



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**Faculdade de Engenharia Química**

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

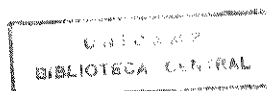
**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS COM FIBRAS  
DE PAN OXIDADA PARA UTILIZAÇÃO EM FREIOS  
AUTOMOTIVOS**

**Autor: Sandro Campos Amico**

**Orientador: Prof. Dr. Edison Bittencourt**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Agosto - 1996



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/unicamp
	Am 51d
V. E.	
F.º 660 60/28.849	
PROC.	667/96
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	29/10/96
N.º CPD	

CM.00099528-3

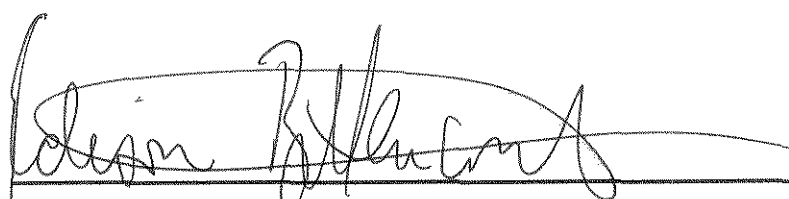
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Am51d Amico, Sandro Campos  
Desenvolvimento de compósitos com fibras de PAN oxidada para utilização em freios automotivos / Sandro Campos Amico.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Edison Bittencourt.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

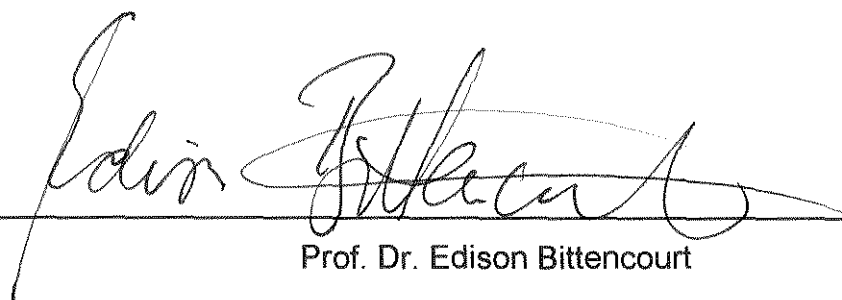
1. Materiais abrasivos. 2. Fibras sintéticas. 3. Compósitos poliméricos. 4. Plásticos - Moldagem. I. Bittencourt, Edison. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Esta versão corresponde à redação final da dissertação de Mestrado defendida pelo Engenheiro Sandro Campos Amico, e aprovada pela Comissão Julgadora em 30 de agosto de 1996.



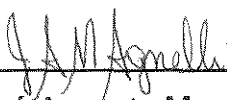
Prof. Dr. Edison Bittencourt

Dissertação aprovada em 30 de agosto de 1996 pela banca examinadora constituída pelos professores:



---

Prof. Dr. Edison Bittencourt



---

Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli



---

Prof. Dr. Fausto Rodrigues Filho

## AGRADECIMENTOS

- A Deus, sem o qual nada seria possível.
- Ao Prof. Dr. Edison Bittencourt pela orientação neste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Fausto Rodrigues Filho (FEM/UNICAMP), pela pronta colaboração e interesse no desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli (DEMA/UFSCar), pela colaboração na redação e nas análises mecânicas do compósito.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de estudo concedida.
- Ao Centro Tecnológico Aeroespacial, na pessoa do Físico José Luiz G. da Silva, pela idéia inicial e pela concessão das matérias-primas básicas utilizadas neste trabalho.
- À Telebrás, na pessoa do Sr. Fábio Noronha, pela pronta disponibilidade na realização das análises de FTIR-MIR e dureza.
- À Profa. Dra. Elizabete Jordão pela utilização do equipamento de TGA e ao técnico Sandro pela realização da análise.
- Ao Prof. Itamar Ferreira (FEM/UNICAMP) e à Técnica Rita pela análise de microscopia.
- Aos técnicos Rosângela e Oswaldo (FEM/UNICAMP) pela ajuda nas análises de fricção.

- À minha mãe e meus irmãos, Carla e Enio, pelo carinho e atenção que dispensaram a mim durante toda a minha vida.
  
- De maneira especial, à Martinha, pelo carinho e atenção dedicados a mim, pela companhia em horas alegres e difíceis durante este período e pela ajuda na realização deste trabalho, meu sincero carinho e admiração.
  
- Aos amigos do Departamento de Polímeros, pela amizade e ajuda na realização deste trabalho, especialmente, Carla, Karin e Ruth.
  
- Aos amigos do Departamento, especialmente Ana Paula, Andrea, Betina, Juliane, Maria Alice, Roberto e Vera, pela companhia durante o Mestrado.
  
- Aos amigos da Engenharia de Alimentos, especialmente Hosiberto, Luíza, Maria Bernadete, Maria Lúcia e Tatiana, por me provarem que, aonde quer que se vá, há amigos para se encontrar.
  
- Aos amigos do HC/SP, especialmente Sandro e João Osório, pela companhia e amizade por vários anos da minha vida.
  
- Ao técnico Disney e aos colegas que participaram juntos das etapas deste trabalho, às outras pessoas de Campinas e de Natal, especialmente Ari, Everaldo, Vilanova, que pude conhecer ou rever, tornando esta etapa menos desgastante.
  
- Finalmente, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, e ainda àqueles que evitaram prejudicar o seu bom andamento, meus sinceros agradecimentos.

*Sandro Campos Amico*

# ÍNDICE

<b>NOMENCLATURA E ABREVIações</b>	<b>I</b>
<b>RESUMO</b>	<b>III</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>IV</b>
<b>TRABALHO SUBMETIDO</b>	<b>V</b>
<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1 - Fibras.....	4
2.2 - Fibras Sintéticas.....	5
2.2.1 - Fibras Sintéticas para Reforço.....	6
2.3 - Fibras de Carbono.....	7
2.4 - Superfície, Interface e Interfase do Carbono.....	10
2.5 - Matrizes.....	14
2.5.1 - Matrizes Fenólicas.....	15
2.6 - Adesão de Fibras sintéticas em Matrizes.....	17
2.7 - Mistura e Dispersão.....	18
2.8 - Processamento de Compósitos.....	21
2.9 - Moldagem por Compressão.....	22
2.9.1 - Equipamento.....	26
2.9.2 - Moldes.....	27
2.9.3 - Variáveis de Processo.....	29
2.10 - Aplicação de Compósitos em Materiais de Fricção.....	31
2.10.1 - Desgaste do Elemento de Fricção.....	38
<b>CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>41</b>
3.1 - Materiais Utilizados.....	41

3.1.1 - Fibra de PAN Oxidada.....	41
3.1.2 - Resina Fenólica.....	42
3.1.3 - Aditivos.....	42
3.1.3.1 - Sílica.....	43
3.1.3.2 - Óxido de Alumínio.....	43
3.1.3.3 - Carbonato de Cálcio.....	43
3.1.3.4 - Talco.....	43
3.2 - Equipamentos.....	44
3.2.1 - Molde.....	44
3.2.2 - Prensa.....	45
3.3 - Métodos.....	47
3.3.1 - Caracterização da Fibra de PAN Oxidada.....	47
3.3.1.1 - Teor de Umidade da Fibra.....	47
3.3.1.2 - Análise Termogravimétrica (TGA).....	48
3.3.1.3 - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier de Reflectância Interna Múltipla (FTIR-MIR).....	48
3.3.1.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
3.3.2 - Caracterização da Resina Fenólica.....	49
3.3.2.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	49
3.3.2.2 - Análise Termogravimétrica (TGA).....	49
3.3.3 - Formulação do Compósito.....	50
3.3.4 - Preparação do Compósito.....	50
3.3.5 - Avaliação das Propriedades do Compósito.....	51
3.3.5.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura.....	51
3.3.5.2 - Propriedades Compressivas.....	51
3.3.5.3 - Propriedades de Flexão.....	52
3.3.5.4 - Testes Indicados pela Indústria de Freios.....	53
3.3.5.4.1 - Teor de Umidade.....	54
3.3.5.4.2 - Densidade Relativa.....	55
3.3.5.4.3 - Dureza.....	55
3.3.5.4.4 - Características de Fricção e Desgaste - Ensaio Krauss.....	56



<b>CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	58
4.1 - Caracterização da Fibra de PAN Oxidada.....	58
4.1.1 - Teor de Umidade da Fibra.....	58
4.1.2 - Análise Termogravimétrica.....	59
4.1.3 - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier de Reflectância Interna Múltipla.....	60
4.1.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	61
4.2 - Caracterização da Resina Fenólica.....	63
4.2.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura.....	63
4.2.2 - Análise Termogravimétrica.....	64
4.3 - Formulação do Compósito.....	65
4.4 - Preparação do Compósito.....	69
4.5 - Avaliação das Propriedades do Compósito.....	70
4.5.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura.....	70
4.5.2 - Propriedades Compressivas.....	72
4.5.3 - Propriedades de Flexão.....	73
4.5.4 - Testes Indicados pela Indústria de Freios.....	73
4.5.4.1 - Teor de Umidade.....	74
4.5.4.2 - Densidade Relativa.....	75
4.5.4.3 - Dureza.....	76
4.5.4.4 - Características de Fricção e Desgaste - Ensaio Krauss.....	77
 <b>CAPÍTULO V - CONCLUSÕES</b> .....	 86
 <b>CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	 89
 <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	 90

## NOMENCLATURA E ABREVIACES

<b>A</b>	Massa do corpo-de-prova no ar (g)
<b>ABNT</b>	Associao Brasileira de Normas Técnicas
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>b</b>	Largura da amostra (in)
<b>B</b>	Massa do corpo-de-prova na água (g)
<b>BET</b>	Análise de área superficial ativa
<b>CFC</b>	Compsito de fibra de carbono
<b>CP</b>	Corpo de prova
<b>CV</b>	Coefficiente de variao
<b>d</b>	Espessura da amostra (in)
<b>dr</b>	Densidade relativa do corpo-de-prova
<b>DSC</b>	Calorimetria Diferencial de Varredura
<b>FA</b>	Fibras de aramida
<b>FB</b>	Fibras de boro
<b>FC</b>	Fibras de carbono
<b>FG</b>	Fibras grafiticas
<b>FS</b>	Fibras sintéticas
<b>FV</b>	Fibras de vidro
<b>FTIR-MIR</b>	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier de Reflectância Interna Múltipla
<b>ILSS</b>	Resistência ao Cisalhamento Inter-laminar
<b>L</b>	Distância entre apoios (in)
<b>M</b>	Massa do cadioho com o CP (g)
<b>M<sub>1</sub></b>	Massa do cadioho calcinado (g)

<b>M<sub>2</sub></b>	Massa do cadinho com seu conteúdo, após eliminação da umidade (g)
<b>MEV/SEM</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>P</b>	Carga aplicada (lbf)
<b>PAN</b>	Poliacrilonitrila
<b>PANox</b>	Poliacrilonitrila oxidada
<b>S</b>	Tensão na ruptura (psi)
<b>T<sub>c</sub></b>	Temperatura de cura
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transição vítrea
<b>TGA</b>	Análise Termogravimétrica
<b>TS</b>	Tratamento superficial
<b>U</b>	Umidade (%)

## LETRAS GREGAS

$\mu_m$	Coeficiente de atrito médio
$\mu_f$	Coeficiente de atrito a frio
$\mu_{min.}$	Coeficiente de atrito mínimo
$\mu_{max.}$	Coeficiente de atrito máximo
$\bar{\mu}_{med}$	Média dos coeficientes de atrito médios

## RESUMO

Durante o processo de produção da fibra de carbono (FC), a fibra de poliacrilonitrila (PAN) precursora passa por uma etapa de estabilização ou oxidação. Neste estágio, a fibra (PANox) adquire propriedades mecânicas desejáveis para fins onde um desempenho excelente não é exigido, evitando-se assim, a etapa de carbonização que eleva o custo final da fibra. Então, compósitos com fibras de PANox poderiam ser utilizados em campos onde as FC competem desfavoravelmente com materiais de menor custo, como metais e fibras minerais, em especial, o asbesto. Este mineral, apesar de suas boas propriedades, é conhecido por causar diversos males à saúde, como a asbestose.

Após um estudo preliminar sobre a fibra (teor de umidade, TGA, FTIR-MIR e MEV) e a resina (DSC e TGA), buscou-se desenvolver uma metodologia de fabricação de compósitos de PAN oxidada e resina fenólica, com e sem aditivos, através do método de moldagem por compressão à quente, visando uma futura utilização como material de fricção em pastilhas de freios automotivos. Esta aplicação possui um elevado potencial econômico devido à sua alta performance quando comparados a materiais tradicionais.

Os compósitos produzidos sofreram uma necessária etapa de pós-cura, evidenciada por análises de DSC, e foram ensaiados por compressão, flexão e fricção, além das análises de teor de umidade, densidade relativa e dureza.

Os resultados obtidos indicaram níveis de dureza e fricção compatíveis aos de pastilhas comerciais, principalmente com o uso de aditivos. A estabilidade do coeficiente de fricção, porém, foi apenas regular, pois apresentou uma influência significativa da temperatura. A melhor performance foi obtida quando se utilizou cargas metálicas em combinação com cerâmicas.

A metodologia empregada neste trabalho mostrou-se adequada na produção de compósitos por moldagem por compressão à quente, obtendo-se um aumento na regularidade das propriedades no decorrer dos experimentos.

## ABSTRACT

During the production process of the carbon fibre, the precursor polyacrylonitrile fibre (PAN) passes by a necessary step of stabilisation or oxidation. In this stage, the fibre (PANox) has already achieved a determined level of mechanical properties adequate to applications which do not require an excellent performance, therefore, the carbonisation step, which raises the fibre cost, is avoided. Thus, PANox composites could be used when carbon fibres compete in disadvantage with lower cost material, such as metals and mineral fibres, specially, asbestos. Although this mineral shows good properties, it is known to be harmful and might causes diseases as asbestosis.

After a preliminary study about the fibre (moisture content, TGA, FTIR-MIR e SEM) and the resin (DSC and TGA), a methodology for the fabrication of oxPAN and phenolic resins composites, with and without additives, was developed by hot compression moulding. These materials are intended to be used as friction materials for automotive brake pads. This application has deserved a great attention due to its economical potentiality and high performance when compared to traditional materials.

The composites passed by a necessary step of post-curing, as proved by DSC analysis, and were analysed by compression, flexural and friction tests, and water content, relative density and hardness measurements.

The results for composites with fillers indicated hardness and friction levels comparable to pads in use nowadays, decreasing the great influence of the temperature on the stability of the friction coefficient. The best performance was obtained when metallic and ceramic fillers were combined.

The methodology followed in this work was adequate for producing composites by hot compression moulding, achieving an increase in the regularity of the properties during the experiments.

## TRABALHO SUBMETIDO

- “APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE MOLDAGEM NA FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS DE FIBRAMATRIZ FENÓLICA”

12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais - 8 a 12 de dezembro de 1996, Águas de Lindóia.

# CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## Introdução

Embora não haja definição universalmente aceita, um material compósito pode ser visto como um sistema composto de uma mistura de dois ou mais macroconstituintes interagentes que diferem em forma ou composição material e que são essencialmente insolúveis um no outro. A princípio, qualquer combinação de dois ou mais materiais (metálicos, poliméricos ou cerâmicos) pode ser construída, porém a forma dos constituintes mais empregada é: fibra, partícula, lâmina ou camada, floco, carga e matriz. A matriz constitui o corpo ou fase contínua, servindo para dar forma ao compósito; os outros constituintes são denominados estruturais, pois determinam a estrutura interna do compósito.

Dentre os materiais compósitos, o reforço tipo fibra tem despertado grande interesse em engenheiros ligados a aplicações estruturais. Uma vez que a forma fibrosa de um material possui elevada resistência à tração e alto módulo de elasticidade, este tipo de material é usado atualmente como material de engenharia em combinação com uma matriz que, além de envolver e proteger a fibra, deforma sob a ação de uma força e lhe distribui a tensão, impedindo a propagação de falhas (SCHWARTZ, 1984). Os compósitos de fibra de carbono (FC) alcançaram o domínio de mercado aliando custo de produção relativamente baixo e boas propriedades físicas.

O principal precursor das fibras de carbono é a poliacrilonitrila (PAN), responsável por 95% de sua produção devido a características como: boas propriedades mecânicas, rendimento e baixo custo de produção, apresentando, porém, um elevado custo da matéria prima.

A PAN é obtida principalmente a partir da acrilonitrila, através de uma polimerização; segue-se, então, o processo de fiação a seco ou a úmido (McINTYRE, 1971). Posteriormente, a fibra é oxidada, ou estabilizada, (200-300°C) e carbonizada (800-1600°C). No processo de oxidação, necessário para prevenir a

fusão da mesma nas etapas subseqüentes, as cadeias da PAN são convertidas a moléculas do tipo escada por reações de ponte intramoleculares.

Após passar por esta etapa, a fibra (PANox) adquire propriedades mecânicas desejáveis para aplicações onde um desempenho excelente não é necessário; evita-se assim, a etapa de carbonização que eleva o custo final da fibra por exigir condições específicas, como altas temperaturas, controle da entrada de ar no forno e da saída de voláteis.

A maioria das aplicações de compósitos está nos campos da aeronáutica, esportes e lazer, nos quais elevadas propriedades mecânicas são desejadas. Porém, o uso em materiais de fricção tem merecido um grande destaque devido ao seu potencial econômico e a uma elevada performance quando comparados com materiais tradicionais como o aço (SMITH, 1993). Seu uso em freios de aeronaves é justificado pelas exigências críticas do material, mas freios automotivos não exigem uma performance tão elevada.

As resinas fenólicas estão disponíveis em uma larga variedade de formas e, devido a isto, processamentos distintos são empregados na sua transformação em produtos úteis. Em alguns casos, são necessárias altas pressões de moldagem, seja para prevenir um elevado teor de vazios no compósito devido à formação de subprodutos da cura ou para preencher completamente a cavidade do molde (DOYLE, 1969).

Resinas fenólicas na forma de produtos moldados têm como características básicas: baixo custo, resistência a produtos químicos e à deformação em altas temperaturas, bom acabamento, dureza da superfície e não higroscopicidade. Estes produtos têm um vasto campo de aplicação industrial, entre eles, a indústria automobilística.

Então, a utilização de compósitos de PANox e resina fenólica, conciliaria uma performance suficiente ou até superior e um custo adequado justificando seu uso em pastilhas de freios automotivos.



## Objetivos

Este trabalho tem por objetivo:

- Estudar as fibras de PAN oxidada e a resina fenólica com a finalidade de se conhecer a adequação destes materiais para o uso pretendido;
  
- Formular e produzir compósitos por moldagem por compressão a quente, com e sem aditivos, de modo que propriedades relacionadas ao uso pretendido sejam obtidas;
  
- Caracterizar os compósitos produzidos, realizando testes mecânicos entre outros;
  
- Verificar as características em ensaio de fricção dos compósitos, visando uma futura utilização como material de fricção em pastilhas de freios automotivos em substituição ao asbesto.

## CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Fibras

As fibras naturais, primeiras a serem utilizadas, foram estabelecidas em uso têxtil milhares de anos atrás; o linho, pelo menos 7000 anos atrás no Egito, seda na China, lã na Europa e Oriente Médio e o algodão na Índia e nas Américas, 5000 anos atrás. Arqueologistas encontraram evidências que, mesmo na Idade da Pedra, o homem sabia como torcer fibras para formar fios e cordas. No entanto, o progresso do processo têxtil foi lento até os séculos XIII e XIX, quando melhorias mecânicas e químicas transformaram-no numa ocupação fabril e ao algodão na mais usada fibra têxtil, posição que ocupa até hoje.

Sobre as fibras pode-se dizer que são muito mais compridas em uma direção que na outra e têm seção transversal não necessariamente circular mas, qualquer que seja a forma, têm a razão de diâmetros máximo/mínimo baixa quando comparada com a relação comprimento/diâmetro máximo (também conhecida por razão de aspecto, importante no mecanismo de reforço). A mais importante característica química é a sua constituição polimérica, onde o peso molecular é uma média dos pesos moleculares das macromoléculas presentes. A propriedade importante que distingue polímeros na forma de fibra é a sua orientação, ou anisotropia, pois são muito mais fortes na direção do seu eixo que transversalmente, devido à orientação das moléculas individuais da fibra.

Muitas das importantes propriedades das fibras são mecânicas, como resistência à ruptura, alongação à ruptura, dureza e recuperação de tensões impostas, sendo que o processamento físico tem uma papel importante na determinação dessas propriedades. Tais propriedades são dependentes das ligações inter-atômicas e da combinação de elementos ligantes que formam um reforço útil (DAVIAUD & FILIATRE, 1983); resistência mecânica, por exemplo, é principalmente uma função do peso molecular (PM); quando há a

degradação da fibra e conseqüente redução do seu PM, ela se torna progressivamente mais fraca e em seqüência, quebradiça. A degradação pode ocorrer pelo brilho do sol, que fornece energia para a oxidação do polímero, ou pela presença de ácidos ou álcalis hidrolisantes.

O grau de orientação da fibra também é um fator crucial para se garantir uma elevada carga de ruptura. Imperfeições microscópicas, tais como, vazios ou inclusões sólidas também reduzem sua resistência, pois reduzem a área que suportará a carga, concentrando a tensão e produzindo microtrincas e fissuras no material. A resistência à deformação, geralmente medida pelo módulo inicial na extensão em tração (módulo de Young), é especialmente valorosa quando as fibras agem como reforço para outro polímero não-fibroso (McINTYRE, 1971).

## 2.2 - Fibras Sintéticas

Após a identificação de matéria-prima e equipamento apropriados, foi possível se alcançar a primeira fibra sintética (Estados Unidos - 1938), o nylon-6,6; antes disso, vários outros polímeros já haviam sido investigados sem sucesso. O nylon-6, o Vinyon, os poliésteres aromáticos e as fibras acrílicas, nos anos 40, foram as descobertas posteriores mais importantes do período.

Várias fibras sintéticas (FS) foram desenvolvidas especificamente para substituir as fibras naturais, pois as primeiras têm comportamento mais previsível e são geralmente mais uniformes no tamanho, além de freqüentemente custarem menos que as equivalentes. As mais comuns são: nylon 6, nylon 6,6, poliésteres saturados, polipropileno, elastoméricas e acrílicas.

As fibras acrílicas são obtidas principalmente a partir da acrilonitrila, que rapidamente se polimeriza a poliácrlonitrila (PAN). Segue-se, então, o processo de fiação a seco ou a úmido (GELLER & GELLER, 1990) e (McINTYRE, 1971). Durante este processo, a orientação molecular e a

crystalinidade ocorrem pelo estiramento da fibra de tal modo que, quanto maior o estiramento, maiores serão o módulo e a resistência em tração da fibra, (TSAI, 1992).

A degradação das fibras de PAN é induzida pelo ambiente após alguns anos de exposição direta aos raios solares em áreas geográficas propensas a altas temperaturas ( $>35^{\circ}\text{C}$ ) e leva a uma mudança indesejável de coloração em alguns produtos da fibra devido a mudanças estruturais (HOWELL & PATIL, 1992), (MIN *et alii*, 1992), (OKAMOTO *et alii*, 1991), (KELLER *et alii*, 1994) e (HAWKINS, 1975).

As fibras sintéticas ocupam atualmente um papel indiscutível como fibras de reforço.

### 2.2.1 - Fibras Sintéticas para Reforço

As principais fibras sintéticas utilizadas como reforço são:

- a) Fibras de vidro (FV): as mais importantes substâncias que podem obter o estado vítreo (vitrificadores) são: sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e os silicatos (mais utilizados), anidrido bórico ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) e os boratos, anidrido fosfórico ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e os fosfatos (CHRÉTIEN, 1986). Têm nas fibras minerais e, primariamente, no asbesto seus competidores tradicionais (embora o uso de asbesto esteja sendo cada vez mais desencorajado por causar danos à saúde) (BERLIN *et alii*, 1986);
- b) Fibras de aramida: são fibras de poliamidas aromáticas com, no mínimo, 85% das funções amidas atadas diretamente a dois anéis aromáticos. São exemplos: Kevlar e FA Arenka;
- c) Fibras de boro: sua fabricação é normalmente feita pela deposição em fase vapor do boro sobre um filamento de tungstênio a uma temperatura de 1500 K e seus compósitos custam mais que os de fibra de carbono, apresentando porém propriedades mecânicas superiores (DAVIAUD & FILLIATRE, 1983);

- d) Carbônicas: serão estudadas em separado, a seguir;
- e) Grafíticas (FG): são fibras de alto módulo obtidas a partir da grafitação da FC em uma temperatura superior a 1800°C, onde se obtém uma estrutura cíclica quase perfeita que se aproxima da célula grafítica (teor de carbono superior a 99%, dependendo da temperatura de tratamento).

A escolha de uma fibra para um determinado uso deve levar em consideração fatores como: alta resistência e dureza, baixa densidade, produtividade, resistência térmica e à radiação, compatibilidade química, expansão térmica e comportamento ótico, além da sua forma de apresentação.

### 2.3 - Fibras de Carbono

A origem histórica do carbono se deu quando Thomas A. Edison, em 1878, fez filamentos carbonados de lâmpadas a partir de fibras de algodão e bambu que, por serem muito frágeis e extremamente limitadas em propriedades físicas, foram logo substituídas pelo tungstênio, diminuindo o interesse pelas FC. A FC moderna apareceu nos anos 50 (Japão) e sua produção como reforço em compósitos, na Inglaterra em 1963. Em 1967, a primeira comercialização da FC foi realizada pela Morganite Ltda. e em 1971 foram comercializadas pela Union Carbide (THORNEL 300) e pela Hercules (tipo A) fibras de poliacrilonitrila que tinham fornecido excelentes resultados. As FC atuais podem ser classificadas de acordo com o precursor usado para fazê-la, de acordo com a Tabela 1.

A FC pode ser submetida a tratamentos de superfície e de acoplamento. O primeiro aumenta a afinidade à matriz polimérica formando um grupo ativo na superfície da FC por leve oxidação em fase líquida ou gasosa. O recobrimento com um agente de acoplamento promove a adesão e o molhamento, mas é particularmente importante por facilitar o manuseio agindo como um lubrificante e prevenindo danos à fibra durante processos sucessivos de fabricação.

Tabela 1: Classificação das fibras carbônicas e suas características próprias

precursor	vantagens	desvantagens
Rayon (celulósico)	alta qualidade e performance mecânica	baixo rendimento e alto custo unitário
Piche	menor custo que a PAN; elevada disponibilidade e rendimento	baixa resistência mecânica e não-reprodutibilidade de resultados
PAN (95% da produção)	propriedades mecânicas, rendimento, características do processamento e baixo custo de produção	custo da matéria-prima

Apesar da FC ter elevada resistência à tração, ela é essencialmente um material quebradiço com baixa deformação máxima ( $\cong 1\%$ ) e portanto é em muito influenciada pela flutuação da microestrutura e dos vários tipos de defeitos, que tendem a ser pontos de ruptura. O aumento da resistência à tração (KO, 1991), (KO & HUANG, 1992) e (BLAZEWICZ, 1989) é, devido aos defeitos, comparativamente mais difícil de ser obtido que o aumento do módulo de tração, pois este último é principalmente afetado pela estrutura básica tal como grau de orientação e cristalinidade. A estabilização das propriedades é muito importante, já que as FC são usadas em materiais estruturais críticos (ex. partes de aeronaves), onde um coeficiente de variação (CV) é usado como critério para medir a qualidade padrão das FC.

A FC apresenta boa estabilidade térmica em atmosferas não-oxidativas, porém deteriora-se em atmosferas oxidativas a altas temperaturas. No caso dos compósitos usando resinas convencionais, propriedades termooxidativas dependem principalmente das matrizes utilizadas. No entanto, quando se usa resinas resistentes a altas temperaturas, a estabilidade da FC influenciará a performance do compósito. No intuito de se aumentar a estabilidade térmica da FC pode-se diminuir o grau de impurezas metálicas básicas ou aumentar o grau de grafitação (HIRAMATSU & NISHIMURA, 1989).

Na produção das FC baseadas em PAN (TSAI & SU, 1991), (TSAI & LIN, 1991a), (TSAI & LIN, 1991b), (TSAI & LIN, 1991c) e (RAJALINGAM & RADHAKRISHNAN, 1991), a fibra precursora é produzida por um processo

similar ao da fibra acrílica têxtil; posteriormente a fibra é oxidada (200 - 300°C) e carbonizada (800 - 1600°C), conforme a Figura 1.

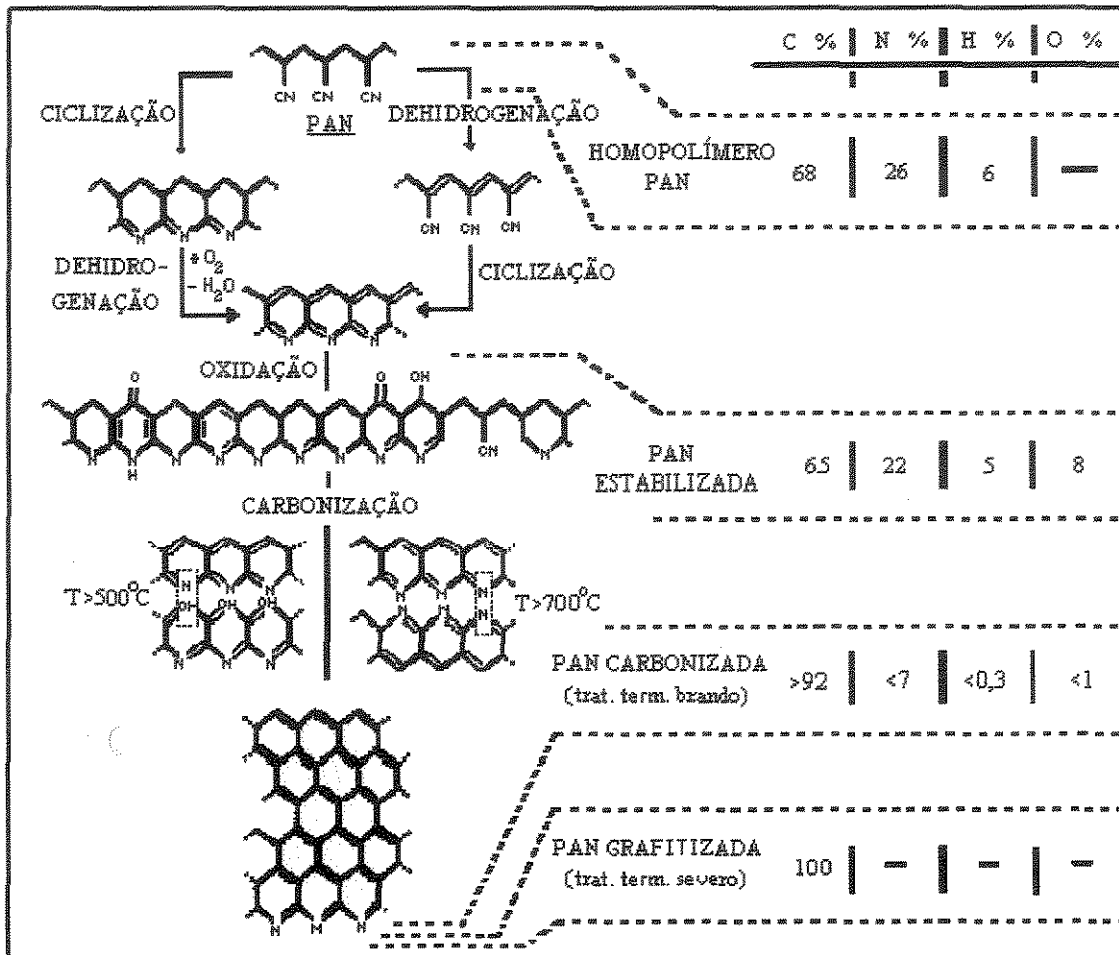


Figura 1: Evolução estrutural da fibra acrílica e análise elementar respectiva

No processo de oxidação, as cadeias moleculares da poliacrilonitrila são convertidas em moléculas tipo escada por reações de ponte intramoleculares. Este processo é necessário para prevenir a fusão da fibra durante o processo de carbonização. Durante este processo, moléculas grafíticas imperfeitas são formadas por reações de condensação intermoleculares, nas quais a maioria dos elementos, exceto carbono, é removida como gás, restando assim, praticamente, só anéis aromáticos com suas fortes ligações C-C ( $\cong 400$  KJ/mol) e seu alinhamento na direção do eixo da fibra, que são responsáveis pela dureza da mesma (FITZER, 1989). Atualmente, algumas variações do processo convencional, como por exemplo, uso de pré-

carbonização (KO *et alii*, 1993) ou carbonização contínua (LIU *et alii*, 1994), são utilizadas com ganho em propriedades mecânicas.

Embora a maioria das aplicações da FC esteja no campo da aeronáutica, esportes e lazer, nos quais elevadas propriedades mecânicas são desejadas, vários outros usos estão sendo desenvolvidos onde outras propriedades importantes são úteis, conforme a Tabela 2. A razão custo/benefício para a FC contínua impossibilitando, ainda, sua aplicação em larga escala na substituição de materiais convencionais.

Tabela 2: Características da fibra carbônica e usos finais respectivos

boas propriedades mecânicas	aeroespacial, aeronáutico, esportes, lazer
baixa expansão térmica	instrumentos de precisão, satélites espaciais, telescópios
alta resistência à fadiga	palhetas de helicóptero
alto amortecimento vibracional	cone de alto-falante
alta estabilidade térmica	nariz de foguete, sapatas de freio
alta resistência à corrosão	filtros, embalagens
alta condutividade elétrica	eletrodo, campo elétrico
biocompatibilidade	ossos e ligamentos artificiais
alta transmissão de raios-X	equipamentos de raios-X

## 2.4 - Superfície, Interface e Interfase do Carbono

A química de superfície dos carbonados e das fibras sintéticas é controlada pelos grupos funcionais contendo oxigênio; estes grupos podem ser básicos (como a pirona), neutros (como a quinona) e ácidos (como hidroxilas e carboxilas). Um método importante para determinar a quantidade dos vários grupos funcionais é a desorção térmica; já que há diferença na estabilidade térmica dos grupos, os diferentes picos de desorção dos gases podem ser diretamente relacionados aos grupos superficiais contendo oxigênio.



O estudo da superfície das fibras sintéticas e da interface com a matriz (OCHIELLO *et alii*, 1989) pode ser realizado utilizando-se a espectroscopia fotoelétrica de Raios-X, que determina o nível e a natureza da oxidação antes e depois de tratamentos superficiais (TS) possíveis para o desenvolvimento de acidez (oxigênio funcional). Esta, ocorre pela adição de grupos químicos superficiais nas FC após a remoção de cadeias carbônicas fracamente ligadas e/ou de grupos de baixo peso molecular e para desenvolver poros abertos resultando num aumento da área superficial ativa - BET necessária para uma boa adesão, além de evitar a degradação superficial. No entanto, nem todos os grupos ácidos formados na oxidação contribuem efetivamente para a adesão (FITZER & WEISS, 1983).

Devido a algumas dificuldades e às limitações da técnica de Raios-X, como morfologia das fibras finas, possibilidade da fibra apresentar estrutura heterogênea na direção do seu raio e intensa absorção de luz cobrindo do ultravioleta às regiões do infravermelho distante (tornando a utilização de qualquer tipo de teste por fótons extremamente difícil), outras técnicas analíticas são também empregadas, como a espectroscopia eletrônica AUGER (fornece gradientes de composição elementar das camadas atômicas mais externas) (HOPFGARTEN, 1978) e a espectroscopia de infravermelho (FTIR), (MITCHELL Jr., 1987) e (HOFFMAN, 1992).

Os TS são descritos em vários artigos e patentes e contam com diferentes métodos. Os mais comuns são:

a) tratamento químico: utiliza agentes oxidantes, tais como hidrogênio (PURI & BANSAL, 1964), ácido nítrico (RAND & ROBINSON, 1977),  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , permanganato de potássio, ácido sulfúrico e crômico, hipoclorito de sódio, etc. (BREWIS *et alii*, 1979) e (DONNET, 1973), entretanto, não é economicamente viável em processos contínuos.

b) tratamento eletroquímico (oxidação anódica): onde as FC constituem o ânodo de uma célula eletrolítica (CHUN *et alii*, 1992), (BESENHARD *et alii*, 1984). Apresenta elevada velocidade, relativa simplicidade, é menos destrutivo que o anterior e de custo satisfatório; é necessário o controle do tempo de residência e da corrente na célula, já que ocorre uma relativa degradação das FC.

c) tratamento térmico: passagem de fibras ao ar, em um forno (de 400 a 450°C). Embora simples e de baixo custo, não produz os melhores resultados.

Na produção de materiais compósitos, a resistência do material final dependerá de quão bem a matriz (no estado líquido ou fundido) molha a fibra, na fase de produção; se esta for pobre, pode haver falhas entre a fibra e a matriz solidificada e, portanto, no compósito final, que reduz sua resistência. O ângulo de contato entre a fibra e o líquido, pela técnica de Wilhelmy, indica um completo molhamento quando for igual a zero; isto fornece uma boa indicação de que há uma afinidade química e portanto, uma possível ligação química pode ser prevista (SCHMITZ, 1966). Efeitos físicos como a topografia superficial da fibra (rugosidade e porosidade) não só influenciam a molhabilidade mas também a adesão num compósito devido ao mecanismo de travamento (chaveamento) mecânico dos dois componentes (BRADLEY *et alii*, 1994) e (FITZER *et alii*, 1978).

As propriedades dos materiais e as interações físico-químicas na interface levam a uma contribuição crítica para o desempenho do conjugado. A interação interfacial total é devido a interações específicas (químicas), não-específicas ou dispersivas (Van der Waals) e não-dispersivas baseadas em interações ácido-base. Termoplásticos, tais como polietersulfona, polissulfona e policarbonato não interagem quimicamente, sendo possível apenas ligações Van der Waals nos grupos polares da matriz (PETERS & SPRINGER, s.d.).

A interface é referida como a ligação considerada de espessura zero entre a superfície da fibra e a matriz. A região de interfase é a área imediatamente adjacente à interface, estendida a uma distância finita na matriz polimérica; do ponto de vista mecânico, é considerada contínua em termos de transferir tensões entre a fibra e a matriz e é responsável pela resistência à compressão, ao ambiente e à fadiga. Na interfase podem existir espécies congregadas não-reagidas e adsorvidas, vazios, impurezas e também grupos químicos que podem ser totalmente diferentes da matriz e do reforço. Tais grupos serão responsáveis pela diminuição na resistência ao cisalhamento, e a fratura ocorrerá geralmente próximo a eles (Figura 2).

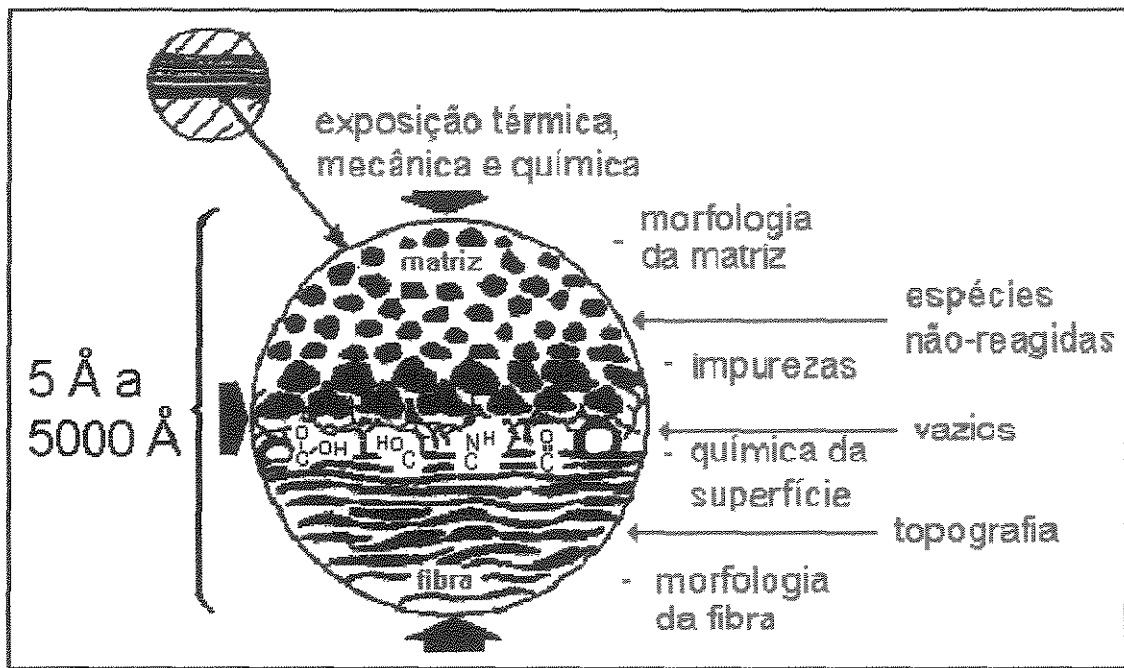


Figura 2: Interface e interfase no compósito

A resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) é uma propriedade importante que indica uma necessária e eficiente transferência de esforços em compósitos, ou seja, a adesão (PARDINI & MARTINS, s.d.). Para cada tipo de fibra há um nível máximo de resistência ao cisalhamento, onde um TS posterior não altera este valor. O aumento da ligação interfacial pelo TS aumenta, também, a resistência à flexão do compósito até um nível onde posterior tratamento a faz diminuir (FITZER *et alii*, 1978). Excessivo TS causa um ataque prejudicial à fibra que, além de inchá-la, pode degradá-la; a diminuição na resistência do compósito é detectável, porém, mesmo em níveis de TS onde não há evidência de perda de resistência na fibra (GOAN *et alii*, 1973) e (DRZAL, s.d.).

As propriedades da interface podem ser medidas por quatro diferentes técnicas, "Pull-out", microtensão, microcompressão e fragmentação da fibra; no "Pull-out", uma única fibra é embebida por um polímero a uma profundidade conhecida (geralmente 0.1 mm para FC) para então, uma máquina de tração agarrar a fibra e puxá-la para fora da matriz. A etapa mais difícil é a colocação da fibra na matriz, pois a geometria deve ser cuidadosamente controlada para assegurar que a fibra esteja a uma profundidade bem identificada (sem

menisco significativo) e que não esteja oblíqua à superfície (aprox.  $\leq 1^\circ$ ) senão, induzir-se-á tensões flexurais durante o tracionamento, causando falha prematura (PIGGOTT, 1989).

A alta eficiência estrutural exibida pelos compósitos é conseguida pela habilidade do projetista em alinhar os reforços na direção das tensões principais. Em muitas aplicações, no entanto, devido à geometria do componente ou ao uso final que envolve um estado de tensões multi-axiais, a capacidade de suportar tensões é freqüentemente limitada pela ligação fibra-matriz. Com fibras carbonadas, particularmente as de alto módulo, a habilidade das fibras de transferir tensões sob cargas fora dos eixos é particularmente pobre (BRELANT, 1985).

## 2.5 - Matrizes

Conforme já foi mencionado, a importância da matriz num compósito é a de: proteger a superfície das fibras individuais para que suas propriedades não sejam afetadas pela abrasão no contato fibra-fibra, impedir a propagação de falhas através da fase quebradiça, mantendo as fibras separadas, e prover um meio de transferência de tensão para a fibra (DIWAN, 1989), e (LANGLEY, 1973).

As propriedades do compósito que são dependentes do material da matriz são: resistência ao impacto e ao ambiente em elevadas temperaturas, à umidade e à presença de líquidos corrosivos, fadiga e fluência, (HOFFMMAN *et alii*, 1984), (BRELANT, 1981), (WALTERSSON, 1985a) e (WALTERSSON, 1985b). O comportamento de algumas matrizes com relação à temperatura é ilustrado na Tabela 3.

As matrizes termofixas oferecem uma estabilidade dimensional excepcional em uma larga faixa de temperatura e por períodos extensos de tempo, o que dá a estes materiais uma vantagem sobre, por exemplo, o nylon.

Plásticos termofixos evoluíram em complexidade e versatilidade nas últimas décadas. A princípio, foi pensado ser mais difícil sua moldagem e suas aplicações, restritas. Mas, novas formulações, novas técnicas de processamento, equipamentos inteiramente automatizados e sistemas de controle avançados têm tornado estes compósitos altamente recomendáveis para aplicações em interiores de automóveis.

### 2.5.1 - Matrizes Fenólicas

As resinas fenólicas têm sido comercializadas a mais tempo que qualquer outro polímero sintético, exceto nitrato celulósico e são obtidas a partir de uma reação em duas etapas: 1) reação exotérmica de adição entre fenol e formaldeído, formando compostos conhecidos como derivados metilol; e 2) formação de resinas do tipo novolac ou resol, ambos utilizados em moldagem.

Caso se queira novolac (também chamada de resina de dois estágios), utiliza-se uma razão molar de formaldeído para fenol ( $Fo/Fe < 1$ ), na presença de catalisadores ácidos e uma reação de condensação exotérmica forma polímeros lineares; é necessário, então, o uso de hexametilenotetramina (HMTA), que se decompõe na presença de calor e umidade formando formaldeído e amônia. Esta última catalisará a cura. A formação de resol (resina de um estágio) ocorre, na presença de catalisadores alcalinos e ( $Fo/Fe > 1$ ), por reação de condensação. Esta resina é similar à novolac contendo porém, grupos metilol reativos que podem condensar formando uma estrutura reticulada.

Uma grande variedade de fenólicas é usada como aglomerante em materiais de fricção, tais como: resóis puros ou modificados, novolacs puros ou modificadas com borracha, etc.

Devido à estrutura química destas resinas, a cura de fenólicas é acessível por análises pelo DSC (Calorimetria Diferencial de varredura) e TGA (Análise Termogravimétrica). No primeiro método, tanto as reações de adição

como de condensação podem ser estudadas, mas recipientes especialmente selados ou DSC pressurizado é geralmente necessário (PRIME, 1981).

Tabela 3: Comportamento de diferentes matrizes com relação à temperatura

	matrizes	vantagens	desvantagens
Resinas	Epóxis	↑↑ versáteis; ↑↑ adesão; ↑↑ resistência química; estabilidade dimensional	↓ resistência térmica; quebradiça; uso de solventes apropriados
	Fenólicas	baixo custo; ↑↑ resistência térmica, química e ao fogo; ↑ prop. mecânicas; reatividade específica a grupos carboxílicos	limitações na moldagem; uso em alimentos; necessidade de pintura; resistência a álcalis fortes
Termofixas convencionais (120-200°C)	Poliésteres insaturados	baixo custo; cura rápida; ↓ formação de produtos secundários; isolamento elétrico	↓↓ resistência ao fogo e bases; encolhimento
	Poliuretanas	↑ resistência à tração, ao cisalhamento, à compressão e à abrasão	↓↓ resistência a raios ultravioleta
Resinas Termofixas de altas temperaturas (250-300°C)	Poliimidas	↑↑↑ resistência mecânica, térmica e a raios ultravioleta; ↓ porosidade	↓↓ resistência a ácidos minerais e álcalis
	Polibenzimidazóis	↑↑↑ resistência térmica	cura difícil; potencial carcinogênico
Resinas (baixas temperaturas)	Termoplásticas	↑ resistência ao impacto e reciclagem	↓↓ resistência térmica; ↑↑ deformação

↑ - boa; ↑↑ - alta; ↑↑↑ - excelente; ↓ - baixa; ↓↓ - muito baixa

Muitas técnicas de processamento são empregadas na conversão de resinas fenólicas a produtos úteis devido a estas estarem disponíveis em uma

larga variedade de formas. Entre estas formas incluem-se: pó, grânulos reforçados com fibras longas e curtas, grânulos carregados com partículas, tecidos impregnados e líquidos de várias viscosidades. Altas pressões de moldagem são necessárias para o processamento de algumas destas formas, seja para prevenir um elevado teor de vazios dentro do compósito, devido a formação de subprodutos durante a cura, ou para preencher completamente a cavidade do molde, quando há dificuldade no fluxo do material (DOYLE, 1969).

Resinas fenólicas na forma de produtos moldados estão presentes em muitos produtos de consumo, tendo como características básicas: 1) baixo custo; 2) resistência à deformação em altas temperaturas; 3) bom acabamento e dureza de superfície; e 4) não higroscopicidade e resistência a produtos químicos. Estes produtos encontram um vasto campo de aplicação industrial, como por exemplo, a indústria automobilística, componentes de protetores de bobina, comutadores, blocos de fusíveis, conectores, tampas de distribuidor e componentes de sistemas de freios (MUKHERJEE & MOTHÉ, 1989).

As resinas fenólicas também são encontradas nos importantes materiais ablativos, conforme descrito por SHIMIDT, 1975.

## 2.6 - Adesão de Fibras Sintéticas em Matrizes

O fenômeno da adesão não é só complexo, mas também ainda não está completamente entendido do ponto de vista científico. As razões para isso são:

1. A superfície das fibras é complexa com respeito às suas diferentes estruturas e estrutura química particular;
2. Muitas resinas termofixas são sistemas de dois componentes (resina + agente de cura) e, durante a cura, ambos os componentes podem reagir ou interagir com os grupos funcionais na superfície da fibra por maneiras diversas;
3. Polímeros termoplásticos podem interagir especificamente com a FC somente através de seus grupos funcionais; no entanto, a orientação

dos grupos funcionais na superfície da fibra ainda não foi devidamente estudada;

4. O entendimento científico atual da interação através da interface e sua análise experimental é insuficiente.

As várias fibras tratadas superficialmente exibem diferentes quantidades de óxidos superficiais ácidos e alcalinos; assim, o mecanismo e o grau de adesão entra a fibra e a matriz polimérica (que também pode ter sua interface alterada por recobrimento, DRZAL, s.d.) variam em uma faixa relativamente larga. Resinas epóxi, por exemplo, podem reagir de vários modos com grupos de superfície nas fibras, diminuindo então o efeito de diferentes grupos superficiais e tornando difícil separar os mecanismos de ligação e adesão (KREKEL *et alii*, 1994), (FITZER *et alii*, 1988) e (SELZER & KREY, 1994).

## 2.7 - Mistura e Dispersão

Uma das etapas mais importantes na preparação de compósitos poliméricos é o processo de distribuição da carga na matriz polimérica de modo regular. Através de uma boa mistura, qualquer tendência de se formar um gradiente na composição e nas propriedades é reduzida, no mínimo, a um nível aceitável para a aplicação desejada. A escolha da técnica de distribuição dependerá do custo envolvido, de sua conveniência e, principalmente, do estado do polímero e da carga.

A dispersão pode ser definida como a quebra do estado de aglomeração ou associação, a qual se torna progressivamente mais difícil com a diminuição do tamanho da partícula e com a diminuição da polaridade do polímero. Pode ser necessário, algumas vezes, a presença de agentes de dispersão.

O processo de mistura continua até que uma distribuição estatística aceitável seja obtida, sendo que quanto menor a quantidade de aditivos ou



cargas tanto maior deve ser a mistura física para se obter uma boa distribuição.

O processo de compostagem, que segue o de mistura, consiste de três etapas: a pré-mistura para a quebra; a dispersão da carga, possivelmente auxiliada por aquecimento externo ou interno; e, então, um estágio final de termoformação, no qual o compósito é convertido, por exemplo, em "pellets" ou tiras. Os métodos de compostagem apresentam desvantagens quando se utiliza cargas fibrosas, pois alguma quebra de fibras ocorre e, embora se possa reduzi-la por um cuidado mais acentuado, pode-se afetar alguma outra etapa desejável e, conseqüentemente, a eficiência da mistura (SHELDON, 1982).

A carga pode ser particulada ou fibrosa. A classe particulada é incorporada devido ao seu efeito:

- 1) no processamento: aumentando a viscosidade, produzindo tixotropia, reduzindo a exoterma de cura em matrizes termofixas, afetando a velocidade de cura etc.;
- 2) nas propriedades finais: influenciando a expansão térmica, aumentando a rigidez, a resistência ao impacto, a temperatura de distorção térmica; afetando a absorção de umidade, a resistência química, o comportamento elétrico; reduzindo o encolhimento na cura, influenciando as propriedades mecânicas sensíveis a este etc.

Nas diferentes áreas de aplicação, o custo, a compatibilidade com a resina, o tamanho das partículas e a concentração são variáveis importantes quando se utilizam cargas. Tal faixa larga de considerações sugere uma larga faixa correspondente de cargas diferentes que podem ser incorporadas.

Certas cargas são escolhidas para fins específicos. Exemplos conhecidos são metais (alumínio e cobre) para aumentar a condução de calor, alumina para dureza superficial e carvão de silício para resistência à abrasão. Os compostos de moldagem de resinas fenólicas para usos gerais são geralmente baseados em serragem purificada e finamente dividida, derivada de árvores de madeira macia, como o pinheiro. A serragem é uma carga barata

que aumenta a resistência ao impacto e, como muitos outros materiais celulósicos, parece demonstrar uma afinidade natural com resinas fenólicas, além de reduzir o encolhimento e a exoterma de cura.

Cargas metálicas são utilizadas com matrizes fenólicas em componentes elétricos e para rádio, sendo importantes em aplicações médicas onde se utiliza Raios-X.

Na Tabela 4, apresentam-se exemplos de cargas particuladas utilizadas em resinas de poliéster insaturado.

Tabela 4: Cargas particuladas usadas em resinas de poliéster insaturado

Carga	Usos Principais
Alumina Trihidratada	retardante de chama
Alumina	<b>resistência à abrasão</b> , estabilidade dimensional, propriedades elétricas e térmicas
Óxido de Antimônio	retardante de chama
Sulfato de Bário	carga e pigmentação
Bentonita	agente tixotrópico
Carbonato de Cálcio (nat.)	pigmentação e estabilidade dimensional
Carbonato de Cálcio (prec.)	pigmentação e estabilidade dimensional
Argila da China	pigmentação e agente tixotrópico
esferas de vidro (sólido)	resistência química e à umidade
Grafite	condutividade elétrica e térmica e pigmentação
Óxido de Magnésio	agente tixotrópico
Mica	resistência química e à umidade e propriedades elétricas e térmicas
Sílica	<b>resistência à abrasão</b> , estabilidade dimensional e propriedades elétricas e térmicas
Talco	propósitos gerais
Óxido de Zinco	pigmentação
Silicato de Zircônio	resistência química e à umidade, <b>resistência à abrasão</b> , propriedades elétricas e térmicas e estabilidade dimensional

Melhores propriedades mecânicas, incluindo resistência ao impacto, são obtidas também com o uso de cargas fibrosas, como o algodão, sisal e polpa de papel, fornecendo um aumento de até cinco vezes na resistência ao impacto e a fibra e tecido de nylon, rayon e vidro, com um aumento aproximado de vinte vezes.

A fibra de asbesto também aumenta a resistência ao impacto, tendo a vantagem adicional de fornecer resistência elétrica e térmica. Menção deve ser dada para o uso de fibras de asbesto, sílica e quartzo em aplicações ablativas.

Embora as propriedades da resina fenólica carregada variem em função da solicitação, geralmente se utiliza as relações de aproximadamente 1:1 para cargas orgânicas e de 1-5:1 para cargas inorgânicas em composições práticas (SHELDON, 1982).

## 2.8 - Processamento de Compósitos

Há basicamente dois tipos de processos para se formar o compósito final:

a) processos diretos: nestes processos a fibra é combinada com a resina e convertida na peça final numa única e contínua operação. As vantagens deste tipo de processo residem na simplicidade e no baixo custo. A desvantagem é que a geometria das peças que podem ser fabricadas é restrita. A pultrusão e o enrolamento de fios ("filament winding") são exemplos destes processos.

b) processos indiretos: neste, a fibra e a resina são combinadas em um estágio preliminar e a conversão desse pré-compósito ("pre-preg") no produto final ocorre em um procedimento subsequente, fisicamente separado do primeiro. Para aplicações aeroespaciais, por exemplo, a conversão desses pré-compósitos na peça final ocorre geralmente através da moldagem em autoclave.

A qualidade do produto final pode ser afetada por alguns fatores, como:

1) maturação do pré-compósito: os pré-compósitos devem ser estocados sob condições refrigeradas e com umidade controlada, caso contrário, pode continuar ocorrendo a cura da mistura de monômeros presente no material e, com o passar do tempo, tornar-se-á difícil o manuseio deste material; nota-se porém, que as propriedades mecânicas tendem a melhorar pois há uma maior densidade de reticulação (aumento na temperatura de transição vítrea -  $T_g$ ).

2) condições de cura: devido a erros do operador ou por falha do equipamento podem não ser atingidas as condições de processamento impostas pelo fabricante. O tempo de cura, por exemplo, tem pouca influência sobre a  $T_g$  do material, já a temperatura de cura ( $T_c$ ) exerce grande influência, pois ocorre uma notável diminuição de  $T_g$  à medida que a  $T_c$  de cura diminui.

3) umidade: durante o seu tempo de vida, os compósitos sofrem absorção de umidade e isto é prejudicial às suas propriedades mecânicas. Estudos de absorção acelerada de umidade têm mostrado que peças obtidas sob temperaturas de cura menores apresentam uma maior absorção e uma maior taxa de difusão de umidade, devido à menor taxa de reticulação (SHELDON, 1982) e (SANTOS, 1993).

## 2.9 - Moldagem por Compressão

A moldagem por compressão ("compression molding", "pressure molding" ou "matched die molding"), que é tão antiga quanto a história dos materiais compósitos pois era utilizada na fabricação de resinas fenólicas, é a mais antiga técnica de termoformação, datando da metade do século 19, quando ocorreu a primeira moldagem de materiais plásticos (YOUNG, 1969), (SCHWARTZ, 1984) e (CHRÉTIEN, 1986). Pode ser empregado equipamento já existente, moldes relativamente baratos e uma tecnologia já conhecida.

Há muitas vantagens em se escolher a moldagem por compressão dentre as outras formas de moldagem de termofixos, conforme pode ser visto a seguir:

- 1) já que o fluxo de material é menor e algum tempo de relaxação é inerentemente fornecido, este processo produz peças relativamente livres de tensões residuais acumuladas e com níveis muito baixos de orientação molecular. Além disso, as fibras em compósitos reforçados não estão sujeitas a abusos que muitos outros processos impõem, suportando, geralmente, a moldagem sem degradação excessiva;
- 2) já que não há canais no molde, evita-se um cisalhamento excessivo, minimizando a perda de propriedades mecânicas na peça final;
- 3) a uniformidade da parede da peça pode ser controlada em um grau muito maior que qualquer outra forma de moldagem;
- 4) gases gerados durante a reação de cura ou aprisionados dentro do molde podem ser liberados pelo projeto apropriado da folga no mesmo (minimizando então, a necessidade de moldes ventilados, que ocorre freqüentemente com moldes de transferência);
- 5) mesmo com o processamento de materiais corrosivos ou erosivos, o desgaste do molde é minimizado devido a um baixo cisalhamento aplicado ao material;
- 6) o custo do molde é menor que um molde equivalente de transferência pela ausência de canais; e
- 7) o projeto do molde não depende do projeto de canais de injeção e distribuição (THRONE, 1979).

Este tipo de moldagem é utilizado para transformar compósitos em produtos acabados dentro de moldes. A principal vantagem deste processo é sua habilidade em produzir peças grandes ou de geometria relativamente complexa em curtos períodos de tempo e desperdiçar pouco material, o que é particularmente importante quando se processa termofixos (TADMOR & GOGOS, 1979). Espessuras não-uniformes, nervuras, beiras e vazios, por exemplo, podem ser incorporados quando se utiliza este processo,

possibilitando, então, a eliminação de operações de acabamento secundárias, tais como, perfuração, termoformação e soldagem. Todo o processo de moldagem pode ser automatizado, incluindo a preparação do molde, a colocação do pré-compósito no molde e a remoção da peça, porém este processo continua requerendo mão-de-obra e tempo desfavoráveis. De qualquer modo, é indicado para a produção em larga escala de compósitos e é considerado o principal método de fabricação de muitos componentes estruturais automotivos, como o pára-choque.

É importante ressaltar que YANG & KE, 1995, citam o processo de moldagem de discos por injeção-compressão que, aliando vantagens distintas dos dois processos, obtêm componentes de elevada precisão.

Engenheiros de projeto da indústria automotiva têm estado à frente do movimento de substituição de peças metálicas fundidas. No início dos anos 70, fabricantes trabalharam com sucesso na substituição de muitas peças do painel e do corpo do automóvel por plásticos moldados por compressão e estas técnicas continuam a ser desenvolvidas e refinadas. Nos anos 80, a pesquisa foi direcionada para a fabricação de interiores e peças de plástico. Uma nova e completa gama de materiais e tecnologias de processo sofisticadas estão sendo geradas na tentativa de se atender à demanda industrial de produções mais rápidas, peças de melhor qualidade e custo de produção mais baixos (PETERSON, 1991).

A operação, propriamente dita, começa com a colocação de uma quantidade determinada e pré-cortada do pré-compósito ("preg"), ou carga, sobre a cavidade inferior do molde pré-aquecido (Figura 3).

A carga pode estar na forma de pellets, grãos, pós ou tabletes pré-formados preparados por prensagem a frio, que podem já estar pré-aquecidos ou todo o calor necessário pode ser fornecido pelo molde. O uso de "pregs" apresenta vantagens como qualidade reprodutível, desperdício de material praticamente eliminado, despreocupação com a estocagem de resinas, endurecedores e reforços, e, devido a já estar formulado, reduz a necessidade de conhecimento químico por parte do fabricante.

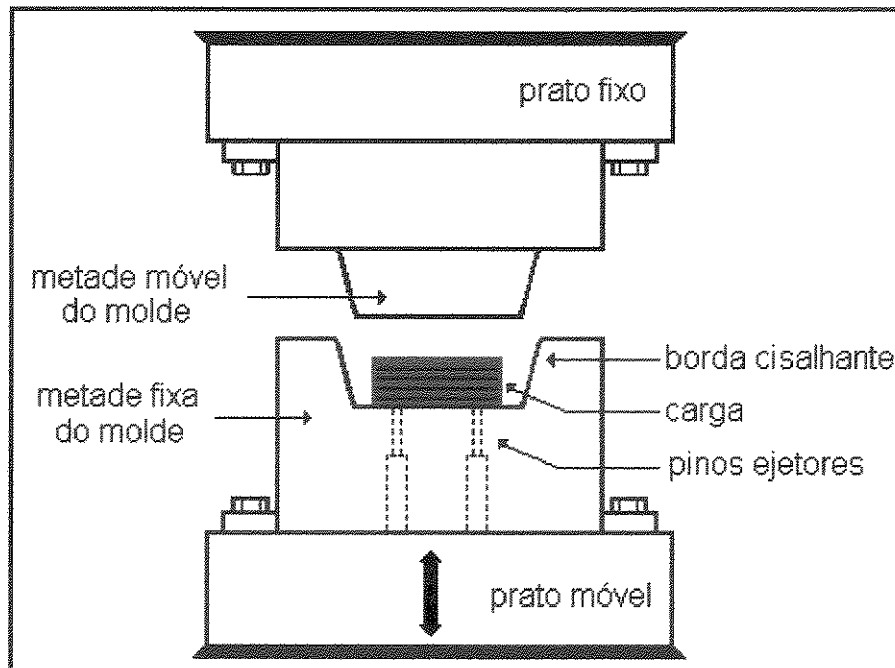


Figura 3: Esquema geral de prensa utilizada na moldagem por compressão

O molde é então fechado rapidamente para que ocorra um rápido contato com o material, assegurando uma transferência de calor mais rápida. Uma vez que ocorre o contato com o material é necessário deixá-lo nesta posição para ocorrer transferência de calor e, conseqüentemente, um avanço na reação de cura; em seguida, a parte móvel do molde é aproximada à velocidade constante até que a pressão na carga esteja no nível pré-fixado ("dwell"). Com o aumento da pressão, o material começa a fluir, preenchendo a cavidade e expelindo o ar que pode estar preso no molde ou na carga.

No caso de termofixos, a classe mais comum a utilizar esta técnica, o molde é mantido fechado enquanto o aquecimento adicional promove a cura. Depois que um razoável grau de cura é alcançado sob pressão, tornando o material rígido e possível de ser ejetado à temperatura do molde, o molde é aberto rapidamente e a peça é removida, freqüentemente com o auxílio de pinos ejetores. Um ciclo de moldagem por compressão típico pode ser visualizado na Figura 4 (HULL, 1985).

McCREE & ERWIN, 1984, citam a moldagem ventilada por compressão, que é uma modificação do processo original e que fornece uma alternativa de saída para o material excedente durante o fechamento do molde, como método

efetivo para se conseguir uma compactação mais uniforme ou quando se molda particulados em uma variedade de geometrias.

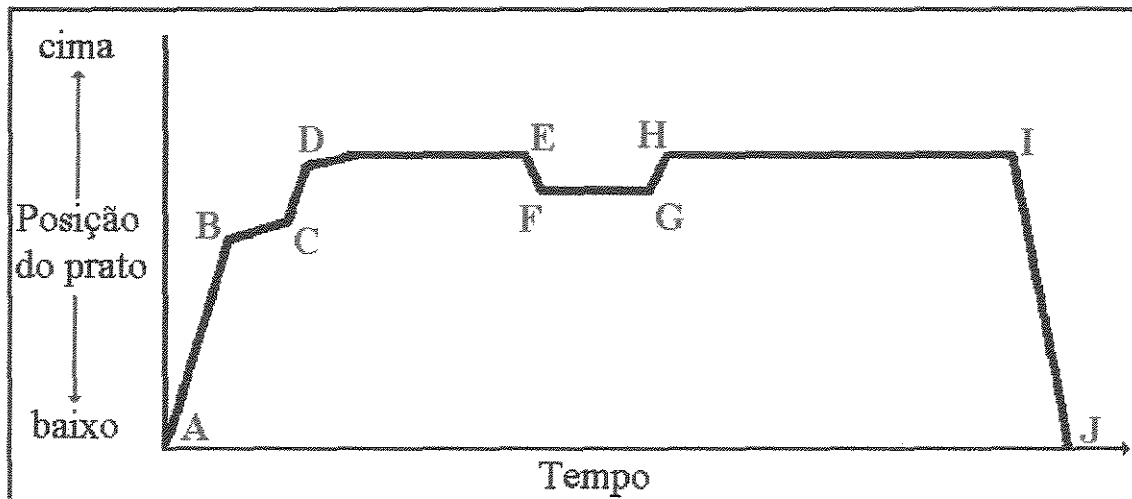


Figura 4: Diagrama esquemático das posições do prato durante o ciclo de moldagem com a etapa de respiro. A, início do ciclo; A-B, levantamento do prato à alta velocidade; B-C, fechamento vagaroso até o contato com o material a ser moldado; C-D, fechamento rápido para a compactação do material; D-E, compressão; E-F, abertura da prensa para o respiro; F-G, tempo de respiro; G-H, fechamento do molde; H-I, cura; I-J, abertura da prensa; e J, fim do ciclo.

Pode-se citar aqui, o trabalho de DZIEWATKOSKI *et alii*, 1994, que investigaram o efeito de moldagens em dois estágios de pressão na tentativa de se obter peças com um melhor acabamento superficial. Um dos principais resultados é que o melhor momento para o alívio da pressão corresponde ao pico da expansão do material e o início da reação exotérmica.

### 2.9.1 - Equipamento

O equipamento para a moldagem por compressão é considerado relativamente simples e de baixo custo quando comparado à maioria dos outros equipamentos em que plásticos são processados. A prensa (Figura 3), utilizada na compressão, consiste de dois pratos paralelos com a possibilidade



de se controlar a temperatura dos pratos e o mecanismo de fechamento dos mesmos, com força e velocidade apropriadas.

O aquecimento é conseguido pela circulação de vapor ou óleo quente, com um equipamento elétrico, com aquecedores em tiras ou, ocasionalmente, com a chama de gases. Os líquidos circulantes fornecem um aquecimento mais uniforme, mas sua faixa de temperatura é geralmente limitada. Os aquecedores elétricos fornecem rápidas mudanças de temperatura com um limite superior mais elevado.

A força compressiva ou capacidade de pressão hidráulica ("Clamping force") fornecida pela prensa é geralmente conseguida através de um cilíndrico hidráulico, embora alguns sistemas pneumáticos ainda estejam em operação. Então, para um prato de diâmetro de 10 in (25,4 cm) é requerida uma prensa com capacidade compressiva maior que 100 tons para alcançar 2500 psi (17,2 MPa) de pressão na superfície.

## 2.9.2 - Moldes

Moldes de boa qualidade são um requisito fundamental para a produção de componentes CFC ("carbon-fibre-composite"). Se moldes adequados não são utilizados, uma tolerância não será mantida, a aparência superficial será pobre e as propriedades do componente serão imprevisíveis e não-uniformes.

Moldes de metal, sendo os de aço (de dureza entre 30 e 35 Rockwell C) os mais recomendados, são os mais comuns quando corridas longas e muitos componentes deverão ser utilizados. Para protótipos, são utilizados moldes temporários mais baratos, feitos de madeira, gesso ou epóxi.

Comparado à moldagem por injeção, moldes para a compressão são geralmente mais simples e de menor custo. Já que não há necessidade de canais, há uma grande flexibilidade de projeto para o molde. Moldes de compressão modernos contêm pinos ejetores para a remoção parcial ou inteiramente automatizada da peça, sendo às vezes necessário utilizar pinos

nas duas partes do mesmo. Ejetar as peças do molde ao final do ciclo pode ser problemático para compósitos de fibras de carbono, já que estas possuem um pequeno coeficiente negativo de expansão ao longo do eixo maior, o que significa que no resfriamento do molde após a moldagem, a fibra, e portanto o componente, expandirá nesta direção. Para se evitar isto, pode-se utilizar o recurso denominado "pinch-off", ou bordas cisalhantes, que consiste de folgas de 0,1 mm ou de lados verticais com uma inclinação relativa de 3 a 5°.

Embora partes delicadas do molde estejam susceptíveis a danos no fechamento com o material frio, os custos de manutenção do molde são geralmente baixos e, devido ao pequeno fluxo de material que ocorre no molde, o seu desgaste é mínimo mesmo com materiais abrasivos.

Os moldes são geralmente divididos em:

- a) "flash", onde o material excedente é permitido fluir para fora do molde, devido à linha de partição da peça coincidir com o topo da cavidade do molde;
- b) positivos, onde toda a força aplicada e o material são retidos dentro da cavidade do molde;
- c) semi-positivo, onde é permitida a saída de material, mas de uma forma mais controlada; este é o tipo de molde mais presente na indústria de moldagem.

Algumas vezes, principalmente quando se processa termofixos, é necessário fornecer ao molde um meio de escape para os gases formados ou aprisionados a fim de se evitar que se formem vazios e defeitos superficiais. Isto pode ser feito pelo uso de canais de respiro ou por uma técnica chamada de ventilação, que consiste simplesmente em uma leve abertura do molde durante o início do ciclo de cura (BAIJAL, 1982).

### 2.9.3 - Variáveis de Processo

Dependendo da complexidade da peça, comprimento do fluxo e conteúdo de fibra (que controla a viscosidade), a pressão de moldagem pode variar, sendo que para uma moldagem típica de um fenólico, a pressão é aplicada por um período de 1 a 2 minutos na faixa de 20 a 60 MPa (2900-8700 psi), sendo este valor dependente da área superficial da peça. A temperatura de moldagem, que é uma das variáveis mais críticas, está geralmente na faixa de 130-160°C (270-400°F). Com este processamento, obtêm-se peças de boa qualidade, mantendo-se propriedades adequadas na peça acabada.

Alguns compostos de moldagem termofixos exibem propriedades excelentes se são expostos a uma pós-cura que, quando necessária, é feita em fornos com ar circulante sem restrição imposta ao componente, desocupando assim a prensa para outro ciclo de moldagem.

Durante a moldagem, um fenômeno complexo de transferência de calor e fluxo viscoso ocorre na cavidade. Curvas temperatura-tempo para compósitos que empregaram fibras de vidro-E demonstraram que a temperatura superficial da carga rapidamente atinge a temperatura do molde e permanece relativamente uniforme comparado à temperatura do centro. No entanto, devido à baixa condutividade térmica do material, esta temperatura aumenta vagarosamente até que a reação de cura se inicie. Já que o calor gerado pela reação exotérmica de cura não é eficientemente conduzido para a superfície, a temperatura da parte central da peça aumenta rapidamente até um valor máximo. Com a aproximação do fim da reação, esta temperatura diminui gradativamente até alcançar a temperatura do molde. Caso se trabalhe com peças finas, o aumento de temperatura é aproximadamente uniforme e o pico raramente ultrapassa a temperatura do molde.

Já que a temperatura da superfície atinge primeiro a temperatura de gel da resina, a cura começa primeiro na superfície e progride para dentro. A cura ocorre mais rapidamente em temperaturas mais elevadas ocasionando menores ciclos. No entanto, o pico exotérmico de temperatura pode também

aumentar e, já que temperaturas elevadas podem causar queima e degradação química da resina, altas temperaturas de moldagem em peças espessas devem ser evitadas.

Aumentar o conteúdo de carga nas formulações diminui o pico de temperatura já que substitui parte da resina e portanto, diminui a quantidade total de calor liberado. O tempo para alcançar o pico exotérmico, que aumenta quase linearmente com a espessura da peça, também diminui com o aumento do teor de carga. Outro meio eficiente de reduzir o tempo de cura é pré-aquecer a carga até a temperatura de gel fora do molde e terminar a cura dentro do molde.

Se o material não atinge uma baixa viscosidade antes de gelificar, seu fluxo no molde é severamente reduzido, ocasionando uma cura prematura antes que partes do molde de mais difícil acesso tenham sido preenchidas e a peça moldada estará incompleta e pode conter vazios e fendas interlaminares. A uniformidade da temperatura do molde é também importante para se alcançar uma cura uniforme.

Uma cura não-uniforme é crítica em peças espessas, podendo criar um elevado tensionamento interno e, assim, um gradiente de propriedades na direção da espessura. Se houver cura insuficiente, por exemplo, a resistência ao cisalhamento interlaminar da peça é reduzida.

Peças moldadas por compressão podem conter uma grande variedade de defeitos internos e superficiais (Tabela 5). Os defeitos superficiais geralmente criam uma pobre aparência superficial ou um acabamento superficial inaceitável e os defeitos internos podem afetar a performance.

As variáveis primárias que controlam a densidade de peças moldadas são diferentes dependendo do molde utilizado. No molde tipo flash, a viscosidade do material fundido e a velocidade de fechamento determinam a densidade. Com o molde positivo, a força de compressão é crítica e a espessura da peça será dependente da massa de material fornecido. No molde semipositivo, a folga do molde entre as partes macho e fêmea, a

viscosidade do material fundido e a velocidade de fechamento afetam a densidade da peça.

Tabela 5: Defeitos superficiais comuns na moldagem por compressão

Defeito	Possíveis fatores contribuintes
furos	partículas rugosas ou aglomeração de partículas
grandes ondulações	encolhimento da resina ou distribuição de fibra
crateras	dispersão pobre de cargas
marcas de nível	encolhimento da resina, distribuição, comprimento ou orientação da fibra
rugosidade superficial	encolhimento da resina, integridade do feixe de fibras, dimensões do feixe e distribuição da fibra
áreas escuras	perda de material na superfície
bolhas em partes pintadas	vazios sub-superficiais devido ao ar preso e voláteis

Na tentativa de se controlar melhor a produção de peças moldadas por compressão, alguns trabalhos se apresentam, entre eles estão: LEE *et alii*, em 1984, apresentaram um modelo para o fluxo, a transferência de calor e a cura que ocorre durante a moldagem por compressão de polímeros termofixos reforçados; e CAULK, em 1988, que relatou resultados para o fluxo de compostos de fibras curtas ou cortadas na moldagem por compressão.

Com os novos avanços em moldagem por injeção de resinas termofixas, a moldagem por compressão vem sendo restringida ao processamento de resinas carregadas.

## 2.10 - Aplicação de Compósitos em Materiais de Fricção

Freios automotivos devem satisfazer um certo conjunto de expectativas dos consumidores, que incluem segurança, conforto, durabilidade e custo

razoável. Em termos técnicos estas expectativas se traduzem em necessidades específicas, tais como fricção alta e estável (geralmente entre 0,30 e 0,35 para matrizes fenólicas), vibração e emissão de ruído mínimos ou inexistentes e baixas taxas de desgaste para o rotor e o material de fricção. Todos estes aspectos devem ser alcançados simultaneamente e a um baixo custo. Particularmente, o coeficiente de fricção deve permanecer alto e estável sob condições de aplicação variáveis que envolvem altas e baixas temperaturas, altos e baixos níveis de umidade, inclusive na presença de água, situações de altas e baixas velocidades de frenagem, altas e baixas taxas de desaceleração e paradas consecutivas ou ocasionais (SINHA & BISWAS, 1995).

Já que nenhum material fornece uma performance suficiente para satisfazer todos estes requisitos, de cinco a vinte ingredientes diferentes são combinados para se formar materiais de fricção compósitos, sendo que a escolha específica de material resulta de experimentação baseada em tentativa-erro durante o processo de desenvolvimento de materiais de fricção, embora já haja trabalhos onde são propostos modelos para se calcular a ótima proporção de uma carga em um polímero para aplicações abrasivas (BAHADUR & GONG, 1992). Na intenção de se assegurar que estes compósitos satisfaçam os requisitos técnicos, testes em veículos são realizados em localidades geográficas, terrenos e estações climáticas diferentes antes do produto ser liberado para a comercialização. Entretanto, devido aos altos custos associados com estes testes, geralmente são primeiramente realizados testes laboratoriais em dinamômetros ou equipamentos específicos que simulem o processo de frenagem.

Sendo o aspecto de segurança mais importante de um automóvel, o sistema de freio é composto do sistema (hidráulico) atuante de carga e o sistema friccional. Este último, consiste, geralmente, de um tambor ou um disco de ferro fundido ou aço, que diferem em tamanho e configuração de acordo com a aplicação, um par de pastilhas ou uma lona e o cáliper ou a sapata que pressiona as pastilhas contra o rotor (disco).

A energia cinética do veículo em desaceleração é convertida em calor na interface deslizante dos elementos de fricção. Este calor é dissipado primariamente por condução através dos vários componentes do sistema e por convecção e radiação para a atmosfera e componentes adjacentes. Além disso, o calor é absorvido por processos de desgaste químicos e metalúrgicos que ocorrem na interface, causando mudanças microestruturais e químicas em ambos os elementos (JACKO, 1978). Estas mudanças incluem a formação de um filme de fricção na interface, chamado filme de transferência (ou "glaze"), o qual apresenta uma grande influência na performance da frenagem (RHEE *et alii*, 1991).

Os primeiros automóveis utilizaram materiais de fricção feitos com couro e também tecido de algodão impregnados com asfalto/borracha. Em 1905, utilizou-se o asbesto para este fim em aplicações comerciais. Posteriormente, o asbesto, geralmente na faixa de 25 a 70% em massa, teve seu uso popularizado em materiais de fricção de pastilhas e lonas de freio e discos de embreagem para automóveis, caminhões, tratores, metrô, trens e guindastes. Isto aconteceu devido à sua natureza fibrosa, estabilidade térmica ao frio e ao calor, baixa condutividade térmica, fricção relativamente alta, baixa dureza MOHS (2,5 - 4,0), durabilidade, capacidade de suportar o ataque de agentes químicos, óleos e graxas, por apresentar propriedades de reforço e ser de fácil processabilidade.

Embora o asbesto apresente muitas propriedades desejáveis, ele também é carcinogênico. Inalação de fibras de asbesto livres podem causar doenças pulmonares, como a asbestose, o câncer de pulmão e o mesotelioma (DAHLQVIST *et alii*, 1992). Devido ao aumento na preocupação com segurança e meio-ambiente, dois órgãos, "Occupational Safety and Health Administration (OSHA)" e "Environmental Protection Agency (EPA)", propuseram possíveis medidas regulamentárias para a redução da emissão de asbesto. Isto levou a uma pesquisa bem sucedida e ao desenvolvimento de materiais de fricção orgânicos livres de asbesto ("asbestos-free") constituídos por fibras minerais e sintéticas (KHAN *et alii*, 1994), sendo porém, improvável que um material fibroso único venha a substituir adequadamente todas as

boas propriedades dele. Convém ressaltar que em alguns países, como o Japão, produtos com menos de 5% em massa desta fibra são considerados "asbestos-free".

Os materiais de fricção trabalham em condições de serviço especiais e, portanto, devem possuir grande resistência para evitar a quebra do material e baixa dureza para proteger o disco de um desgaste excessivo. Além disso, devem exibir uma resistência ao desgaste acentuada e um elevado coeficiente de fricção (ZHANG *et alii*, 1993). No desenvolvimento de materiais de fricção, a intenção de se alterar uma propriedade específica, geralmente implica em deterioração de outras propriedades. Portanto, o desenvolvimento destes materiais é um processo interativo complexo no qual uma combinação otimizada de propriedades interdependentes é buscada.

Apesar da larga variação em composição, os constituintes do material de fricção podem ser classificados em quatro categorias: reforço fibroso (termicamente estável), ligante (que embora não seja o de maior custo, é o mais importante com relação à integridade física do composto), carga e modificador de fricção ou desgaste. O reforço fibroso atua principalmente na determinação da resistência, rigidez, estabilidade térmica e nas propriedades de fricção do compósito. As cargas são minerais de baixo custo, tais como baritas, argilas e carbonato de cálcio cuja função primordial é aumentar o volume do material ligante e então reduzir o custo total do compósito em base volumétrica sem, porém, denegrir suas propriedades.

O ligante é geralmente uma resina fenólica termofixa, a qual agrupa todos os outros componentes do material. As condições de aplicação destas resinas para produzir materiais de fricção são muito rigorosas. Os requisitos básicos para este fim são: 1) alto coeficiente de fricção, tanto à alta quanto à baixa temperatura; 2) alta resistência e elasticidade; 3) alta resistência térmica; 4) baixa abrasividade e baixo índice de desgaste; 5) resistência a fluidos hidráulicos; 6) resistência à água e gasolina/álcool e 7) pouca ou nenhuma emissão de ruído. Para se alcançar todas estas qualidades, é necessário um balanceamento delicado e muito cuidadoso dos componentes e do processo.



O quarto componente, o modificador de fricção ou desgaste é, geralmente, formado por pós finos, mais duros que o disco/tambor metálico, de composição metálica, orgânica ou inorgânica que apresentam diversas funções, entre elas a de alterar o comportamento na fricção e o de melhorar as propriedades mecânicas (NARAYAN *et alii*, 1990). É esperado que pelo controle da quantidade, forma e tamanho de grão de diferentes abrasivos, seja possível otimizar a fricção e o desgaste da pastilha e do disco (CROSA *et alii*, 1992).

A formulação de materiais de fricção comerciais de freios tem sido tradicionalmente mais uma arte que uma ciência. A combinação de muitos ingredientes e o sinergismo que ocorre entre eles, torna bastante difícil prever precisamente suas características de fricção (GOPAL *et alii*, 1994).

JACKO *et alii*, 1984, citam composições típicas semi-metálicas de acordo com diversos autores, conforme pode ser visualizado na Tabela 6. Nesta, pode-se notar a diversidade e a constituição complexa de materiais de fricção.

SINHA & BISWAS, 1995, estudaram a performance de um compósito de resina fenólica e fibra aramida moldada por compressão, contendo 30% em peso de fibra e concluíram que este material fornecia uma razoável combinação de coeficiente de fricção e taxa de desgaste para o uso em materiais de fricção, tais como sapatas de freio.

A fibra de carbono é conhecida por contribuir para a nova geração de formulações de elementos de fricção para freios. As propriedades térmicas das fibras de carbono a tornam um componente desejável em aplicações onde altas temperaturas estão envolvidas. Além disso, a FC é facilmente processada em formulações de freios e não é conhecida como um perigo à saúde humana ou ao ambiente nas condições atuais de fabricação e uso, embora possam ocorrer irritações temporárias da pele, dos olhos e do trato respiratório superior.

Tabela 6: Composição (% em peso) de materiais de fricção sem asbesto típicos

	semi- metálicos	Orgânicos sem asbesto						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
Resina termofixa	10 - 20	15	23	10	8 - 14	13 - 18	7	5,5
<i>F. vidro</i>	----	40	5	----	14 - 16	6 - 24	10	----
<i>basáltica</i>	----	----	----	48	----	----	----	----
<i>mineral</i>	----	----	----	----	10 - 16	14 - 30	----	6,5
<i>modacrílica</i>	----	----	----	----	----	----	12	----
<i>aramida</i>	----	----	----	----	----	----	----	3,5
F. aço	0 - 70	----	----	----	----	----	----	----
Fe (pó)	20 - 70	----	----	----	----	----	----	----
Pó de fricção	0 - 18	----	14	15	0 - 7	0 - 20	----	5
Elastômero	0 - 18	4	13,8	----	0 - 7	0 - 20	13	13
ZnO	----	----	24	----	----	----	----	0,7
Zn (part.)	----	----	4	----	----	----	----	----
Cu, latão	----	7	----	8	----	----	10	----
C (grafite)	10 - 30	4	1	----	18 - 34	1 - 4	20	3
Rutilo	----	15	----	----	----	----	----	----
aluminato de cálcio	----	----	2	----	----	----	----	----
Ca(OH) <sub>2</sub>	----	5	----	----	----	----	----	10
SPb	----	10	----	9	----	----	----	----
Ba(SO) <sub>4</sub>	0 - 15	----	31	10	30	----	8	----
modificador e carga inorgânicos	0 - 10	----	----	----	7 - 24	12 - 32	20	----
óxidos metálicos	----	----	----	----	4 - 22	0 - 19	----	27
Outros	0 - 10	----	----	----	----	----	----	20

O uso de FC em produtos de fricção está bem documentado onde são apontadas suas características desejáveis, como: elevada resistência ao desgaste, alta condutividade térmica, elevada resistência flexural, estabilidade

dimensional superior, características de "fade" elevadas (habilidade de resistir à deterioração do coeficiente de fricção em altas temperaturas), coeficientes de fricção modificáveis, baixo peso, baixa reatividade química, taxa de desgaste constante, alta capacidade de absorção de energia, estabilidade em altas temperaturas, desgaste mínimo do outro componente do freio, resistência em altas temperaturas e baixa emissão de ruído durante a frenagem. Embora o tipo de fibra seja de grande importância já que existem grandes diferenças nas propriedades, geralmente este não é especificado (FRILEY *et alii*, 1991).

Atualmente, materiais de fricção são a utilização comercial mais importante das FC e o mercado para o produto acabado é superior a U\$ 100 milhões/ano espalhados em todo o mundo e ainda em crescimento. O primeiro avião de importância a usar freios carbono-carbono (C/C) - com baixa densidade, excelentes propriedades térmicas e mecânicas e cuja constituição e processamento aparece a seguir - foi o Concorde; atualmente, todos os maiores aviões comerciais usam estes freios, inclusive os 747-400, A-320, A-330, A-340, 757, 767, 777, MD-12 e MD-11, além de algumas aeronaves militares como o C-5A e o C-17, o F-16, o ATF, o AV8B e os Mirage franceses.

As razões para o crescente domínio dos freios C/C são a economia de custo e peso, pois alcançam mais aterrissagens por conjunto antes de ser necessário sua troca. Portanto, o avião não está tão freqüentemente em manutenção, resultando em maiores economias. O menor peso desses freios também resulta em consideráveis economias. Outro fator importante é que as decolagens interrompidas não precisam esperar o resfriamento do freio, que acontece com freios de aço, para uma segunda tentativa.

Embora o tamanho dos discos varie de acordo com o avião, um conjunto de freios consta de 10 discos, cada um com 1 polegada (2,54 cm) de espessura, um diâmetro de 18-20 polegadas (45,72-50,80 cm) e pesando aproximadamente 20 libras (9,07 kg). Os materiais de fricção para freios de aeronaves, carros de Fórmula I e freios de trens de alta velocidade, por exemplo, são fabricados de diferentes maneiras que são apresentadas, em âmbito geral, em literatura aberta e patentes, sendo que os detalhes de cada processo são de propriedade exclusiva.

O processamento de freios C/C, em geral, envolve quatro etapas:

- 1) uma pré-forma fibrosa é preparada a partir das fibras, utilizando-se uma técnica de compressão com pastilhas de FC impregnadas com piche ou fenólicos ou pode-se utilizar alguma técnica de processamento têxtil, tal como: "weaving", "knitting", ou não-tecido com fibras de PANox para formar a pré-forma. Esta pode ser a etapa mais demorada e crítica do processo, dependendo da peça e do fabricante;
- 2) a pré-forma é inteiramente carbonizada em um forno com ou sem posterior impregnação com piche ou fenólicos;
- 3) a pré-forma é então preenchida com recobrimento carbônico pirolítico (CVD), fenólicos ou piche ou com uma combinação destas técnicas;
- 4) o produto é reduzido à forma final requerida.

Em geral, os freios C/C são os materiais menos caros dos compósitos C/C devido à grande produção e intensa competição, que continuam reduzindo gradualmente o custo, apresentando por isso, possibilidade de serem utilizados em aplicações de mais baixo valor (mesmo que ainda sejam relativamente caros). Quando usados em Fórmula I, tais freios podem durar no mínimo uma corrida, não superaquecem, fornecem excelente nível de desgaste e uma frenagem macia e sem "chatter"; esta é uma área pequena mas bastante promissora (SMITH, 1993) e (YEN & ISHIHARA, 1994).

Outro fator referente aos freios também estudado (SHERIF, 1991) é a emissão de ruído, sendo que BORCHERT, 1991, cita que antes dos testes finais no veículo, as pastilhas devem ser analisadas experimentalmente para quantificar esta emissão, evitando que haja um desconforto ao dirigir.

### 2.10.1 - Desgaste do Elemento de Fricção

Quando um material de fricção desliza sobre a superfície do disco, a rugosidade superficial do metal diminui com o tempo de solicitação até atingir

um valor constante, devido a mudanças ocorridas na interface. Durante este período de transição, o coeficiente de fricção torna-se bastante variável. Do mesmo modo, a taxa de desgaste do material de fricção diminui continuamente até alcançar um valor constante. Quando este estado é alcançado, filmes de fricção bastante contínuos e uniformes são encontrados nas superfícies.

A seqüência de eventos que leva ao desgaste nestes sistemas incluem destacamento de partículas dos componentes dos materiais, carregamento de partículas, aplicação de carga, fluxo na interface e, finalmente, eliminação permanente do sistema na forma de fragmentos. A extensão do carregamento dos fragmentos e sua retenção são fortemente influenciados pela mecânica do contato, em particular, dos parâmetros geométricos e dinâmicos, como o tipo de movimento e a vibração. Quando se utilizam componentes auto-lubrificantes, a operação prolongada e eficiente destes e outros equipamentos de fricção controlada depende da formação e da estabilidade dos filmes de transferência (espessura de 1-7  $\mu\text{m}$  e ricos em inorgânicos) compostos de tais fragmentos (HAWTHORNE, 1991).

JACKO *et alii*, 1989, ressaltam a importância da formação e a estabilidade dos filmes de transferência formados na interface dos materiais, no comportamento na fricção e no desgaste de polímeros ou compósitos poliméricos contra superfícies metálicas. Este estudo mostrou que: (a) quando filmes de fricção estáveis são rapidamente formados, um nível de fricção estável e baixas taxas de desgaste podem ser mantidos em várias temperaturas, desde que o filme não seja destruído; (b) a facilidade da formação do filme e sua estabilidade está relacionada com a facilidade de compactação dos fragmentos de desgaste e sua integridade, a qual dependerá da química do compósito; e (c) a formação e a estabilidade do filme dependerão da resistência da ligação coesiva no filme tanto quanto da resistência da ligação adesiva entre o filme e a superfície deslizante. Na interface deslizante, o filme de fricção é continuamente formado e cisalhado, e, quando a ação cisalhante sobrepõe a resistência de ligação coesiva, o filme quebrará e aderirá às duas superfícies.

Jacko conclui também, que as resinas fenólicas são superiores às poliimidas na sua habilidade de formar um filme estável a elevadas temperaturas, o que é consistente com o fato de as pastilhas de freio feitas a partir de resinas fenólicas apresentarem melhores características de fricção e desgaste quando comparadas com as de poliimidas.

Durante a fricção de compósitos poliméricos carregados contra superfícies metálicas, o processo de desgaste é dominado pela transferência de material polimérico menos duro para a superfície do metal. Trabalhos foram realizados sobre a variação no desgaste e a transferência de PTFE (politetrafluoretileno) com carga, velocidade e aspereza do outro componente. Carga e velocidade são particularmente importantes devido a sua importância na resposta viscoelástica à tensão e à geração de calor friccional. Em polímeros mais rígidos e seus compósitos, o mecanismo de desgaste geralmente envolve a deformação e os componentes interfaciais; a transferência pode também exercer um papel importante. Além disso, a influência da topografia superficial é atribuída à fadiga (KAPOOR & BAHADUR, 1994).

## CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados na formulação do compósito, propriedades individuais importantes, a metodologia de combinação dos constituintes e a fabricação do compósito e sua performance.

### 3.1 - Materiais Utilizados

#### 3.1.1 - Fibra de PAN Oxidada

A fibra de PAN, obtida por reação de copolimerização da acrilonitrila, foi tratada termicamente, originando a fibra de PAN oxidada ( $\approx 320.000$  filamentos, massa específica =  $1,35 \text{ g/cm}^3$ ), fornecida pelo CTA (Centro Tecnológico Aeroespacial). Esta fibra foi utilizada neste trabalho sem nenhuma nova etapa de tratamento, pois o mesmo iria de encontro a um dos objetivos propostos, o de produzir pastilhas de custo moderado.

As especificações técnicas desta fibra, conforme o fornecedor, estão descritas na Tabela 7.

Tabela 7: Especificações técnicas do filamento de PAN oxidado

Resistência à tração a seco	13,0 CN/tex
Resistência à tração úmido	13,0 CN/tex
Elongação máxima a seco	23,3%
Elongação máxima úmida	24,7%

1 tex = 496,052 lb/pol = 8858,48 kg/m

### 3.1.2 - Resina Fenólica

A resina fenólica utilizada foi a RESAFEN 8121 da RESANA, fornecida pelo CTA. Esta resina é do tipo resol, solúvel em água, recomendada para a umectação de compostos básicos para refratários e confecção de rebolos de uso geral, prensados a frio ou a quente, sendo de ação uniforme e eficaz.

As propriedades da resina fenólica, conforme o boletim técnico, são apresentadas na Tabela 8. Também foi informado pelo fabricante que a massa específica desta resina é de aproximadamente  $1,2 \text{ g/cm}^3$ .

Tabela 8: Propriedades da resina fenólica 8121

PROPRIEDADES	NORMA - PP1	VALOR	UNIDADE
Viscosidade Brookfield (25°C)	124	300 - 450	cps
Matéria Seca	226	67 - 74	%
Tolerância à água	058	250 - 350	%
Cura a 121°C no tubo	029	32 - 38	minutos

### 3.1.3 - Aditivos

Os aditivos utilizados tiveram por finalidade melhorar características específicas do material, como o comportamento na fricção, a resistência ao impacto, a estabilidade dimensional sob aquecimento e a redução do custo.

Os modificadores de fricção utilizados, conforme apresentados na Tabela 4 do item 2.7, apresentam a propriedade de melhorar o comportamento na fricção de composições onde está presente. Entre eles, optou-se por utilizar a alumina e a sílica devido à sua disponibilidade.



### 3.1.3.1 - Sílica

As sílicas sintéticas ( $\text{SiO}_2$ ) podem ser empregadas em baixas quantidades para se alcançar propriedades específicas como: a redução do encolhimento e da quebra, reforço, o aumento na estabilidade dimensional e na dureza e a redução do coeficiente de expansão térmica linear.

A sílica empregada foi produzida pela Ouro Branco.

### 3.1.3.2 - Óxido de Alumínio

Este óxido ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que difere consideravelmente da alumina trihidratada, tem uma massa específica de  $4,0 \text{ g/cm}^3$ , dureza de 9 Mohs e é bastante abrasivo. O óxido utilizado foi o "alumina calcinada - ALCOA - tipo A1" de malha de 325.

### 3.1.3.3 - Carbonato de Cálcio

O Carbonato de Cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) precipitado, de fabricação MERCK, foi utilizado com o objetivo de se diminuir o custo, aumentar a resistência ao impacto, o módulo de elasticidade, a resistência à tração e a alongação na ruptura.

### 3.1.3.4 - Talco

De nome comercial Talco Magnesita GM-20, o Talco é um silicato de Magnésio hidratado natural, de fórmula  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e foi utilizado para se diminuir o custo, alcançar um aumento na estabilidade dimensional e na rigidez e diminuição do encolhimento.

## 3.2 - Equipamentos

### 3.2.1 - Molde

Um molde em aço 1012 foi projetado e usinado para prover o meio no qual a força compressiva fornecida pela prensa fosse transferida para o compósito em processo de cura.

Nos primeiros ciclos, observou-se que ocorria uma grande adesão entre as duas partes do molde, devido à presença de material moldado entre elas. Já que mesmo o uso de desmoldante nas paredes laterais não impedia que isto ocorresse, grande esforço mecânico era necessário na abertura do molde. Devido a isto, o projeto do mesmo foi modificado algumas vezes na tentativa de se minimizar o trabalho de desmoldagem ao final do ciclo.

Após algumas mudanças, como a diminuição da profundidade do macho, da espessura da parede lateral e a implantação de um corte superior que favorecesse a colocação de uma barra de ferro para a torção do macho e abertura do molde na desmoldagem, chegou-se ao desenho visualizado nas Figuras 5 e 6. Na Figura 5, pode-se notar a presença do pino ejetor instalado na base do molde fêmea.

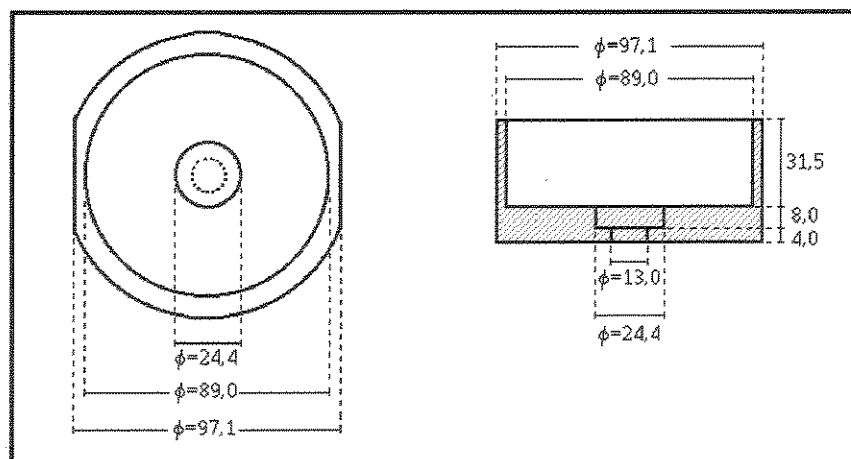


Figura 5: Visão superior e corte lateral do molde fêmea (medidas em mm)

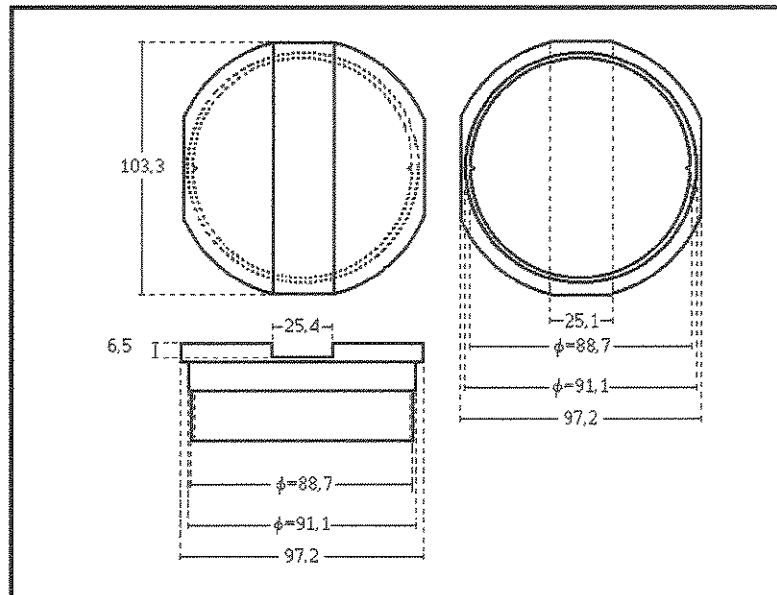


Figura 6: Visão superior, inferior e lateral do molde macho (medidas em mm)

### 3.2.2 - Prensa

Para a moldagem, foi utilizada uma prensa CARVER (Figura 7), modelo 3986, cujas especificações principais aparecem na Tabela 9, equipada com bomba hidráulica de pressão, modelo 3912 e controlador de temperatura, modelo E5CX, da OMRON.

Tabela 9: Especificações principais da prensa

Força compressiva	24.000 Libras Força ( $\cong$ 12 tons Força)
Pressão máxima do cilindro	7.300 psi ( $\cong$ 50,3 MPa)
Dimensões (larg. x comprim. x altura)	21 x 10 x 28 in ( $\cong$ 53,3 x 25,4 x 71,1cm)
Dimensões do prato	9 x 12 in ( $\cong$ 22,9 x 30,5 cm)
Peso	225 libras ( $\cong$ 102,1 kg)

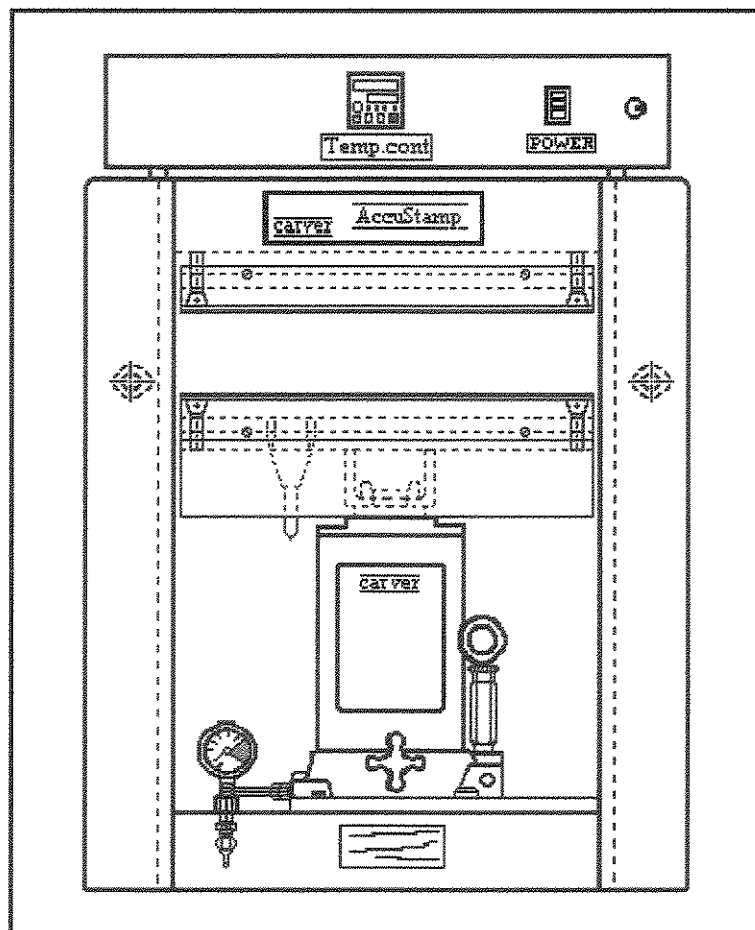


Figura 7: Representação esquemática simplificada da prensa utilizada

Uma das características do controlador de temperatura é poder ajustar automaticamente os controladores de processo PID através do acionamento da tecla [AT]. Na figura 7, esta tecla é identificada pelo símbolo [■].

De acordo com o manual, a operação da prensa deve seguir as etapas abaixo:

- 1) seletar a posição [ON] no interruptor localizado na frente do painel de controle;
- 2) ajustar o controlador de temperatura para a temperatura de operação desejada para o processo, através das teclas: [▲ ▼];
- 3) apertar o pino de relaxamento de pressão na bomba, aproximar os pratos e pré-aquecê-los à temperatura fixada;

- 4) abrir a prensa, pelo afrouxamento do pino e centralizar o molde no prato inferior;
- 5) apertar o pino e aplicar pressão necessária, por bombeamento, até o valor desejado, visualizado no manômetro;
- 6) após completado o ciclo, folgar o pino e deixar o prato inferior descer por gravidade até o ponto desejado.

### 3.3 - Métodos

#### 3.3.1 - Caracterização da Fibra de PAN Oxidada

Uma vez que a fibra de PAN oxidada era tratada apenas como um intermediário da fibra de carbono, não havia a preocupação por parte do fornecedor em caracterizar a fibra neste estágio, tornando-se necessário investigação de propriedades que poderiam indicar uma possível inadequação desta fibra para o uso pretendido. Assim, os testes e análises realizados estão descritos a seguir.

##### 3.3.1.1 - Teor de Umidade da Fibra

Devido à sua possível influência na adesão, foi importante quantificar e excluir os voláteis presentes na fibra. Para isso, realizou-se a secagem da fibra na estufa do tipo FANEM - modelo 315SE, em temperaturas de 110 e 140°C por uma hora.

### 3.3.1.2 - Análise Termogravimétrica (TGA)

Para a análise da evolução mássica da fibra com relação à temperatura, utilizou-se o analisador Termogravimétrico TGA7 (PC Series - High TE) da PERKIN-ELMER. A análise foi desenvolvida em atmosfera de Nitrogênio, de 50 a 500°C sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

### 3.3.1.3 - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier de Reflectância Interna Múltipla (FTIR-MIR)

Esta técnica baseia-se na análise da radiação infravermelha refletida na interface entre o prisma e a amostra. A radiação incidente propaga-se através do prisma sofrendo várias reflexões consecutivas, por isso a técnica é chamada de reflexão interna múltipla (MIR - Multiple Internal Reflexion),

A espectroscopia na região do infravermelho com o acessório MIR é usada para identificar amostras opacas e espessas que não podem ser caracterizadas pelo IR em transmissão. Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para identificar grupos químicos superficiais da fibra de PAN oxidada.

Foi utilizado o espectrômetro de infravermelho NICOLET MAGNA FTIR 550 com cristal de KR5 (cloreto de titânio e tálio) na faixa de 400 a 4000cm<sup>-1</sup>, do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CPqD) da Telebrás em Campinas.

### 3.3.1.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizou-se o "Electron Probe Microanalyser" JEOL, modelo JXA-840A para se observar a seção longitudinal e transversal da fibra, e assim se obter informações sobre sua morfologia superficial e seu diâmetro.

Para tal, a fibra sofreu um processo de metalização com ouro pela técnica de "sputtering", no equipamento SCD-050 da BALZER, atingindo uma camada de 250 Å.

### 3.3.2 - Caracterização da Resina Fenólica

Embora o boletim técnico do fornecedor indicasse esta resina para aplicações a elevadas temperaturas, houve a necessidade de se realizar estudos térmicos para a verificação de seu comportamento na faixa de temperatura a que se pretendeu utilizar o material.

#### 3.3.2.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Utilizou-se o equipamento DSC General V4.1C DuPont 2000 para a observação do pico exotérmico de cura da resina e posterior comparação com o DSC do compósito curado e pós-curado, conforme será descrito no item 3.3.5 (1). A análise foi realizada em atmosfera inerte, de 30 a 200°C a uma taxa de 10°C/min.

#### 3.3.2.2 - Análise Termogravimétrica (TGA)

Utilizou-se o mesmo equipamento e condições descritas na seção 3.3.1.2 para a análise da evolução mássica da resina.

### 3.3.3 - Formulação do Compósito

A princípio, o compósito foi composto por apenas fibra e resina fenólica. No decorrer do estudo, como foi constatada a necessidade, foram acrescentados aditivos, descritos na seção 3.1.3, de modo que as propriedades críticas alcançassem o nível desejado. Como não houve acesso a fórmulas de uso comercial, buscou-se desenvolver uma formulação que atendesse de modo adequado ao ensaio Krauss de fricção.

### 3.3.4 - Preparação do Compósito

As etapas para a preparação do compósito foram:

- 1) secagem das fibras de PAN oxidadas fornecidas pelo CTA;
- 2) pré-impregnação das fibras com resina fenólica e aditivos, quando fosse o caso;
- 3) com a prensa já estabilizada na temperatura inicial desejada (80°C), colocou-se o molde com o material para a estabilização da temperatura (aproximadamente 15 minutos) sem a aplicação de pressão;
- 4) após este tempo, aplicou-se uma pressão de 20 MPa (2900psi), controlando-se a temperatura e o tempo, de acordo com a Figura 8;
- 5) abertura do molde;
- 6) recolocação do molde fêmea com o material para que ocorresse a pós-cura, sem pressão, por 3 horas a 250°C;
- 7) desmoldagem e término do ciclo.



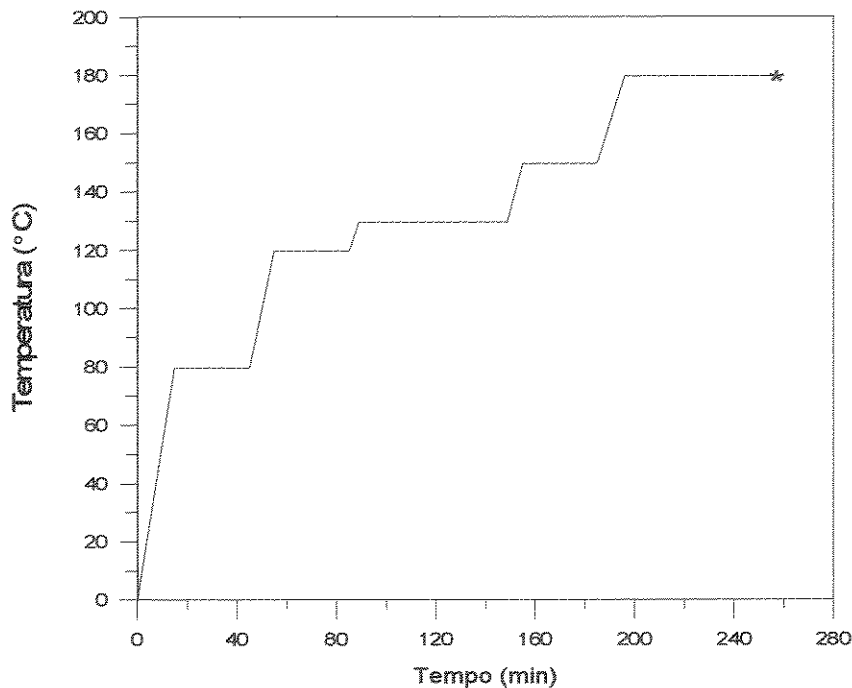


Figura 8: Variação da temperatura durante o ciclo de moldagem

### 3.3.5 - Avaliação das Propriedades do Compósito

#### 3.3.5.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura

O mesmo equipamento descrito na seção 3.3.2.1 foi utilizado para evidenciar a necessidade da pós-cura realizada, pela visualização do término da reação de cura e, ainda, para indicar a eficiência do tratamento térmico posterior fornecido por esta etapa.

#### 3.3.5.2 - Propriedades Compressivas

Seguiu-se a norma ANSI/ASTM D 695 - 77 na determinação das propriedades compressivas do material. Os testes para a determinação da resistência à compressão e do módulo de elasticidade em compressão, sendo

informados as médias e seus respectivos desvios, foram realizados na Máquina Universal de Ensaio Instron, modelo 1127 no DEMa-UFSCar. Esta determinação é importante, visto que o esforço de fricção provém da compressão do material sobre o disco de freio e, segundo HOLLIDAY, 1966, a resistência à compressão é geralmente diminuída pela adição de cargas.

### 3.3.5.3 - Propriedades de Flexão

O módulo de flexão e a resistência à flexão em 3 pontos são dois parâmetros importantes, determinados conforme a norma ASTM D 790 - 90. Estes termos estão relacionados à rigidez ou resistência ao arqueamento, e à força necessária para quebrar uma amostra por flexão. Este ensaio foi realizado na Máquina Universal de Ensaio Instron, modelo 1127 nos laboratórios do DEMa-UFSCar.

Quando a amostra é flexionada entre os suportes durante o teste, forças de resistência (tensões) são formadas dentro do compósito tentando trazê-lo de volta à sua posição original plana. Além disso, como resultado da flexão, o material é distorcido (deformado).

O módulo de flexão é calculado a partir da inclinação "m" da porção inicial reta da curva no diagrama tensão x deformação formado a partir dos dados obtidos durante o teste, de acordo com a Equação 1. Conforme cita MacDERMOTT, 1984, para propósitos práticos, este módulo é, em muitos casos, equivalente ao módulo de tração.

$$E = \frac{L^3 \cdot m}{4 \cdot b \cdot d^3} \quad (1)$$

A resistência à flexão é a tensão sob a qual a amostra rompe no processo de flexão, e é calculada pela Equação 2:

$$S = \frac{3P.L}{2b.d^2} \quad (2)$$

onde: S = tensão na ruptura (psi);

P = carga (lbf);

L = distância entre os apoios (in);

b = largura da amostra (in);

d = espessura da amostra (in).

m = inclinação da reta inicial

Conforme HOLLIDAY, 1966, estas propriedades são as mais utilizadas para o controle e avaliação das peças produzidas, sendo o módulo de flexão utilizado em comparações técnicas de produtos.

#### 3.3.5.4 - Testes Indicados pela Indústria de Freios

Após consulta feita à indústria de freios, optou-se pela realização dos seguintes testes: teor de umidade, densidade relativa, dureza e ensaio Krauss. Tais testes são significativos para a verificação da adequação do material, já que são bastante utilizados por esta indústria para a caracterização de pastilhas. Estes apresentam uma regulamentação própria, conforme descrição a seguir.

### 3.3.5.4.1 - Teor de Umidade

Utilizou-se a norma ABNT MB - 2533 (antiga NBR 11540), "Material de Fricção não-metálico - Determinação do teor de cinza, perda por ignição e teor de umidade", para a determinação do teor de umidade. Tal norma, cita principalmente, que:

- 1) o corpo de prova (CP) do material deve ser constituído por fragmentos do material de fricção, obtidos por perfuração por broca de 8 a 13 mm, a uma rotação que não provoque a queima do mesmo; ou ainda, pode-se utilizar lâmina ou lima para este fim;
- 2) a perfuração deve ser realizada em 6 a 10 pontos diferentes e distantes entre si e das bordas, partindo da superfície de trabalho até o centro do CP;
- 3) o cálculo é realizado pela Equação 3:

$$U = \left( \frac{M - M_2}{M - M_1} \right) * 100 \quad (3)$$

onde: U = umidade (%);

M = massa do cadinho com o CP (g);

M<sub>1</sub> = massa do cadinho calcinado (g);

M<sub>2</sub> = massa do cadinho com seu conteúdo, após eliminação da umidade (g).

### 3.3.5.4.2 - Densidade Relativa

Na determinação da densidade relativa para guarnições da embreagem e do freio, norma ABNT NBR 5544, pode-se utilizar uma peça acabada ou um segmento extraído desta, isento de furos ou ranhuras, obtido por lixamento do fragmento. É ressaltado pela norma que esta medida é utilizada como um meio de verificação da consistência do produto e do processamento de fabricação de materiais de fricção e não exerce qualquer influência sobre as outras características operacionais destes materiais.

A densidade relativa, com aproximações até a segunda casa decimal, é obtida pela Equação 4:

$$dr = \frac{A}{A - B} \quad (4)$$

onde: dr = densidade relativa do corpo-de-prova;

A = massa do corpo-de-prova no ar (g);

B = massa do corpo-de-prova na água (g).

### 3.3.5.4.3 - Dureza

Embora a dureza "Gogan" tenha sido citada pela indústria (Guarnições de freio - Determinação da dureza "Gogan" de materiais de fricção, ABNT MB - 1016, antiga NBR 5520), optou-se pela Dureza Shore D (Norma DIN 53.505) devido à disponibilidade da última.

O durômetro OTTO WOLPERT-WERKE GMBH D-6700 da AMSLER, disponível no CPqD da Telebrás, foi utilizado de acordo com a norma para

medidas de dureza de uma pastilha comercial e das pastilhas produzidas servindo, no mínimo, para medidas comparativas entre elas.

As principais recomendações da norma estão citadas abaixo:

- 1) a faixa de utilização deste ensaio é de 30 a 90 Shore D;
- 2) a temperatura de ensaio deve estar em  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e deve ser citada, embora se saiba que variações de  $\pm 5^\circ\text{C}$  praticamente não altere o valor da dureza para materiais termofixos;
- 3) devem-se realizar medidas em triplicata com perfurações na faixa de 5 a 13 mm do centro, evitando-se assim, as bordas e o centro;
- 4) as leituras devem ser feitas 3 segundos após a penetração do "indenter".

Os resultados destes testes foram também utilizados para selecionar os compósitos que posteriormente sofreriam o Ensaio Krauss.

#### 3.3.5.4.4 - Características de Fricção e Desgaste - Ensaio Krauss

Os compósitos sofreram um corte central na tentativa de se aproximarem do formato original da pastilha de Del-Rey (Figura 9), sem que houvesse a necessidade de se acrescentar uma nova operação (desbaste ou usinagem) à preparação do corpo de prova para o ensaio. Foi escolhida a pastilha de Del-Rey, pois o equipamento disponível já contava com o calíper necessário à fixação da mesma.

Foi instalado um termopar ( [●] na Figura 9) no centro da pastilha para que houvesse o controle da temperatura atingida pela pastilha durante o esforço de frenagem. Esta leitura de temperatura também era registrada pelo ploter.

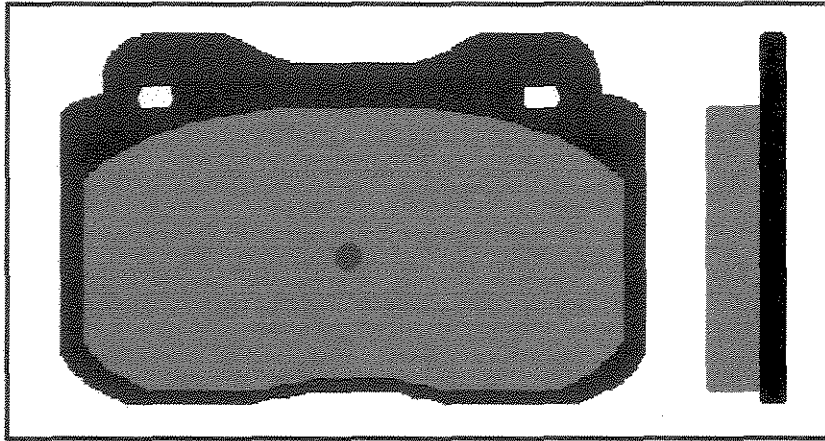


Figura 9: Visão frontal e lateral de uma pastilha de freio automotivo (Del Rey)

A norma seguida foi a ABNT NBR 6143, Pastilha de Freio a Disco - Determinação do Atrito e Desgaste Através da Bancada de Ensaio Krauss, com o ensaio correspondendo a dez freadas de 5 segundos por ciclo, com intervalos com o freio desapicado de 10 segundos; este ciclo é repetido 10 vezes.

Deste ensaio, podem-se tirar os valores abaixo especificados:

- 1) coeficiente de atrito médio ( $\mu_m$ ): calculado fazendo-se a média aritmética dos valores deste coeficiente após 1 segundo de aplicação na primeira freada dos ciclos 3, 5, 6, 7, 8, 9 e 10;
- 2) coeficiente de atrito a frio ( $\mu_f$ ): tomado na primeira freada do quarto ciclo, iniciado em temperatura inferior a 50°C;
- 3) coeficiente de atrito mínimo ( $\mu_{min}$ ): correspondente ao menor valor obtido do terceiro ao décimo ciclo, em qualquer freada;
- 4) coeficiente de atrito máximo ( $\mu_{max}$ ): correspondente ao maior valor obtido do terceiro ao décimo ciclo, em qualquer freada;
- 5) desgaste em espessura: perda de espessura das pastilhas (mm);
- 6) desgaste em massa: perda de massa das pastilhas (g).

## CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 - Caracterização da Fibra de PAN Oxidada

Além da pouca informação cedida pelo fornecedor da fibra, grandes mudanças nas características estruturais, térmicas e mecânicas ocorrem com a PAN num período de 5 anos, conforme citado por BAML *et alii.*, 1989, o que faz supor que as fibras fornecidas já podem apresentar propriedades deterioradas. Assim, os testes demonstraram sua importância na avaliação de algumas propriedades da fibra.

#### 4.1.1 - Teor de Umidade da Fibra

Após alguns ensaios preliminares e considerando-se também os resultados de TGA (Figura 10), determinaram-se as condições mais indicadas de secagem como sendo, temperatura de 140°C por uma hora, pois, posterior secagem das fibras pelo mesmo período de tempo, não reduziu a massa da amostra, indicando uma completa eliminação da umidade.

O teor médio de umidade nesta temperatura foi de 9,90%. Observou-se também uma variação significativa deste teor (faixa de 9,38 a 14,48%) devido ao tempo de estocagem e à exposição variada ao ambiente. A secagem tradicional a 110°C, por uma hora, apresentou um teor de umidade de 9,74%, representando uma diferença não significativa quando se considera o desvio encontrado para estes valores médios.

Caso a fibra fosse recolocada em contato com o ambiente, a umidade seria facilmente reabsorvida.



#### 4.1.2 - Análise Termogravimétrica

A evolução mássica da fibra com relação à temperatura e sua taxa de perda estão apresentados na Figura 10.

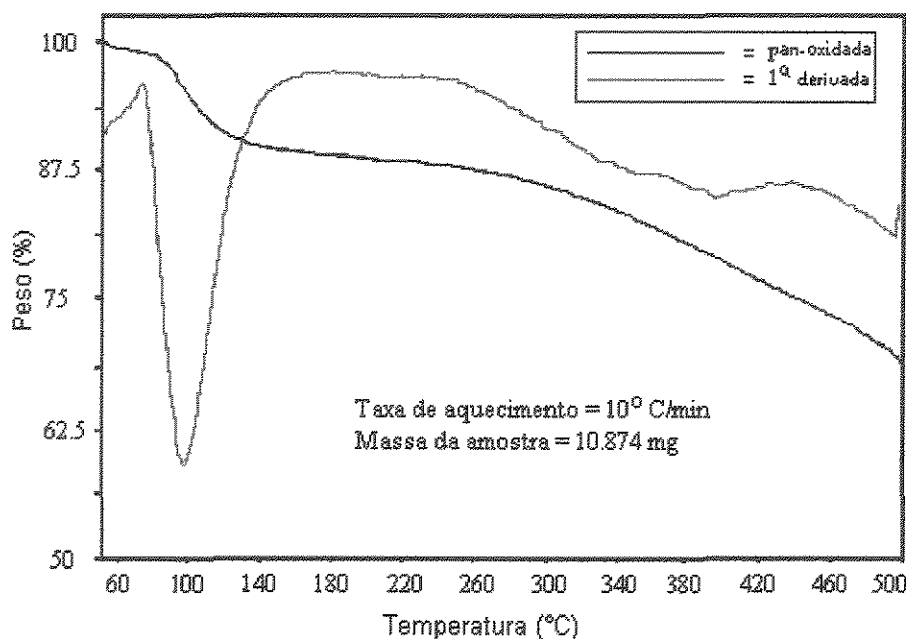


Figura 10 - Análise de TGA da fibra de PAN oxidada e condições utilizadas

Pode-se verificar que após uma pequena perda inicial até 80°C, é apresentada uma queda acentuada, com uma alta taxa, até a temperatura de aproximadamente 140°C devido à grande concentração inicial de umidade na fibra. Esta perda mássica foi de 6,85% e 9,93% para 110°C e 140°C, respectivamente. A partir desta temperatura é observada uma região relativamente estável (patamar, na curva  $dw/dt$ ), na qual ocorre uma perda mássica que não ultrapassa 2,8% até 260°C. Até 340°C, a perda já chega a quase 16%, evidenciando já uma reação de degradação da fibra.

A temperatura de utilização do compósito a conter a fibra, não deve ultrapassar os 250°C, ou seja, a fibra deve permanecer, pelo menos por algum tempo, estável nas condições de uso. Caso se queira quantificar este tempo,

pode-se fazer o TGA isotérmico a 250°C em atmosfera oxidativa e observar como a amostra se comporta.

#### 4.1.3 - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier de Reflectância Interna Múltipla

Utilizada na tentativa de se identificar grupos químicos superficiais da fibra, esta análise pouco acrescentou ao seu estudo. O espectro de absorção na região do infravermelho está apresentado na Figura 11.

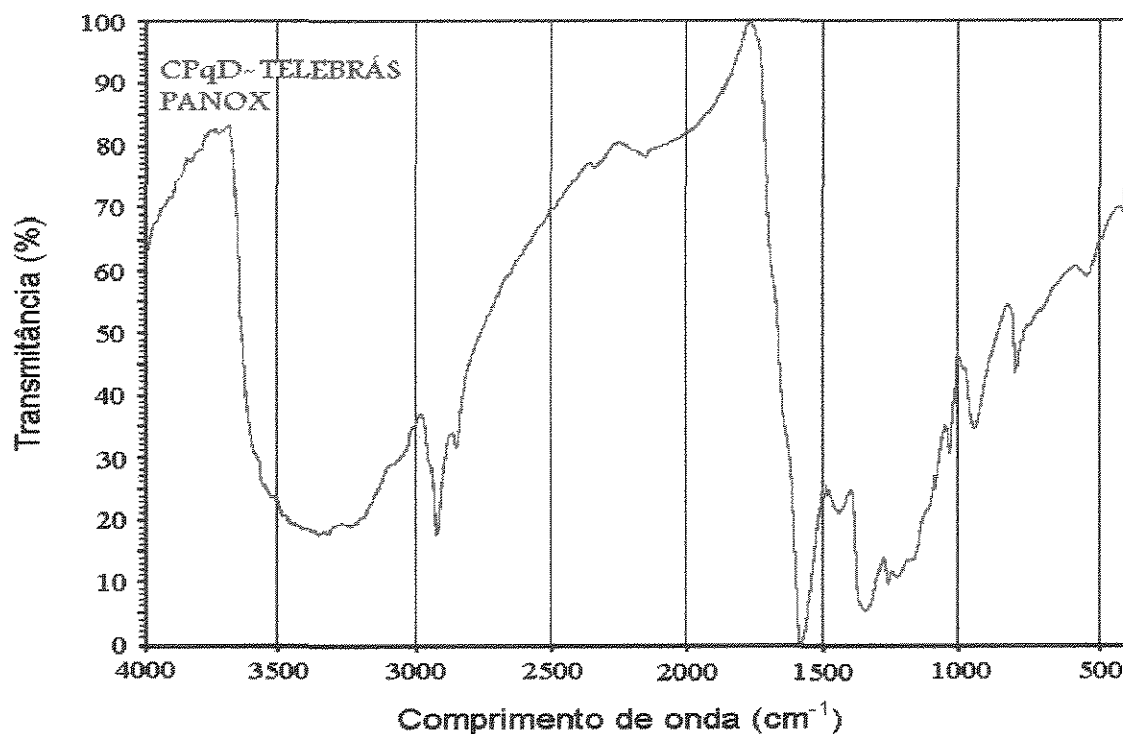


Figura 11 - Espectro de absorção na região do infravermelho da fibra

Os principais resultados foram:

- 1) a presença de um pico intenso a 1582  $\text{cm}^{-1}$  e um ombro a 1650  $\text{cm}^{-1}$  identifica a presença de estruturas conjugadas  $\text{C} = \text{C}$  e  $\text{C} = \text{N}$  e de um possível grupo  $\text{NH}$ ;

2) a presença de  $\text{CO}_2$  do ar prejudicou a constatação da provável inexistência do pico  $\text{C} \equiv \text{N}$  ( $2240 \text{ cm}^{-1}$ );

3) o pico a  $799 \text{ cm}^{-1}$  indica a presença de estruturas do tipo 

4) a presença de uma grande banda na faixa de  $3000$  a  $3600 \text{ cm}^{-1}$  impossibilitou a identificação de grupos  $\text{C} = \text{O}$  (quinônico) ou  $\text{C} = \text{NH}$ ;

5) os picos na região de  $2900 \text{ cm}^{-1}$  podem ser devidos a grupos  $\text{CH}_2$  ou simplesmente à contaminação por manuseio da fibra e do cristal.

Pouco pode ser feito para diminuir a contaminação, uma vez que a fibra já era fornecida após um contato manual. Além disso, a umidade mostrou ser facilmente reabsorvida após a secagem e portanto, a banda referente à umidade pôde ser, no máximo, atenuada. Trabalhos posteriores devem aplicar uma nova metodologia para a coleta e manuseio do material ou utilizar outros acessórios do FTIR.

#### 4.1.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 12, está apresentada a micrografia longitudinal da superfície da fibra de PAN oxidada. Nesta, pode-se notar a presença de uma estrutura superficial fibrilar orientada paralela ao eixo da fibra, e separada por sulcos relativamente profundos. Estes sulcos podem ser indicativos de um grau elevado de orientação molecular.

Esta irregularidade superficial da fibra será de grande importância na adesão desta à resina, melhorando a performance do compósito moldado.

Na Figura 13, apresenta-se a micrografia obtida transversalmente à fibra, utilizada para se estimar o diâmetro dos filamentos da mesma. De acordo com esta foto, pode-se notar a diversidade de seções transversais dos filamentos. De qualquer modo, considerando que estas seções são circulares, pode-se chegar a valores de diâmetro da ordem de  $12,1 \mu\text{m}$ .

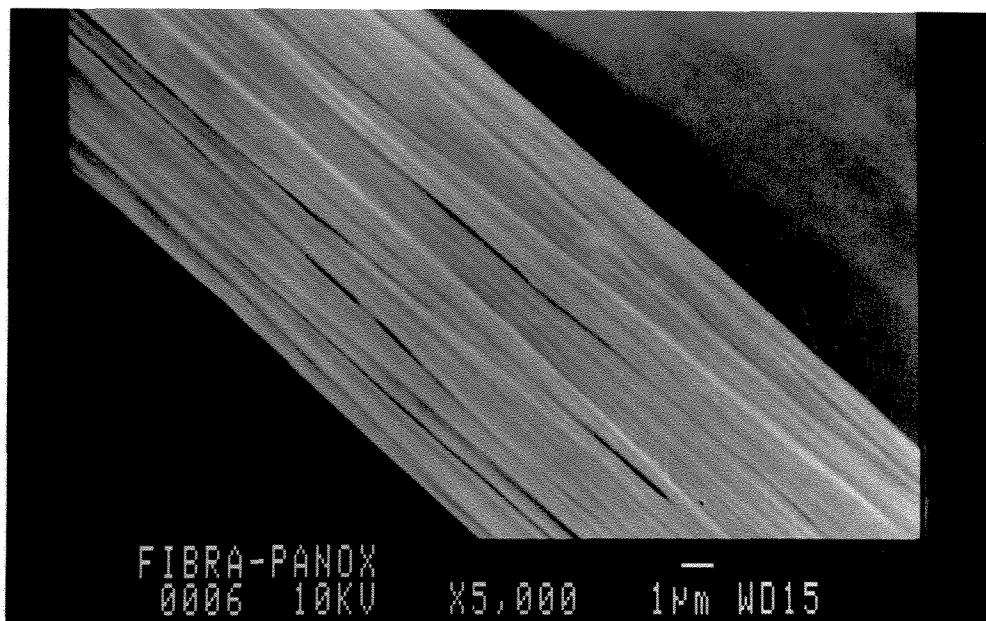


Figura 12: Micrografia longitudinal da fibra de PANox

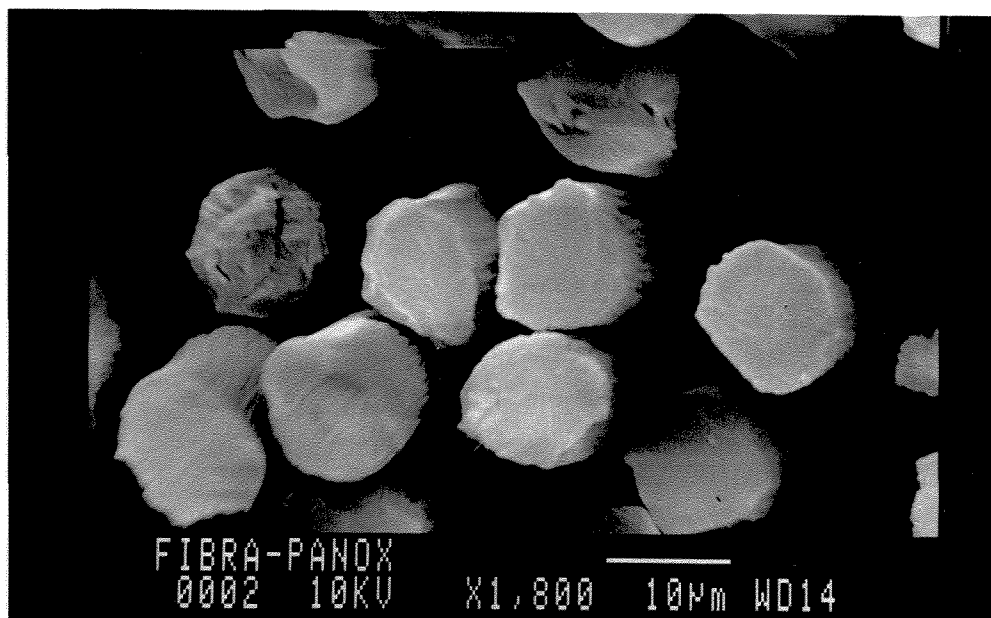


Figura 13: Micrografia transversal da fibra de PANox

Convém ressaltar que a fibra utilizada apresentava um elevado grau de impurezas, aderidas à superfície da fibra, conforme pode-se notar na micrografia a seguir (Figura 14).

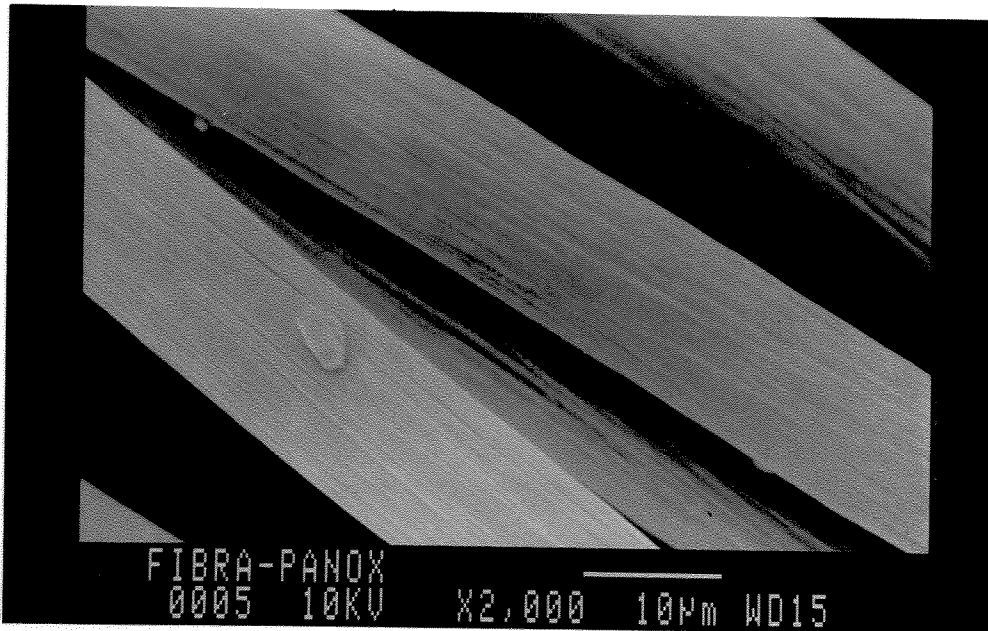


Figura 14 - Micrografia longitudinal da fibra mostrando a presença de impurezas superficiais

## 4.2 - Caracterização da Resina Fenólica

### 4.2.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura

A análise de DSC teve por objetivo o controle da reação de cura, que é relacionada ao pico apresentado na Figura 15. Este, começa a aproximadamente 88<sup>o</sup>C e se estende até 194<sup>o</sup>C por 11 minutos, ocupando uma área referente a 206,4 J/g.

Posteriormente, na seção 4.5.4, este resultado será comparado com o DSC obtido após a cura e após a pós-cura do compósito.

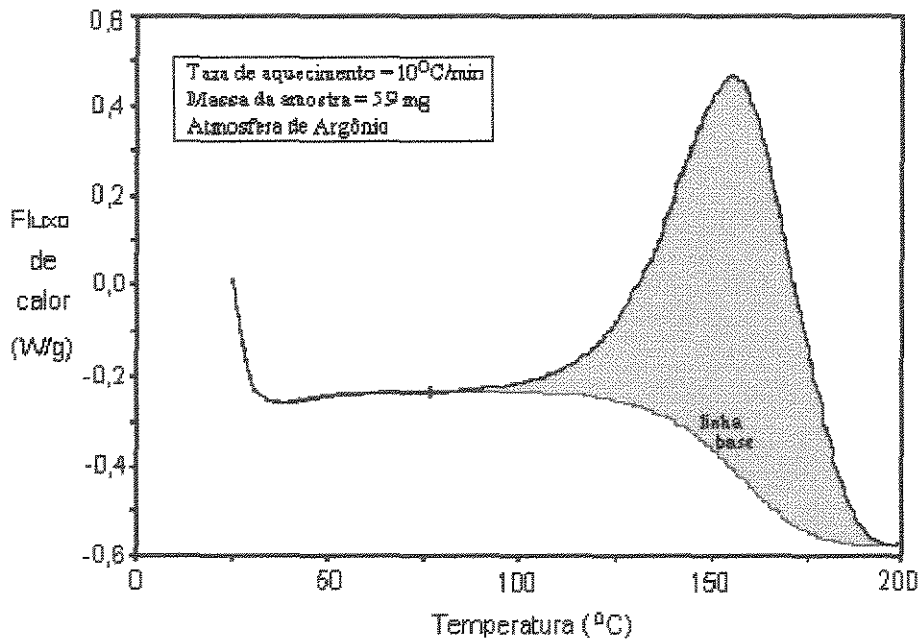


Figura 15 - Análise de DSC da resina fenólica

#### 4.2.2 - Análise Termogravimétrica

O resultado desta análise se encontra na Figura 16.

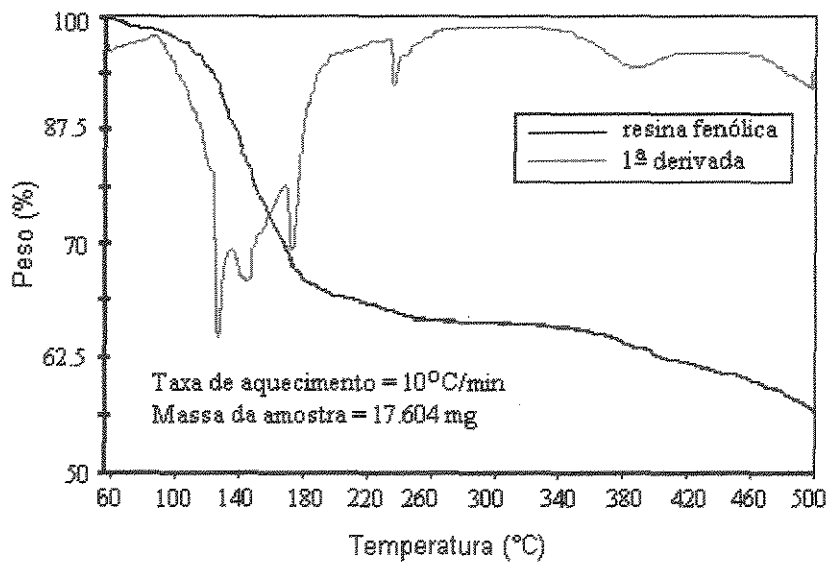


Figura 16 - Análise de TGA da resina fenólica

Nesta figura observa-se uma grande perda mássica até a temperatura de 180°C, devido à emissão de voláteis, como umidade e subprodutos da cura. Observa-se também, uma perda menos acentuada, até 260°C e, a partir daí, um patamar que se estende até 340°C; demonstrando assim, uma estabilidade na faixa de temperatura a que se pretende destinar o material final. A partir de aproximadamente 400°C, é iniciada a pirólise do material.

### 4.3 - Formulação do Compósito

Nas formulações iniciais visou-se uma formulação que atendesse satisfatoriamente ao ensaio Krauss. As primeiras pastilhas moldadas (sem aditivos) estão descritas na Tabela 10. Nestas, algumas variáveis foram analisadas, como a quantidade de resina utilizada, a porcentagem de fibra no compósito e o estado da fibra e a quantidade total de material processado.

Assim, utilizou-se uma massa de fibras variável de 15,80 a 61,55 g, volume de resina de 40 a 70 ml, teor de fibra no compósito, de 32 a 76% e fibras após um corte fino (comprimento,  $L < 1,0$  cm), ou não, e na forma de mantas.

A razão mássica teórica de fibra no compósito, apresentada na Tabela 10, foi calculada utilizando-se as Equações 5 e 6:

$$\% \text{fibra} = \left( \frac{M_{\text{fibra}}}{M_{\text{fibra}} + M_{\text{resina}}} \right) \quad (5)$$

$$M_{\text{resina}} = V_{\text{resina}} \cdot \rho_{\text{resina}} \quad (6)$$

Foi verificado experimentalmente que, durante a moldagem, havia uma perda de resina acentuada pela folga do molde, quando se utilizava maiores quantidades de resina, sendo facilmente expulsa da cavidade do molde

mesmo em pressões não tão elevadas. Devido a isto, os compósitos que utilizaram quantidades de resina maiores que 50 ml, chegaram a perder, 50% do volume utilizado de resina.

A razão mássica experimental de fibra, apresentada na Tabela 10, foi calculada pela Equação 5. Porém, para se alcançar valores mais condizentes com a realidade, deve-se calcular a massa de resina presente no compósito após consideradas as perdas. Assim, a partir dos valores da massa do compósito e de sua densidade e segundo a lei das misturas, obtém-se a Equação 7.

$$M_{\text{resina}} = \left( \frac{M_{\text{compósito}}}{\rho_{\text{compósito}}} - \frac{M_{\text{fibra}}}{\rho_{\text{fibra}}} \right) \cdot \rho_{\text{resina}} \quad (7)$$

Também foi observado que quando a quantidade de resina não ultrapassou 60 ml, mas a quantidade de material total foi superior a 112g, também ocorria uma perda acentuada.

Nos compósitos aditivados, uma elevada quantidade de resina, foi por vezes necessária para permitir uma maior homogeneização dos aditivos, além de propiciar um nível visual de umectação favorável, mas, nestes casos, foi notada uma diminuição da perda de resina devido à solubilização das cargas.

A perda de resina pode ser atribuída também à inadequação do molde de comportar tal volume de material, pois as folgas projetadas para facilitar a abertura do molde após o ciclo, permitiram uma saída excessiva de material. Esta perda foi atenuada com a limitação da quantidade de material no molde, pela maior umectação da fibra e ainda, pela presença de cargas. Outra possibilidade para se evitar esta dificuldade, é acoplar o molde à prensa, que contaria com uma força de tração para abrir o molde.



Tabela 10: Características específicas da formulação dos diferentes compósitos

Compósito	M fibra (g)	Volume de resina (ml)	Razão fibra/ (fibra+resina) <sup>1</sup>		Estado da fibra
			Teórica	Experimental	
1	32,30	60	31%	44	corte fino
2	36,34	40	43%	46	corte fino
3	27,28	40	36%	36	corte fino
4	30,12	40	39%	45	corte fino
5	31,13	40	39%	40	corte fino
6	39,72	60	36%	51	corte fino
7	35,45	60	33%	47	corte grosso
8	35,72	60	33%	47	corte grosso
9	35,65	60	33%	49	corte fino
10	15,80	40	25%	26	manta
11	20,10	50	25%	32	manta
12	36,86	60	34%	51	corte fino
13	44,50	70	35%	58	corte fino
14	61,55	60	46%	76	sem corte
VALOR MIN.	15,80	40	25%	26%	
VALOR MAX.	61,55	70	46%	76%	

<sup>1</sup> Razão mássica de fibra no compósito

O corte da fibra mostrou influenciar a qualidade do compósito final, pois fibras não cortadas ou com comprimentos grandes (corte grosso,  $L > 1,0$  cm) facilitaram a presença de vazios superficiais por dificultar o acesso da resina à superfície de contato entre o compósito em moldagem e o molde. Assim, as pastilhas 7 e 8, apresentaram visíveis imperfeições superficiais, geralmente laterais.

Não excluindo outros possíveis motivos causadores de imperfeições, os compósitos de número 4, 6, 11 e 14, quebraram seja na desmoldagem, no corte central do compósito para formar a pastilha, na instalação do termopar ou durante o ensaio Krauss.

Nos compósitos de número 10 e 11, utilizou-se uma manta de fibras. Os compósitos produzidos demonstraram ser bastante quebradiços. Isso se deve ao tipo de reforço fornecido pela manta e também à impossibilidade de se conseguir um compósito com uma porcentagem de fibra mais adequada, pois a manta ocupava um volume tal que não era possível o uso de uma maior quantidade dentro do molde.

Além disso, foi observado nestes compósitos, a tendência a se formar vazios na superfície lateral do compósito; esta característica foi bastante atenuada com um cuidado maior na umectação da manta pela resina, ou ainda, pelo uso de pressões um pouco superiores.

O compósito de número 15, foi confeccionado unicamente na intenção de se fazer a análise de DSC, já que a mesma exigia a retirada de uma parte do compósito, ocasionando sua destruição.

Os compósitos a partir do 16<sup>o</sup>, contaram com algum tipo de aditivo, sendo o mais importante deles, os modificadores de fricção. Várias composições foram testadas, conforme apresentado na Tabela 11.

Tabela 11: Composição dos compósitos aditivados

Compósito	Porcentagem dos constituintes					
	Resina	Fibra	Alumina	Sílica	CaCO <sub>3</sub>	Talco
16	61,17	24,49	0,00	10,25	2,45	1,63
17	45,52	27,24	22,70	0,00	2,73	1,82
18	45,10	27,45	27,45	0,00	0,00	0,00
19	49,84	30,10	20,06	0,00	0,00	0,00
20	42,52	27,35	9,12	21,01(cargas metálicas)		
21	42,03	26,28	15,84	15,85(cargas metálicas)		
22	61,95	38,05	0,00	0,00	0,00	0,00
23	45,51	27,29	22,67	0,00	2,72	1,82
24	45,87	27,06	27,06	0,00	0,00	0,00
25	55,46	22,27	11,14	11,14	0,00	0,00

O compósito 16, que apresentava sílica na sua composição, obteve resultados de fricção muito baixos, enquanto que o 17, com alumina, obteve resultados considerados bons. Assim, optou-se pela alumina como modificador de fricção, que passou a ser incorporada em todos os compósitos. Uma nova tentativa com sílica foi realizada no compósito 25, onde também se utilizou a alumina. Entretanto, estes resultados foram extremamente baixos, indicando que as características abrasivas da sílica não conseguiam ser incorporadas ao compósito neste processo de moldagem.

Os compósitos de números 12 (resina + fibra), 17 (resina + fibra + alumina + cargas) e 18 (resina + fibra + alumina), que a princípio forneceram os melhores resultados de fricção, foram reproduzidos nos compósitos 22, 23 e 24, respectivamente, para que se pudesse caracterizá-los mecanicamente. Assim, estes compósitos foram moldados e ensaiados por compressão e flexão, não se podendo fazer medidas de umidade e densidade por se tratarem de testes destrutivos.

Aos compósitos 20 e 21, foram adicionadas cargas metálicas além da alumina, sendo que no primeiro foram adicionados "cavacos" de aço obtidos por serragem e no segundo, restos pulverizados de metais obtidos por corte. O compósito 20 se mostrou ineficiente na aglomeração do metal, devido à alta granulação e à insolubilidade, não sendo ensaiado em fricção para serem evitados danos ao disco de freio. Já o compósito 21, mostrou uma incorporação eficiente da carga metálica, tendo fornecido os melhores resultados de fricção entre todos os compósitos ensaiados, conforme poderá se verificar no item 4.5.4.4.

#### 4.4 - Preparação do Compósito

Após o corte, as fibras foram secas em estufa a 140°C, por uma hora. Após determinada a quantidade de fibra a fazer parte do compósito, as massas dos outros constituintes foram deduzidas.

Os aditivos, quando empregados, foram adicionados à resina, homogeneizados e esta mistura foi utilizada para impregnar a massa de fibras. O teor mássico percentual de resina variou de 42 a 62%, aproximadamente (não incluídas as pequenas perdas), pois menores teores eram insuficientes para dispersar os aditivos ou molhar a fibra de modo conveniente; mesmo assim, uma impregnação completamente homogênea foi bastante difícil.

Então, aplicou-se "spray" de silicone em toda a superfície interna do molde e, além disso, dois filmes de PET de 0,250 mm foram colocados nas partes superiores e inferiores da cavidade do molde. Deste modo, a adesão entre as partes do molde era reduzida a pontos da superfície lateral onde ocorria o arraste do silicone, pelo vazamento de resina durante a moldagem.

A massa de material era colocada no molde e este, na prensa com a temperatura inicial já estabilizada. Após 15 minutos, tempo considerado suficiente para estabilizar a temperatura, o ciclo de moldagem era iniciado.

Após o término do ciclo, o molde era aberto e os filmes de PET, retirados. O compósito retornava ao molde fêmea que, em seguida, era recolocado na prensa, que já estava na temperatura de 250°C. Esta pós-cura era necessária para evitar que ainda houvesse material não-curado na massa de compósito moldado.

Após 3 horas, a prensa era desligada e o material resfriava naturalmente até a temperatura ambiente. Os compósitos eram então pesados, medidos e conservados em dessecador até que se fizesse o ensaio Krauss de fricção.

## 4.5 - Avaliação das Propriedades do Compósito

### 4.5.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura

Para se evidenciar a necessidade e a eficiência da pós-cura, foi realizada uma moldagem (compósito 15) de acordo com o ciclo já descrito.

Logo após, a pastilha foi desmoldada e retirada uma porção para análise. Em seguida, procedeu-se a pós-cura do material restante e a posterior análise do mesmo por DSC. Estas duas curvas foram sobrepostas e encontram-se na Figura 17.

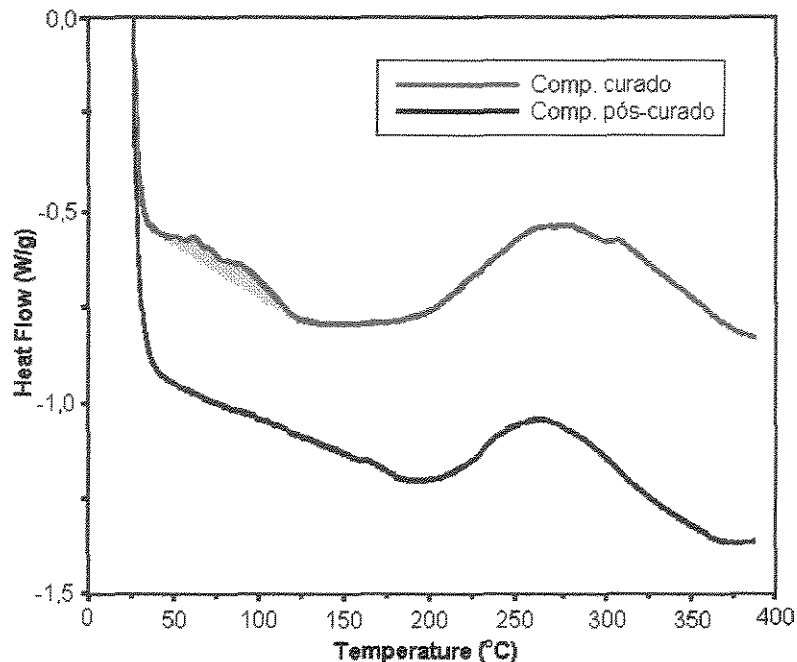


Figura 17 - Análise de DSC do composto após ter sido curado e pós-curado

De acordo com esta figura, pode-se notar que o composto curado apresenta um pico exotérmico na faixa de 42 a 121°C, o que não é verificado na curva referente ao composto pós-curado, indicando um resquício de reação de cura ( $\Delta H = 13,46\text{J/g}$ ). Assim, demonstra-se a necessidade e a eficiência do tratamento térmico posterior fornecido pela etapa de pós-cura.

A partir desses resultados, pode-se concluir que, seguindo-se o ciclo de cura e a pós-cura, obtém-se um grau máximo de cura podendo ser utilizado um outro equipamento, que não o de moldagem, já que não é necessário pressão na pós-cura, desocupando a prensa para um novo ciclo.

#### 4.5.2 - Propriedades Compressivas

Os resultados obtidos para as pastilhas ensaiadas (22, 23 e 24) apresentaram uma elevada dispersão devido aos fatores abaixo relacionados:

- a) O número de corpos de prova para cada ensaio foi baixo;
- b) o método de extração dos corpos de prova a partir dos compósitos moldados por compressão precisa ser aperfeiçoado, para que não lhe sejam geradas imperfeições.

Considerando a influência destes fatores nos resultados, optou-se por relatar os valores comparativos, assim o compósito não-aditivado foi considerado como tendo módulo e resistência iguais a 1,00, conforme pode-se visualizar na Tabela 12.

De acordo com estes resultados, nota-se a influência das cargas nas propriedades compressivas do compósito. O compósito 24, que apresentava resina, fibra e alumina em sua formulação foi o que apresentou melhores propriedades (aumento de até 8%), isto se deve às características de reforço da alumina.

Quando parte do teor de alumina foi substituída por talco e  $\text{CaCO}_3$  (compósito 23), no entanto, observou-se uma diminuição destas propriedades. Visando principalmente a diminuição do custo do compósito, a inclusão deste tipo de carga, ainda foi responsável pela melhora das propriedades em relação ao compósito não-aditivado.

Tabela 12: Valores relativos das propriedades compressivas dos compósitos

Compósito	Módulo de Compressão	Resistência à Compressão
22	1,00	1,00
23	1,03	1,03
24	1,08	1,06

### 4.5.3 - Propriedades de Flexão

As dificuldades na determinação das propriedades compressivas, também foram encontradas nos ensaios de flexão, e portanto o mesmo sistema de análise de resultados, descrito anteriormente, foi utilizado.

Na Tabela 13, encontram-se os resultados do módulo de elasticidade e resistência à flexão para os mesmos compósitos citados anteriormente.

Neste caso, houve um aumento considerável de 15 e 28% na rigidez e na resistência, respectivamente, pela utilização de alumina. Este aumento deve-se provavelmente à interação de propriedades do tipo carga/matriz.

Tabela 13: Valores relativos das propriedades de flexão dos compósitos

Compósito	Módulo de Flexão	Resistência à Flexão
22	1,00	1,00
23	1,08	1,07
24	1,15	1,28

Novamente, a substituição parcial da alumina por talco e  $\text{CaCO}_3$  reduziu estes valores, tendo-se mantido, porém, acima dos valores para o compósito não-aditivado.

### 4.5.4 - Testes Indicados pela Indústria de Freios

Conforme a consulta feita à indústria de freios, optou-se pela realização dos seguintes testes: teor de umidade, densidade relativa, dureza e ensaio Krauss. Tais testes foram significativos para a verificação da propriedade friccional do material, já que são bastante utilizados pela indústria de freios para a caracterização de pastilhas, apresentando uma regulamentação própria, conforme descrito a seguir.

#### 4.5.4.1 - Teor de Umidade

O teor de umidade das pastilhas produzidas está apresentado na Tabela 14.

Os valores obtidos foram altos quando comparados com aqueles de pastilhas comerciais (umidade < 0,5%), devido à natureza dos materiais comparados e seus constituintes. De um modo geral, quanto maior a quantidade de fibra no compósito ou a sua razão mássica, maior a absorção de umidade.

Os menores valores de umidade foram encontrados quando se utilizou a manta de fibras, isto se deve à menor porcentagem de fibra no compósito e à diferente porosidade do compósito final, que apresentava um elevado teor mássico de resina na superfície.

Quando se utilizaram fibras com um corte grosso (compósitos 7 e 8), o teor de umidade diminuiu em relação às fibras de corte fino, devido a uma menor área superficial total das fibras. No caso do compósito 14, no qual as fibras não foram cortadas, o elevado teor de umidade é justificado pela seu elevado teor de fibra.

Considerando a não higroscopicidade de resinas fenólicas na forma de produtos moldados, pode-se supor que havia no compósito uma porosidade tal que permitiu a penetração de umidade, que se acumulava nas fibras. Convém lembrar que as fibras apresentavam um valor variável de umidade inicial de até 14% (valor máximo), e caso a umidade venha a penetrar na massa de compósito, é esperado que seja, ao menos parcialmente, reabsorvida pela fibra.

As impurezas, presentes na fibra em natureza e quantidade variadas, podem também ser acumuladoras de umidade, tendo sido encontradas, inclusive, fibras naturais.

Os compósitos aditivados demonstraram valores médios de umidade devido aos baixos teores de absorção de umidade das cargas utilizadas.



Tabela 14: Resultados de umidade, densidade e dureza dos compósitos produzidos

Composito	Umidade (%)	Densidade Relativa	Dureza (Shore D)	
			Frente	Verso
1	2,31	1,25	75	76
2	2,00	1,08	70	72
3	2,00	1,04	65	73
4	2,33	1,09	74	73
5	2,67	1,00	64	64
6	2,67	1,09	66	64
7	2,01	1,10	68	64
8	1,72	1,12	70	72
9	3,00	1,12	68	65
10	1,00	1,14	71	75
11	1,67	1,14	74	73
12	3,01	1,10	75	73
13	2,33	1,12	73	73
14	2,97	1,27	74	74
16	----	----	75	
17	1,33	1,30	76	
18	2,33	1,56	73	
19	2,33	1,35	73	
20	1,00	1,60	74	
21	1,66	1,74	76	
25	1,33	1,44	74	

#### 4.5.4.2 - Densidade relativa

De acordo com os valores obtidos, apresentados na Tabela 14, nota-se a baixa densidade característica dos materiais compósitos. A presença de uma maior quantidade percentual de fibra, bem como a presença de cargas (de

maior densidade), principalmente as metálicas, tendem a aumentar estes valores.

Pode-se comparar os compósitos 06 e 12, que apresentam a massa e a razão de fibra no compósito bastante parecidos, originando valores de densidade similares.

Não se pode negar a influência do processo de moldagem na densidade final da peça, pois em alguns casos (principalmente quando se diminuía a quantidade de material processado) a pressão aplicada era apenas parcialmente transferida ao material, pois o molde fechava antes de se aplicar toda a pressão estipulada, assim, o molde recebia o restante da força compressiva e com isso os níveis de compactação atingidos eram diferentes.

#### 4.5.4.3 - Dureza

Para se comparar os resultados obtidos para as pastilhas produzidas, apresentados na Tabela 14, também foi analisada uma pastilha comercial (Dureza = 75 Shore D).

Dos 14 compósitos iniciais, 9 forneceram valores na faixa de 70 a 76 Shore D para as duas faces e 1 manteve-se nesta faixa para uma das faces, demonstrando um bom acordo com o valor padrão.

Os compósitos 10 a 14, no entanto, apresentaram valores médios de 73,53 e 73,40 para as faces frente e verso, respectivamente, indicando um bom controle do processo de moldagem, alcançado no decorrer dos experimentos.

Optou-se por utilizar os resultados de dureza para a pré-seleção dos compósitos que iriam sofrer o ensaio Krauss. Assim, os compósitos 3, 5, 6, 7 e 9 foram descartados. No compósito de número 3 é importante notar valores bastante distintos para as durezas na frente e no verso do mesmo, demonstrando uma não uniformidade de propriedades, provenientes de uma moldagem irregular.

Os compósitos aditivados foram testados somente na face de trabalho, conforme apresentado na Tabela 14. Conforme esperado, a inclusão de cerâmicos aumentou a média de dureza, conforme pode ser visualizado comparando-se os compósitos 18 e 19, onde o primeiro, com uma maior porcentagem de alumina, apresentou um valor de dureza superior.

Entretanto, a inclusão destas cargas (compósitos 16 a 25), causou uma maior estabilidade nos valores obtidos e um aumento médio de dureza que não ultrapassou 1,34% do valor medido para a pastilha comercial, resultado este que, a princípio, mantém a integridade do disco de freio. A medida mais elevada de dureza em todas as pastilhas, foi de 78 Shore D, representando um aumento máximo de 4%.

#### 4.5.4.4 - Características de Fricção e Desgaste - Ensaio Krauss

Os compósitos foram cortados ao meio formando dois semi-círculos (pastilhas), que eram colados no suporte metálico para que se fizesse o ensaio Krauss de fricção no DPM/FEM/UNICAMP.

- Pastilhas não-aditivadas (01 - 14):

Os compósitos que apresentaram boas características visuais, de dureza e densidade foram ensaiados, sendo que os de números 10, 11, 14 quebraram seja no corte, na implantação do termopar no centro da pastilha, ou durante o ensaio.

A Tabela 15, apresenta as faixas para os coeficientes de fricção nos 10 ciclos e os desgastes em grama e em milímetro para as pastilhas ao final dos ensaios. Ressalta-se aqui que o compósito 14 quebrou durante o 4º ciclo.

De um modo geral, pode-se notar que estes compósitos apresentaram grandes variações do coeficiente de fricção (Pastilha 08: 0,01 - 0,87) , coeficientes mínimos baixos (0,01 - 0,05) e coeficientes máximos acima do aceitável ( $>0,50 \Rightarrow$  provável travamento da roda). A estabilidade no decorrer

dos ciclos não foi alcançada e os coeficientes mostraram uma forte influência da temperatura.

A pastilha 12 (Figura 18), no entanto, obteve valores bem melhores que os anteriores, notando-se o aparecimento de uma região de maior estabilidade a partir do 6º ciclo, com um valor mínimo de 0,11, máximo de 0,39 e médio de 0,28 para o coeficiente de fricção. É importante lembrar que, mesmo quando o valor do coeficiente de atrito médio está na faixa indicada para a aplicação ( $0,30 < \bar{\mu}_{med} < 0,35$ ), os níveis mínimo e máximo e a estabilidade dos coeficientes obtidos durante todo o ensaio devem ser verificados quando se deseja realizar uma análise mais apurada.

É notória a importância do processamento nas características de fricção quando se comparam as pastilhas 12 e 13, pois nestas, os constituintes eram os mesmos, as porcentagens de fibra, parecidas e os resultados foram bastante distintos.

As pastilhas mostraram uma vitrificação, pelo aspecto liso e brilhante da superfície, ao final dos ensaios. Assim, era esperada a redução e a não-recuperação do coeficiente de fricção, devendo a pastilha ser lixada para a remoção desta camada. Foi observada também, uma grande quantidade de trincas na pastilha após o ensaio.

Foi obtido um nível baixo de assentamento destes compósitos, que é a porcentagem real em área de pastilha que entra em contato com o disco, indicando um desnivelamento superficial, atenuado com o uso de filmes de PET no molde e o lixamento da superfície do compósito antes do ensaio.

Se ao final dos 3 ciclos iniciais o nível de assentamento não se mostrasse favorável, as pastilhas sofriam um desgaste mecânico manual na tentativa de se nivelar a superfície. Assim, os valores do desgaste tanto em massa como em espessura observados na Tabela 15 estão, algumas vezes, incorporando este desgaste como se tivesse ocorrido durante o ensaio.

O nível de emissão de ruído foi desprezível para todos os compósitos ensaiados.

Tabela 15: Faixa de variação dos coeficientes durante os 10 ciclos e o desgaste ao final do ensaio

Composito	$\mu_{\min}$	$\mu_{\max}$	$\mu_{\text{med}}$	$\bar{\mu}_{\text{med}}$	$\mu_{\text{frio}}$	Desgaste(g) <sup>1</sup>	Desgaste(mm)
01	0,03 - 0,08	0,22 - 0,77	0,30 - 0,56	0,41	0,63	0,44/0,26	0,18/0,07
08	0,01 - 0,05	0,44 - 0,87	0,39 - 0,56	0,48	0,65	3,47/0,14	0,06/0,04
12	0,03 - 0,16	0,29 - 0,51	0,23 - 0,46	0,31	0,27	3,35/3,01	0,93/0,45
13	0,01 - 0,08	0,58 - 0,81	0,49 - 0,60	0,55	0,69	0,18/0,51	0,15/0,34
14	0,05 - 0,11	0,48 - 0,78	0,37	0,37	-----	-----	-----
Composito	$\mu_{\min}$	$\mu_{\max}$	$\mu_{\text{med}}$	$\bar{\mu}_{\text{med}}$	$\mu_{\text{frio}}$	Desgaste(g)	Desgaste(mm)
16 (I)	0,01 - 0,04	0,34 - 0,77	0,28 - 0,44	0,32	0,40	2,63/1,55	0,47/0,46
16 (II)	0,03 - 0,04	0,37 - 0,54	0,25	0,25	-----	-----	-----
17 (I)	0,09 - 0,18	0,38 - 0,59	0,36 - 0,43	0,39	0,45	0,35/0,51	0,06/0,06
17 (II)	0,16 - 0,27	0,35 - 0,51	0,30 - 0,39	0,35	0,40	-----	-----
18 (I)	0,11 - 0,19	0,37 - 0,70	0,37 - 0,45	0,40	0,38	0,71/0,47	0,10/0,07
18 (II)	0,14 - 0,23	0,41 - 0,51	0,35 - 0,41	0,39	0,46	1,41/0,88	0,33/0,15
19 (I)	0,09 - 0,17	0,45 - 0,78	0,39 - 0,46	0,41	0,67	1,57/0,66	0,32/0,13
19 (II)	0,15 - 0,23	0,47 - 0,59	0,39 - 0,49	0,44	0,48	0,81/0,95	0,46/0,19
21 (I)	0,12 - 0,21	0,40 - 0,69	0,31 - 0,46	0,39	0,46	1,01/1,07	0,12/0,11
21 (II)	0,26 - 0,35	0,37 - 0,58	0,31 - 0,39	0,34	0,44	0,38/0,49	0,43/0,12
25	0,02 - 0,09	0,21 - 0,40	0,17 - 0,25	0,23	0,30	-----	-----

<sup>1)</sup> Valores em vermelho significam que houve algum valor negativo nos valores medidos

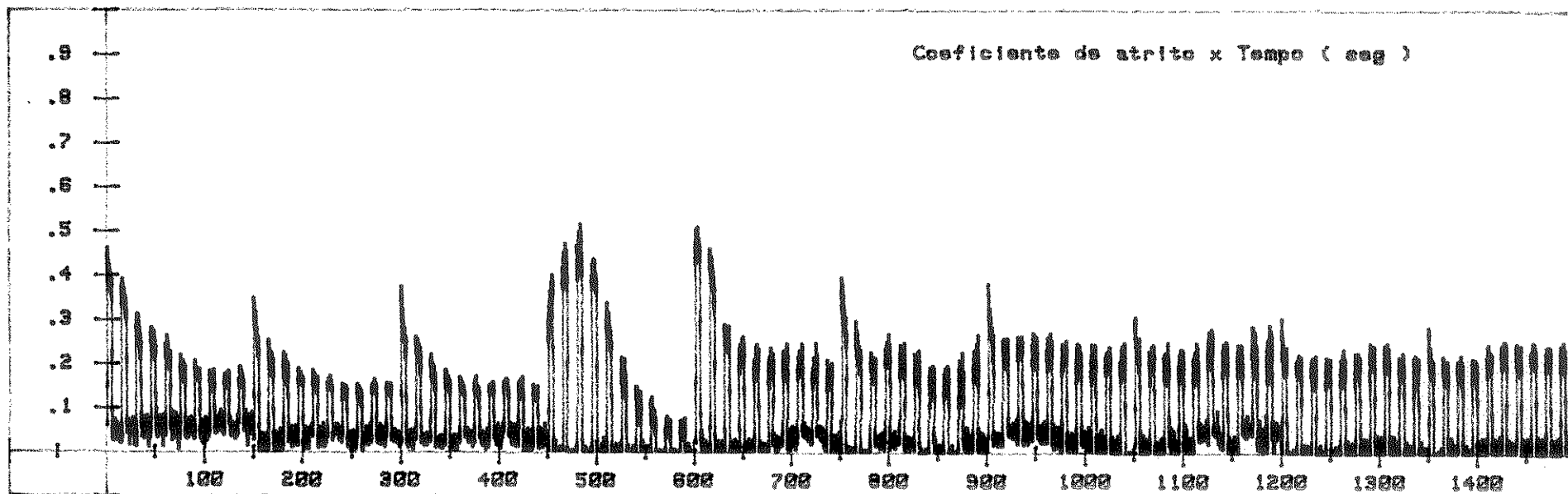
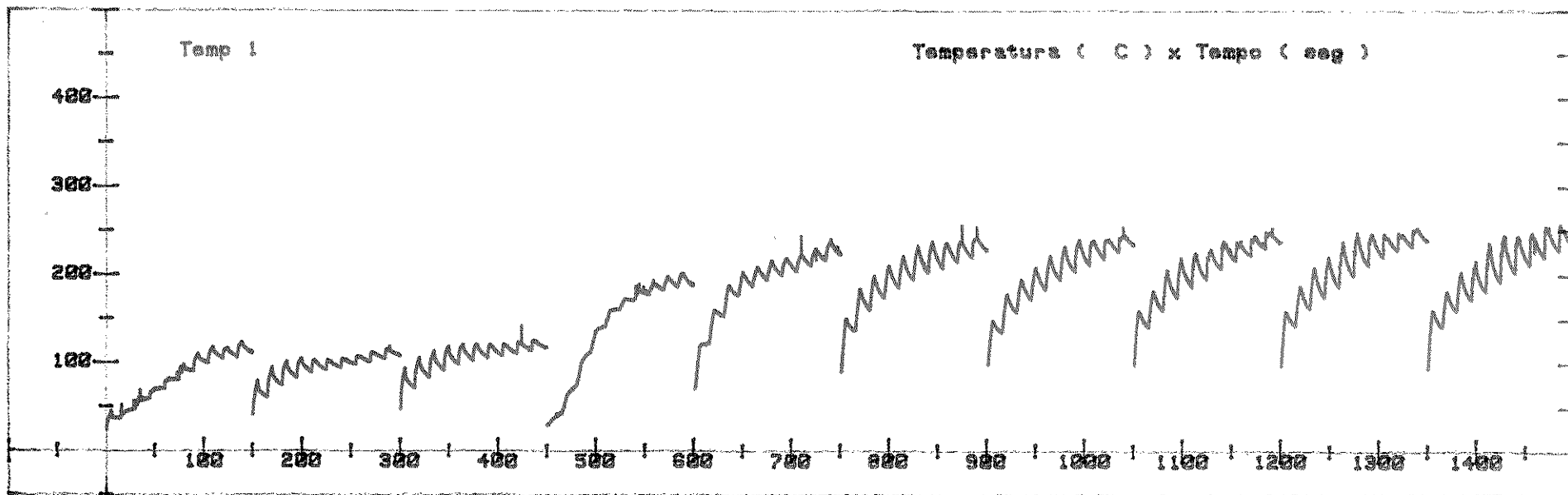


Figura 18: Gráfico final do ensaio Krauss de fricção para a pastilha 12

- Pastilhas aditivadas (16 - 25):

Como foi notada uma diferença nas propriedades, os compósitos aditivados foram ensaiados duas vezes. Isto se deve à diferente constituição da superfície do compósito, pois nesta foi notada uma menor homogeneidade dos constituintes, bem como um maior teor de resina. É esperado que houvesse uma maior reprodutibilidade de resultados caso cada pastilha fosse ensaiada repetidas vezes. Conforme estudos anteriores, este comportamento é verificado mesmo em pastilhas e sapatas comerciais.

O compósito que contou com a inclusão de sílica (pastilha 16 - Tabela 15), não apresentou uma melhora nos níveis de fricção, ou seja, as características abrasivas da sílica não foram devidamente incorporadas ao compósito segundo a metodologia empregada. Os resultados obtidos foram comparáveis, ou até inferiores, aos de pastilhas não-aditivadas e mesmo a combinação de alumina na formulação (pastilha 25) não foi suficiente para que se alcançasse níveis razoáveis. Assim, o segundo ensaio do compósito 25 foi interrompido por não se notarem maiores diferenças nos resultados.

Os compósitos de alumina ensaiados, no entanto, demonstraram uma melhora nas propriedades de fricção. Esta melhora pode ser visualizada na pastilha 18 (II) (Figura 19), com um aumento dos valores mínimos, diminuição dos valores máximos, e um coeficiente médio de 0,39. Atingiram-se neste ensaio os maiores valores para a temperatura (296°C).

Na pastilha 17, parte da porcentagem de alumina da pastilha 18 foi substituída por outras cargas ( $\text{CaCO}_3$  e talco). Os resultados com esta pastilha foram similares à anterior no que se refere ao nível de fricção, sendo notada uma ligeira superioridade da pastilha 17 (Figura 20) no que se refere à estabilidade do coeficiente. A diferença mais significativa foi em relação à diminuição de trincas superficiais. A leitura desordenada de temperatura nos 3 primeiros ciclos deve-se ao termopar estar em contato com o disco de freio.

Na comparação das pastilhas 18 e 19, que diferiram basicamente pelo teor de alumina presente (27,45 e 20,06%, respectivamente), foi observado: (1) maior nível de estabilidade, situado numa faixa mais indicada do 1º para o

2º ensaio para ambas; (2) diminuição do teor de alumina pouco alterou os coeficientes, embora a pastilha tenha perdido em estabilidade; e (3) desgaste da pastilha 19 superior tanto em peso quanto em espessura.

A inclusão de cerâmicos nas pastilhas tende a causar um desgaste maior no disco devido a sua elevada abrasividade. Neste trabalho porém, os constituintes cerâmicos, com granulometria controlada, foram indispensáveis para a elevação e estabilidade dos níveis de fricção. Uma vez que os resultados de dureza não diferiram consideravelmente das pastilhas comerciais, espera-se que o nível de desgaste do disco de freio seja similar. Um meio de se quantificar este desgaste é a pesagem do mesmo antes e após os ensaios, ou ainda, o uso de um rugosímetro.

O compósito de número 21 (Figura 21), que contou com a inclusão de metálicos, mostrou um comportamento similar no que se refere a um aumento do nível de estabilidade do 1º para o 2º ensaio. Porém, neste caso, obtiveram-se os melhores valores entre todos os compósitos analisados, resultado que confirma a indiscutível participação das cargas metálicas nas pastilhas comerciais. Esta afirmação foi confirmada por análise de uma pastilha comercial.

O nível de desgaste obtido para os compósitos, inclusive o 21, foi em geral superior quando comparado a pastilhas comerciais. Isto é especialmente verdade em relação ao desgaste na espessura. Esta variação, no entanto, demonstrou ser dependente inclusive das condições de leitura, pois quando o compósito era medido imediatamente após o ensaio ou algum tempo depois, já eram notadas variações de espessura, principalmente, e de peso.

Com relação à emissão de ruído, notou-se um ligeiro aumento com relação aos compósitos não-aditivados, sendo ainda considerado baixo.

Conforme foi notado pelos ensaios de flexão e compressão, a inclusão das cargas aumentou a performance mecânica dos compósitos produzidos, reduzindo bastante a quantidade de trincas superficiais. Também não foi notado, o destacamento de partes do compósito durante o ensaio e a vitrificação foi reduzida, contribuindo para manter o coeficiente de fricção elevado.



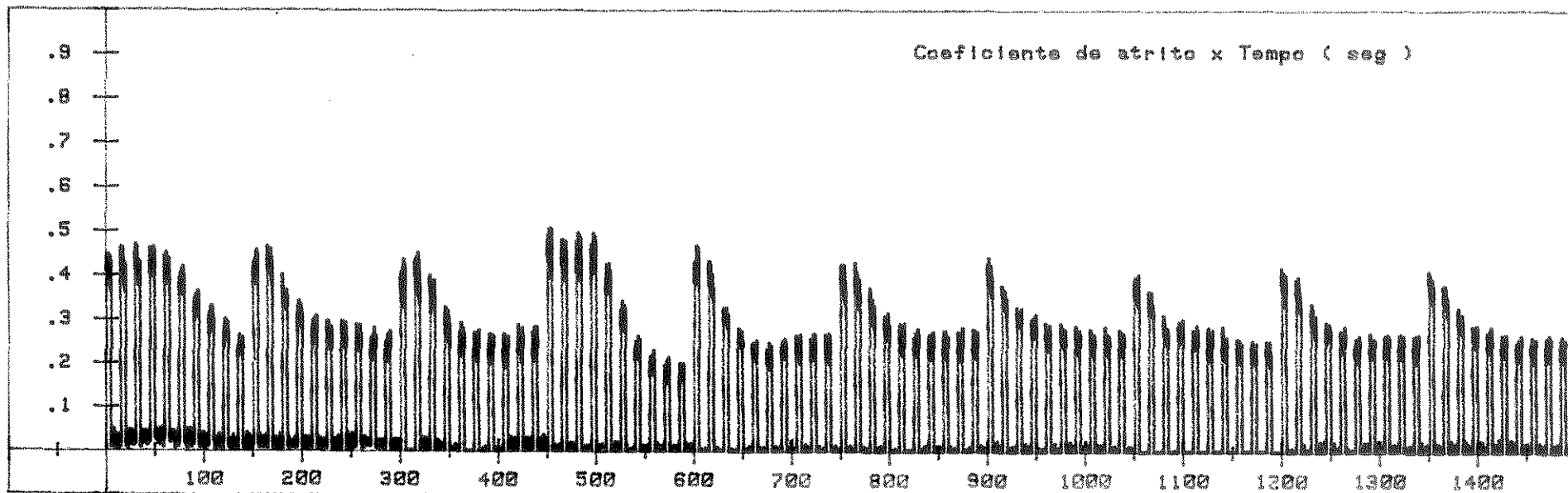
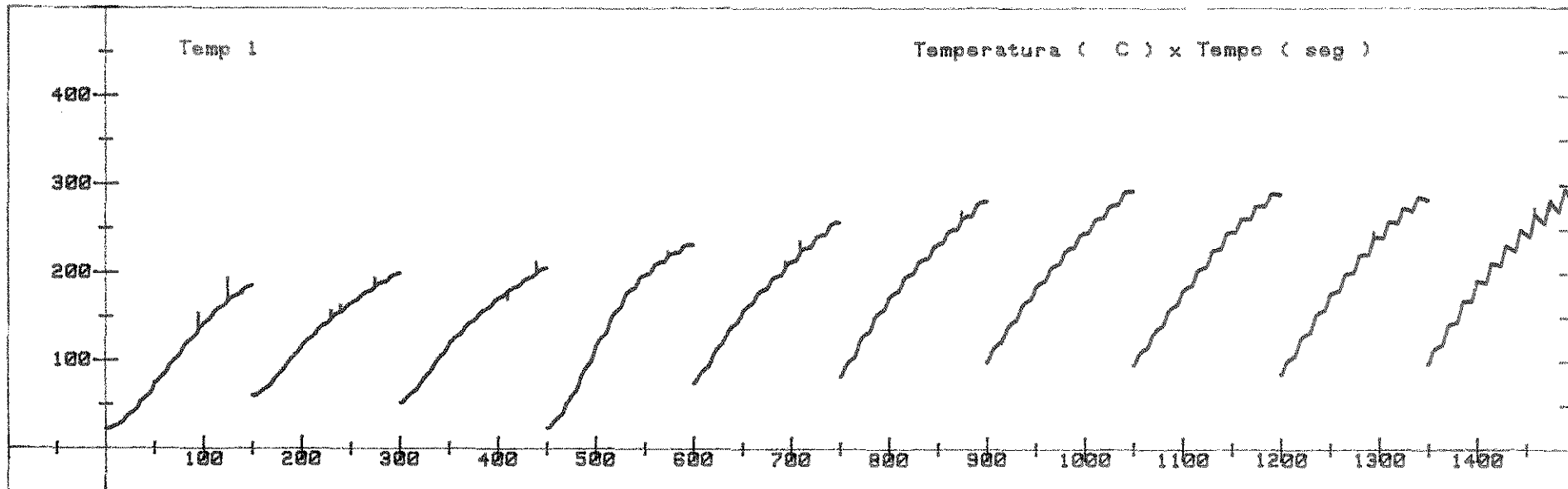


Figura 19: Gráfico final do ensaio Krauss de fricção para a pastilha 18

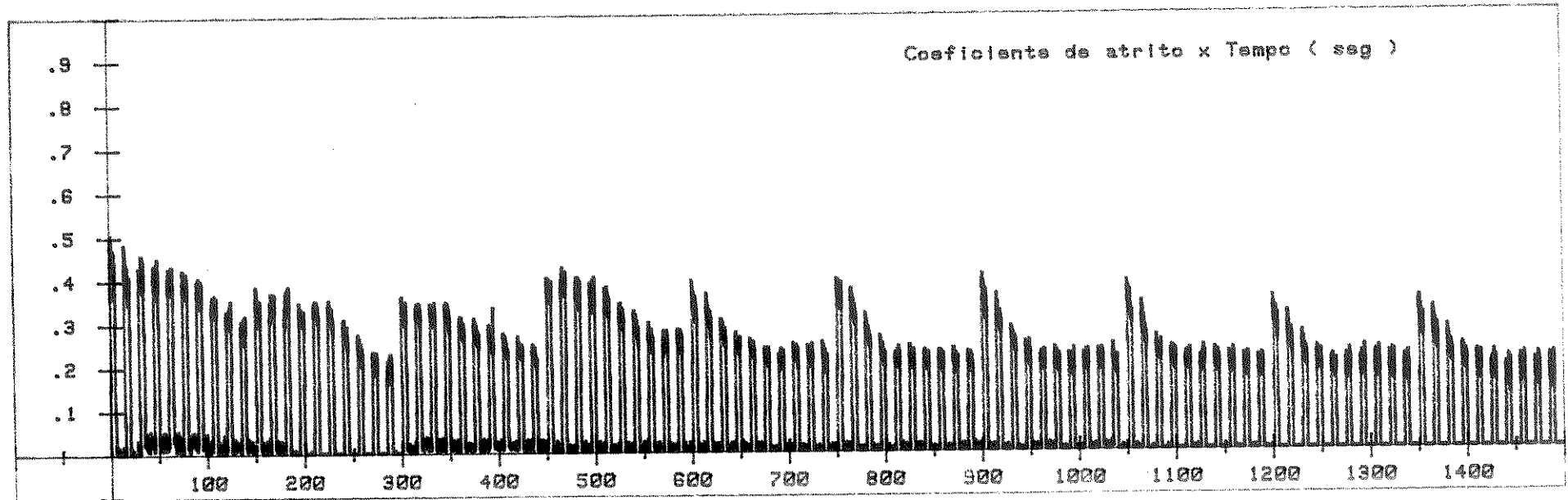
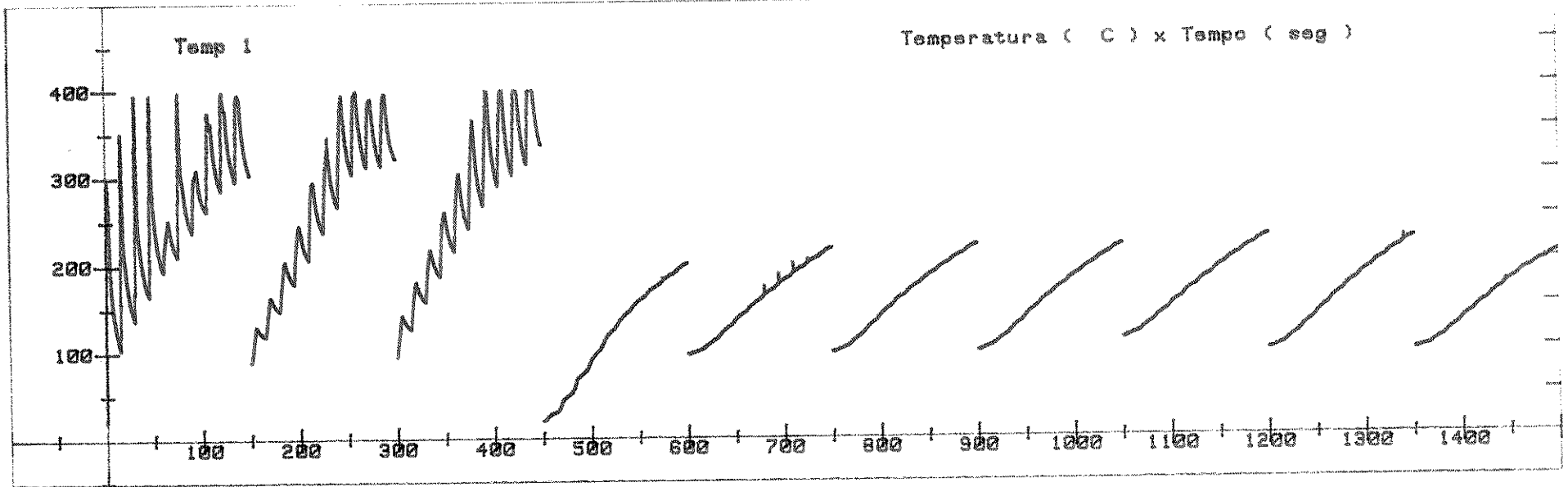


Figura 20: Gráfico final do ensaio Krauss de fricção para a pastilha 17

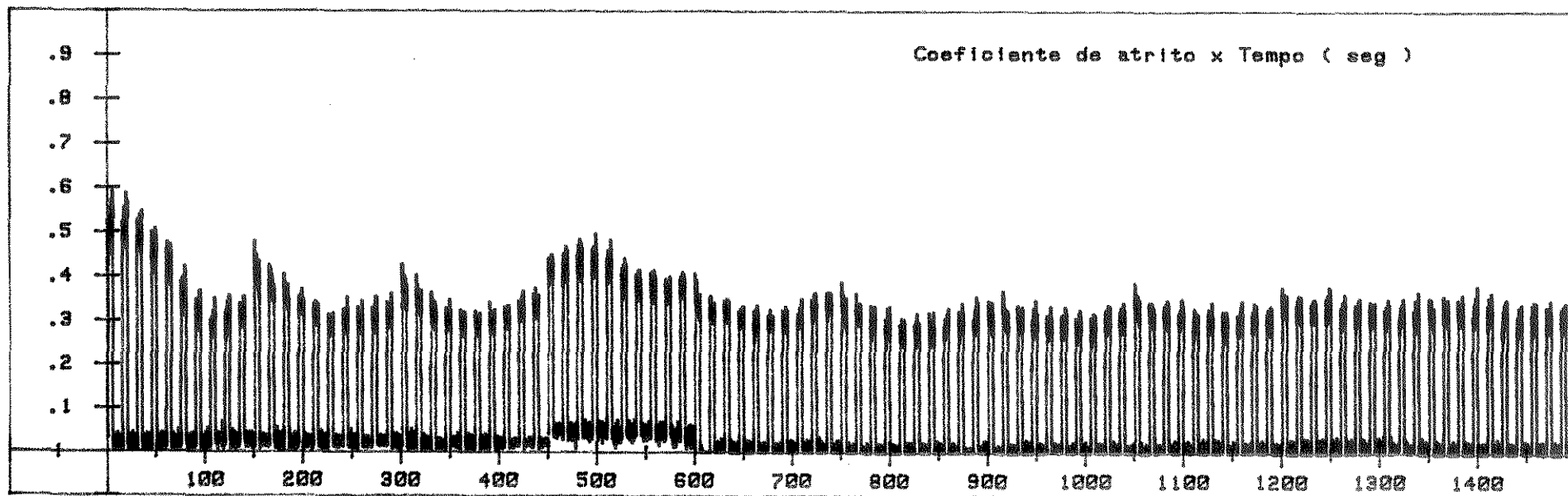
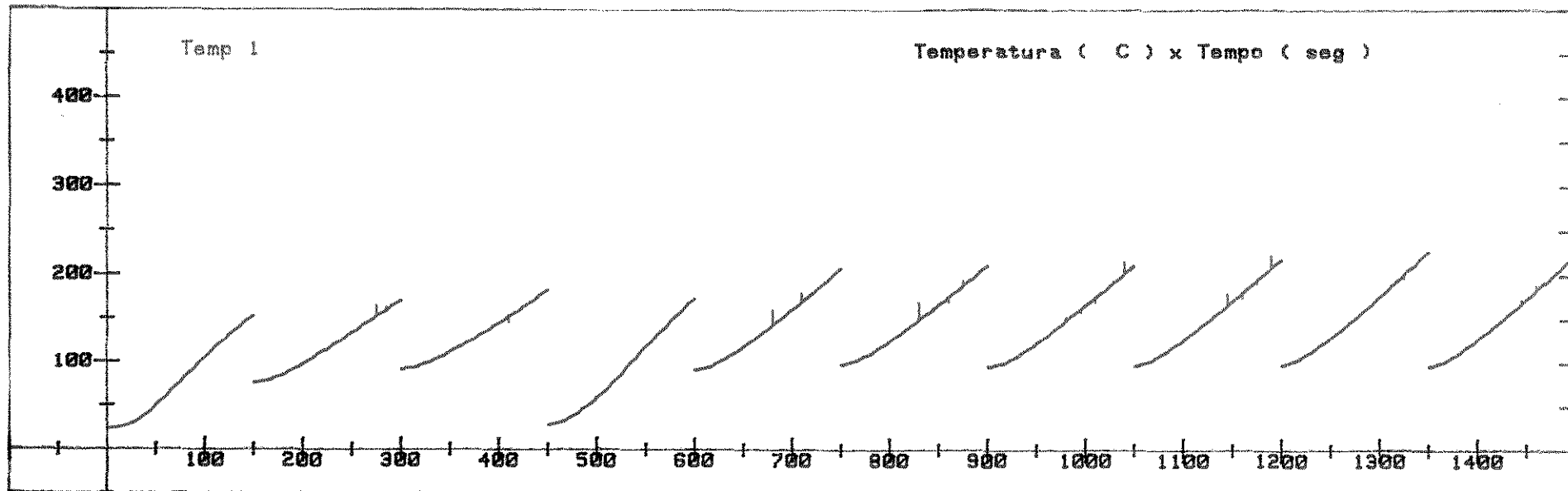


Figura 21: Gráfico final do ensaio Krauss de fricção para a pastilha 21

## CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

Com relação à fibra de PANox conclui-se que:

- A fibra de PANox apresentou elevados teores de umidade inicial, que alcançaram em média 9,90% na secagem a 140°C. A secagem tradicional a 110°C, apresentou um valor médio de 9,74%. Esta diferença foi considerada não significativa devido à elevada variação do teor de umidade inicial das fibras. Esta umidade, removida para evitar influência negativa na adesão, seria facilmente reabsorvida se a fibra fosse recolocada em contato com o ambiente.

- O resultado de TGA confirmou o elevado teor de umidade da fibra. Além disso, foi verificado que, após a exclusão dos voláteis, a perda mássica foi menor que 4% em temperaturas de até 260°C, estando acima da temperatura máxima obtida em praticamente todos os ensaios. Pode-se prever assim, uma estabilidade, pelo menos temporária, nestas condições extremas de sollicitação.

- A análise do espectro na região do infravermelho para a fibra foi pouco elucidativa, principalmente devido às contaminações da fibra e ao seu elevado teor de umidade.

- As micrografias superficiais da fibra demonstraram a presença de uma estrutura superficial fibrilar, orientada paralela ao eixo da fibra, e algum grau de impurezas. As micrografias transversais foram utilizadas para se estimar o diâmetro das fibras (12,1  $\mu\text{m}$ ), sendo observada a diversidade de seções transversais.

Com relação à resina fenólica, conclui-se que:

- Na análise de DSC foi observado um pico exotérmico correspondente à cura do material, na faixa de aproximadamente 88 a 194°C, demonstrando a adequação do ciclo utilizado na fabricação do compósito.

- A partir da análise de TGA, foi observada uma região de estabilidade que se estendeu até 340°C, confirmando a adequação desta resina para o uso pretendido.

Com relação ao compósito conclui-se que:

- A metodologia empregada na produção de compósitos de fibra de PAN oxidada e resina fenólica mostrou-se adequada, com um aumento na regularidade das propriedades no decorrer dos experimentos.

- A elevada perda de resina observada nas primeiras moldagens, deve-se a sua condição na composição a ser moldada ou à inadequação do molde em comportar um volume grande de material. Entretanto, a presença de cargas diminuiu sensivelmente esta perda. Isto se deve, provavelmente, a um aumento de viscosidade.

- Com a utilização da manta de fibras, obtiveram-se compósitos de elevada fragilidade. Isto se deve a uma distribuição irregular de fibras ao longo da espessura do compósito, mesmo porque o teor de fibra alcançado foi baixo quando comparado aos compósitos que utilizaram outro tipo de reforço.

- A necessidade e a eficiência da pós-cura realizada após o ciclo de cura foram evidenciadas pelas análises de DSC, pois a curva do compósito curado apresentou um resquício da reação de cura, na forma de um pico exotérmico, ausente no material pós-curado. A etapa de pós-cura pode ser realizada em outro equipamento, uma vez que não é necessária a aplicação de pressão, desocupando a prensa para um novo ciclo.

- Utilizaram-se resultados comparativos para os ensaios de compressão e flexão devido a uma dispersão acentuada nestes valores decorrentes de um baixo número de corpos de prova e seu estado após a extração. A inclusão de alumina proporcionou aumentos de 15 e 28% para o módulo e a resistência à flexão, e de 8 e 6% para o módulo e a resistência à compressão, respectivamente. Quando parte do teor de alumina foi substituída por talco e CaCO<sub>3</sub>, obtiveram-se valores intermediários entre o compósito não aditivado e o aditivado com alumina.

- Os valores de umidade obtidos para as pastilhas produzidas foram altos quando comparados aos de uma pastilha comercial.
- A densidade do compósito variou de acordo com o teor dos constituintes, o processo de moldagem e a presença de cargas.
- Os valores de dureza obtidos para a maioria dos compósitos mostraram um excelente acordo com os valores de uma pastilha comercial. A presença de cargas cerâmicas ocasionou um aumento não significativo destes valores, evitando, a princípio, que houvesse um desgaste excessivo do disco de freio durante o ensaio.
- Os compósitos com alumina em sua formulação apresentaram uma melhor performance em fricção que os com sílica.
- A inclusão de cargas metálicas em combinação com cargas cerâmicas obteve os melhores resultados em nível e estabilidade para o coeficiente de fricção.
- De um modo geral, pode-se dizer que o compósito constituído de apenas resina e fibra seguindo a metodologia de fabricação empregada não é indicado para a aplicação em pastilhas de freios automotivos. Com a inclusão das cargas, a estabilidade do coeficiente de fricção atingiu níveis comparáveis aos de pastilhas comerciais, atenuando-se a marcante influência da temperatura.

## CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido à tendência favorável apresentada pelas pastilhas produzidas, este estudo preliminar pode ser aprofundado. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, propõe-se:

- Estudar a influência específica das cargas nas propriedades mecânicas dos compósitos.
- Estudar a influência de outros modificadores de fricção, em especial as cargas metálicas, no coeficiente de fricção.
- Estudar o limite de substituição dos constituintes principais (fibra e resina) dos compósitos por materiais de menor custo.
- Verificar a possibilidade do uso de estabilizantes térmicos no aumento da estabilidade do coeficiente de fricção.
- Verificar junto aos fabricantes as condições de moldagem já em prática e tentar uma parceria visando a realização de moldagens na própria indústria.
- Realizar estudos termogravimétricos para a verificação da estabilidade térmica do material sob condições limites de utilização.
- Realizar análises qualitativas dos gases gerados durante o ensaio de fricção.
- Tentar acoplar o molde à prensa, que contaria com força tracionadora, para que se diminua as folgas entre os moldes macho e fêmea evitando assim, a perda de material.
- Fazer ensaios múltiplos com a mesma pastilha e observar a reprodutibilidade nos resultados obtidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. ASTM D790. 1990.
- 2 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Standard test methods for compressive properties of rigid plastics. ASTM D695. 1977.
- 3 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Verificação das características de fricção e desgastes das guarnições de freios a disco - Ensaio Krauss. NBR 6143. 1995.
- 4 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Guarnições de embreagem e do freio - Determinação da densidade relativa. NBR 5544. 1993.
- 5 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Guarnições de freio - Determinação da dureza "Gogan". de materiais de fricção. MB-1016 (antiga NBR 5520). 1991.
- 6 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Material de fricção não-metálico - Verificação do teor de cinza, perda por ignição e teor de umidade. MB 2533 (antiga NBR 11540). 1989.
- 7 - BAHADUR, S.; GONG, DELI. Formulation of the model for optimal proportion of filler in polymer for abrasive wear resistance. Wear, v. 157, p. 229-243, 1992.
- 8 - BAHL, O. P.; MATHUR, R. B.; MATTA, V. K.; SIVA RAM, P. On the shelf life of PAN precursor. Carbon, v. 27, n. 3, p. 494-496, 1989.



- 9 - BAIJAL, M. D. Plastics Polymer Science and Technology. 1. ed. New York: John Wiley and Sons, 1982. 945p.
- 10 - BERLIN, A. A.; VOLFSON, S. A.; ENIKOLOPIAN, N. S.; NEGMATOV, S. S. Principles of polymer composites. Berlin: Springer-Verlag, 1986. 121p.
- 11 - BESENHARD, J. O.; BINDL, M.; SAUTER, R.; WUDY, E. Electrochemical surface functionalization of carbon and graphite fibers. In: CONFERENCE INTERNATIONALE SUR LES CARBONES, 1984, Bordeaux. Anais. p. 184-185. 1984.
- 12 - BLAZEWICZ, S. Carbon fibres from a SO<sub>2</sub> treated PAN precursor. Carbon, v. 27, n. 6, p. 777-783, 1989.
- 13 - BORCHERT, T. Dynamical behaviour of the disc brake pad. SAE Transactions, v. 100, section 6, p. 1808-1816, 1991.
- 14 - BRADLEY, R. H.; LING, X.; SUTHERLAND, I.; DAVIES, L. Surface chemistry of PAN carbon fibres in relation to ILSS in epoxy-resin composites. Journal of Materials Science Letters, v. 13, p. 105-106, 1994.
- 15 - BRELANT, S. The interaction of carbonaceous fibers with organic matrices. SAMPE Journal, Sep./Oct. 1985.
- 16 - BRELANT, S. Chemical interaction between the carbon fibre and epoxy resins. Carbon, v. 19, n. 4, p. 329, 1981.
- 17 - BREWIS, D. M.; COMYN, J.; FOWLER, J. R.; BRIGGS, D.; GIBSON, V. A. Surface treatments of carbon fibres studied by X-ray photoelectron spectroscopy. Fibre Science and Technology, v. 12, p. 41-52, 1979.

- 18 - CAULK, D. A. General results on the flow of chopped fiber compounds in compression molding. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, v. 28, p. 333-347, 1988.
- 19 - CHRÉTIEN, G. Matériaux composites à matrice organique. Paris: Technique et Documentation (Lavoisier), 1986. 503p.
- 20 - CHUN, B.; DAVIS, C. R.; HE, Q.; GUSTAFSON, R. R. Development of surface acidity during electrochemical treatment of PAN carbon fibers. Carbon, v. 30, n. 2, p. 177-187, 1992.
- 21 - CROSA, G.; ENDERLE, N.; LEAL, H.; OLIVEIRA, A. STEDILE, F. C.; BAUMVOL, I. J. R. Study on the effect of abrasives in friction materials composites. Composite Materials, v. 27/29, p. 87-93, 1991.
- 22 - DAHLQVIST, M.; ALEXANDERSSON, R.; HEDENSTIERNA, G. Lung function and exposure to asbestos among vehicle mechanics. American Journal of Industrial Medicine, v. 22, p. 59-68, 1992.
- 23 - DAVIAUD, R.; FILLIATRE, C. Introduction aux matériaux composites. 1. Matrices organiques. 2. ed. Bombannes: École d'automne du CNRS - Institute du Pin - Université de Bordeaux I, 1983. 437p.
- 24 - DIN 53.505. Prüfung von elastomeren: härteprüfung nach shore A und D. seite 3, p. 157-159, Aug, 1973.
- 25 - DIWAN, P. A review of fibres and matrix materials. CEW, v. XXIV, n. 12, p. 75-80, Dec. 1989.
- 26 - DONNET, J. B. Structure et composition superficielle des fibres de verre et de carbone en relation avec l'adhésion. R.G.C.P., v. 50, n. 1-2, p. 51-58, 1973.

- 27 - DOYLE, H. J. Phenolics and silicones. In: LUBIN, G. Handbook of fiber glass and advanced plastics composites. New York: Litton Educational Publishing Co., 1969. p. 85-106.
- 28 - DRZAL, L. T. Composite propertie dependence on the fiber, matrix, and the interface. Air Force Wright Aeronautical Laboratories - Wright-Patterson Air Force Base, Ohio. s.d.
- 29 - DZIEWATKOSKI, N. A.; XU, J.; LEE, L. J.; CASTRO, J. Effect of two satge pressure molding on surface quality of sheet molding compounds. Polymer composites, v. 15, n. 2, p. 106-117, Apr., 1994.
- 30 - FITZER, E. PAN-based carbon fibers - present state and trend of the technology from the view point of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters. Carbon, v. 27, n. 5, p. 621-645, 1989.
- 31 - FITZER, E.; WEISS, R.; Influence of various polar surface oxides on the reinforcement behaviour of C-fibres in C-fibre reinforced epoxy composites. In: 16th BIENNIAL CONFERENCE ON CARBON, 1983, San Diego. Anais. 1983. p. 473-475.
- 32 - FITZER, E.; HEINE, M.; RAKUTT, D. The adhesion of carbon fibres in CFRPs with thermoplastic matrices. In: PROCEEDINGS OF AN INTERNATIONAL CONFERENCE ON CARBON, University of Newcastle upon Tyne, UK. Anais. p. 295-297. 1988.
- 33 - FITZER, E.; GEIGL, K. H.; MANOCHA, L. M. Surface chemistry of C-fibres and its influence on mechanical properties of phenolic based composites. In: 5th LONDON INTERNATIONAL CARBON GRAPHITE CONFERENCE, 1978, LONDON. Anais. 1978. p. 405-418.

- 34 - FRILEY, B. K.; McNEESE, B. E.; TRAINOR, J. T. Effect of carbon fiber in dry brake formulations. SAE Transactions, v. 100, section 6, p. 1796-1807, 1991.
- 35 - GELLER, A. A. GELLER, B. E.; Physico-chemical and technological aspects of the inclusion modification of man-made fibres. Trad. da Khimicheskie Volokna, n. 3, p. 8-17, May/June 1990.
- 36 - GOAN, J. C.; MARTIN, T. W.; PRESCOTT, R. The influence of interfacial bonding on the properties of carbon fiber composites. In: 28th ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE, 1973. Anais. 1973. p. 1-4.
- 37 - GOPAL, P.; DHARANI, L. R.; BLUM, F. D. Tribological study of non-asbestos fiber reinforced phenolic composites for braking applications. In: PROCEEDINGS OF THE AMERICAN SOCIETY FOR COMPOSITES, 9<sup>a</sup> TECHNICAL CONFERENCE. Anais. v. 20/22, p. 106-113. 1994.
- 38 - HAWKINS, W. L. The thermal oxidation of Polyolefins - Mechanisms of degradation and stabilisation. In: GEUSKENS, G. Degradation and stabilization of polymers. London: Applied Science Publishers, 1975. p. 77-94.
- 39 - HAWTHORNE, H. M. On the role of interfacial debris morphology in a conforming contact tribosystem. Wear, v. 149, p. 169-185, 1991.
- 40 - HIRAMATSU, T.; NISHIMURA, T. Recent technological progress of PAN-based carbon fibre. Materials & Design, v. 10, n. 2, p. 93-99, Mar./Apr., 1989.
- 41 - HOFFMAN, W. P. Scanning probe microscopy of carbon fiber surfaces. Carbon, v. 30, n. 3, p. 315-331, 1992.

- 42 - HOFFMANN, P.; CHABERT, B.; FEVE, M.; SAUTEREAU, H.; SOULIER, J.  
Contribution a l'étude de l'influence des proprietes de surfaces des  
fibres sur les proprietes finales de materiaux composites unidirectionels  
carbon / epoxyde. In: CONFERENCE INTERNATIONALE SUR LES  
CARBONES, 1984, Bordeaux. Anais. p. 202-203. 1984.
- 43 - HOLLIDAY, L. Composite Materials. 1. ed. Amsterdam: Elsevier  
Publishing Company. 1966. 540p.
- 44 - HOPFGARTEN, F. Surface study of carbon fibres with ESCA and AUGER  
electron spectroscopy. Fibre Science and Technology, v. 11, p. 67-79,  
1978.
- 45 - HOWELL, H. E.; PATIL, A. S. Analytical characterization of weather-  
degraded polyacrylonitrile fiber. Journal of Applied Polymer Science,  
v. 44, p. 1523-1529, 1992.
- 46 - HULL, J. Compression and Transfer Molding. In: Encyclopedia of  
Polymer Science and Engineering v. 4: Composite fabrication to die  
design. 2. ed. New York: John Wiley and Sons, 1985. p. 79-108.
- 47 - JACKO, M. G.; TSANG, P. H. S.; RHEE, S. K. Wear derbis compaction  
and friction film formation of polymer composites. Wear, v. 133, p. 23-  
38, 1989.
- 48 - JACKO, M. G.; TSANG, P. H. S.; RHEE, S. K. Automotive friction  
materials evolution during the past decade. Wear, v. 100, p. 503-515,  
1984.
- 49 - JACKO, M. G. Physical and chemical changes of organic disp pads in  
service. Wear, v. 46, p. 163-175, 1978.

- 50 - KAPOOR, a.; BAHADUR, S. Transfer film bonding and wear studies on CuS-nylon composite sliding against steel. Tribology International, v. 27, n. 5, p. 323-329, 1994.
- 51 - KELLER, B. A.; LÖWE, CH.; HANY, R. Investigation of the thermal degradation of polyacrylonitrile on various glasses. Surface and Interface Analysis, v. 22, 284-289, 1994.
- 52 - KHAN, Y.; KULKARNI, P.; YUCEF-TOUMI, K. Modeling, experimentation and simulation of brake apply system. Journal of dynamic systems, measurement, and control - Transactions of the ASME, v. 116, p. 111-122, Mar, 1994
- 53 - KO, TSE-HAO. The influence of pyrolysis on physical properties and microstructure of modified PAN fibers during carbonization. Journal of Applied Polymer Science, v. 43, p. 589-600, 1991.
- 54 - KO, TSE-HAO; HUANG, LI-CHUAN. Preparation of high-performance carbon fibres from PAN fibres modified with cobaltous chloride. Journal of Materials Science, v. 27, p. 2429-2436, 1992.
- 55 - KO, TSE-HAO; DAY, TZY-CHIN; LIN, MING-FONG. The effect of precarbonization on mechanical properties of final polyacrylonitrile-based carbon fibres. Journal of Materials Science Letters, v. 12, p. 343-345, 1993.
- 56 - KREKEL, G.; HÜTTINGER, K. J.; HOFFMAN, W. P.; SILVER, D. S. The relevance of the surface structure and surface chemistry of carbon fibres in their adhesion to high-temperature thermoplastics. Journal of Materials Science, v. 29, p. 2968-2980, 1994.
- 57 - LANGLEY, M. Carbon fibres in engineering. London: McGraw-Hill, 1973. 262p.

- 58 - LEE, CHING-CHIH; FOLGAR, F.; TUCKER, C. L. Simulation of compression molding for fiber-reinforced thermosetting polymers. Journal of Engineering for Industry - Transactions of the ASME, v. 106, p. 114-125, May, 1984.
- 59 - LHYMN, C.; LHYMN, Y. On the wear of short carbon fiber reinforced carbon matrix composite. Advances in Polymer Technology, v. 9, n. 1, p.33-39, 1989.
- 60 - LIU, J.; WANG, P. H.; LI, R. Y. Continuous carbonization of polyacrylonitrile-based oxidized fibers: aspects on mechanical properties and morphological structure. Journal of Applied Polymer Science, v. 52, p. 945-950, 1994.
- 61 - McCREE, J. O.; ERWIN, L. Vented compression molding. Journal of Engineering for Industry - Transactions of the ASME, v.106, p. 104-108, May, 1984.
- 62 - MacDERMOTT, C. P. Selecting Thermoplastics for Engineering Applications. 1. ed. New York: John Wiley and Sons, 1984. 181p.
- 63 - McINTYRE, J. E. The chemistry of fibres. 1. ed. London: Edward Arnold, 1971. 68p.
- 64 - MIN, B. G.; SON, T. W.; JO, W. H.; CHOI, S. G. Thermal stability of polyacrylonitrile in the melt formed by hydratation. Journal of Applied Polymer Science, v. 46, p. 1793-1798, 1992.
- 65 - MITCHELL Jr., J. Applied polymer analysis and characterization. Munich: Hanser Publishers, 1987. 573p.
- 66 - MUKHERJEE, S.; MOTHÉ, C. G. Resinas baseadas em fenóis - princípios e aplicações. Universidade Federal do Rio de Janeiro - EQ, 1989.

- 67 - NARAYAN, S.; SINHA, B. R.; BLUM, F. D.; DHARANI, L. R.; CHEN, YUNG-RWEI. Non-asbestos friction materials: mechanical properties of binary systems. Sampe Quaterly, p. 17-22, Jan, 1990.
- 68 - OCCHIELLO, E.; GARBASSI, F.; MORRA, M. Spectroscopy characterization of interfaces in polymer composites. Composites Science and Thechnology, v. 36, p. 133-151, 1989.
- 69 - OKAMOTO, M.; SAITO, K.; MOTOISHI, S. Differential thermal analysis of polyacrylonitrile in the presence of chlorine-containing polymers. Bulletim of the Chemical Society of Japan, v. 64, p. 995-999, Mar. 1991.
- 70 - PARDINI, L. C.; MARTINS, J. R. S. Aspectos relativos à interface fibra/matriz em materiais conjugados. Centro Técnico Aeroespacial - Divisão de materiais - PMR, São José dos Campos, s.d.
- 71 - PETERS, P. W. M.; SPRINGER, G. S. Effects of cure and sizing on fiber-matrix bond strength. Department of Aeronautic and Astronautic- Stanford University, California, s. d.
- 72 - PETERSON, L. Injection/compression molding of glass-reinforced thermoset composites for automotive under-hood applications. SAE Transactions, v. 100, section 5, 1991.
- 73 - PIGGOTT, M. R. The interface in carbon fibre composites. Carbon, v. 27, n. 5, p. 657-662, 1989.
- 74 - PRIME, R. B. Thermosets. In: s.a. Thermal characterization of polymeric materials. Orlando: Academic Press Inc., 1981. p. 435-563.



- 75 - PURI, B. R.; BANSAL, R. C. Studies in surface chemistry of carbon blacks. Part II. Surface acidity in relation to chemisorbed oxygen. Carbon, v. 1, p. 457-464, 1964.
- 76 - RAJALINGAM, P.; RADHAKRISHNAN, G. Polyacrilonytrile precursor for carbon fibers. Review of Macromolecular Chemistry and Physics, c. 31, n. 2&3, p. 301-310, 1991.
- 77 - RAND, B.; ROBINSON, R. Surface characteristics of carbon fibres from PAN. Carbon, v. 15, n. 4, p. 257-263, 1977.
- 78 - RHEE, S. K.; JACKO, M. G.; TSANG, P. H. S. The role of friction film in friction, wear and noise of automotive brakes. Wear, v. 146, n. 1, p. 89-97, May, 1991.
- 79 - SANTOS, A. L. Compósitos avançados e suas aplicações na indústria aeroespacial. Universidade Estadual de Campinas, FEQ/DTP, 1993.
- 80 - SCHMITZ, J. V. Testing of polymers. New York: John Wiley & Sons. v. 2, 1966. 421p.
- 81 - SCHWARTZ, M. M. Composite materials handbook. New York: McGraw-Hill, 1984. pag. irreg.
- 82 - SELZER, R.; KREY, J. Fractography of interlaminar fracture surfaces of CF-PI and CF-BMI composites. Journal of Materials Science, v. 29, p. 2951-2956, 1994.
- 83 - SHELDON, R. P. Composite polymeric materials. London: Applied Science Publishers, 1982. 224p.
- 84 - SHERIF, H. A. On the design of anti-squeal friction pads for disc brakes. SAE Transactions, v. 100, section, 6, p. 678-686, 1991.

- 85 - SHIMIDT, D. L. Ablation. In: BAER, E. Engineering Design for Plastics. New York: Krieger Publishing Company., 1975. p. 815-863.
- 86 - SINHA, S. K.; BISWAS, S. K. Effect of the sliding speed on friction and wear of uni-directional aramid fibre-phenolic resin composite. Journal of Materials Science, v. 30, p. 2430-2437, 1995.
- 87 - SMITH, N. Carbonaceous fibers for fire-retardant insulation. Tappi Journal, Apr. 1993.
- 88 - TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. Principles of Polymer Processing, 1. ed., New York: John Wiley & Sons. 1979. 736p.
- 89 - THRONE, J. L. Plastics Process Engineering. 1. ed. New York: Marcel Dekker, 1979. 924p.
- 90 - TSAI, JIN-SHI. Effect of drawing ratio during spinning and oxidation on the properties of polyacrylonitrile precursor and resulting carbon fibre. Journal of Materials Science Letters, v. 11, p. 140-142, 1992.
- 91 - TSAI, JIN-SHY; SU, WOEI-CHYI. Control of cross-section shape for polyacrylonitrile fibre during wet-spinning. Journal of Materials Science Letters, v. 10, p. 1253-1256, 1991.
- 92 - TSAI, JIN-SHY; LIN, CHUNG-HUA. Effect of comonomer composition on the properties of polyacrylonitrile precursor and resulting carbon fiber. Journal of Applied Polymer Science, v. 43, p. 679-685, 1991a.
- 93 - TSAI, JIN-SHY; LIN, CHUNG-HUA. The effect of the distribution of composition among chains on the properties of polyacrylonitrile precursor for carbon fibre. Journal of Materials Science, v. 26, p. 3996-4000, 1991b.

- 94 - TSAI, JIN-SHY; LIN, CHUNG-HUA. The effect of molecular weight on the cross-section and properties of polyacrylonitrile precursor and resulting carbon fiber. Journal of Applied Polymer Science, v. 42, p. 3045-3049, 1991c.
- 95 - WALTERSSON, K. ESCA studies of carbon fibres: Part II - Surface reactions of carbon fibres with epoxides. Composites Science and Technology, v. 22, p. 223-239, 1985a.
- 96 - WALTERSSON, K. ESCA studies of carbon fibres: Part III - surface reactions of carbon fibres with amines. Composite Science and Technology, v. 23, p. 303-321, 1985b.
- 97 - YANG, S. Y.; KE, M. Z. Influence of processing on quality of injection-compression-molded disks. Polymer Engineering and Science, v. 35, n. 15, p. 1206-1212, Aug., 1995.
- 98 - YEN, B. K.; ISHIHARA, T. The surface morphology and structure of carbon-carbon composites in high-energy sliding contact. . Wear, v. 174, n. 1/2, p. 111-117, May, 1994.
- 99 - YOUNG, P. R. Reinforced Molding Compounds. In: LUBIN, G. Handbook of fiber glass and advanced plastics composites. New York: Litton Educational Publishing Co., 1969. p. 369-418.
- 100 - ZHANG, Y.; CHEN, Y.; HE, R.; SHEN, B. Investigation of tribological properties of brake shoe materials - phosphorous cast irons with different graphite morphologies. Wear, v. 166, n. 1/2, p. 179-186, July, 1993.