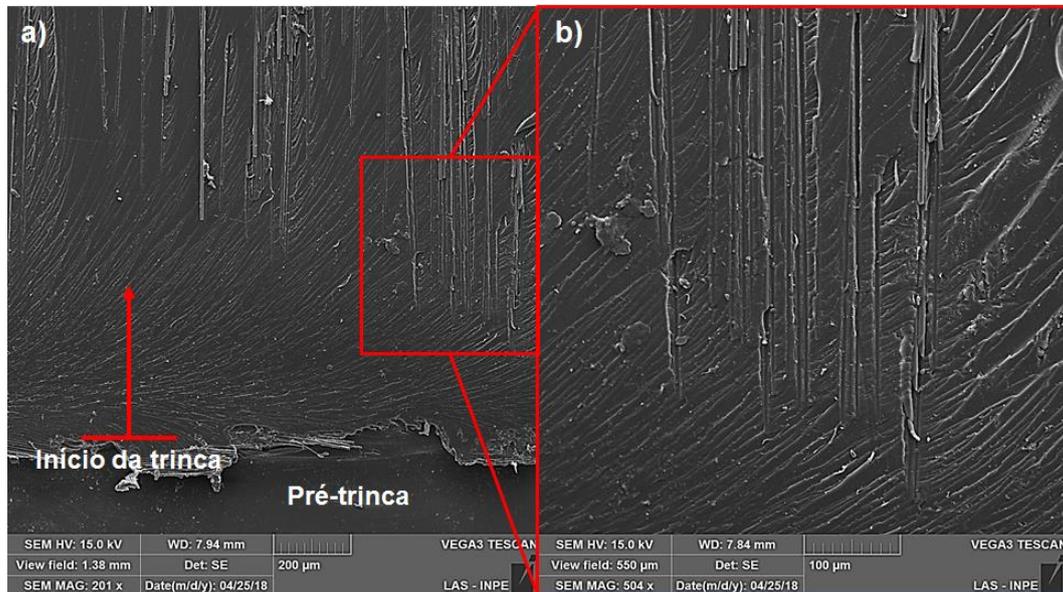


Fonte: Produção do autor.

Nas fibras com NTC's e o resizing, as imagens da Figura 4.35 mostram um início da trinca diferente, com um recobrimento maior de matriz, como visto na Figura 4.35a. Também podemos ver na Figura 4.35b o aparecimento de

algumas fibras, possivelmente indicando o início da transferência da trinca para camadas internas da corda.

Figura 4.35 – Micrografias MEV-FEG do início da trinca após o ensaio de tenacidade à fratura em amostras com NTC's e resizing.

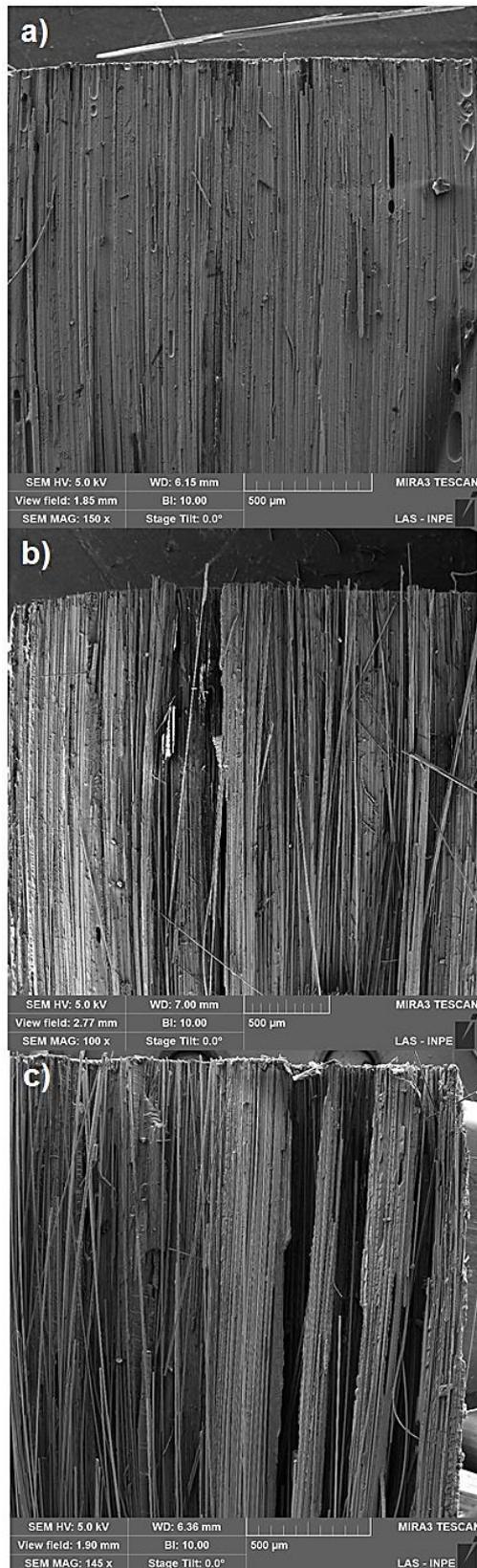


Fonte: Produção do autor.

Do mesmo modo, temos na Figura 4.36 imagens de propagação da trinca nas três condições estudadas, numa das faces delaminadas do compósito. Neste caso, é evidente como a trinca mantém a propagação na interface das duas camadas principais nas amostras puras (Figura 4.36a), enquanto nos compósitos com NTC's (Figura 4.36b) e NTC's com resizing (Figura 4.36c) existe uma irregularidade na superfície, a qual indica que em algumas regiões essa trinca se deslocou para o interior de camada principal.

Posteriormente, foram realizadas micrografias para a localização dos NTC's dentro das amostras após o ensaio. Os nanotubos não foram encontrados na superfície de delaminação, por esse motivo foi necessário um lixamento dessa superfície.

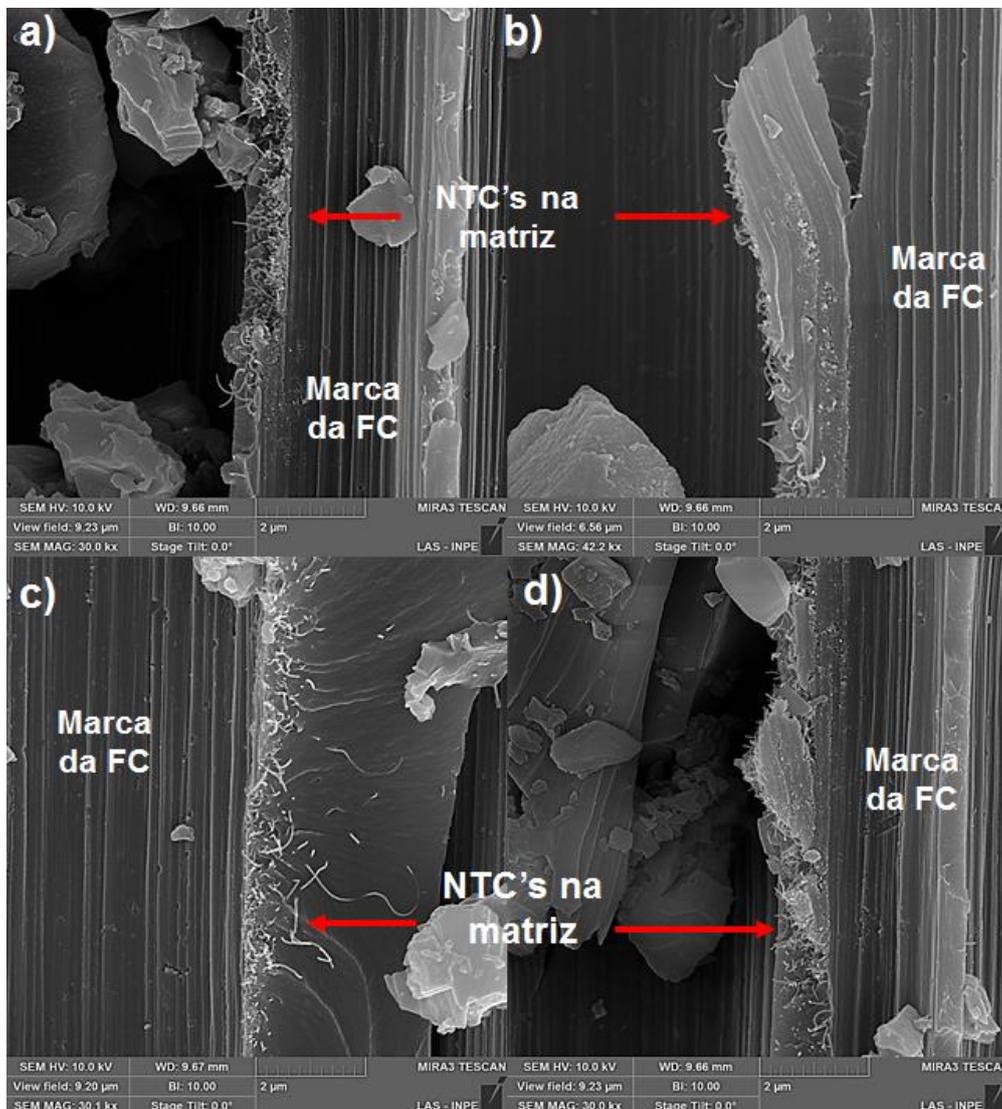
Figura 4.36 – Micrografias MEV-FEG da propagação da trinca, após o ensaio de tenacidade à fratura em amostras a) puras, b) com NTC's e c) com NTC's e resizing.



Fonte: Produção do autor.

Nas imagens da Figura 4.37 podemos observar as superfícies após vários processos de lixamento, numa das fases delaminadas da amostra. Neste processo, as fibras foram arrancadas, deixando na resina a impressão da marca das fibras, indicando que estas foram adequadamente molhadas pela resina. A necessidade de lixamento para encontrar os NTC's aponta que a propagação da trinca ocorreu na região intralaminar da corda e não pela superfície interlaminar, onde estão os nanotubos. Além das ranhuras das fibras, observa-se pequenos buracos irregularmente distribuídos, que se assemelham às posições de nucleação dos NTC's, nos aglomerados de ferro formados sobre a superfície.

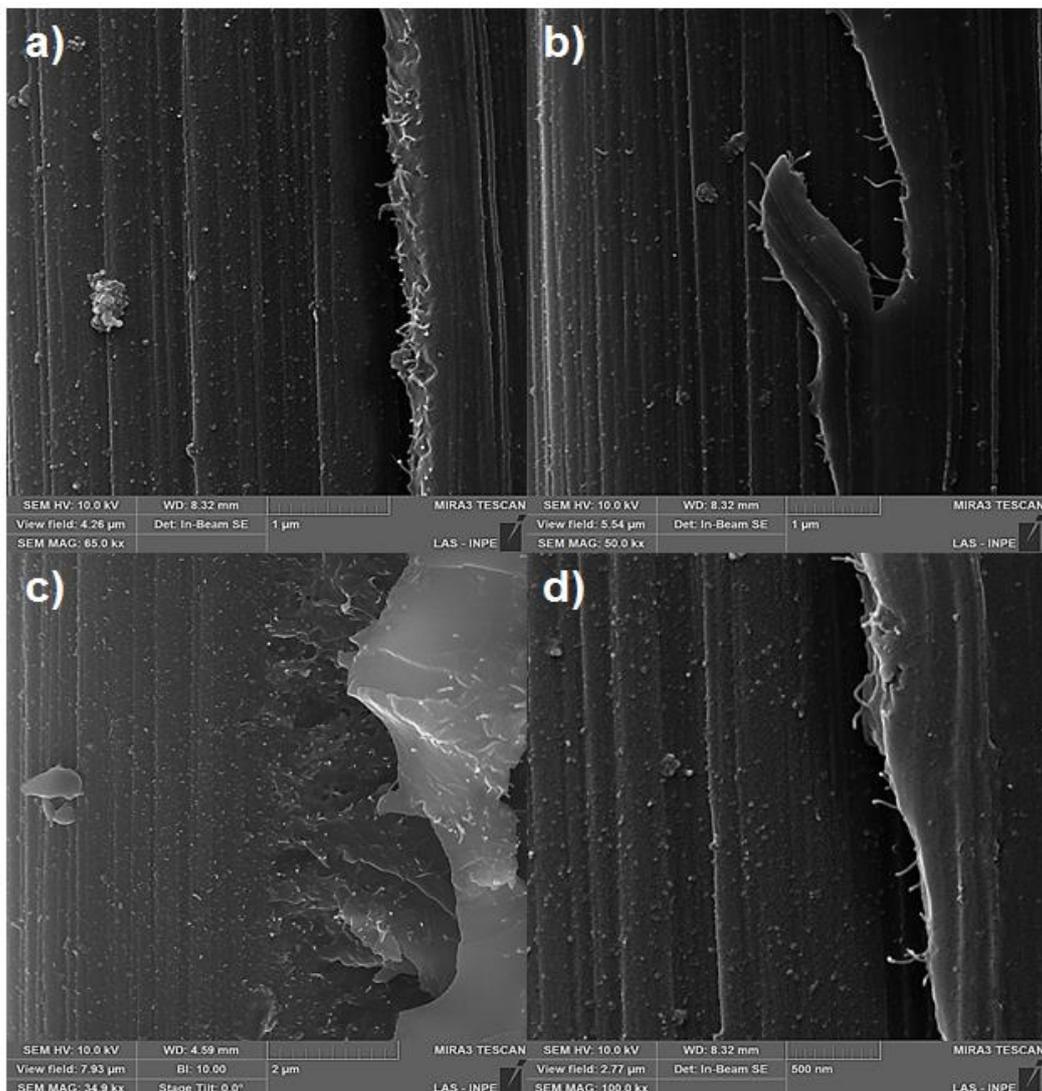
Figura 4.37 – Micrografias MEV-FEG da superfície de delaminação lixada, após o ensaio de tenacidade à fratura, de amostras com NTC's.



Fonte: Produção do autor.

Na Figura 4.38 temos a comprovação disso, mostrando que estes aglomerados nanométricos de ferro ficaram aderidos sobre a superfície da fibra. Dessa forma, é conclusivo que os NTC's foram removidos por fratura, para dentro da resina, a partir das partículas catalisadoras. Estas partículas catalisadoras, por sua vez, permaneceram aderidas à superfície da fibra, um comportamento também observado nas imagens das amostras após ensaio de cisalhamento. As imagens também mostram que os NTC's não impedem uma boa molhabilidade das fibras pela resina, mas parece existir alguma porosidade nas regiões com maior concentração de nanotubos.

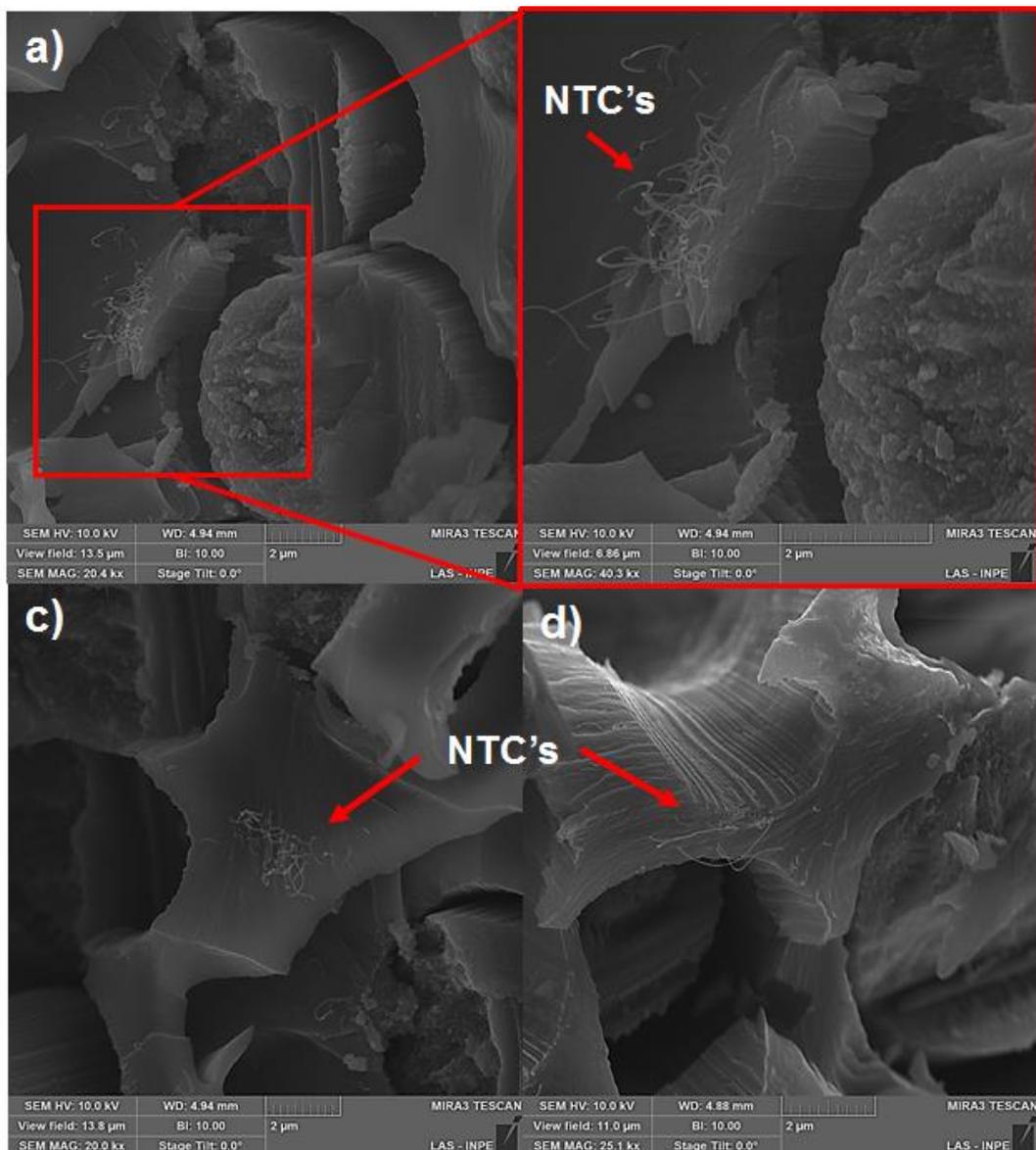
Figura 4.38 – Micrografias MEV-FEG da superfície de delaminação lixada, após o ensaio de tenacidade à fratura, com aglomerados nanométricos de ferro.



Fonte: Produção do autor.

Na Figura 4.39 observamos com maior ampliação uma região de resina com NTC's. Observa-se o surgimento de nanotubos na resina, e em algumas partes, há um orifício na resina em torno dos nanotubos. Isso pode indicar a tendência a haver porosidade na resina, entre os nanotubos. Os NTC's sempre se encontravam dentro da resina, indicando uma transferência deles a partir da superfície da FC para a matriz.

Figura 4.39 – Micrografias MEV-FEG da superfície das FC após ensaio de tenacidade à fratura



Fonte: Produção do autor.

O conjunto de análises a partir dos testes de delaminação, portanto, indicam que a presença dos nanotubos não é adequadamente testada por este ensaio, uma vez que dois comportamentos se interferem. A presença dos nanotubos na região interlaminar aparentemente aumenta a resistência à delaminação nesta região, mas a baixa adesão às fibras que perderam o sizing após passar pelo processo de crescimento dos NTC's, aparentemente, faz com que a trinca se desvie para regiões intralaminares. Somente no início do ensaio, na primeira propagação da trinca se observa os nanotubos na região da trinca, depois disso a propagação se desvia e os nanotubos só são encontrados após lixamento da amostra. Essa situação faz com que o G_{IC} da propagação total seja muito inferior nas amostras com NTC's. No entanto, o G_{IC} é similar na primeira propagação, apesar da menor adesão da matriz à fibra, quando se tem os nanotubos.

Os testes com resizing indicam que encontrar um método de resizing efetivo e repetitivo pode ser a solução para o problema, uma vez que se observa uma certa recuperação da tenacidade à fratura, mas a baixa repetibilidade tanto entre amostras quanto ao longo da propagação da trinca ao longo de uma única amostra, demonstra que este processo de resizing precisa ser muito aprimorado.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

O processo de crescimento superficial de NTC's aplicado nas fibras de carbono para a confecção dos compósitos, não influenciou na resistência à tração, demonstrado através dos ensaios de monofilamentos e cordas inteiras de FC. Também se constatou que dito processo, a temperaturas maiores de 800 °C e duração de mais de 15 minutos, pode interferir negativamente nesta propriedade.

Os testes com nanoindentador proporcionaram informação da interface fibra-resina e a influência nela do processo de crescimento de NTC's. Apesar das dificuldades apresentadas na execução do ensaio, a fibra mostrou uma menor resistência à separação com a resina (até a ponta do nanoindentador atingir a resina) e, conseqüentemente, menor aderência interfacial após o processo de crescimento de NTC's. Pelos problemas experimentados, nota-se a necessidade de utilizar outra técnica para o estudo interfacial, que permita um melhor estudo e verificar os resultados obtidos.

Compósitos com baixa e alta densidade de NTC's entre as camadas, foram submetidos a ensaios de cisalhamento para a análise da resistência ao cisalhamento. As amostras apresentaram um incremento de 25 e 30% na tensão máxima de cisalhamento, respectivamente, em relação ao plano central dos compósitos, confirmando a influência dos nanotubos na absorção de energia sob cargas compressivas nesse plano específico.

Por outro lado, as taxas de deflexão após alcançar a tensão máxima, também aumentaram com a presença dos NTC's, exibindo uma delaminação com maior velocidade ou maior área entre algumas camadas, indicando baixa aderência nestas regiões. Conseqüentemente, se mostrou fundamental a reaplicação do tratamento polimérico, devido a que sizing do fabricante foi removido no processo de crescimento de NTC's. O resizing à base de epóxi aplicado superficialmente nas fibras com NTC's proporcionou um aumento de aproximadamente 35% na tensão máxima de cisalhamento e uma diminuição na taxa de deflexão, se aproximando à taxa das amostras puras.

Para o estudo das propriedades interlaminares sob delaminação, foram aplicados ensaios de tenacidade à fratura. Os resultados mostraram uma diminuição na resistência à delaminação nas amostras com NTC's, entretanto, nas imagens da propagação da trinca durante os ensaios, se observou uma alteração na trajetória de propagação da trinca, apontando uma transformação de fratura interlaminar (onde estão os nanotubos) para intralaminar. Os resultados obtidos nos testes não pertenciam à superfície com NTC's, inclusive em amostras com NTC's e resizing. Isto pode ser originado pelo fato dos corpos de prova ser à base de fibras unidirecionais e todas as camadas estão posicionadas paralelamente, e é provável que, com uma interface mais forte na região interlaminar, ocorra a propagação da trinca intralaminar, principalmente se, devido à mudança química da superfície da fibra durante o processo, a adesão da resina à fibra seja baixa. A análise das G_{IC} das trincas iniciais foi fundamental para estudar a delaminação na camada interlaminar com NTC's, e os resultados mostraram um incremento de 9% na tenacidade à fratura em FC com NTC's e resizing. A diminuição de 20% no resultado da G_{IC} com NTC's sem resizing confirma a necessidade do tratamento polimérico após o crescimento de nanotubos.

O método de tratamento superficial aplicado para este trabalho com resina epóxi, buscando substituir o sizing original, apresentou uma baixa repetitividade nos resultados de aderência. Uma possível solução a esse problema, seria a re-funcionalização das fibras para aumentar a adesão na interface fibra-resina.

Os estudos de fractografia conseguimos constatar uma grande interação da resina e os NTC's, encontrando sempre os nanotubos dentro da matriz. Apesar disso, a existência de porosidade em torno dos nanotubos, provavelmente pelo aprisionamento de ar, sugere a aplicação de uma modificação da superfície dos nanotubos para terem maior molhabilidade pela resina e menor formação de bolhas de ar em seu entorno. Provavelmente, o simples uso de vácuo na aplicação da resina já pudesse melhorar este problema. Por outro lado, constata-se que a fratura dos nanotubos se dá diretamente sobre as partículas catalisadoras, sendo

arrancados para dentro da matriz. Isso indica uma alta aderência dos nanotubos à fibra, o que é considerado uma pré-condição para um bom resultado desta deposição.

Frente aos resultados obtidos, podemos afirmar que a presença dos NTC's na interface FC-matriz aumenta de maneira considerável a resistência ao cisalhamento e a tenacidade à fratura dos nanocompósitos. Também foi identificada a necessidade de repor a camada polimérica (*sizing*) retirada no processo de crescimento. Como trabalhos futuros propõe-se a implementação de um método diferente de *resizing* após o crescimento de nanotubos, e na literatura é possível encontrar uma alta variedade de processos que garantem uma boa molhabilidade da matriz na FC. Também se mostra necessária a utilização de uma técnica, diferente da utilizada do nanoindentador, para a análise interfacial e obtenção de resultados mais confiáveis neste aspecto. Com referência ao processo de crescimento, o qual mostrou-se eficiente em relação a tempo e qualidade dos NTC's, sugere-se testar mecanicamente nanocompósitos com maior densidade de nanotubos com o propósito de estudar a relação entre a densidade de NTC's e o aumento da resistência interlaminar.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] GAY, D. **Composite materials**: design and applications. 3.ed. . Florida, United States: CRC Press, Taylor & Francis, 2014. p. 3-10.
- [2] CHAUNDHRY, M. S.; CZEKANSKI, A.; ZHU, Z. H. Characterization of carbon nanotube enhanced interlaminar fracture toughness of woven carbon fiber reinforced polymer composite. **International Journal of Mechanical Sciences**, v. 131-132, p. 1–27, 2017.
- [3] DAI, Z. et al. Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 150, p. 6980-6985, 2011.
- [4] DILSIZ, N.; WIGHTMAN, J. P. Effect of acid-base properties of unsized and sized carbon fibers on fiber/epoxy matrix adhesion. **Colloids Surfaces A Physicochemical Engineering Aspects**, v. 164, n. 2/3, p. 325-336, 2000.
- [5] TANG, L.; KARDOS, J. L. A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix. **Polymer Composites**, v. 18, n. 1, p. 100-113, 1997.
- [6] THOSTENSON, E. T. et al. Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 9, p. 6034–6037, 2002.
- [7] XU, Z. et al. Wettability of carbon fibers modified by acrylic acid and interface properties of carbon fiber/epoxy. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 494–503, 2008.
- [8] ZHANG, X. et al. Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 4, p. 1543–1552, 2012.
- [9] Popov, V. N. Carbon nanotubes: properties and application.

- Material Science and Engineering R**, v. 43, p. 61–102, 2004.
- [10] ZHOU, H. W. et al. Carbon fiber/carbon nanotube reinforced hierarchical composites: effect of CNT distribution on shearing strength. **Composites Part B Engineering**, v. 88, p. 201–211, 2016.
- [11] WARRIER, A. et al. The effect of adding carbon nanotubes to glass/epoxy composites in the fibre sizing and/or the matrix. **Composites Part A Applied Science and Manufacturing**, v. 41, p. 532–538, 2010.
- [12] DÍEZ-PASCUAL, A. M. et al. Multiscale fiber-reinforced thermoplastic composites incorporating carbon nanotubes: a review. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 18, p. 62–80, 2014.
- [13] GARCIA, E. et al. Fabrication and multifunctional properties of a hybrid laminate with aligned carbon nanotubes grown in situ. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 2034–2041, 2008.
- [14] FENG, L. et al. Compressive and interlaminar shear properties of carbon/carbon composite laminates reinforced with carbon nanotube-grafted carbon fibers produced by injection chemical vapor deposition. **Materials Science and Engineering A**, v. 626, p. 449–457, 2015.
- [15] KIM, K. J. et al. Microstructure and bonding strength of carbon nanotubes directly grown on a carbon fiber substrate. In: EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, 15., 2012, Italia. **Proceedings...** 2012. p. 1–6.
- [16] INAGAKI, M. et al. **Carbon alloys: novel concepts to develop carbon science and technology**. United Kingdom: Elsevier, 2003. p. 7.

- [17] BAJPAI, P. **Carbon fibre from lignin**. India: Springer Briefs in Materials, 2017. p. 1.
- [18] JOHNSON, D. J. Structure-property relationships in carbon fibres. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 20, p. 286–291, 1987.
- [19] EDIE, D. D. The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers. **Carbon**, v. 36, n. 4, p. 345–362, 1998.
- [20] CHAND, S. Review carbon fibers for composites. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 1303–1313, 2000.
- [21] RAHAMAN, M. S. A.; ISMAIL, A. F.; MUSTAFA, A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 1421-1432, 2007.
- [22] BUCKLEY, J. D.; EDIE, D. D. **Carbon-carbon materials and composites**. New Jersey, United States: Noyes Publications, 1994. p. 4–5.
- [23] MINUS, M. L.; KUMAR, S. The processing, properties, and structure of carbon fibers. **Journal of the Minerals Metals and Materials Society**, v. 57, p. 52–58, 2005.
- [24] FITZER, E.; FROHS, W.; HEINE, M. Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres. **Carbon**, v. 24, n. 4, p. 387–395, 1986.
- [25] MORETON, R.; WATT, W.; JOHNSON, W. Carbon fibres of high strength and high breaking strain. **Nature**, v. 213, p. 690–691, 1967.
- [26] FITZER, E.; FROHS, W. The influence of carbonization and post treatment conditions on the properties of PAN-based carbon fibers. In: INTERNATIONAL CARBON CONFERENCE, 1988. **Proceedings... 1988**. p. 18–23.

- [27] PASCAULT, J. P. et al. **Thermosetting polymers**. New York, United States: Marcel Dekker, 2002. p. 1.
- [28] CHAWLA, K. K. Composite materials. **Advanced Materials by Design**, p. 76–83, 2012.
- [29] WANG, R.-M.; ZHENG, S.-R.; ZHENG, Y.-P. Introduction to polymer matrix composites. **Polymer Matrix Composites and Technology**, p. 12–14, 2011.
- [30] MALLICK, P. K. **Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design**. 2.ed. New York, United States: Marcel Dekker, 2007. p. 6–10.
- [31] AERO MAGAZINE. HALE, J. **Boeing 787 from the Ground Up A**, 2006. Disponível em:
https://www.boeing.com/commercial/aeromagazine/articles/qtr_4_06/AERO_Q406.pdf. Acesso em: 11 set. 2018.
- [32] KIM, J.-K.; MAI, Y.-W. High strength, high fracture toughness fibre composites with interface control: a review. **Composite Science and Technology**, v. 41, p. 333–378, 1991.
- [33] GREENHALGH, E. S. **Failure analysis and fractography of polymer composites**. Unite States: Woodhead Publishing; CRC Press, 2009. p. 111–113.
- [34] JOSE, S. et al. Intralaminar fracture toughness of a cross-ply laminate and its constituent sub-laminates. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 8, p. 1115-1122, 2001.
- [35] LAFFAN, M. J. et al. Translaminar fracture toughness testing of composites: a review. **Polymer Testing**, v. 31, p. 481–489, 2012.
- [36] FROSSARD, G. et al. J. Ply thickness dependence of the intralaminar fracture in thin-ply carbon-epoxy laminates. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 109,

p. 95-104, 2018.

- [37] CHAWLA, K. K. **Composite materials: science and engineering**. 3.ed. United States: Springer, 2012. p. 111–116.
- [38] PAIVA, M. C.; BERNARDO, C. A.; NARDIN, M. Mechanical, surface and interfacial characterisation of pitch and PAN-based carbon fibres. **Carbon**, v. 38, p. 1323–1337, 2000.
- [39] SHARMA, M. et al. Carbon fiber surfaces and composite interphases. **Composites Science and Technology**, v. 102, p. 35–50, 2014.
- [40] REN, Z.; LAN, Y.; WANG, Y. **Aligned carbon nanotubes: physics, concepts, fabrication and devices**. United States: Springer, 2013. p. 10.
- [41] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.
- [42] ODOM, T. W. et al. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. **Nature**, v. 391, p. 62–64, 1998.
- [43] IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, p. 603–605, 1993.
- [44] ZHANG, Q. **Carbon nanotubes and their applications**. United States: Pan Stanford Publishing, 2012. p. 3–39.
- [45] THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1899–1912, 2001.
- [46] AGARWAL, A.; BAKSHI, S. R.; LAHIRI, D. **Carbon nanotubes: reinforced metal matrix composites**. United States: CRC Press; Taylor & Francis Group, 2010. p. 4–5.

- [47] COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E. Electric effects in nanotube growth. **Carbon**, v. 33, n. 7, p. 921–924, 1995.
- [48] DAI, H. Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1035–1044, 2002.
- [49] JORIO, A.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. **Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications**. United States: Springer, 2008. p. 5–10.
- [50] TREACY, M. M. J.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. **Nature**, v. 381, p. 678–680, 1996.
- [51] PRASEK, J. et al. Methods for carbon nanotubes synthesis: review. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 15872–15884, 2011.
- [52] JOURNET, C. et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. **Nature**, v. 388, p. 756–758, 1997.
- [53] MASER, W. K. et al. Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method. **Chemical Physics Letters**, v. 292, p. 587–593, 1998.
- [54] YACAMÁN, M. J. et al. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. **Applied Physics Letters**, v. 62, p. 657–659, 1993.
- [55] CHE, G. et al. Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method. **Chemistry and Materials**, v. 10, n. 1, p. 260–267, 1998.
- [56] ANDEWS, R. et al. Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1008–1017, 2002.

- [57] KUMAR, M.; ANDO, Y. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 6, p. 3739–3758, 2010.
- [58] BAKER, R. T. K. et al. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. **Journal of Catalysis**, v. 26, p. 51–62, 1972.
- [59] BAKER, R. T. K.; WAITE, R. J. Formation of carbonaceous deposits from the platinum-iron catalyzed decomposition of acetylene. **Journal of Catalysis**, v. 37, p. 101–105, 1975.
- [60] ORIAKHI, C. O. Polymer nanocomposition approach to advanced materials. **Journal of Chemical Education**, v. 77, n. 9, p. 1138–1146, 2000.
- [61] LENG, J. **Multifunctional polymer nanocomposites**. United States: CRC Press, Taylor & Francis, 2010. p. 9.
- [62] ALLAOUI, A. et al. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite. **Composites Science and Technology**, v. 62, p. 1993–1998, 2002.
- [63] LOOS, M. R. et al. The matrix stiffness role on tensile and thermal properties of carbon nanotubes/epoxy composites. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 6064–6069, 2008.
- [64] AYATOLLAHI, M. R. et al. Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 30, p. 548–556, 2011.
- [65] HOLLERTZ, R. et al. Improvement of toughness and electrical properties of epoxy composites with carbon nanotubes prepared by industrially relevant processes. **Nanotechnology**, v. 22, p. 1–9, 2011.

- [66] GARDEA, F.; LAGOUDAS, D. C. Characterization of electrical and thermal properties of carbon nanotube/epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 56, p. 611–620, 2014.
- [67] GUADAGNO, L. et al. Effect of functionalization on the thermo-mechanical and electrical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites. **Carbon**, v. 49, p. 1919–1930, 2011.
- [68] SANDLER, J. K. W. et al. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. **Polymer**, v. 44, p. 5893–5899, 2003.
- [69] SANDLER, J. et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. **Polymer**, v. 40, p. 5967–5971, 1999.
- [70] VILLORIA, R. G. et al. Aligned carbon nanotube reinforcement of aerospace carbon fiber composites: substructural strength evaluation for aerospace applications. In: AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC STRUCTURES, STRUCTURAL DYNAMICS AND MATERIALS CONFERENCE, 20, 2012, United States, Hawaii. **Proceedings...** American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2012. p. 1–7.
- [71] LEWIS, D.; WARDLE, B. L. Interlaminar shear strength investigation of aligned carbon nanotube-reinforced prepreg composite interfaces. In: AIAA/ASCE/AHS/ASC STRUCTURES, STRUCTURAL DYNAMICS, AND MATERIALS CONFERENCE, 56, 2015, Florida. **Proceedings...** American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2015. p. 1–5.
- [72] NI, X. et al. Interlaminar reinforcement of carbon fiber composites using aligned carbon nanotubes. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, 21, 2017, Xi'an. **Proceedings...** 2017. p. 40–43.

- [73] VILLORIA, R. G. et al. In-plane strength enhancement of laminated composites via aligned carbon nanotube interlaminar reinforcement. **Composites Science and Technology**, v. 133, p.1-13, 2016.
- [74] POZEGIC, T. R. et al. Low temperature growth of carbon nanotubes on carbon fibre to create a highly networked fuzzy fibre reinforced composite with superior electrical conductivity. **Carbon**, v. 74, p. 319–328, 2014.
- [75] WICKS, S. S.; VILLORIA, R. G.; WARDLE, B. L. Interlaminar and intralaminar reinforcement of composite laminates with aligned carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 20–28, 2010.
- [76] HARRIS, P. J. F. Carbon nanotube composites. **International Materials Reviews**, v. 49, n. 1, p. 31–43, 2004.
- [77] SCHADLER, L. S.; GIANNARIS, S. C.; AJAYAN, P. M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 26, p. 3842–3844, 1998.
- [78] ZHANG, Q. et al. Hierarchical composites of carbon nanotubes on carbon fiber: Influence of growth condition on fiber tensile properties. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 594–601, 2009.
- [79] LI, R. et al. Nanoengineered hierarchical carbon fiber composites without fiber strength loss. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF COMPOSITE MATERIALS, 19, 2013, Montreal, Canada. **Proceedings...** 2013. p. 1–8.
- [80] SELA, N.; ISHAI, O. Interlaminar fracture toughness and toughening of laminated composite materials: a review. **Composites**, v. 20, n. 5, p. 423–435, 1989.
- [81] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **ASTM D2344/D2344M**: standard test method for short-beam

strength of polymer matrix composite materials and laminates.
United States, 2016. 8 p.

- [82] RYDER, G. H. **Strength of materials**. 3.ed. New York, United States: Springer, 1969. p. 119-122.
- [83] DANIELS, B. K.; HARAKAS, N. K.; JACKSON, R. C. Short beam shear tests of graphite fiber composites. **Fibre Science and Technology**, v. 3, p. 187–208, 1971.
- [84] SULLIVA, J. L.; OENE, H. V. An elasticity analysis for the generally and specially orthotropic beams subjected to concentrated loads. **Composites Science and Technology**, v. 27, p. 133–155, 1986.
- [85] BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C. Caracterização mecânica de compósitos de poliamida/fibra de carbono via ensaios de cisalhamento interlaminar e de mecânica da fratura. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 3, p. 153–163, 2002.
- [86] GURKAN, I.; CEBECI, H. An approach to identify complex CNT reinforcement effect on the interlaminar shear strength of prepreg composites by Taguchi method. **Composite Structures**, v. 141, p. 172–178, 2016.
- [87] GAO, B. et al. Effect of a multiscale reinforcement by carbon fiber surface treatment with graphene oxide/carbon nanotubes on the mechanical properties of reinforced carbon/carbon composites. **Composites Part A Applied Science and Manufacturing**, v. 90, p. 433–440, 2016.
- [88] SMILEY, A. J.; PIPES, R. B. Rate effects on mode I interlaminar fracture toughness in composite materials. **Journal of Composite Materials**, v. 21, p. 670–687, 1987.
- [89] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **ASTM D5528**: standard test method for mode I interlaminar fracture

toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites. United States, 2007. 12 p.

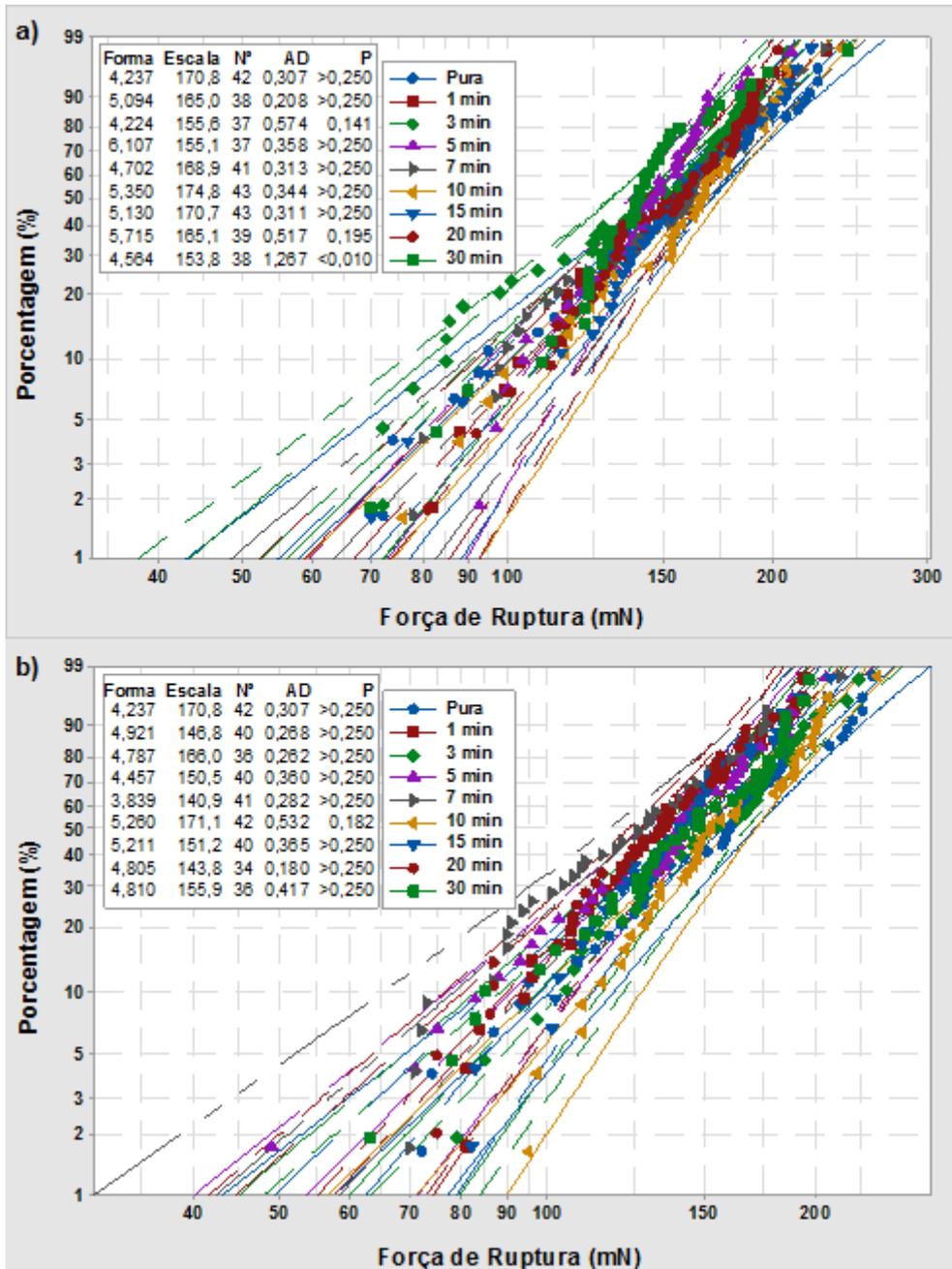
- [90] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **ASTM D7905/D7905M**: standard test method for determination of the mode II interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites. United States, 2014. 18 p.
- [91] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **ASTM D6671M**: standard test method for mixed mode I-mode II interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber reinforced polymer matrix composites. United States, 2015. 15 p.
- [92] ANDERSON, T. L. **Fracture mechanics**: fundamentals and applications. 4.ed. Florida, United States: CRC Press, Taylor & Francis, 2017. p. 45.
- [93] ALMUHAMMADI, K. et al. Analysis of interlaminar fracture toughness and damage mechanisms in composite laminates reinforced with sprayed multi-walled carbon nanotubes. **Materials and Design**, v. 53, p. 921–927, 2014.
- [94] BOROWSKI, E. et al. Interlaminar fracture toughness of CFRP laminates incorporating multi-walled carbon nanotubes. **Polymers**, v. 7, p. 1020–1045, 2015.
- [95] HERCEG, T. M.; ABIDIN, M. S. Z.; GREENHALGH, E. S.; SHAFFER, M. S. P.; BISMARCK, A. Thermosetting hierarchical composites with high carbon nanotube loadings: en route to high performance. **Composites Science and Technology**, v. 127, p. 134–141, 2016.
- [96] SRIVASTAVA, V. K. et al. Effect of nanomaterial on mode I and mode II interlaminar fracture toughness of woven carbon fabric reinforced polymer composites. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 180, p. 73–86, 2017.

- [97] MILLER, B.; MURI, P.; REBENFELD, L. A. Microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface. **Composites Science and Technology**, v. 28, p. 17–32, 1987.
- [98] DAY, R. J.; RODRIGUEZ, J. V. C. Investigation of the micromechanics of the microbond test. *a Compos. SciTechnol*, v. 58, p. 907–914, 1998.
- [99] SOCKALINGAM, S.; NILAKANTAN, G. Fiber-matrix interface characterization through the microbond test: a review. **International Journal of Aeronautical Science**, v. 13, n. 3, p. 282–295, 2012.
- [100] ZHANDAROV, S.; MADER, E. An alternative method of determining the local interfacial shear strength from force-displacement curves in the pull-out and microbond tests. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 55, p. 37–42, 2014.
- [101] MORLIN, B.; CZIGANY, T. Cylinder test: development of a new microbond method. **Polymer Testing**, v. 31, p. 164–170, 2012.
- [102] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **ASTM D638**: Standard test method for tensile properties of plastics. United States, 2016. 17 p.
- [103] YAO, T. T.; WU, G. P.; SONG, C. Interfacial adhesion properties of carbon fiber/polycarbonate composites by using a single-filament fragmentation test. **Composites Science and Technology**, v. 149, p. 108–115, 2017.
- [104] GODARA, A. et al. Interfacial shear strength of a glass fiber/epoxy bonding in composites modified with carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 1346–1352, 2010.
- [105] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **ASTM C1557**: standard test method for tensile strength and young's modulus of fibers. United States, 2014. 10 p.

- [106] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **ASTM D4018**: standard test methods for properties of continuous filament carbon and graphite fiber tows. United States, 2000. 7 p.
- [107] GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. 4.ed. New York, United States: Springer, 2018. p. 29-37.
- [108] THOMASON, J. L. On the application of Weibull analysis to experimentally determined single fibre strength distributions. **Composites Science and Technology**, v. 77, p. 74–80, 2013.
- [109] WEIBULL, W.; STOCKHOLM, S. A. Statistical distribution function of wide applicability. **Journal of Applied Mechanics**, v. 103, p. 293–297, 1951.
- [110] CALDWELL, K. B.; BERG, J. C. Nanoparticles as interphase modifiers in fiber reinforced polymeric composites: a critical review. **Progress in Adhesion and Adhesives**, v. 3, p. 1–52, 2017.
- [111] COTA, M. L.; ALMEIDA, S. F. M.; REZZENDE, M. C. The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 2101–2108, 2001.
- [112] FERNÁNDEZ, B. et al. A comparative study on the influence of epoxy sizings on the mechanical performance of woven carbon fiber-epoxy composites. **Polymer Composites**, v. 25, n. 3, p. 319–330, 2004.
- [113] REN, P.; LIANG, G.; ZHANG, Z. Influence of epoxy sizing of carbon-fiber on the properties of carbon fiber/cyanate ester composites. **Polymer Composites**, p. 591–598, 2006.

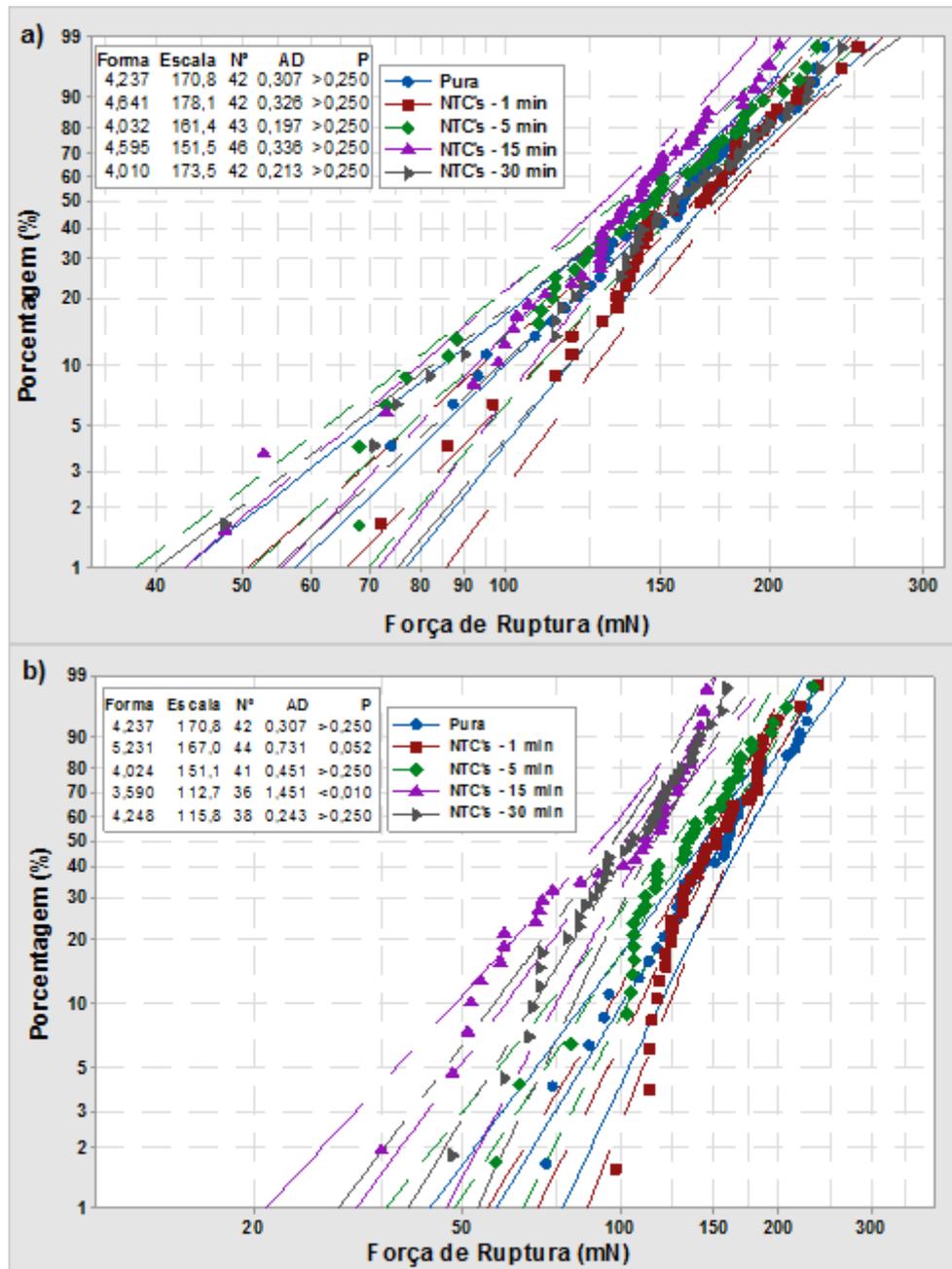
APÊNDICE A – PLOTAGENS DE PROBABILIDADE DE DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL

Figura A.1 - Plotagem de probabilidade dos resultados do teste de tração em monofilamentos expostos a temperatura de: a) 650 °C e b) 800 °C.



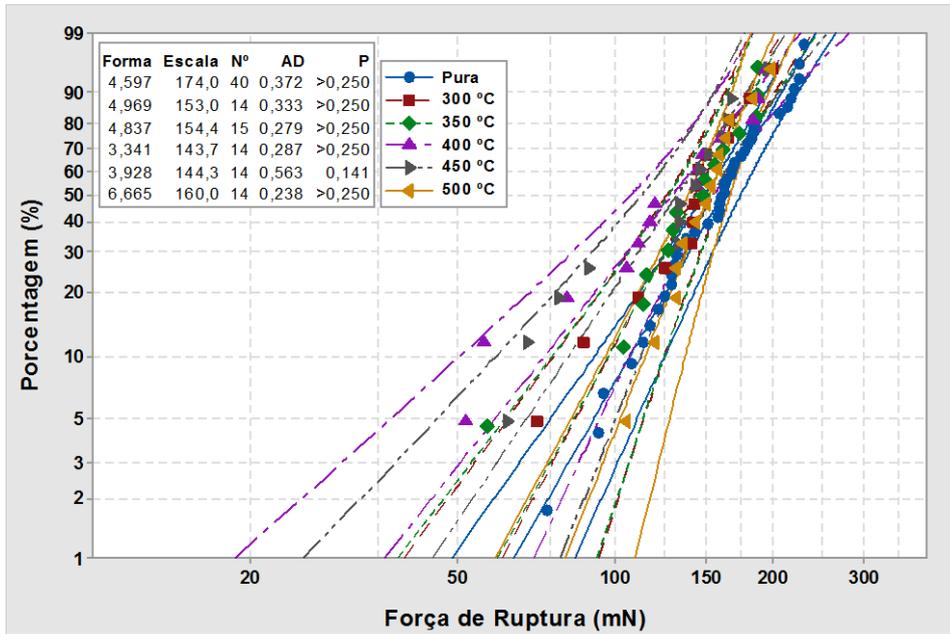
Fonte: Produção do autor.

Figura A.2 - Plotagem de probabilidade dos resultados do teste de tração em monofilamentos com NTC's a temperatura de: a) 650 °C e b) 800 °C.



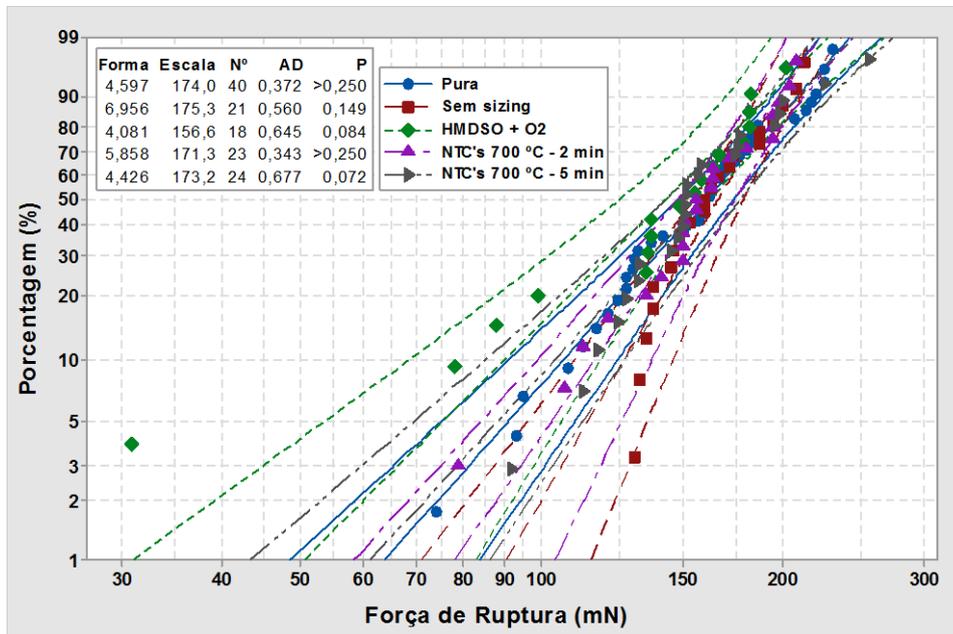
Fonte: Produção do autor.

Figura A.3 - Plotagem de probabilidade dos resultados do teste de tração em monofilamentos tratados com HMDSO durante 10 minutos.



Fonte: Produção do autor.

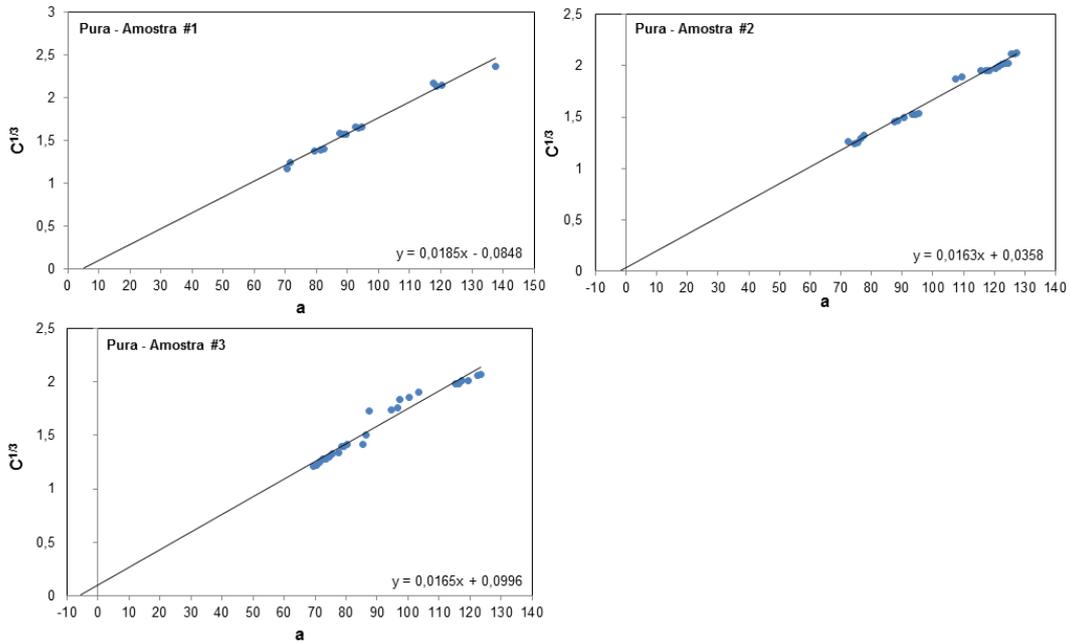
Figura A.4 - Plotagem de probabilidade dos resultados do teste de tração em monofilamentos sem sizing, com camada de HMDSO/oxidação e NTC's crescidos na superfície.



Fonte: Produção do autor.

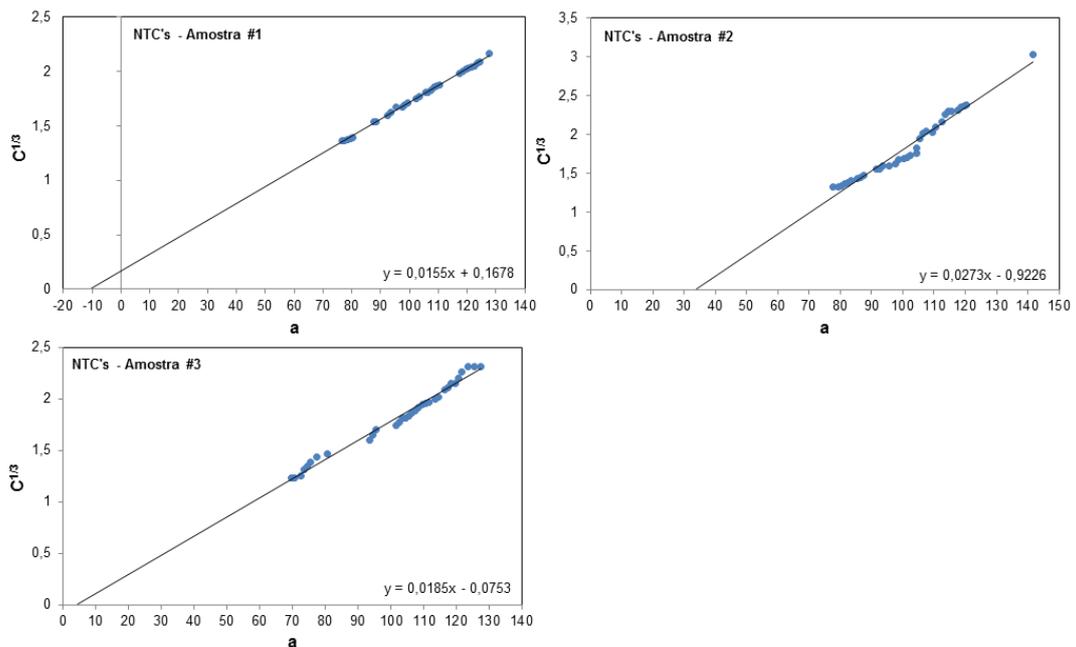
APÊNDICE B – CURVAS DE CORREÇÃO DO METODO MBT

Figura B.1 – Curvas de Correção do Método MBT para amostras puras.



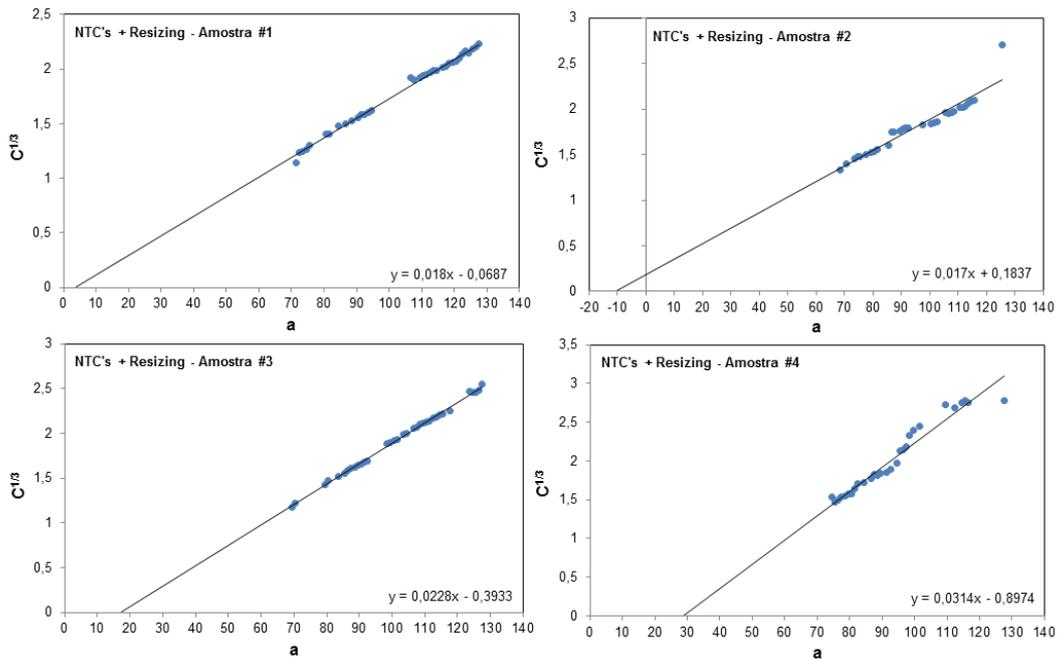
Fonte: Produção do autor.

Figura B.2 – Curvas de Correção do Método MBT para amostras com NTC's.



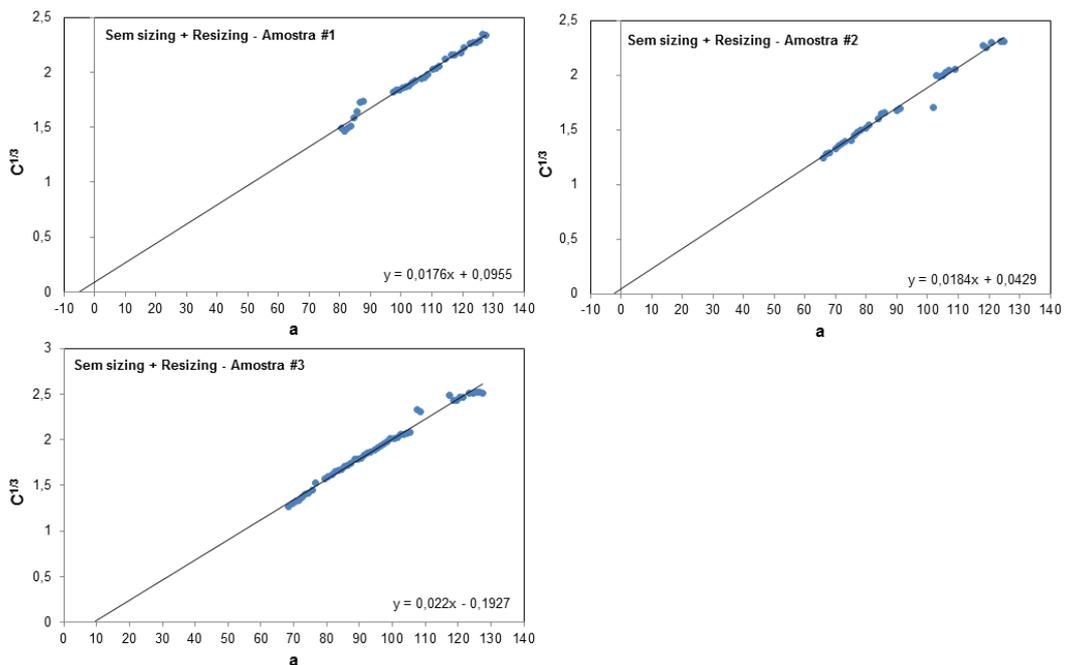
Fonte: Produção do autor.

Figura B.3 – Curvas de Correção do Método MBT para amostras com NTC's e resizing



Fonte: Produção do autor.

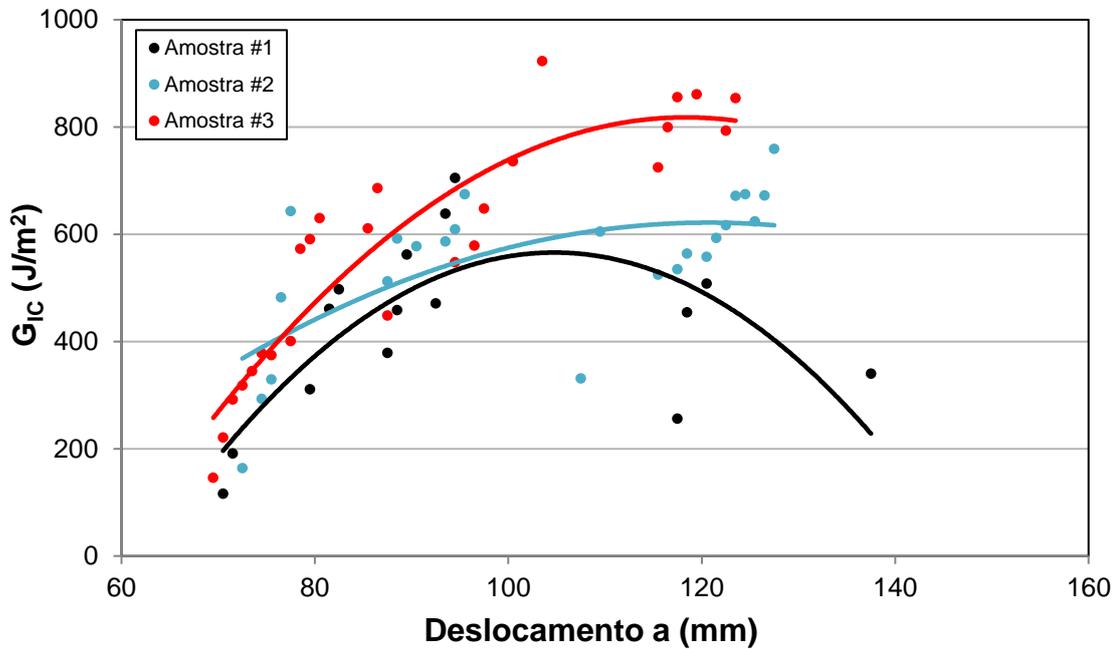
Figura B.4 – Curvas de Correção do Método MBT para amostras sem sizing e resizing



Fonte: Produção do autor.

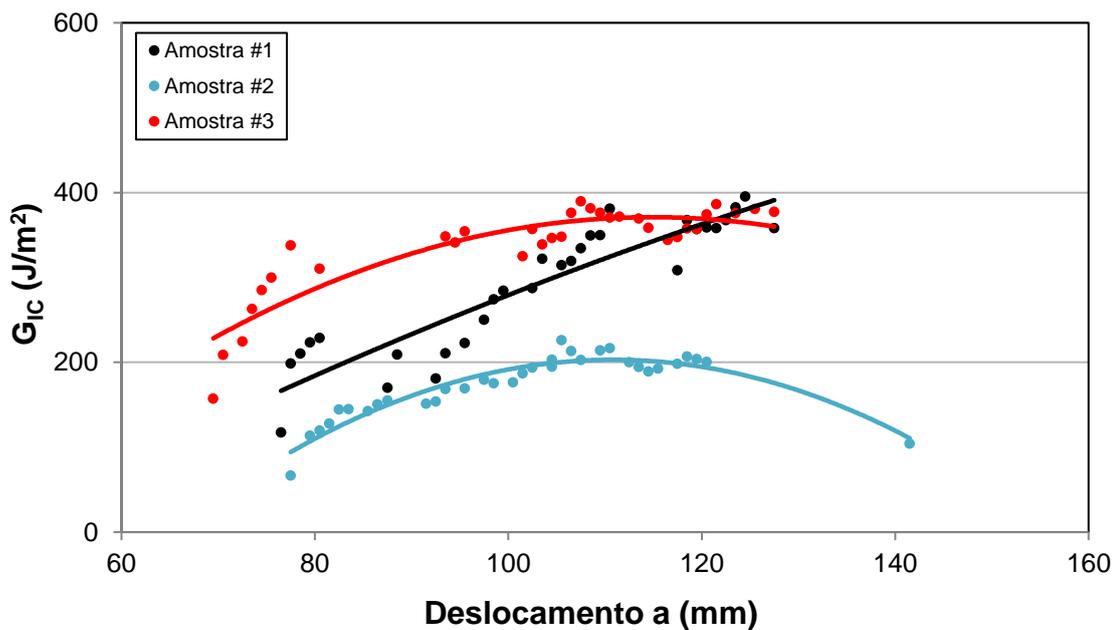
APÊNDICE C – CURVAS “R” DE ENSAIO DE TENACIDADE À FRATURA

Figura C.1 - Curvas R a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras puras.



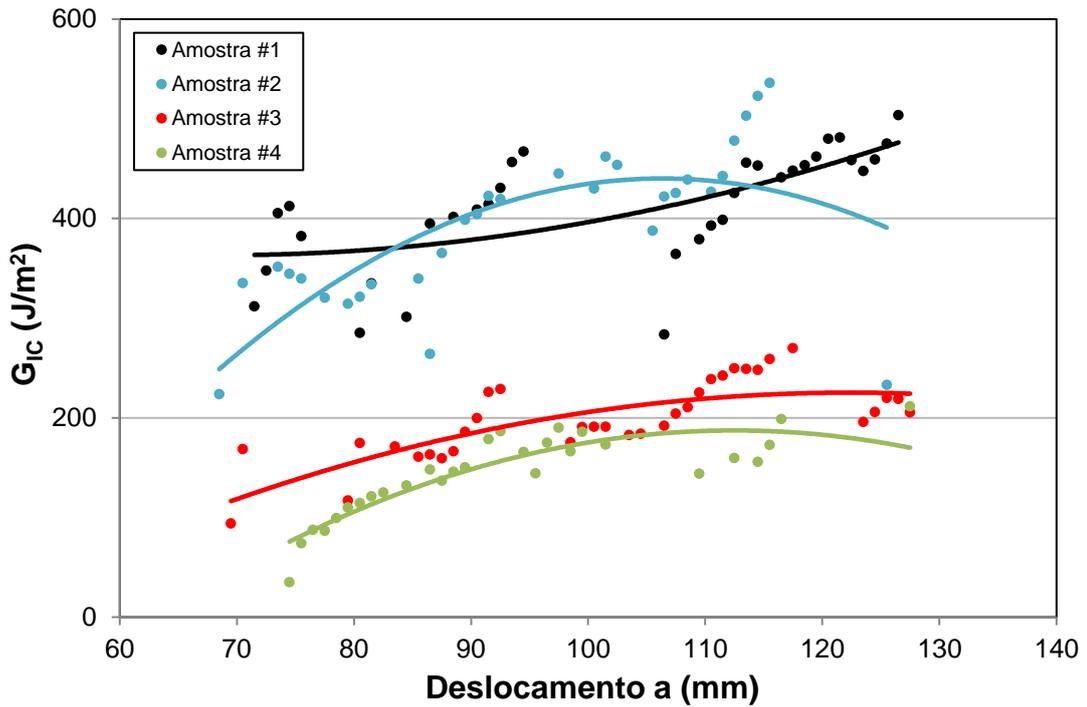
Fonte: Produção do autor.

Figura C.2 - Curvas R a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras com NTC's.



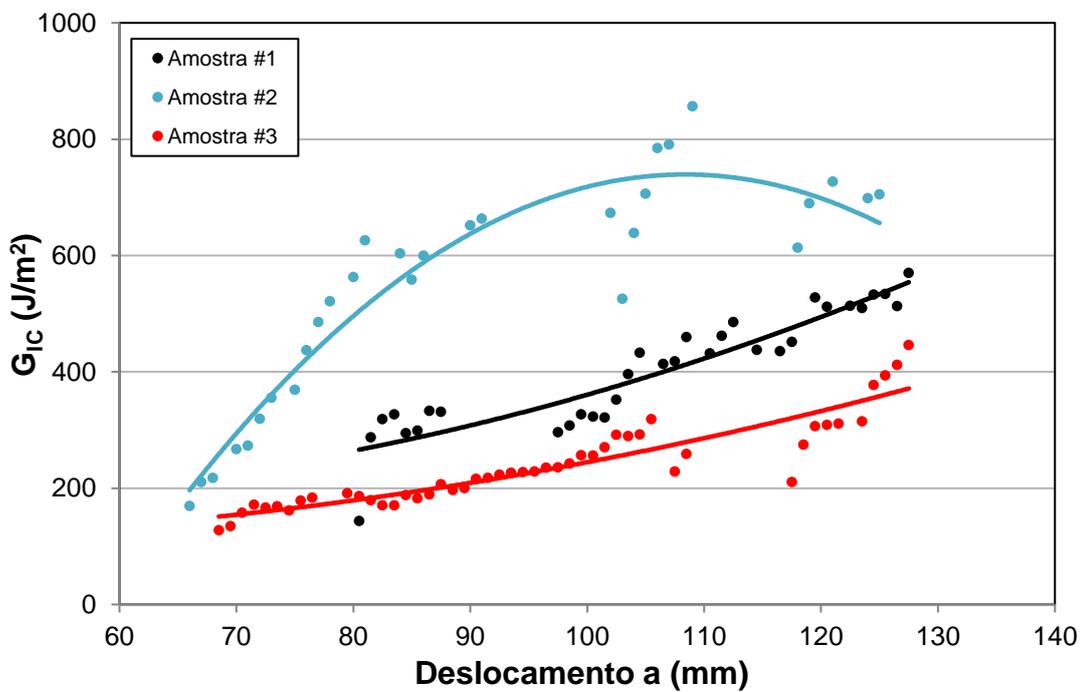
Fonte: Produção do autor.

Figura C.3 - Curvas R a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras com NTC's e resizing.



Fonte: Produção do autor.

Figura C.4 - Curvas R a partir dos ensaios de Tenacidade à Fratura no Modo I, para amostras sem sizing com resizing.



Fonte: Produção do autor.