



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/04.22.15.02-TDI

**COMPÓSITOS TERMORÍGIDOS COM NANOTUBOS
DE CARBONO VERTICALMENTE ALINHADOS
CRESCIDOS SOBRE A FIBRA DE CARBONO**

Vagner Eduardo Caetano Marques

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Evaldo José Corat, e Erica Freire Antunes, aprovada em 24 de abril de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3JCA8KE>>

INPE

São José dos Campos

2015

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

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

Presidente:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas
(CEA)

Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
(CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

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

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação
(SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

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



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/04.22.15.02-TDI

COMPÓSITOS TERMORÍGIDOS COM NANOTUBOS DE CARBONO VERTICALMENTE ALINHADOS CRESCIDOS SOBRE A FIBRA DE CARBONO

Vagner Eduardo Caetano Marques

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Evaldo José Corat, e Erica Freire Antunes, aprovada em 24 de abril de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3JCA8KE>>

INPE

São José dos Campos

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Marques, Vagner Eduardo Caetano.

M348c Compósitos termorígidos com nanotubos de carbono verticalmente alinhados crescidos sobre a fibra de carbono / Vagner Eduardo Caetano Marques. – São José dos Campos : INPE, 2015.
xxviii + 91 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/04.22.15.02-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.

Orientadores : Drs. Evaldo José Corat, e Erica Freire Antunes.

1. Nanotubos de carbono. 2. Fibra de carbono.
3. Nanocompósitos. 4. Catalisador flutuante. I.Título.

CDU 661.669:620.3

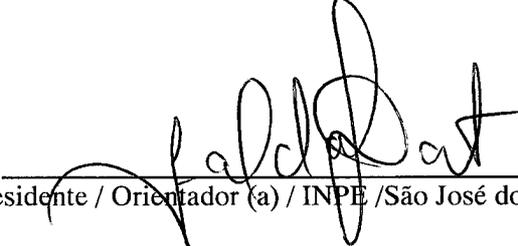


Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

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

Aprovado pela Banca Examinadora em
cumprimento a requisito exigido para a
obtenção do Título de **Mestre em**
ETE/Ciência e Tecnologia de
Materiais e Sensores.

Dr. Evaldo José Corat

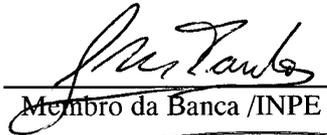


Presidente / Orientador (a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Erica Freire Antunes

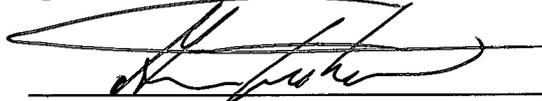
Orientador /INPE / São José dos Campos - SP

Dr. João Paulo Barros Machado



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

Dr. Anderson de Oliveira Lobo



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

Este trabalho foi aprovado por:

- maioria simples.
 unanimidade.

Título: “Compósitos Termorígidos com Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados Crescidos sobre a Fibra de Carbono.”

Aluno (a): Vagner Eduardo Caetano Marques

São José dos Campos, 24 de Abril de 2015.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”.

Arthur Schopenhauer

A todos que acreditam no ensino e na pesquisa, em especial no universo da nanotecnologia.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela bolsa de Doutorado Direto concedida e pelo apoio financeiro ao projeto.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações, em especial as do Laboratório Associado de Sensores e Materiais - LAS e do Laboratório Associado de Plasma - LAP.

À Divisão de Materiais - AMR, do Centro Técnico Aeroespacial – CTA, Laboratório de Compósitos de matriz polimérica (LCMP), pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações do Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM) Laboratório de Materialografia (LEMAT) e seus colaboradores, em especial o Professor Dr. Francisco Piorino Neto, Andreza Cardoso e Fábio Rogério Morais, por fornecer análises de DMA, cisalhamento interlaminar, morfológicas e discussão dos resultados.

Ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, do Centro Técnico Aeroespacial – DCTA, em especial ao professor Dr. Mauricio Donadon pelo fornecimento das fibras de carbono e compósitos para análises comparativas.

À Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP, em especial ao Dr. Eduardo Antonelli e ao Msc. Alfredo Gonzatto pelos ensaios e discussão dos resultados elétricos.

Agradeço ao professor Dr. Evaldo José Corat, por ter me acolhido, pela compreensão constante, pelo exemplo de profissionalismo, por abrir minha mente para a imensidão da pesquisa em nanotecnologia, por saber cobrar, saber dar tempo ao tempo e sabedoria na tomada de decisões. Nele tenho um profundo respeito e admiração.

Agradeço a minha co-orientadora, Dra. Erica Freire Antunes, por ter sido incansável no suporte fornecido aos experimentos laboratoriais, nas discussões dos resultados obtidos, e por ampliar os conhecimentos em termos de pesquisa.

À Universidade Estadual de Santa Cruz – UESC, em especial ao professor Dr. Gesil Sampaio Amarante Segundo, pelos esforços diários empreendidos durante minha iniciação científica, e ao Dr. Danilo Maciel Barquete, pela dedicação, orientação em trabalhos paralelos, humor construtivo e por ter me guiado até o INPE.

Aos funcionários e bolsistas do INPE, pelo compartilhamento diário do conhecimento. Especiais agradecimentos; ao Dr. João Paulo; Maria Lúcia Brison, pelas imagens de microscopia eletrônica; Sr. Francisco, pelo apoio no laboratório de química; ao Peixoto, da oficina mecânica; e Estela pelo suporte em informática.

Ao Dr. Anderson Lobo, Dr. Fernanda Marciano e Dr. Hudson Zanin do IPD da UNIVAP, pela colaboração em trabalhos complementares de nanotubos de carbono.

Aos grandes companheiros do Grupo de Nanotubos: Lays Cardoso (INPE) e Eduardo Saito (INPE), por demonstrarem tanta vontade e empenho na concretização desta dissertação.

Ao Grupo de Diamantes e Materiais Relacionados - DIMARE, em especial à Msc. Cintia (INPE), Msc. André (INPE), Msc. Daniel, Msc. Guilherme, Msc. Patricia Silva, Dr. Raonei Alves, que, com imenso senso de trabalho em equipe acolheu-me durante todo o curso de pós-graduação.

Aos grandes companheiros de laboratório: Viviane Queiroz (ETEP), André Bastos (UNIFESP), Cintia (INPE) e Renato Silva (INPE), por me auxiliado nos experimentos laboratoriais, montagens de equipamentos, pelo apoio e incentivo concedidos durante a realização deste trabalho.

Agradeço aos mestres, em especial ao Dr. Antonio Fernando Beloto, Dra. Neidenei, Dra. Maria do Carmo, Dr. Chen Ying e Dr. Nelson Veissid, pelo aprendizado ao longo da minha graduação.

Agradeço imensamente ao amor da minha mãe, a professora Francisca Brasília Marques, minha fonte de inspiração e admiração. Que com todos os obstáculos que a vida pôs em nosso trajeto, jamais desistiu de lutar, meus irmãos Mônica, Vinicius e Caike. Agradeço mulher que me fez querer ser um homem melhor e a buscar sempre mais. Minha esposa Bruna Rodrigues, meu amor eterno.

Aos alunos da pós-graduação, Ana Claudia, Diego, Ataíde e Thiago, por sempre compartilharem experiências e conhecimento na pesquisa.

Agradeço a todos que contribuíram me tornar uma pessoa melhor.

Agradeço a Deus, no qual manifesto uma profunda e permanente fé.

RESUMO

A presente dissertação consiste no estudo de nanocompósitos feitos a partir da deposição de nanotubos de carbono verticalmente alinhados sobre tecidos de fibras de carbono e sua posterior impregnação com resina epóxi, com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas interlaminares de compósitos com fibra de carbono. O maior desafio deste trabalho foi a otimização e o escalonamento do processo de deposição dos nanotubos de carbono para permitir amostras extensas suficientes para confecção dos corpos de prova de compósitos estruturais. Foi desenvolvida uma forma de uniformizar a deposição de uma intercamada de silício amorfo (depositado por plasma DC de silano), que serve como barreira de difusão de ferro. O ferro é o material utilizado na forma de nano partículas como catalisador da nucleação do crescimento de materiais grafiticos. Esta camada de silício amorfo foi, também, utilizada como interface CNT/resina que nos permitiu obter resposta ao cisalhamento interlaminar e um ganho nas propriedades elétricas. Foi utilizada a técnica Deposição Química de Vapor em um forno tubular para os crescimentos dos nanotubos de carbono. Ensaio de tração também foram realizados nos feixe de fibras para certificação de que suas propriedades mecânicas foram mantidas após as deposições realizadas. Para diversas etapas do processo, foram produzidas amostras de compósito através dos métodos infusão/injeção com baixas pressões em moldes fechados. Foi realizada análise morfológica e estrutural, através de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Raman. Na caracterização mecânica, foram feitos testes de DMA e cisalhamento interlaminar (norma ASTM 2344), e as fraturas dos corpos de prova foram analisadas através de Microscopia Óptica. O ganho no comportamento elétrico, conseguido tanto pelos nanotubos quanto pela camada de Si amorfo, foi determinado pelo Método de duas pontas para medida de resistividade DC. Foi obtida a resistividade elétrica dos compósitos tanto na direção paralela aos tecidos de fibra de carbono quanto na direção perpendicular.

THERMOSET COMPOSITE WITH CARBON NANOTUBES VERTICALLY ALIGNED GROWN ON CARBON FIBER

ABSTRACT

This dissertation is the study of nanocomposites made from the deposition of vertically aligned carbon nanotubes on carbon fibers cloths and subsequent impregnation with epoxy resin, in order to improve the interlaminar mechanical properties of carbon fiber composites. The biggest challenge of this work was the optimization and scaling up of carbon nanotubes deposition process to allow samples sufficiently extensive for the fabrication of structural composites specimens. A way for uniform deposition of an amorphous silicon interlayer was developed (deposited by DC plasma of Silane), which serves as a diffusion barrier to iron. The iron is used as catalyst nanoparticles for growth of graphitic materials. This amorphous silicon layer was also used as CNT/resin interface which allowed us a response to the interlaminar shear and a gain on the electrical properties. Chemical vapor deposition technique has been used in a tubular furnace for growth of carbon nanotubes. Tensile strength tests were also carried out on the fiber tow to certification that their mechanical properties were maintained after the depositions process. Composite samples for the several process steps were produced by the infusion/injection methods at low pressures at closed molds. Morphological and structural analysis were performed, through scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. In mechanical characterization, DMA and interlaminar shear tests were performed (standard ASTM 2344), and the fractures of the specimens were analyzed by optical microscopy. The gain in the electrical behavior, achieved by the nanotubes and by the amorphous Si layer, was determined by the method of two points DC resistivity measurement. The electrical resistivity of the composites was obtained both in the parallel direction to the carbon fiber cloth and in the perpendicular direction.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1: Exemplos típicos de estruturas de CNT [18].	6
Figura 2.2: (A) Exemplo de nanotubos de parede única (SWCNT) e (B) Nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT) [16].	6
Figura 2.3 - Representação esquemática da construção de um SWCNT [22].	7
Figura 2.4: Estruturas geométricas de SWCNT. (a) CNT armchair (5,5), (b) CNT zigzag (9,0) e (c) CNT chiral (10,5). Adaptado da referência [18].	8
Figura 2.5: Observações de MWCNT com N tubos coaxiais e vários diâmetros internos, d_i e externos, d_e . (a) N = 5, $d_i = 6,7$ nm, (b) N = 2, $d_e = 5,5$ nm e (c) N = 7, $d_i = 2,3$ nm e $d_e = 6,5$ nm. Adaptado de [23].	9
Figura 2.6: Mecanismo de crescimento tipo ponta e tipo base [43].	12
Figura 2.7 – Ilustração esquemática do <i>Nanostitching</i> . Adaptado de [76]	20
Figura 2.8 – Ilustração esquemática da FuzzyFiber. (A) Arquitetura de um compósito de fibras de carbono revestidas com VACNT's em uma matriz polimérica. (B) Visão aproximada das camadas internas do compósito contendo os VACNT's crescidos sobre as fibras. Adaptado de [10].	21
Figura 2.9 – Reforço intralaminar e interlaminar dos CNT's. Adaptado de [3].	22
Figura 2.10 – Ilustração esquemática do 3D. Adaptado de [78].	23
Figura 2.11: Ilustração esquemática das etapas envolvidas no processo de deposição de CNT sobre as CF. Adaptado de [11].	24
Figura 3.1: Forno de produção de CNT's. (A) Controladores de vazão (B) Tubo de quartzo (C) Controladores de temperatura (D) Trilhos (E) Medidores de pressão (F) Sistema de vácuo.	29
Figura 3.2: Foto do sistema de evaporação do ferroceno e da cânfora.	29
Figura 3.3: Foto do TOCVD Grande	30
Figura 3.4: Reatores de plasma DC pulsado (A) Reator pequeno (B) Reator Grande.	31
Figura 3.5: Exemplificação do RTM Light.	32
Figura 3.6: Foto do molde para confecção dos compósitos	33
Figura 3.7: Foto das partes separadas do molde confeccionado	33
Figura 3.8: Foto do detalhe do molde mostrando o controle na espessura.	34
Figura 3.9: Fluxograma de obtenção dos diversos tipos de amostras.	36
Figura 3.10: Foto do corpo de prova do ensaio de tração.	38
Figura 3.11: Imagem do arranjo experimental para o método duas pontas (ou de dois terminais) [84].	42
Figura 3.12: Imagem do Eletrômetro Source Meter 2400 Keithley	43
Figura 3.13: Imagens ilustrativas das características das medidas elétricas. (A) Dimensões da amostra, (B) Deposição do filme de ouro, (C) Detalhe dos eletrodos do equipamento.	44
Figura 3.13: Imagem ilustrativa do arranjo experimental para o método duas pontas (ou dois terminais). A leitura, em ohms (V/i), na direção paralela (A) e perpendicular (B).	45
Figura 4.1: Fotos dos detalhes do processo de escalonamento da produção de deposição de Si amorfo como barreira de difusão (A) Vista lateral do dispositivo utilizado no escalonamento (B) Tecido de fibras de carbono após a deposição de Si	

amorfo (C) Vista superior do disposto utilizado no escalonamento e (D) Tecido individual de fibra de carbono após a deposição de Si amorfo.....	48
Figura 4.2: (A) Foto do plasma durante a deposição de Si amorfo, por PECVD, como barreira de difusão no processo escalonado. (B) Foto da disposição das fibras, para deposição de CNT, no processo escalonado.....	49
Figura 4.3: Foto do detalhe da disposição das fibras sobre o dispositivo utilizado para escalonamento do processo, fibras de carbono antes (A) e depois (B) do crescimento de CNT no TOCVD.....	49
Figura 4.4: Foto das regiões de coleta das amostras, seguindo o fluxo dos gases, para análise do CNT crescido.....	50
Figura 4.5: Micrografias obtidas pela técnica de MEV detalhando o CNT crescido ao longo da fibra de carbono, no processo escalonado, identificadas na Figura 4.4.....	51
Figura 4.6: Micrografias obtida pela técnica de MEV da fibra de carbono (10.000x) ...	52
Figura 4.7: Micrografias obtida pela técnica de MEV mostrando detalhes da camada de Si amorfo, utilizada como barreira de difusão (89.191x)	53
Figura 4.8: Gráfico obtido pela técnica de EDS/MEV da amostra FC+Si.	53
Figura 4.9: Micrografias obtidas pela técnica de MEV com diferentes ampliações em diversas regiões da CF crescido VACNT (A) 150x (B) 350x e (C) 5.000x.	55
Figura 4.10: Espectros coletados pela técnica de Espectroscopia Raman da fibra de carbono. (A) Antes do processo de crescimento de CNT's. (B) Depois do processo, com CNT's e revestida por Si-amorfo.	56
Figura 4.11: Imagens obtidas pela técnica de MEV mostrando detalhes da camada de Si amorfo, utilizada como interface CNT/Resina: (A) 1.000.000x, (B) 500.000x, (C) 1.000x.....	59
Figura 4.12: Gráfico obtido pela técnica de EDS/MEV da amostra FC+SI+CNT+SI....	60
Figura 4.13: Curvas obtidas pela técnica de Cisalhamento Interlaminar das amostras (A) FC e resina (Fibra de carbono e resina).....	61
Figura 4.13: Curvas obtidas pela técnica de Cisalhamento Interlaminar das amostras (B) FC+Si (Fibra de carbono revestida com Si e resina)	61
Figura 4.13: Curvas obtidas pela técnica de Cisalhamento Interlaminar dos compósitos (C) FC+Si+CNT (CNT crescido sobre a fibra de carbono revestida com Si amorfo e resina)	62
Figura 4.13: Curvas obtidas pela técnica de Cisalhamento Interlaminar dos compósitos (D) FC+Si+CNT+Si (Si amorfo depositado sobre CNT crescido sobre a FC revestida com Si amorfo e resina).....	62
Figura 4.14: Curvas das médias obtidas pela técnica de Cisalhamento Interlaminar dos compósitos: FC, FC+Si, FC+Si+CNT e FC+Si+CNT+Si obtidos das curvas de Cisalhamento Interlaminar da Figura 4.12.	63
Figura 4.15 - Curvas obtidas pela técnica de DMA do compósito: (A) FC e resina (Fibra de carbono e resina).	65
Figura 4.15 - Curvas obtidas pela técnica de DMA do compósito: (B) FC+Si (Fibra de carbono revestida com Si e resina).....	65
Figura 4.15 - Curvas obtidas pela técnica de DMA do compósito: (C) FC+Si+CNT (CNT crescido sobre a fibra de carbono revestida com Si e resina).....	66
Figura 4.15 - Curvas obtidas pela técnica de DMA do compósito: (D) FC+Si+CNT+Si (Si amorfo depositado sobre CNT crescido sobre a FC revestida com Si amorfo e resina)	66
Figura 4.16 – Curvas obtidas pela técnica de DMA do Módulo de armazenamento das amostras FC, FC+Si, FC+Si+CNT e FC+Si+CNT+Si obtidos das curvas da Figura 4.14.	67

Figura 4.17: (A) Gráfico de corrente em função do potencial, medido no sentido horizontal, da amostra FC - Fibra de carbono e resina(B) Gráfico da diferencial de corrente em função do potencial, medido no sentido horizontal, da amostra FC - Fibra de carbono e resina	70
Figura 4.18: (A) Gráfico de corrente em função do potencial, medido no sentido horizontal, da amostra FC+Si - Fibra de carbono revestida com Si e resina (B) Gráfico da diferencial de corrente em função do potencial, medido no sentido horizontal, da amostra FC+Si - fibra de carbono revestida com Si e resina.	70
Figura 4.19: (A) Gráfico de corrente em função do potencial, medido no sentido horizontal, da amostra FC+Si+CNT - CNT crescido sobre a fibra de carbono revestida com Si e resina (B) Gráfico da diferencial de corrente em função do potencial, medido no sentido horizontal, da amostra FC+Si+CNT - CNT crescido sobre a fibra de carbono revestida com Si e resina.....	71
Figura 4.20: (A) Gráfico de corrente em função do potencial, medido no sentido horizontal, da amostra FC+Si+CNT+Si - Si amorfo depositado sobre CNT crescido sobre a FC revestida com Si e resina (B) Gráfico da diferencial de corrente em função do potencial, medido no sentido horizontal, da amostra FC+Si+CNT+Si - Si amorfo depositado sobre CNT crescido sobre a FC revestida com Si amorfo e resina.....	71
Figura 4.21: (A) Gráfico de corrente em função do potencial, medido no sentido vertical, da amostra FC - Fibra de carbono e resina(B) Gráfico da diferencial de corrente em função do potencial, medido no sentido vertical, da amostra FC - Fibra de carbono e resina	72
Figura 4.22: (A) Gráfico de corrente em função do potencial, medido no sentido vertical, da amostra FC+Si - Fibra de carbono revestida com Si e resina (B) Gráfico da diferencial de corrente em função do potencial, medido no sentido vertical, da amostra FC+Si - fibra de carbono revestida com Si e resina.	73
Figura 4.23: (A) Gráfico de corrente em função do potencial, medido no sentido vertical, da amostra FC+Si+CNT - CNT crescido sobre a fibra de carbono revestida com Si e resina (B) Gráfico da diferencial de corrente em função do potencial, medido no sentido vertical, da amostra FC+Si+CNT - CNT crescido sobre a fibra de carbono revestida com Si e resina.....	74
Figura 4.24: (A) Gráfico de corrente em função do potencial, medido no sentido vertical, da amostra FC+Si+CNT+Si - Si amorfo depositado sobre CNT crescido sobre a FC revestida com Si e resina (B) Gráfico da diferencial de corrente em função do potencial, medido no sentido vertical, da amostra FC+Si+CNT+Si - Si amorfo depositado sobre CNT crescido sobre a FC revestida com Si amorfo e resina.....	74
Figura 4.25: Gráfico de corrente em função do potencial, medido no sentido paralelo (A) e perpendicular (B), das amostras FC, FC+Si, FC+Si+CNT e FC+Si+CNT+Si.....	76
Figura 4.26: Imagem da resistividade elétrica das amostras medidas no sentido horizontal e vertical as fibras de carbono.	77

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 - Teste de tração de compósito SWCNT /epóxi - relação com a rigidez da matriz	19
Tabela 3.1 - Matérias-primas utilizadas.....	28
Tabela3.2 - Cura da resina (Fonte: Max epóxi).....	35
Tabela 4.1 - Resultados do Ensaio de Tração.	57
Tabela4.2 - Resultados do Teste de Cisalhamento.....	58
Tabela 4.3- Resultados do Teste de Cisalhamento.....	63
Tabela 4.4: Valores de temperatura de transição vítrea (T _g , °C) das amostras FC, FC+Si, FC+Si+CNT e FC+Si+CNT+Si obtidas a partir das curvas da Figura 4.14.	68
Tabela 4.5 – Resistividade elétrica das amostras	77

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
SID	Serviço de Informação e Documentação
TDI	Teses e Dissertações Internas
SPG	Serviço de Pós-Graduação
FC	Fibra de Carbono
CNT	<i>Carbonnanutubes</i> (Nanotubos de Carbono)
VACNT	<i>VerticallyAlignedCarbonNanotubes</i> (Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados)
SWCNT	<i>Single WalledCarbonNanotube</i> (Nanotubos de Parede Simples)
MWCNT	<i>MultiWalledCarbonNanotube</i> (Nanotubos de Paredes Múltiplas)
DIMARE	Grupo de Diamantes e Materiais Relacionados
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
ITA	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição química via fase vapor)
HiPCO-CVD	<i>High Pressure CO Disproportionation</i>
PECVD	<i>Plasma EnhancedChemicalVapourDeposition</i> (Deposição a plasma a partir da fase de vapor)
MIT	<i>Massachusetts Institute of Technology</i>
CF	<i>CarbonFiber</i>
PAN	Poli-acrilo-nitrila
TOCVD	<i>Tubular OvenChemical Vapor Deposition</i>
RTM	<i>Resintransfermolding</i>
VIP	<i>Vacuum-infusionprocess</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
AMR	Divisão de Materiais
IAE	Instituto de Aeronáutica e Espaço
CTA	Centro Técnico Aeroespacial
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
ASTM	<i>American Society for TestingandMaterials</i> (Sociedade Americana para Testar Materiais)
DC	<i>DirectCurrent</i> (Corrente Direta);
AC	<i>AlternatingCurrent</i> (Corrente Alternada)

LISTA DE SÍMBOLOS

sp^2	-	Hibridização do elemento carbono
TPa	-	Térapascal = 10^{12} Pa
Gpa	-	Gigapascal = 10^9 Pa
Mpa	-	Mégapascal = 10^6 Pa
Pa	-	Pascal - Unidade padrão de pressão
Si	-	Símbolo do elemento químico silício
Ar	-	Formula da molécula de Argônio
H_2	-	Formula da molécula de hidrogénio
N_2	-	Formula da molécula de Nitrogênio
SiH_4	-	Formula da molécula de Silano
Fe	-	Símbolo do elemento químico ferro
Ni	-	Símbolo do elemento químico níquel
Co	-	Símbolo do elemento químico cobalto
N.m	-	Unidade de medida do momento da força de Torque
F	-	Símbolo do elemento químico Flúor
°C	-	Unidade de temperatura em grau Celsius
Bar	-	Unidade de pressão equivalente a 1013×10^5 Pa
Torr	-	Unidade padrão de pressão equivalente a 1×10^5 Pa
KN	-	Quilónewton = 10^3 N
N	-	Newton - unidade de medida de força
C ou \vec{C}	-	Vetor quiral
n, m	-	Números inteiros
A	-	Área
Ω	-	Ohm - unidade de medida da resistência elétrica
d_i	-	Diâmetros internos dos MWCNT's
d_e	-	Diâmetros externos dos MWCNT's
a_1, a_2 ou \vec{a}_1, \vec{a}_2	-	Vetores unitários da rede hexagonal
F^{sbs}	-	Resistencia ao cisalhamento interlaminar
SiO_2	-	Sílica
SiC	-	Carbeto de silício
Al_2O_3	-	Óxido de Alumínio
$C_{16}H_{18}OFe$	-	Ferroceno

$C_{10}H_{16}O$	- Cânfora
COOH	- Grupo funcional carboxila
C_xH_y	- Fórmula química de Hidrocarbonetos em geral
$W m^{-1} K^{-1}$	- Condutividade térmica
$S cm^{-1}$	- Unidade de condutividade elétrica medida em Siemens por Metro
m^2/g	- Medida de área superficial
Tg	- Temperatura de transição vítrea
Hz	- Hertz - unidade de medida para frequência
E'	- Módulo de armazenamento
E''	- Módulo de perda
$\tan \delta$	- Tangente de perda
σ	- Condutividade elétrica
i	- Corrente elétrica
ρ	- Resistividade elétrica
R	- Resistência elétrica do material
Ω^{-1}	- Condutância elétrica
Ωm	- Resistência elétrica específica
A	- Ampere (Unidade de mediada da intensidade de corrente elétrica)
V	- Volts (unidade de medida da tensão)
θ	- Ângulo de enrolamento da folha
cm^{-1}	- Unidade de energia para espectroscopia Raman
D	- Banda do espectro Raman de materiais grafiticos, que identifica a presença de desordem estrutural, localizada em torno de $1350 cm^{-1}$ para excitação laser de 514,5 nm.
G	- Banda do espectro Raman, que identifica material grafitico, localizada em torno $1580 cm^{-1}$, independente da energia de excitação.
D'	- Banda do espectro Raman de materiais grafiticos, que identifica a presença de desordem estrutural, localizada em torno de $1620 cm^{-1}$ para excitação laser de 514,5 nm.
G'	- Banda do espectro Raman de materiais grafitico, localizada em torno de $2945 cm^{-1}$, para excitação laser de 514,5nm.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Nanotubos de Carbono	5
2.1.1. Nanotubos de Carbono de Parede Simples (SWCNT).....	7
2.1.2. Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (MWCNT).....	8
2.2. Síntese de Nanotubos de Carbono	10
2.3. Nanocompósitos.....	12
2.3.1. Introdução de nanotubos em materiais compósitos	13
2.3.2. Compósitos de nanotubos de carbono: várias alternativas de confecção de compósitos	16
2.4. Dispersão de CNT na resina	18
2.5. <i>Nanostitching</i>	20
2.6. Fuzzyfiber	20
2.7. Deposição de CNT's sobre Fibra de Carbono – 3D	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1. Crescimento dos CNT's.....	27
3.2. Deposição de Si	30
3.3. Preparo dos compósitos.....	31
3.3.1. Confecção do molde.....	32
3.3.2. Infusão e cura da resina	34
3.4. Caracterização morfológica	37
3.4.1. Espectroscopia Raman	37
3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
3.4.3. Microscopia Ótica	37
3.5. Caracterização Mecânica	37
3.5.1. Tração	37
3.5.2. Cisalhamento interlaminar	38
3.5.3. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	39
3.6. Caracterização Elétrica	39
4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	47
4.1. Escalonamento do processo de produção	47

4.2.	Microscopia eletrônica de varredura.....	52
4.3.	Espectroscopia Raman	54
4.4.	Testes de resistência mecânica	56
4.4.1.	Resistência à tração	56
4.4.2.	Cisalhamento Interlaminar.....	57
4.4.3.	Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	64
4.5.	Testes de condutividade elétrica	69
5	CONCLUSÕES	79
6	ETAPAS FUTURAS	81
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

1 INTRODUÇÃO

Esta dissertação foi realizada no grupo de diamantes e materiais relacionados (DIMARE), do Laboratório Associado de Sensores e Materiais, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), localizado em São José dos Campos/SP. As atividades aqui apresentadas estão relacionadas ao desenvolvimento de reatores para produção de nanotubos de carbono, ou CNT's (do inglês *Carbon Nanotubes*) para aplicação em compósitos estruturais. A maior parte do trabalho consistiu na adaptação e escalonamento dos reatores para a deposição de CNT sobre fibras de carbono.

O uso de CNT's como reforço em polímeros termorrígidos tem sido amplamente investigado nos últimos anos, principalmente para resinas epóxi [1, 2, 3]. A promessa de um compósito estrutural ideal, com elevada resistência mecânica e baixa densidade, estimulou a comunidade industrial e científica a visualizar sua utilização em estruturas aeronáuticas e aeroespaciais [4, 5, 6]. Acreditava-se que apenas a adição dos CNT's na resina iria trazer algum ganho como reforço [7], no entanto notou-se que esse processo era eficiente para resinas de baixas propriedades [8], sua adição em resinas mais rígidas, no entanto, traz um resultado controverso, podendo ocorrer até mesmo uma diminuição do módulo elástico, ou da resistência mecânica sob tração [9]. Portanto, outras estratégias para o uso da CNT devem ser encontradas para trazer uma real melhoria nas propriedades mecânicas de matrizes de alto desempenho. Para este propósito, alguns grupos de pesquisa têm investigado maneiras de produzir filmes de CNT sobre substratos planos e transferi-los por meio de técnicas adesivas ao tecido de fibra [10]. Outro método é baseado em crescer os CNT's diretamente sobre as fibras, dispostos radialmente a um monofilamento de fibra (fuzzyfibers), ou verticalmente alinhados sobre a fibra de carbono (3D) [11].

Os CNT's serão usados como reforços em compósitos estruturais, para aumentar a sua tenacidade à fratura sob cisalhamento interlaminar [3]. No entanto, há um problema crítico no crescimento de CNT's sobre os tecidos de

carbono, que diz respeito à fácil difusão de nanopartículas de catalisador metálico entre seus multifilamentos. Como precisamos da formação da nanopartículas catalisadora de forma adequada sobre as fibras, o maior desafio deste projeto foi a uniformização da deposição de uma intercamada de silício amorfo, usada como barreira de difusão para os metais catalisadores usados para nuclear os CNT's.

Neste trabalho, numa primeira etapa, procuramos uniformidade de produção de CNT's no reator já construído nas instalações do INPE, visando futuros escalonamentos da produção para confecção de fibras nanoestruturadas para produção de compósitos com resina epóxi. Esta etapa depende do desenvolvimento de duas tecnologias: a deposição de uma interface de silício amorfo sobre a fibra de carbono e o crescimento de nanotubos de carbono verticalmente alinhados sobre a fibra. Os compósitos utilizam camadas de tecidos até obter uma espessura adequada e por isso é extremamente importante a ampliação da capacidade de produção de CNT's sobre os tecidos de carbono, com dimensões suficientes para que corpos de prova para testes mecânicos possam ser produzidos. Com isso, é necessário tanto ampliar a capacidade de deposição de silício amorfo quanto de deposição de CNT.

Todo o processo de desenvolvimento da deposição de CNT e das interfaces para melhor interação com a resina que forma os compósitos depende de testes de confecção de compósitos e de caracterização mecânica dos mesmos. Após uma primeira avaliação de compósitos feita dentro do próprio grupo, buscamos uma interação maior com o grupo do Prof. Dr. Maurício Donadon do ITA, que tem uma estrutura adequada de produção e caracterização de compósitos.

Os resultados encontrados na presente dissertação revelam que sem uma interface dos CNT com a resina epóxi não se consegue obter as propriedades mecânicas de resistência ao cisalhamento. Além disso, a direcionalidade dos nanotubos de carbono perpendicular à fibra de carbono resultou em um aumento na condutividade elétrica. As complexas contribuições da adição dos

CNT's nas amostras dos compósitos exigiram uma metodologia ampla para analisar suas propriedades mecânicas e elétricas. Nesse intuito, foi possível então, fazer uma caracterização mecânica para avaliar seu uso na indústria aeroespacial e dimensionar o potencial de aplicações elétricas de um compósito inicialmente isolante, mas que com a inserção dos nanotubos passou a ser condutor.

No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica sobre nanotubos de CNT's em nanocompósitos estruturais, incluindo a sua deposição sobre tecidos de fibra de carbono.

No capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos utilizados, incluindo os aparatos experimentais desenvolvidos e as caracterizações realizadas.

No capítulo 4 são apresentados os resultados, destacando o sucesso na obtenção de escalonamento a ponto de obter amostras suficientes para os ensaios mecânicos, com tecidos de fibra de carbono com cobertura relativamente uniforme de nanotubos de verticalmente alinhados, além da caracterização mecânica e elétrica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Nanotubos de Carbono

Apesar de alguns trabalhos evidenciarem estruturas semelhantes, a partir de 1991 com o trabalho de Iijima [12] os CNT's foram confirmados. Desde então diversos estudos foram realizados em diversas áreas científicas e tecnológicas.

Os CNT's são estruturas filamentosas, com diâmetros nanométricos, que consistem de cilindros de grafeno fechados nas extremidades por anéis pentagonais, onde os átomos de carbono formam ligações covalentes compostas por orbitais híbridos sp^2 . A Figura 2.1 mostra exemplos típicos da estrutura dos CNT. Os nanotubos de carbono podem ter diâmetro inferior a 1nm variando até dezenas de nanômetros, e comprimento que varia de vários micrometros até fração de milímetro.

Os nanotubos apresentam propriedades que os fazem se distinguir dos diversos tipos de materiais, como elevado módulo de elasticidade (próximo de 1TPa) [13] e resistência à tração de 100Gpa [14]. O diâmetro dos nanotubos de paredes simples podem ser de 0.9 a 2 nm e dos tubos de paredes múltiplas podem ser de 5 a mais de 100 nm[15].

A resistência máxima à tração é cerca de 100 vezes maior que a resistência máxima à tração do aço (com 0,2% de carbono). CNT's também possuem a característica de absorver um elevado grau de deformação e retornar à sua forma original. Dependendo da orientação de sua rede cristalina, os nanotubos de carbono podem ser condutores ou semicondutores, podendo ter aplicações em circuitos micro e nanoeletrônicos. Também apresentam elevada condutividade térmica [16].

Nos campos da nanotecnologia e na microeletrônica atual. Estas características fazem do CNT um material com um campo vasto de aplicações: dispositivos de armazenamento e conversão de energia, meio para armazenamento de hidrogênio, nanofios, nanotransistores, relés por emissão

de campo, novas ligas leves reforçadas, funcionalização de materiais e superfícies, sensores e biossensores, sondas e interconectores. No ramo aeroespacial vem sendo utilizado no desenvolvimento de nanocompósitos com boas propriedades mecânicas e elétricas [16, 17].

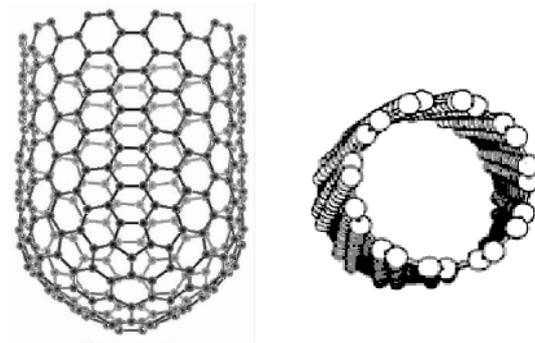


Figura 2.1: Exemplos típicos de estruturas de CNT

Fonte: [18].

Eles podem ser formados por uma única camada, chamados de nanotubos de parede única (*Single Walled Carbon Nanotube* – SWCNT), ou podem ser formados por camadas concêntricas, chamados de nanotubos de paredes múltiplas (*Multi Walled Carbon Nanotube* – MWCNT) [16, 19]. A Figura 2.2 ilustra esses dois tipos de nanotubos de carbono. De forma geral, existem dois tipos de CNT's: os CNT de parede simples (SWCNT) e os CNT de múltiplas paredes (MWCNT).A seguir há uma descrição mais detalhada sobre estas formas.

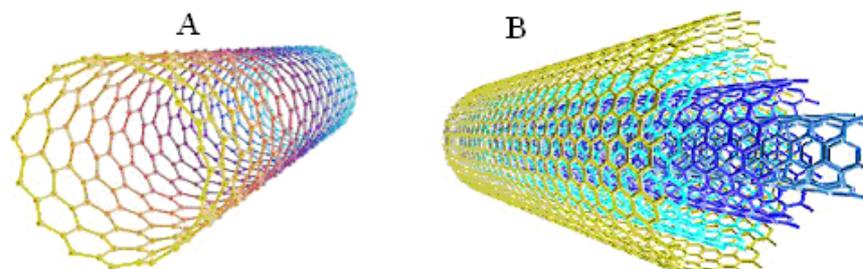


Figura 2.2: (A) Exemplo de nanotubos de parede única (SWCNT) e (B) Nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT)

Fonte: [16].

2.1.1. Nanotubos de Carbono de Parede Simples (SWCNT)

Uma maneira simples de representar os SWCNT's é considerar uma lamina de grafite, ou grafeno, e enrolá-la até formar um cilindro. Uma lamina de grafeno é constituída por átomos de carbono formando uma rede hexagonal, com ligações simples e duplas, sendo a distância entre dois átomos mais próximos da ordem de 0,14 nm. Na grafite, as ligações entre camadas de folhas de grafeno são do tipo Van Der Waals, sendo a distância entre elas da ordem de 0,34 nm. Os CNT's constituídos por uma monocamada são fechados nos seus extremos de forma semiesférica, supostamente de fulerenos. Os SWCNT's apresentam características físicas de sólidos e, portanto, podem ser considerados como cristais e não como espécies moleculares. As observações experimentais indicam que os diâmetros dos SWCNT's variam entre 0,8 nm e 2nm, e seus comprimentos atingem alguns micrometros [20, 21].

Como é mostrado na Figura 2.3, os SWCNT's podem ser construídos enrolando uma lamina de grafeno de tal modo que dois sítios coincidam cristalograficamente. A quiralidade da rede bidimensional da folha de grafeno em relação ao eixo do tubo é uma característica estrutural dos SWCNT's.

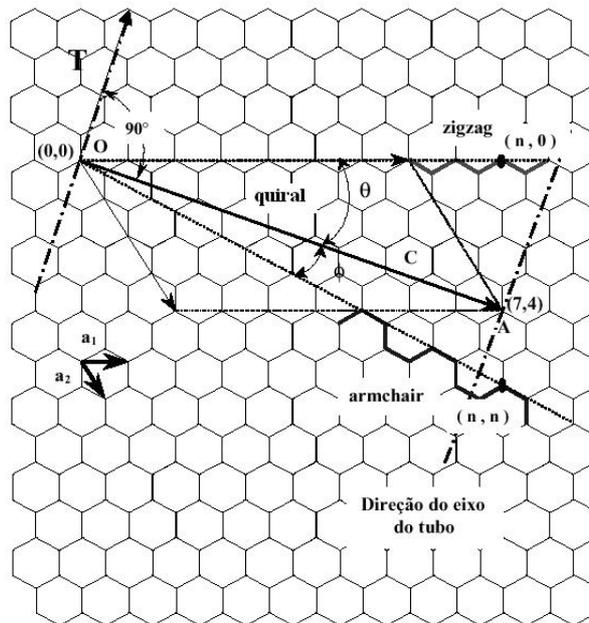


Figura 2.3 - Representação esquemática da construção de um SWCNT

Fonte: [22].

Na Figura 2.4, são mostrados, esquematicamente, exemplos dos três tipos de CNT's citados anteriormente. Em qualquer um dos casos, o ângulo é denominado quiral. Na Figura 2.4(a), o CNT é do tipo *armchair* com índices (5,5). Na Figura 2.4(b), o CNT é do tipo *zigzag* com índices (9,0). Na Figura 2.3(c), é mostrado um nanotubo quiral. De forma geral, para CNT's *armchair*, *zigzag* ou *quiral* com diâmetros maiores, existe uma grande variedade para seu extremo tipo "hemisfério", pois os fulerenos correspondentes apresentam um grande número de isômeros.

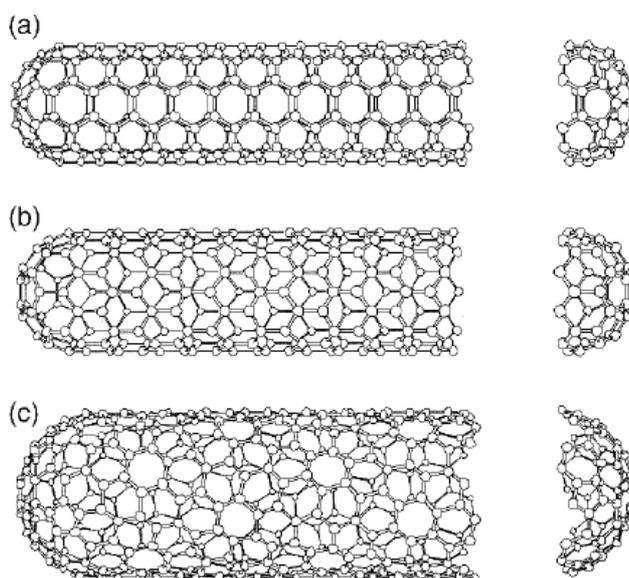


Figura 2.4: Estruturas geométricas de SWCNT. (a) CNT *armchair* (5,5), (b) CNT *zigzag* (9,0) e (c) CNT *chiral* (10,5).

Fonte: Adaptado da referência [18].

2.1.2. Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (MWCNT)

Os MWCNT's, que são o objeto de nossos estudos, são nanotubos constituídos por duas ou mais camadas de cilíndricos coaxiais, formados a partir lamina de grafite enroladas, por isso são conhecidos como CNT de paredes múltipla estão ilustrados na Figura 2.5. Assim com os SWCNT, são fechados nos seus extremos também com "hemisférios" de fulerenos, os que em geral, apresentam defeitos (presença de pentágonos não isolados e

heptágonos. A distância de separação entre uma camada e outra é da ordem de 0,34 nm (3-5% maior que o espaçamento entre as camadas da grafite de aproximadamente 0,339 nm), geralmente possuem diâmetros entre 10 e 100 nm. Na maioria dos casos, a relação comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 e, portanto, podem ser considerados como sistemas unidimensionais.

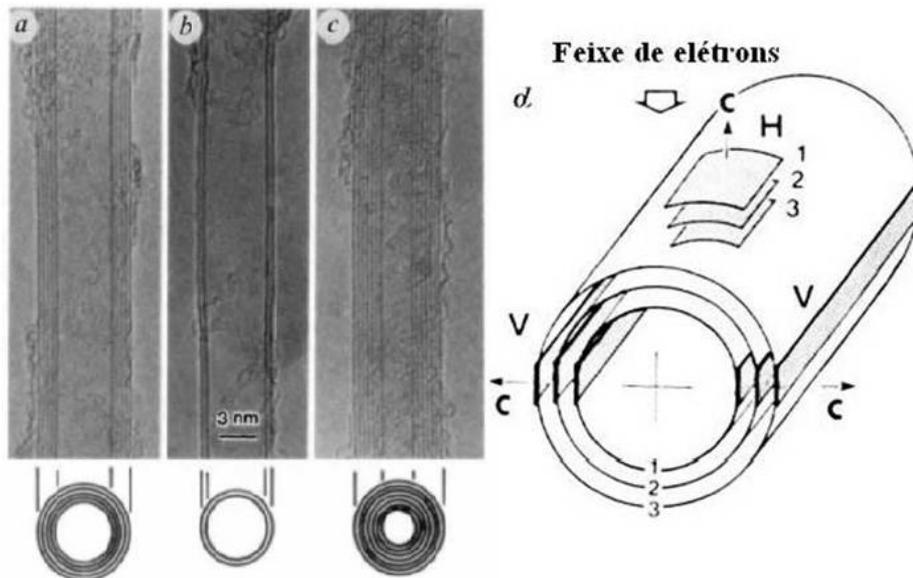


Figura 2.5: Observações de MWCNT com N tubos coaxiais e vários diâmetros internos, d_i e externos, d_e . (a) $N = 5$, $d_i = 6,7$ nm, (b) $N = 2$, $d_e = 5,5$ nm e (c) $N = 7$, $d_i = 2,3$ nm $d_e = 6,5$ nm.

Fonte: Adaptado de [23].

Além das propriedades mecânicas os nanotubos de carbono apresentam excelentes propriedades elétricas com diferentes respostas. Os nanotubos de paredes múltiplas apresentam respostas metálicas e os nanotubos de paredes simples podem apresentar comportamento metálico ou semicondutor. Além disso, os nanotubos de carbono apresentam excelente condutividade térmica ($3500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Em função das características citadas, diversas possibilidades de modificação desses materiais quanto ao arranjo dos tipos (alinhados ou não), com

diferentes modificações estruturais (dopados com Boro, Nitrogênio), com diferentes funcionalizações em sua superfície com moléculas orgânicas, maior ou menor quantidade de defeitos.

As características desses materiais associadas com as possibilidades de modificações permitem diversos campos de aplicações como mecânica, elétrica, biomateriais [24], energia e sensores. Além disso, recentes estudos mostram a associação das características dos nanotubos para a obtenção de materiais funcionais como compósitos estruturais.

2.2. Síntese de Nanotubos de Carbono

Existem diversos métodos de deposição na literatura: pirólise plástica [25], síntese por chama [26], síntese líquida de hidrocarbonetos [27], forno solar [28], eletrólise [29], moagem de grafite [30, 31] e tocha por plasma [32]. Dentre as principais técnicas de obtenção dos CNT's estão às técnicas de Ablação por laser, Descarga por arco e *Chemical Vapor Deposition* (CVD). Métodos de descarga por arco e ablação por laser são baseados na condensação de átomos de carbonos gerados pela evaporação (sublimação) de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente grafite de alta pureza. As temperaturas de evaporação envolvidas em tais processos aproximam-se da temperatura de fusão da grafite, de 3000 a 4000 °C [33, 34]. A técnica de CVD possui vasta utilização, o processo envolve a deposição de filmes de matérias através da reação de decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de um catalisador metálico, podendo ser assistida por plasma (PECVD) [35,36], pela técnica de leito fluidizado [37], HiPCO-CVD (*High pressure CO disproportionation*) [38] e térmico [39]. O CVD-térmico utiliza apenas energia térmica para ativar as reações químicas, permite a obtenção de SWCNT e MWCNT e sua fonte de carbono são gases hidrocarbonetos ou vapor (metano, etileno, cânfora, xileno, tolueno, etc...), com uma faixa de temperatura de 600°C a 1100°C com o aquecimento por forno, a inserção do catalizador pode ser continua com a vaporização de metais orgânicos ou sair originados de soluções coloidais,

vapores estes, que misturados com gases auxiliares (Ar, H₂, N₂), permitem o crescimento com o parâmetro de vácuo à pressão atmosfera.

Em função do processo de obtenção, a sua síntese catalítica a partir da fase gasosa (CVD) possibilita a formação de uma grande quantidade de nanotubos em uma superfície, por exemplo. No caso de uma grande densidade de partículas formadoras de nanotubos há a possibilidade de conseguir sintetizá-los de forma alinhada. A síntese de CNT's de paredes múltiplas em larga escala foi obtida sobre o substrato de sílica mesoporosa a partir da pirólise do acetileno e com o uso do ferro como catalisador [40].

Alguns métodos de deposição de nanotubos, como ablação a laser, descarga por arco ou PECVD, necessitam a deposição prévia de um catalisador metálico como Fe, Ni, Co entre outros. Já no processo de deposição via CVD térmico é comum o uso de catalisador é flutuante, onde o precursor da partícula catalisadora é inserida no reator de maneira contínua em conjunto com a fonte de carbono. Os catalisadores flutuantes mais utilizados são o ferroceno, e o pentacarbonil de ferro. Outros possíveis catalisadores flutuantes, como o cobaltoceno e o níqueloceno, têm custos elevados e são pouco usados. A síntese dos nanotubos ocorrerá devido à decomposição e nucleação da molécula do catalisador que contém o átomo metálico e da fonte de carbono no interior do reator. [41, 42]

Na presente dissertação foi utilizado o processo de CVD térmico, com o emprego de catalisador flutuante, por possibilitara partir de uma simples mistura de Cânfora e Ferroceno, como fontes de metal catalisador e carbono, para o crescimento dos nanotubos.

Na síntese dos nanotubos, o papel das reações do catalisador com a superfície do substrato, em alta temperatura, é de relevância. Partículas nanométricas de material catalisador tendem a reagir rapidamente com os substratos com os quais tenham interação, podendo desaparecer da superfície por causa da difusão que ocorre. Para obter a formação das nanopartículas é necessária a inclusão de uma barreira de difusão. Os diferentes tipos de mecanismos de

crescimento são, também, dependentes das interações entre as partículas metálicas e a superfície do substrato. Quando a interação é fraca, as partículas metálicas podem se separar do substrato e serem levadas para as pontas dos nanotubos (crescimento tipo ponta); caso contrário, as partículas permanecem fixas ao substrato (crescimento tipo base). Na Figura 2.6, temos um esquema de cada tipo de crescimento. Observam, também que a partícula pode se dividir em duas, e uma parte delas fica no substrato e a outra na ponta [34]. O grande segredo do crescimento dos nanotubos, portanto, é uma boa preparação das partículas catalisadoras, as quais devem possuir diâmetros nanométricos, serem estáveis e ter sua distribuição uniforme ao longo do substrato [33].

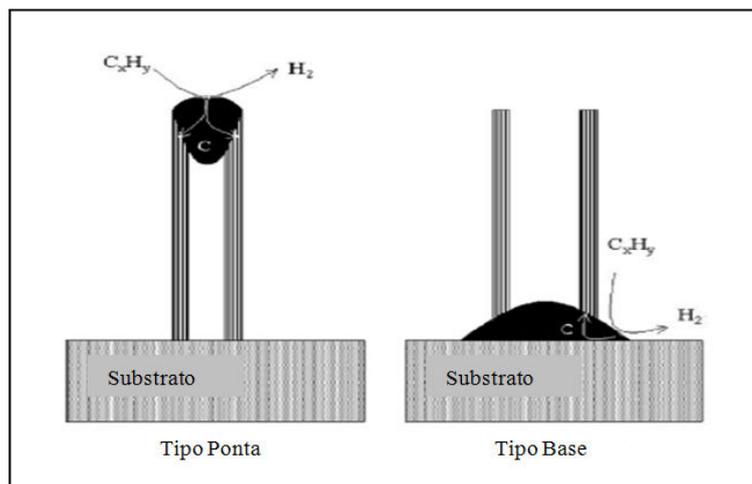


Figura 2.6: Mecanismo de crescimento tipo ponta e tipo base
Fonte: [43].

2.3. Nanocompósitos

Os materiais compósitos são formados por dois ou mais constituintes quimicamente diferentes. Esses constituintes, chamados de fases, devem estar separados por uma interface distinta. Além disso, as fases têm que estar presentes em proporções consideráveis, sendo misturadas e combinadas de tal forma que o material gerado apresente propriedades superiores às dos constituintes isolados [44].

Um compósito consiste de uma fase matriz e uma fase reforço. A primeira é uma fase contínua que envolve a fase reforço, e é responsável pela transferência de tensões. A segunda é uma fase descontínua que está dispersa na fase matriz e, geralmente, é mais rígida e mais resistente que a fase matriz [19].

Uma tendência atual é o desenvolvimento de compósitos em escala nanométrica, neles pelo menos uma das fases deve apresentar dimensões nanométricas (1-200 nm). Estes compósitos são comumente chamados de nanocompósitos e demonstram ter propriedades distintas dos compósitos tradicionais com escala micrométrica [45]. Em geral, os reforços são materiais com dimensões nanométricas, os quais apresentam uma área superficial elevada, e, desta forma, permitem uma melhor dispersão na matriz. Assim, aumentam a homogeneidade dos compósitos e também melhoram as suas propriedades físicas, levando à obtenção de compósitos com propriedades únicas [46]. Os nanotubos de carbono (CNT's) fazem parte dos materiais produzidos em tamanhos nanométricos que mais têm chamado a atenção [47].

Nesse contexto é possível imaginar a engenharia do processamento desses materiais a fim de se obter diferentes respostas mecânicas, elétricas, magnéticas, térmicas, etc. Desde a identificação dos nanotubos de carbono, diversas áreas têm estudado suas propriedades. A adição desses materiais nas resinas com a obtenção de materiais compósitos apresenta grande potencial tecnológico.

2.3.1. Introdução de nanotubos em materiais compósitos

Os nanotubos de carbono apresentam propriedades mecânicas elevadas sendo elas: alto módulo de Young, flexibilidade e baixa densidade específica. Em função dessas características esse material tem sido objeto de estudo para a adição em materiais compósitos para aplicações estruturais [48]. Diversos trabalhos exploram os polímeros reforçados com nanotubos de carbono [5,7,9,19,49].

Em um estudo baseado na adição de CNT's em resina epóxi para aplicações aeronáuticas, encontraram a melhoria de 82 % na resistência à fratura com a adição de 0,1% em massa [50]. O mesmo trabalho indicou que haveria menor percolação dos CNT's em função da pequena variação na resistência elétrica (menor que 0.01%). Nesse sentido é importante notar que as propriedades elétricas e mecânicas apresentam grande dependência do arranjo dos nanotubos na matriz do compósito.

Sobre os materiais compósitos envolvendo fibras de carbono e nanotubos de carbono, verificaram em um estudo que a presença de nanotubos de carbono imerso em um *sizing* adicional baseado em silano ((3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane) resultou em um aumento de 26,3% na resistência ao cisalhamento. O mesmo estudo apresentou que a presença de uma camada de silano aumentou a resistência ao cisalhamento entre o material compósito (CNT+Epoxy) e a fibra de carbono [51].

Sobre a direção da resistência mecânica dos materiais compósitos de CNT com fibra de carbono, verificaram que a resistência a tração para fora e para dentro do plano aumentaram 11% e 35% respectivamente, com a adição de uma intercamada de SiO₂ na superfície da fibra de carbono [52].

Estudos, como esse apresentado, revelam a importância da intercamada entre a fibra de carbono e o CNT nas propriedades mecânicas dos compósitos preparados com esses materiais.

Além da alteração mecânica dos materiais compósitos com a adição de nanotubos de carbono, outras propriedades como a elétrica têm sido estudadas para esses materiais.

Recentemente, ao conduzir o estudo de adição de 0.5% em massa de nanotubos de carbono de múltiplas paredes com resina epóxi encontrou-se valores da ordem de 10^{-3} Scm^{-1} [53]. A adição de nanotubos de carbono alteram as condições de cura dos materiais compósitos. A fim de avaliar os efeitos do processo de cura, confirmou-se que a adição de nanotubos resultou

em elevado grau de polimerização e maior temperatura de transição vítrea. Os mesmos autores atribuíram à presença dos CNT's o favorecimento de ligações cruzadas no processo de polimerização [54].

Em um estudo interessante concluiu-se que a adição de nanotubos de carbono com baixos valores de percolação permite a obtenção de materiais compósitos com propriedades anti estáticas com a adição de apenas 0.005% de CNT's [55, 56]. Esse tipo de resultado estimula os estudos da utilização dos CNT's para poder obter melhorias nas propriedades elétricas sem prejudicar outras propriedades. Nesse sentido um estudo revelou que a razão de aspecto dos nanotubos de carbono afeta tanto as propriedades mecânicas quanto as propriedades elétricas. Segundo os autores o efeito de percolação subsidia os resultados encontrados e, além disso, a adição de nanotubos de menor diâmetro favorece a melhoria em ambas as propriedades [57].

Com relação às propriedades conjuntas dos materiais compósitos, foram estudados os efeitos da funcionalização dos CNT's nas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Segundo os autores, a presença de grupos COOH aumentou a compatibilidade com a resina, porém afetou a condutividade elétrica. Os efeitos da redução da condutividade elétrica foi, segundo o autor, apesar da elevada percolação a funcionalização dos CNT tiveram um aumento na resistência de transporte de carga na superfície [58].

O efeito da funcionalização dos CNT's nos compósitos também já foi estudado com nanotubos como crescidos, CNT's oxidados e funcionalizados com F (Flúor). Nesse estudo, os autores mediram o aumento na ordem da condutividade de CNT's como crescidos e oxidados de 10 a 6 ordens, em comparação com os nanotubos não funcionalizados, respectivamente [59].

Em um estudo avaliando o processo de transporte de carga elétrica em materiais compósitos, verificaram que o grau de percolação é mantido mesmo em pequenas adições de CNT's e, que em resinas poliméricas amorfas apresentam menor grau de percolação dos CNT's [60].

Até então poucos trabalhos apresentam a avaliação das propriedades elétricas dos compósitos de nanotubos de carbono quanto à direcionalidade da condutividade. Recentemente, um estudo avaliou a resistência elétrica direcional de compósitos de nanotubos de carbono crescidos sobre a fibra de carbono e os autores verificaram que, apesar do não alinhamento dos tubos, houve um aumento da condutividade de 300% na direção do plano e 510% na direção perpendicular ao plano, respectivamente [61].

2.3.2. Compósitos de nanotubos de carbono: várias alternativas de confecção de compósitos

Compósitos de fibra de carbono/resina epóxi exibem boas propriedades elétricas e mecânicas. Entretanto, a matriz epóxi pura tem baixa condutividade elétrica, força e/ou resistência mecânica quando comparada com as fibras de carbono, apesar de a sua percentagem em volume ser de 30% a 50% no compósito. As fibras de carbono originais possuem superfície reativamente inerte, por esse motivo a resina epóxi não é facilmente combinada com as fibras. Isto significa que existe uma interface fraca entre a fibra de carbono e a matriz polimérica. A existência de uma interface fraca resulta em graves defeitos físicos, como rachaduras em um nível micrométrico, baixa condutividade elétrica ao longo da direção matriz/espessura e performances mecânicas interlaminar modestas do compósito em escala macrométrica [62].

Numerosos estudos das propriedades mecânicas dos compósitos, incluindo propriedades de reforço interlaminares usando os CNT's, têm sido realizado ao longo da última década, por causa da elevada força dos nanotubos de carbono e seu elevado módulo de elasticidade [63].

O problema, no entanto, é transferir as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas interessantes dos nanotubos de carbono para o polímero. Duas questões principais devem ser resolvidas para efetivamente melhorar as propriedades dos materiais poliméricos adicionando nanotubos de carbono como material de enchimento. Estes problemas são a ligação interfacial e,

especialmente, a dispersão adequada dos nanotubos de carbono individuais na matriz polimérica [64].

Alguns trabalhos com os nanotubos de carbono e outros nanomateriais, têm como alvo apenas a área interlaminar, dispersando pequenas quantidades (em volume) de nanotubos de carbono não alinhados dentro da matriz através de mistura ou outros métodos para reforço intralaminar [10].

Algum sucesso no reforço estrutural dos compósitos foi conseguido com a modificação em nanoescala da região interlaminar, quer pelo crescimento de nanotubos de carbono sobre a superfície do tecido [65] ou colocando os CNT's não alinhados em pequenos volumes na fração da interface [3, 66,67].

Devido ao seu tamanho, fibras em nanoescala, tais como os nanotubos de carbono, podem ser introduzidas na região da matriz polimérica entre as microfibras existentes para reforçar o laminado. Os nanotubos de carbono verticalmente alinhados (VACNT - do inglês *Vertically Aligned Carbon Nanotubes*) são vistos como uma segunda alternativa, ainda que em nanoescala, para criar então um compósito híbrido nanoestruturado [3].

Em materiais compósitos tradicionais, suas propriedades dependem do controle da direção das fibras de reforço, como em um compósito unidirecional. No entanto, as propriedades mecânicas dos compósitos CNT/matriz polimérica são muito mais baixos do que os valores previstos teoricamente [49, 68,69]. Tais propriedades mecânicas insuficientes desses compósitos resultam da orientação aleatória e dispersão inadequada dos CNT's [63].

Alinhamento, dispersão, e adesão dos nanotubos de carbono na matriz polimérica são vitais para sua aplicação em compósitos estruturais. Diversos estudos e artigos de revisão relataram as dificuldades na dispersão de nanotubos de carbono em polímeros [1, 70, 71]. Estas dificuldades são significativamente agravadas quando matrizes poliméricas modificadas com CNT's são introduzidas em compósitos avançados típicos com fibras alinhadas, onde a matriz modificada com CNT deveria efetivamente impregnar uma fração

de volume alto de fibras avançadas [10]. Porém, a aglomeração, falta de alinhamento, má dispersão e danos aos CNT's durante a mistura fazem com que os compósitos apresentem somente melhorias marginais nas propriedades mecânicas quando os nanotubos de carbono são misturados na matriz [3].

Partículas em nanoescala exibem área superficial muito elevada ($\sim 1.000 \text{ m}^2/\text{g}$), que é muitas ordens de grandeza maior que a área superficial de dispersantes convencionais. Essa elevada superfície de contato atua como interface na transferência de stress, e é também responsável pela forte tendência à aglomeração dos CNT's [64]. A única maneira eficiente de explorar as propriedades dos CNT's na matriz polimérica seria dispersá-los homogeneamente no polímero.

Vários métodos de dispersão (por exemplo, agitação, extrusão, etc.) para a distribuição de nanotubos de carbono em polímeros têm sido utilizados. Uma técnica comum usada, a fim de dispersar os nanotubos de carbono é a técnica de ultrassons. Um ultrassom pulsado esfolia os aglomerados e dispersa os nanotubos de carbono na matriz de forma eficaz. No entanto, este método só é controlável para pequenos lotes devido à extrema redução da energia vibracional com o aumento da distância em relação à ponta sônica. Outro efeito prejudicial do método, devido à inserção de energia local, é a ruptura dos nanotubos de carbono [35, 72, 73] que conduzem a uma redução do seu comprimento efetivo [64].

No entanto, o papel de reforço do CNT na resina epóxi parece ser controverso. Alguns pesquisadores verificaram que não houve melhora significativa nas propriedades mecânicas de compósitos de CNT's/epóxi em comparação com a resina epóxi pura, podendo ocorrer até mesmo uma diminuição do módulo elástico, ou da resistência mecânica sob tração [64].

2.4. Dispersão de CNT na resina

Geralmente, a não eficácia da adição de CNT's em compósitos é atribuída à falta de uma forte ligação química entre matriz e os CNT's, a qual poderia ser

melhorada com a inserção de grupos funcionais sobre a superfície dos CNT's antes da dispersão na resina matriz. No entanto, Ci et.al. [74] e Loos et al. [75] parecem ter esclarecido esse equívoco, pois as comparações entre os diferentes compósitos encontrados na literatura nem sempre enfatizavam o papel da rigidez das matrizes. Obviamente, a melhoria das propriedades mecânicas deve ser mais pronunciada para os compósitos com matrizes macias ou borrachosas, do que para as rígidas ou frágeis, como apresentado na Tabela 2.1. Compósitos estruturais são geralmente desenvolvidos por matrizes com elevada rigidez e módulo de elasticidade superior a 1000 MPa. Assim, a concentração de 1% em peso de CNT nas resinas epóxis, que geralmente são vistas na literatura, não são suficientes para fornecer um aumento considerável do módulo de elasticidade e da resistência mecânica.

Tabela 2.1 - Teste de tração de compósito SWCNT /epóxi - relação com a rigidez da matriz

Comportamento da Matriz	SWCNTs (%)	Módulo (Mpa)	Aumento (%)	Força (Mpa)	Aumento(%)
Elástico	0	118	-	4*	-
	1	236	100	6*	50
	4	465	294	8*	53
Dúctil	0	2.473	-	50,6	-
	0,1	2.875	16	51,9	2,5
Frágil	0	2.875	-	64,8	-
	0,1	2.910	1,2	68,4	5,6
Mais macia	0	150	-	5,4	-
	0,5	440	193	10,9	102
Macia	0	340	-	9,7	-
	0,5	830	144	14,9	54
Rígida	0	1.630	-	29,6	-
	0,5	2.000	23	36,4	23
Mais rígida	0	2.450	-	45,4	-
	0,5	2.440	-0,5	47,7	5

* A força foi exercida com esforço de 10% da específica

2.5. Nanostitching

Embora uma série de experimentos tenha sido realizada com as resinas epóxi com diferentes concentrações de nanotubos, isso não resultou em mudanças significativas, nem no processo de cura, nem nas propriedades tribológicas ou mecânicas. Portanto, outras estratégias para o uso de CNT's têm sido encontradas para trazer uma real melhoria nas propriedades mecânicas de matrizes de alto desempenho. A recente literatura tem dado uma atenção especial na inserção de uma camada de VACNTs entre os tecidos de fibras, processo conhecido como "nanocostura" (em inglês, "*nanostitching*"). O principal objetivo da "nanocostura" é melhorar a tenacidade à fratura interlaminar. Para este propósito, alguns grupos de pesquisa têm investigado maneiras de produzir filmes de CNT sobre substratos planos e transferi-los por meio de técnicas adesivas ao tecido de fibra [76]. A empresa '*N12 Technologies*', fundada em 2012 e licenciada pelo MIT, produz e comercializa os *nanostitchings* oferecendo produtos com melhor condutividade e maior tenacidade devido à inserção dos VACNTs.

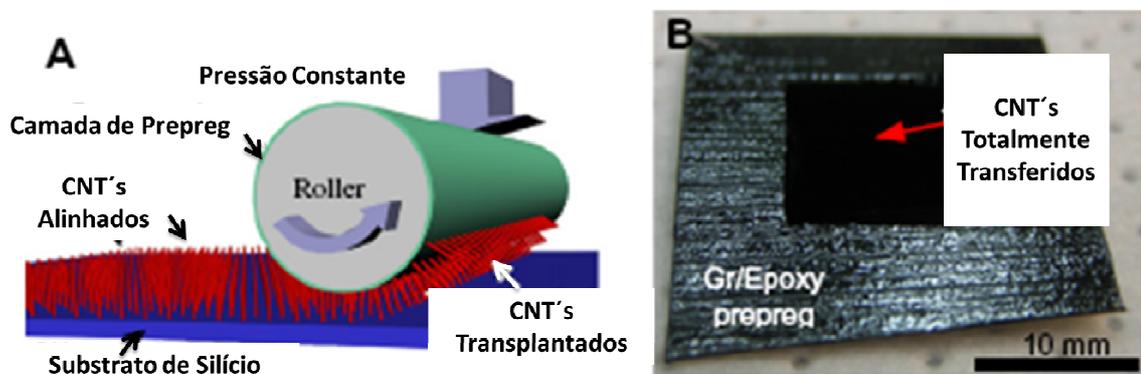


Figura 2.7 – Ilustração esquemática do *Nanostitching*. Adaptado de
Fonte: [76]

2.6. Fuzzyfiber

Um método que vem sendo atualmente investigado é o da deposição dos CNT's radialmente em um monofilamento de fibra formando uma "fibra difusa"

(do inglês *fuzzyfiber*) [10], bem como a deposição dos VACNT's sobre mantas de tecidos de fibra (3D) [3, 11, 65], ilustrado na Figura 2.8. Dessa forma os CNT's alinhados são introduzidos em ambas às regiões, interlaminar e intralaminar, proporcionando reforço tridimensional, como ilustrado na Figura 2.9. A estrutura resultante é descrita como um compósito laminado híbrido avançado, ou nanoestruturado [77].

Os nanotubos de carbono alinhados reforçam a matriz polimérica entre as fibras, de modo a fornecer maior resistência e tenacidade, bem como uma via eletricamente condutora, foi mostrado que o reforço interlaminar aumentou 70% e a condutividade elétrica aumentaram mais de 106 vezes [3].

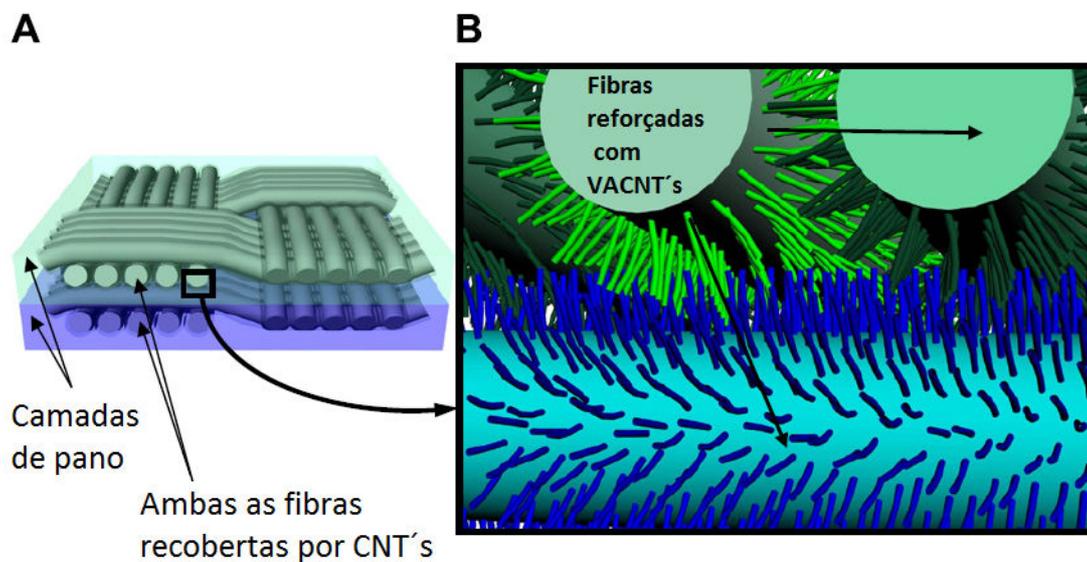


Figura 2.8 – Ilustração esquemática da FuzzyFiber. (A) Arquitetura de um compósito de fibras de carbono revestidas com VACNT's em uma matriz polimérica. (B) Visão aproximada das camadas internas do compósito contendo os VACNT's crescidos sobre as fibras. Adaptado de

Fonte: [10].

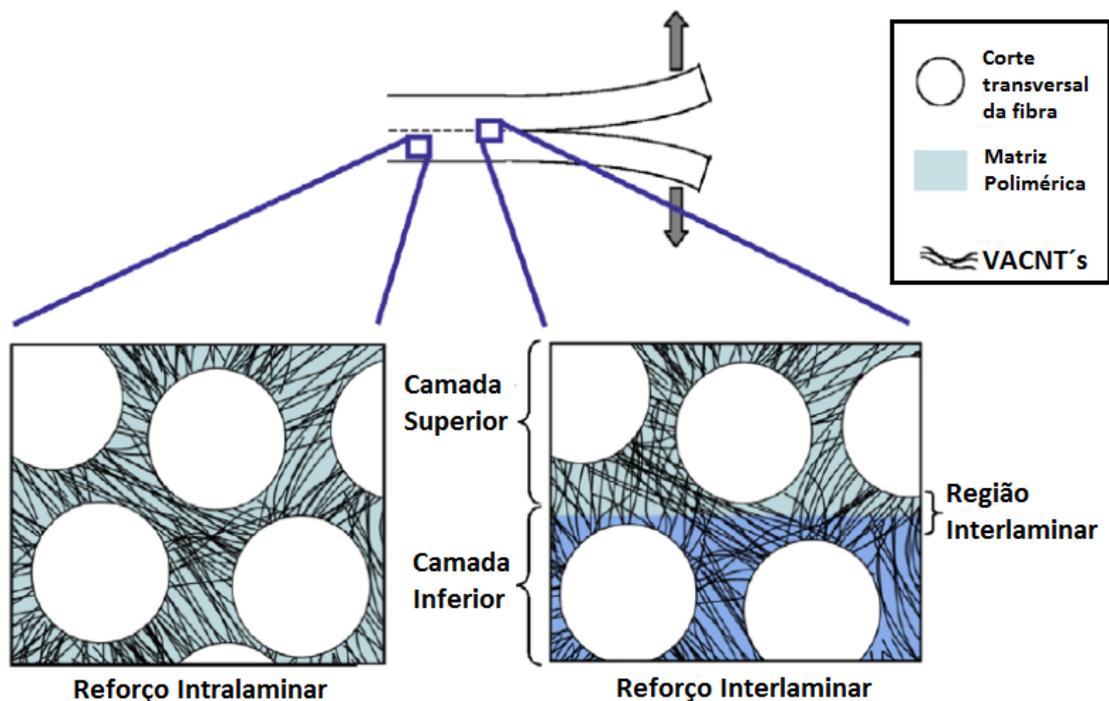


Figura 2.9 – Reforço intralaminar e interlaminar dos CNT's. Adaptado de Fonte:[3].

2.7. Deposição de CNT's sobre Fibra de Carbono – 3D

Outro método, chamado de 3D, é baseado em crescer os CNT's diretamente sobre as fibras, verticalmente alinhados sobre a trama do tecido (Figura 2.10). Fibras poliméricas ou de vidro não podem ser expostas a ambientes de alta temperatura de deposição de CNT's, mas fibras cerâmicas se mostram muito atrativas, como as fibras de SiC e Al₂O₃ [78]. Por outro lado, as fibras de carbono (CF – do inglês *Carbon Fiber*) são mais comumente comercializadas do que as fibras cerâmicas. Os compósitos poliméricos reforçados com fibra de carbono têm um grande potencial de aplicação em diversas áreas, como automobilística, aeroespacial e eletrônica, devido às suas propriedades distintas, como elevada resistência e dureza, baixo peso e flexibilidade [79]. Compósitos poliméricos de CF reforçados com CNT's possuem aplicações extensivas que compósitos convencionais de CF não podem oferecer [79, 80].

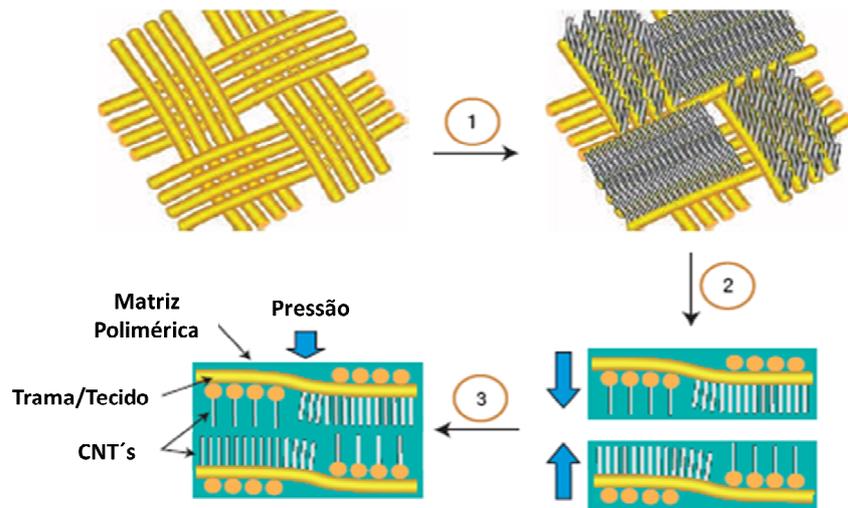


Figura 2.10 – Ilustração esquemática do 3D. Adaptado de
Fonte: [78].

No entanto, há um problema crítico no crescimento de CNT's sobre substratos de CF no que diz respeito à fácil difusão de nanopartículas do catalisador metálico na estrutura grafítica. O primeiro passo, portanto, para crescer os nanotubos diretamente sobre as CF foi desenvolver uma barreira que evitasse a difusão dos metais catalisadores. Para efeitos da aplicação de compósitos CF/CNT, contudo é fundamental que as propriedades mecânicas originais das fibras sejam mantidas após o processo de produção de CNT's. Esse processo foi desenvolvido em trabalhos anteriores do grupo [11], onde uma camada de silício amorfo é depositada sobre a CF através do processo CVD assistido por plasma (PECVD – do inglês *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*), agindo então como barreira de difusão às partículas metálicas catalisadoras necessárias ao processo de deposição dos CNT's. Esse processo está ilustrado na Figura 2.11.

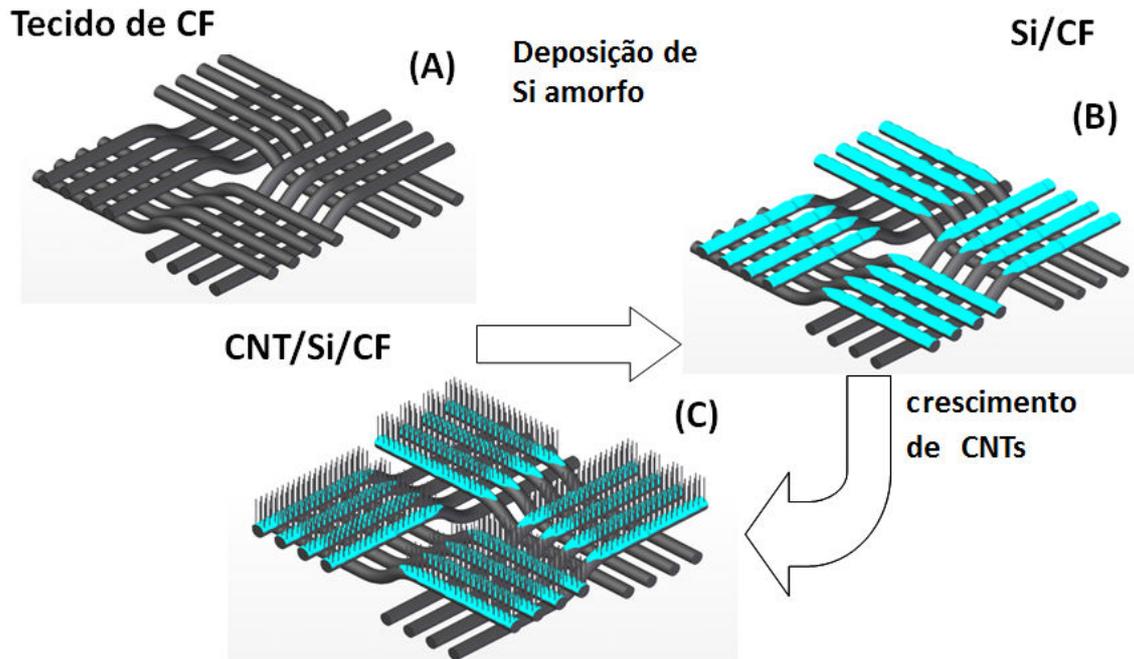


Figura 2.11: Ilustração esquemática das etapas envolvidas no processo de deposição de CNT sobre as CF. Adaptado de
 Fonte: [11].

Neste trabalho, portanto, a barreira de difusão Si amorfo foi desenvolvida para a deposição de CNT verticalmente alinhados por pirólise de cânfora misturada com ferroceno, conforme nossos estudos prévios [81]. Um estudo sistemático do tempo de deposição da camada de Si foi realizado para avaliar a espessura mínima desta camada protetora. Uma metodologia para ensaio de tração foi desenvolvida para multifilamentos de CF, retirados de um tecido, para investigar sua fragilização ou não, após a etapa de produção de CNT's.

Outro problema da deposição de CNT's sobre as CF via CVD térmico, é a perda significativa de resistência mecânica das CF, mais de 55%, devido às elevadas temperaturas de crescimento dos CNT's (730 °C - 850 °C) [82]. Fibras de carbono de uso aeronáutico são obtidas a partir de poli-acrilo-nitrila (PAN) carbonizadas a cerca de 1000°C sob tração. O processo de crescimento de nanotubos pode fazer as fibras de carbono perderem resistência mecânica pela relaxação de seu estado de tensão interna, através de um processo de tratamento térmico. Uma alternativa para preservar as propriedades mecânicas

das CF foi apresentada, onde a deposição dos CNT's é realizada através de CVD térmico de baixa temperatura a 480 °C, permitindo o crescimento de alto rendimento CNT abaixo da temperatura de limiar acima do qual ocorre dano à CF [77].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Crescimento dos CNT's

Neste trabalho procuramos desenvolver metodologias para otimização da produção de CNT's sobre fibras de carbono utilizando métodos CVD (do Inglês, *Chemical Vapor Deposition*). O método empregado em nossas deposições de nanotubos de carbono é da deposição química da fase vapor, com catalisador flutuante. Nesse método é necessário ter controle sobre os dois elementos químicos do processo: o ferroceno, responsável pela formação das nanopartículas catalisadoras de ferro, e o precursor de carbono (no nosso caso a cânfora). Os processos de decomposição térmica do ferroceno, decomposição térmica do precursor de carbono, difusão superficial do ferro para a formação das nanopartículas catalisadoras, difusão de carbono nas partículas de ferro e de reação para formação dos nanotubos de carbono, são todos altamente dependentes da temperatura. Os processos reativos são termicamente ativados e seguem a lei de Arrhenius, porém é improvável separar a contribuição de cada um destes processos no resultado global.

Para tanto utilizamos um forno com adaptações para sistema de vácuo e entradas de gás inerte (N_2 ou Ar) e para vapores de cânfora e ferroceno, para a deposição dos nanotubos de carbono.

A Tabela 3.1 traz um resumo das matérias-primas utilizadas para este trabalho.

Foram utilizados 4 reatores para a produção das amostras de fibra de carbono com interface de silício amorfo e deposição de nanotubos de carbono. São dois reatores tubulares para a deposição de CNT e dois reatores de plasma para a deposição de silício amorfo. A seguir será detalhado cada um deles.

O reator utilizado para a deposição de CNT consiste de um forno tubular convencional (TOCVD do inglês *Tubular Oven Chemical Vapor Deposition*) com extensão de aquecimento de 15cm x 3,5cm e pode operar chegando até 1000°C. O tubo no interior do forno é feito de quartzo, com dimensões de

90cm de comprimento e 5cm de diâmetro. Os principais parâmetros que podem ser controlados neste reator são: tempo, vazão, pressão e temperatura. Na Figura 3.1, está uma foto do forno, mostrando os principais detalhes.

Tabela 3.1 - Matérias-primas utilizadas.

Material	Descrição
Fibra de carbono	As amostras são tecidos da Hexcel, fornecidos pelo ITA, feitos de multifilamentos de 3K de fibras de carbono ordenados em tramas (ou urdumes). A fibra possui “sizing” a base de silano.
Silano	WHITE MARTINS (99% de pureza) – SiH ₄
Argônio	WHITE MARTINS (99% de pureza) - Ar
Nitrogênio	WHITE MARTINS (99% de pureza) – N ₂
Ferroceno	VETEC (97% de pureza) – C ₁₆ H ₁₈ OFe
Cânfora	VETEC (96% grau de pureza) – C ₁₀ H ₁₆ O

Como se pode notar o comprimento do tubo excede o comprimento da zona de aquecimento. Desta forma, trilhos para deslizamento do forno sobre o tubo de quartzo são necessários, de forma que a região de crescimento seja aquecida apenas durante o processo de produção. Para tirar qualquer dúvida quanto à presença de oxigênio, evitar contaminação dos filmes depositados e reduzir os efeitos térmicos nas fibras durante o processo de produção, o reator está conectado a uma bomba mecânica (EDWARDS E2M5). A pressão atinge 10⁻² Torr, o que caracteriza, em um sistema de médio vácuo, média pressão e baixa vazão. Mas de fato, durante as pirólises realizadas, o reator opera com atmosfera inerte à pressão atmosférica. O sistema como um todo está ligado a uma exaustão e a dois cilindros de gases de arraste (Ar e N₂) e possui controle de pressão interna pela introdução de válvulas na saída da exaustão, bem como medidores para evitar que a pressão suba excessivamente e cause acidentes.

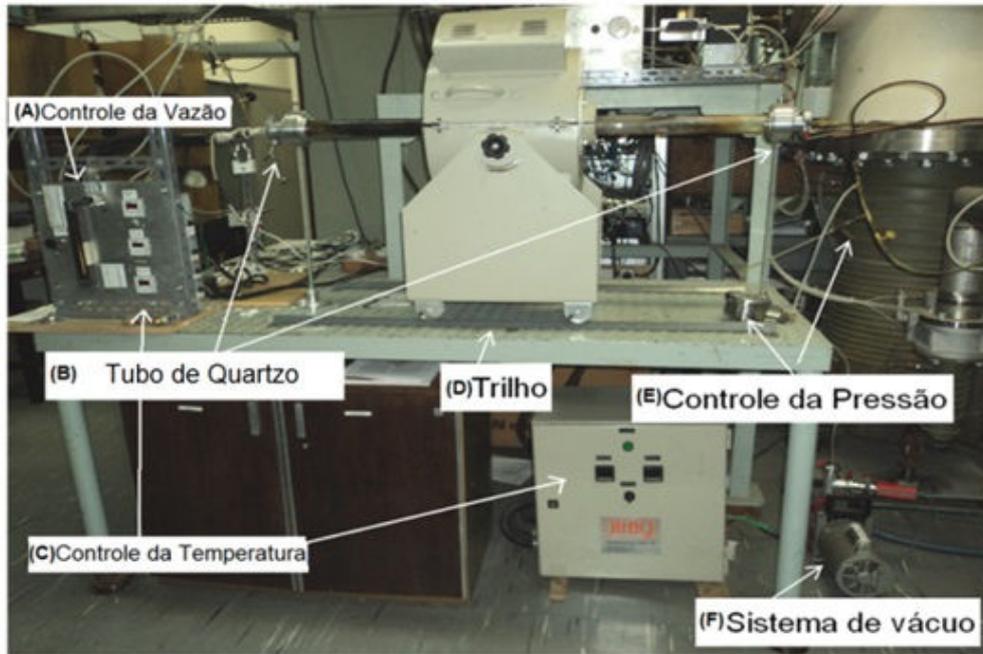


Figura 3.1: Forno de produção de CNT's. (A) Controladores de vazão (B) Tubo de quartzo (C) Controladores de temperatura (D) Trilhos (E) Medidores de pressão (F) Sistema de vácuo.



Figura 3.2: Foto do sistema de evaporação do ferroceno e da cânfora

Destaca-se na parte frontal do reator, demonstrada na

Figura, a região onde os precursores dos nanotubos de carbono, a cânfora e o ferroceno, devem estar para que sejam evaporados e arrastados pelo fluxo do gás inerte para dentro do reator, para isto, conta-se com uma haste que empurra e posiciona os precursores.

Com a finalidade de escalonar a produção, um reator de similar funcionamento, mas com dimensões maiores foi projetado (comprimento da região aquecida 50 cm, diâmetro do tubo 10 cm), como mostra a Figura 3.3 abaixo.

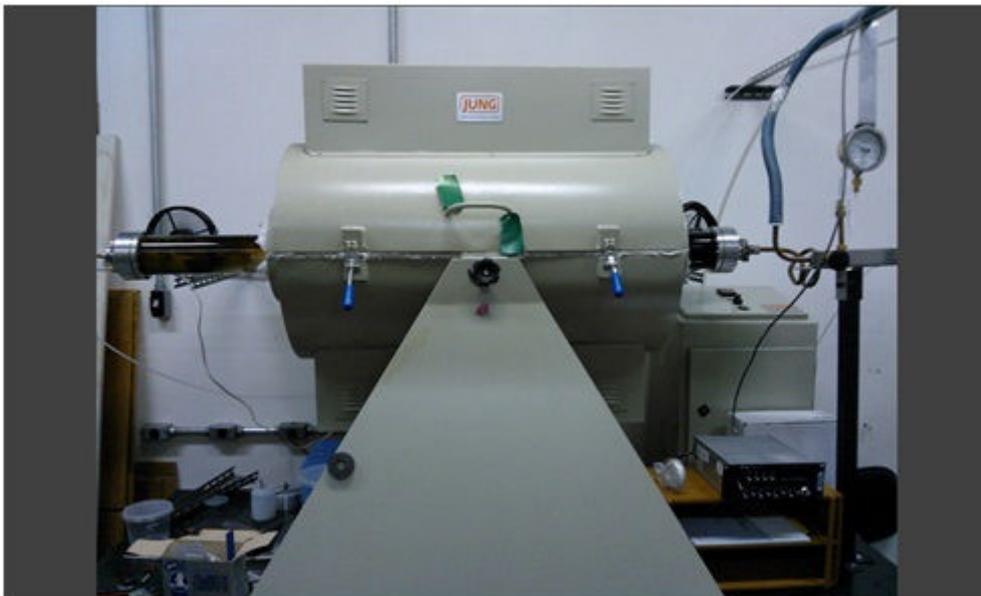


Figura 3.3: Foto do TOCVD Grande

3.2. Deposição de Si

Na Figura 3.4 (A), é demonstrado o reator de plasma DC pulsado que foi utilizado neste trabalho. O sistema foi construído inspirado na técnica PECVD e parametrizado pesquisas já realizadas [83]. Possui um diâmetro de 30 cm por 25 cm de altura, utilizando também uma bomba mecânica e uma bomba difusora, que fazem com que o sistema atinja um vácuo de cerca de 1×10^{-5} Torr, mas o sistema opera com uma pressão de cerca de 1×10^{-1} Torr. O reator conta também com uma fonte de tensão que pode produzir pulsos com

amplitude de cerca de -900V. A figura 3.4 (B) traz um reator de funcionamento similar, mas com dimensões maiores visando utilização de fibras mais longas. Esses reatores foram utilizados tanto para deposição de Si-amorfo na fibra, quanto deposição de Si-amorfo sobre os CNT's.

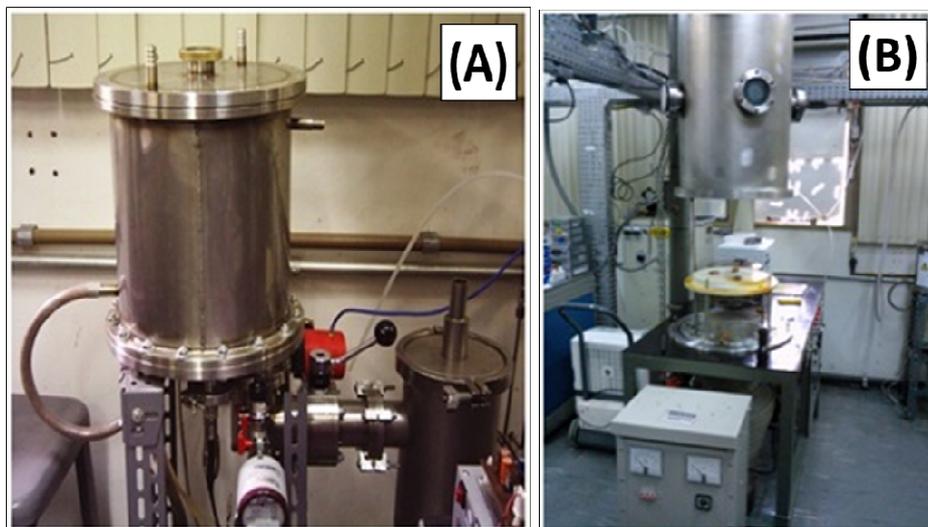


Figura 3.4: Reatores de plasma DC pulsado (A) Reator pequeno (B) Reator Grande

3.3. Preparo dos compósitos

Para a confecção de compósitos de tecidos de fibras, diferentes métodos de inserção e distribuição de resina podem ser utilizados, sendo os principais o RTM (*resin transfer molding*), o VIP (*Vacuum infusion process*).

O RTM é um processo de injeção, no qual é utilizada uma pressão maior que a atmosférica para conduzir a resina até a cavidade do molde. Já o VIP é um processo de infusão, no qual se usa uma pressão menor que a atmosférica para que a resina entre no molde.

Uma variação destes processos é o RTM light, que se trata de um sistema de injeção de resina à baixa pressão, ou seja, é um RTM assistido a vácuo [84]. Nestes sistemas, um vácuo periférico é usado como mecanismo de fechamento, enquanto uma pressão de bombeamento positiva, em conjunto com uma cavidade de vácuo é utilizada para a confecção das peças.

Caracteriza-se por um método simples e de pequeno investimento, já que necessita apenas uma bomba de vácuo e um sistema básico de injeção. Este esquema é demonstrado em forma esquemática na Figura 3.5.

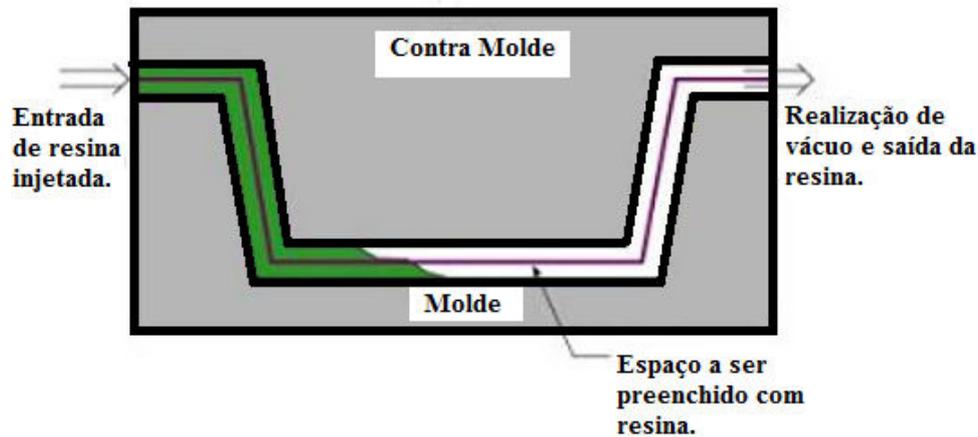


Figura 3.5: Exemplificação do RTM Light

3.3.1. Confeção do molde

Devido às experiências anteriores e facilidade de utilização e fabricação, foi projetado e construído um molde com sistema de infusão inspirado no RTM light. Na Figura 3.6 há uma foto deste molde, confeccionado de peças de alumínio, com tubulações em cobre, mangueiras de poliuretano ou silicone e válvulas em latão. As entradas para bomba de vácuo, para ar comprimido e para o mano vacuômetro estão localizadas na parte superior da tampa do recipiente de resina e conectadas ao molde por mangueiras. Válvulas foram estrategicamente colocadas para isolar a entrada de ar comprimido e a bomba de vácuo, quando necessário. O molde pode ser isolado do sistema com a inserção de grampos na mangueira de silicone. Assim sendo, é possível fazer o processo de retirada de ar da resina (para evitar a formação de bolhas), visto que a mesma é inserida no recipiente já misturada com o endurecedor.

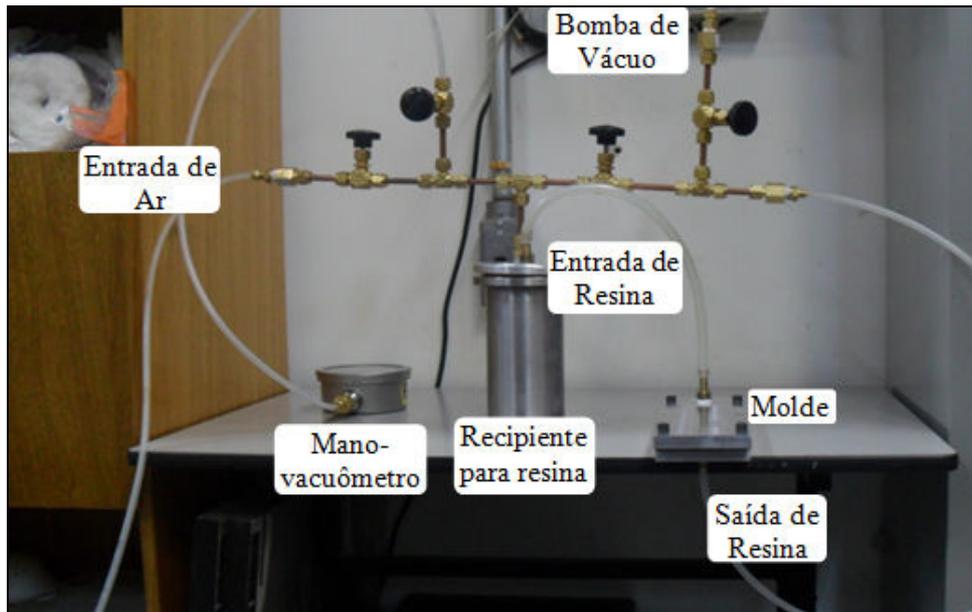


Figura 3.6: Foto do molde para confecção dos compósitos

Foram confeccionados um molde e um contra molde rígidos, compostos por duas placas planas e polidas de alumínio e por uma placa de borracha de 5mm, vazada como demonstrado na Figura 3.7. A placa de borracha tem a finalidade de vedar o molde (para fazer vácuo e contra vazamento de resina) e por isso parafusos são utilizados para auxiliar o fechamento.

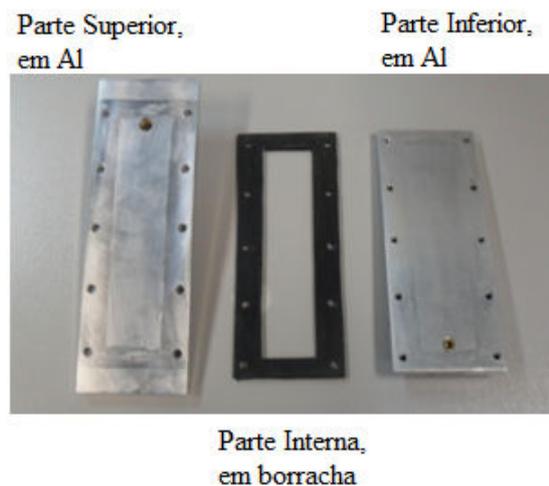


Figura 3.7: Foto das partes separadas do molde confeccionado

Inicialmente, essa placa de borracha sofria uma deformação em torno de 1mm, no fechamento do molde o que fornecia um compósito com 4mm de espessura. Entretanto, desta maneira o controle de espessura era dependente do torque empregado aos parafusos e da flexibilidade da placa de borracha, variáveis sujeitas à força empregada pelo operador e ao tempo de uso. Para melhor controle da espessura, placas laterais com parafusos foram instaladas, as quais permitem ajustes mais precisos com auxílio de um paquímetro, conforme Figura 3.8.



Figura 3.8: Foto do detalhe do molde mostrando o controle na espessura.

3.3.2. Infusão e cura da resina

A resina utilizada para a produção do compósito é a Araldite LY 1316 com endurecedor REN HY 150 BR, na proporção de 100:15. Este sistema resina/endurecedor possui uma viscosidade a temperatura ambiente de 800 a 1200 MPa e um tempo de gel de 80 minutos, portanto é ideal para infusão ou injeção. Antes da produção de cada compósito é feito um polimento nos moldes passado o desmoldante RENLEASE QZ5111, evitando que a resina grude no molde. Para confecção das peças, são utilizados seis pedaços de fita de carbono unidirecional ou nove pedaços da fibra bidirecional que são empilhados e colocados no molde.

Inicialmente foi feito o vácuo no molde, atingindo a pressão de -1 bar, durante 10 minutos com a finalidade de retirar as bolhas causadas pela mistura da resina e do endurecedor. Após este período, a válvula para a bomba de vácuo

é fechada e a válvula de entrada de ar comprimido é aberta lentamente, até que a resina comece a sair do recipiente e entrar no molde, fechando-a quando a pressão atingir 0,5 bar. Quando a resina surge na outra extremidade do molde, deixa-se de injetar a resina e este fica em repouso durante 24h para a pré-cura da resina.

Após este período, os cabos são desconectados e o molde é levado para uma estufa, onde é realizada a cura final da resina, seguindo as orientações do fornecedor, as temperaturas e tempos utilizados no processo de cura da resina estão apresentados na Tabela3.2.

Tabela3.2 - Cura da resina (Fonte: Max epóxi).

Tempo (horas)	Temperatura (°C)
2	70
2	90
2	120
15	150

Os compósitos produzidos possuem as medidas de 4 x 50 x 120 mm, e as amostras foram cortadas nas medidas 4 x 8 x 24 mm conforme solicitadas para o teste de cisalhamento: largura = espessura x 2; comprimento = espessura x 6. Produzindo 5 amostras de corpos de prova.

Na Fig. 3.9 segue o fluxograma utilizado na obtenção dos compósitos:

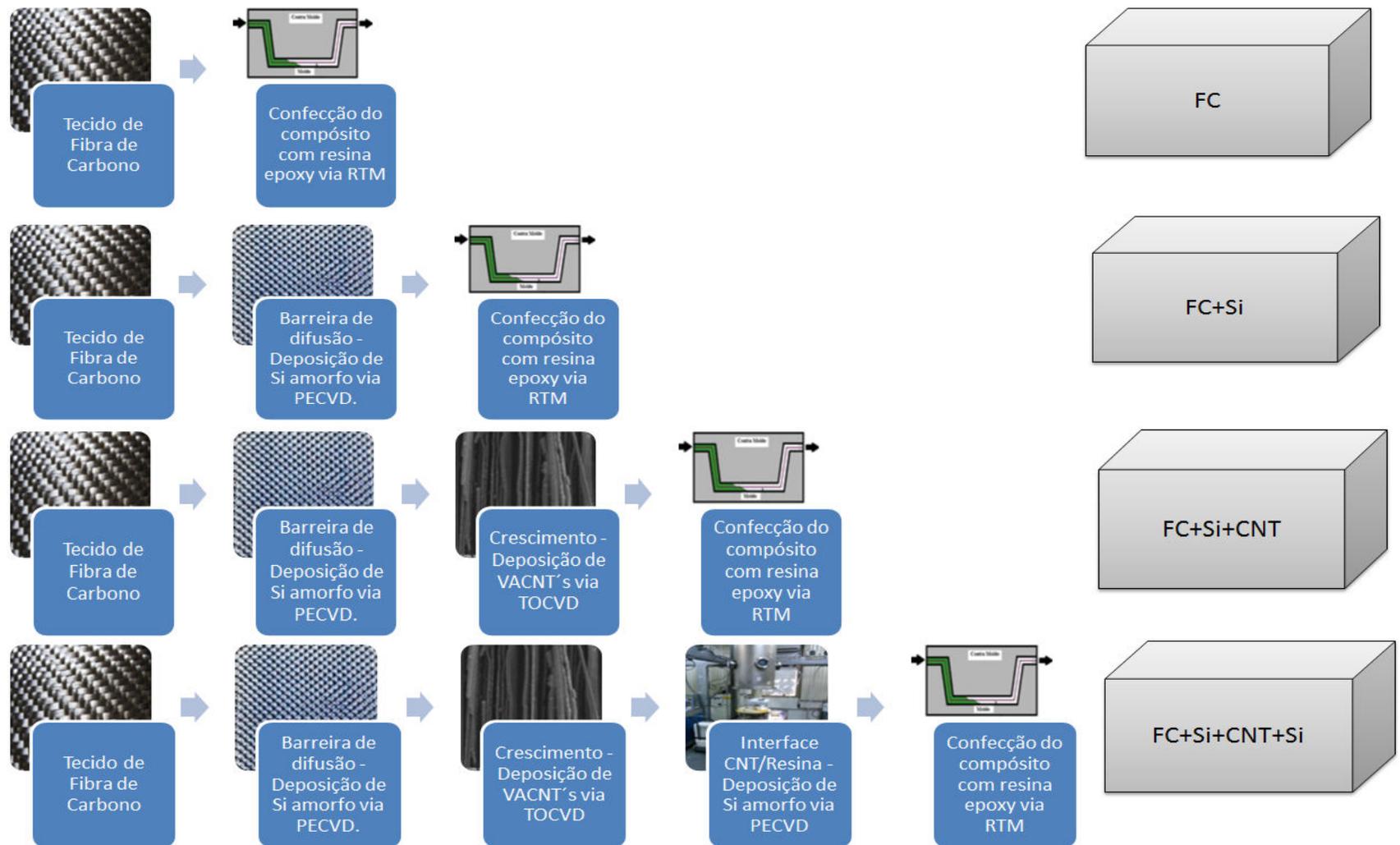


Figura 3.9: Fluxograma de obtenção dos diversos tipos de amostras.

3.4. Caracterização morfológica

3.4.1. Espectroscopia Raman

A coleta dos espectros Raman foi através do modelo Renishaw 2000, com comprimento de onda de excitação no visível (514,5nm), e cinco acumulações, utilizando um laser de argônio. O equipamento está instalado no LAS/INPE. Foi utilizada uma amostra de diamante cristalino para calibração do sistema de acordo com o pico característico do diamante (1332 cm^{-1}).

3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para as análises das amostras deste trabalho foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV): um JEOL JSM 5610 VPI, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

3.4.3. Microscopia Ótica

Para coleta das imagens pela técnica de microscopia ótica foi utilizado microscópio ótico Leica modelo DMRXP pertencente à Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do CTA (AMR/IAE/CTA). Foram estudadas as principais características das superfícies de fratura dos compósitos.

3.5. Caracterização Mecânica

3.5.1. Tração

Apesar do objetivo deste trabalho ser a avaliação das propriedades interlaminares do compósito produzido, foram também realizados ensaios de tração para a comprovação de que o crescimento de nanotubos de carbono sobre a fibra não afetava suas propriedades longitudinais. Foram produzidos 30 corpos de prova de cada amostra, com feixes de multifilamentos com 4,5 cm de comprimento, os quais foram colados em pedaços de cartolina de 2 x 4,5 cm, como ilustra a Figura 3.10 abaixo:

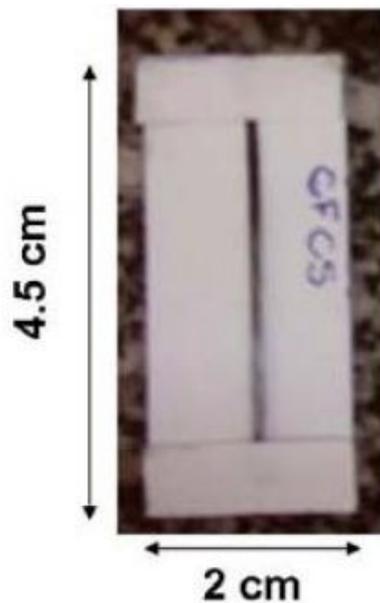


Figura 3.10: Foto do corpo de prova do ensaio de tração.

Os testes de tração foram realizados em um equipamento da marca Com-ten Industries, modelo 95TL, utilizada para ensaios universais, no modo tração, a uma velocidade 0,025 mm/s, com célula de carga de 4,4 KN. Apenas a força de ruptura máxima foi registrada para comparação. Antes de cada teste, o papel suporte foi cortado para evitar sua interferência nas medidas.

3.5.2. Cisalhamento interlaminar

Os testes de cisalhamento interlaminar foram realizados com Máquina de ensaio universal, marca Instron (10 KN), modelo 1131, com dispositivo de flexão de 3 pontos, segundo a norma ASTM 2344, e as fraturas dos corpos de prova são analisadas através de Microscopia Óptica. Com corpos-de-prova apresentando as dimensões respeitadas pela norma: largura (2xEspessura) e comprimento (4xEspessura). Esta máquina de ensaio está instalada na Divisão de Materiais do IAE (AMR-IAE)

3.5.3. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As análises de DMA foram feitas em um equipamento DMA da TA *Instruments*, modelo 2980, acoplado a um termo-analizador, em ambiente atmosférico, pertencente e instalado na Divisão de Materiais do IAE (AMR-IAE). Os testes de DMA seguirão a norma ASTM E1640 de 2 pontos e pretende determinar a temperatura de transição vítrea, Tg. O objetivo é verificar se a presença dos nanotubos e as interfaces a serem testadas têm influência no processo de cura da resina, com alteração de sua Tg.

As amostras de compósitos curadas foram submetidas às análises dinâmico-mecânicas (DMA). O equipamento foi operado no modo single cantilever (2pontos), utilizando frequência fixa de 1 Hz, amplitude de oscilação de 30 μm , taxa de aquecimento de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, da temperatura ambiente até 250 $^{\circ}\text{C}$. Os corpos de prova, com dimensões (4x4x2) mm^3 , receberam torque de 0,56 N.m. Foram registrados gráficos de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e de tangente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura. O objetivo desta análise é observar os valores de E' ao longo do aumento da temperatura para as diferentes amostras, assim como a obtenção dos valores de Tg através dos picos de E'' e de $\tan \delta$.

3.6. Caracterização Elétrica

Uma das características mais relevantes associada aos nanotubos de carbono esta a elevada condutividade elétrica. Nesse sentido, as propriedades elétricas dos compósitos com a adição desses materiais precisam ser avaliadas.

O comportamento elétrico global de muitos sistemas químicos ou físicos é muitas vezes ditado por uma série de processos, que às vezes são fortemente acoplados (interfaces sólido|líquido, sólido|sólido), e que possuem tempos de resposta distintos para qualquer tipo de excitação sofrida pelo sistema.

Quando nos deparamos com tais sistemas, uma das ferramentas mais eficazes para a identificação destes processos é a técnica de espectroscopia de impedância. Nessa técnica é realizada uma perturbação senoidal à amostra e o sinal de resposta a essa perturbação é computado para a determinação da impedância do material em função de um intervalo de frequências. A partir dessa técnica pode-se inferir o mecanismo de condução elétrica no material [85].

Por outro lado, um dos parâmetros físicos de grande importância, utilizado na caracterização elétrica de materiais é a *resistividade elétrica* em relação a uma corrente contínua (DC)(Ω), que é uma característica ou propriedade física de cada material ou elemento específico. Existem vários métodos experimentais usados para a sua determinação, neste trabalho será usado o Método de duas pontas (ou de dois terminais) que são frequentemente de fácil compreensão e aplicação prática. Este é um método bastante comum e de rápida realização. Conhecendo-se com precisão as dimensões do material, pode-se fazer uma medida direta de sua resistividade elétrica medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico.

Podemos determinar a resistência entre dois pontos quaisquer de um material, aplicando-se uma diferença de potencial V (ou tensão elétrica) entre estes pontos e medindo a corrente elétrica i que flui entre eles. Desta forma, a resistência do material será dada pela equação 1 [85].

$$R = \frac{V}{i} \quad (1)$$

A equação 1 é a expressão matemática para a lei de Ohm, que é verificada em muitos materiais isotrópicos, nos quais as propriedades elétricas são as

mesmas em qualquer direção analisada. Para esses tipos de materiais, a corrente elétrica no interior do material varia linearmente com a tensão aplicada, sendo a resistência elétrica R , a constante de proporcionalidade entre essas duas grandezas. Se a equação (1) for obtida experimentalmente, dizemos que o material analisado é um condutor (ou resistor) ôhmico. As grandezas V , i e R são grandezas macroscópicas de grande interesse quando estamos fazendo medidas elétricas em materiais. Já a grandeza (Ω) é importante quando o interesse é o comportamento fundamental da matéria [84]. Podemos também definir a condutividade elétrica (σ), que é o inverso da resistividade elétrica, ou seja:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

Sendo a resistividade elétrica, que é uma grandeza intrínseca do material analisado, a partir de suas dimensões definimos matematicamente a resistividade elétrica na forma:

$$\rho = \frac{VA}{il} \quad (3)$$

A Figura 3.11 esboça o arranjo experimental para este tipo de medida. Este método é válido somente se: 1) a quantidade de portadores de carga no material a ser analisado for alta; 2) sob pequenas variações de temperatura, a densidade desses portadores não seja muito afetada (como no caso de materiais ôhmicos) [85].

O circuito elétrico contido no retângulo pontilhado equivale ao tocarmos os pontos A e B do material com os terminais de um multímetro comum. A leitura, em ohms (V/i), e as dimensões das amostras são usadas no cálculo, utilizando a equação (3). Para materiais de alta resistividade elétrica é necessário usar os equipamentos fonte e amperímetro, separadamente.

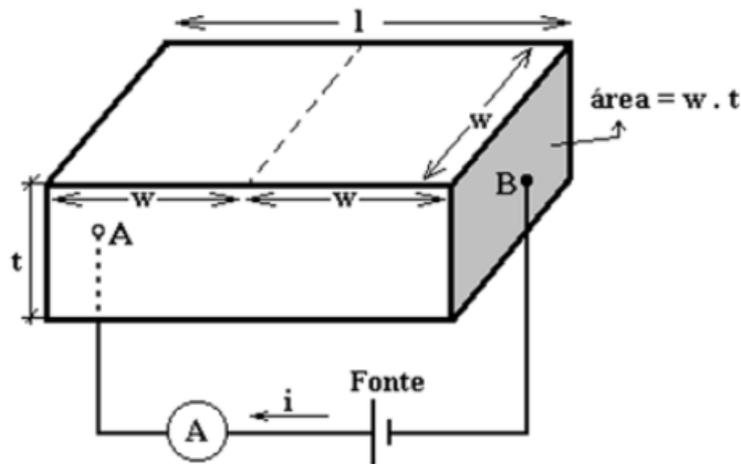


Figura 3.11: Imagem do arranjo experimental para o método duas pontas (ou de dois terminais)

Fonte:[84].

Existem vários métodos descritos na literatura que podem ser usados para o cálculo e a determinação da resistividade elétrica DC (corrente contínua) ou AC (corrente alternada) em sólidos. A partir de cada medida determina-se a resistência para cada tipo de excitação

No caso da resistividade DC, a amostra é excitada por um campo elétrico DC e no caso da resistividade AC, a amostra é excitada por um campo elétrico AC.

Medidas elétricas DC foram obtidas utilizando um Eletrômetro Source Meter 2400 Keithley (Figura 3.12). Quando se trata dos elétrons da corrente atravessarem de um ponto a outro em um determinado "corpo", a sua interação acaba sendo dependente das dimensões, por isso todas as amostras foram produzidas em mesmo formato (cúbico), sendo de 4 mm cada aresta (Figura 3.13A). Para minimizar a interferência de filmes finos de resina e de silício amorfo, formados durante a fabricação, todas as amostras passaram por uma série de lixamento (da lixa 400, 600 até a 2000) seguidas de polimento com pasta de diamante. Dessa forma, as pontas das fibras e dos nanotubos ficam expostas fazendo contato direto com um filme fino de ouro depositado

sobre as superfícies, filme que torna a superfície de contato homogênea a fim de realizar melhor contato durante as medidas elétricas (Figura 3.13B). Os eletrodos utilizados constam de placas que fazem contatos com a superfície da amostra, sendo a demonstração o sistema de contato com as amostras na Figura 3.13 (C).



Figura 3.12: Imagem do Eletrômetro Source Meter 2400 Keithley

Por outro lado, quando estamos interessados em estudar fenômenos elétricos localizados ao longo do compósito para os diversos tipos de amostra e de acordo com o sentido da fibra de carbono e o alinhamento vertical dos nanotubos sobre ela, devemos focalizar nossa atenção no sentido da diferença de potencial e a corrente elétrica em questão. Em um condutor sujeito à ação de um campo elétrico *DC*, os portadores de carga fluem na direção deste campo, definimos então duas direções de medida: paralela à fibra de carbono (Figura 3.13 A) e perpendicular (Figura 3.13 B). Sendo assim, sendo área (l^2) da seção transversal do condutor igual para todas as amostras.

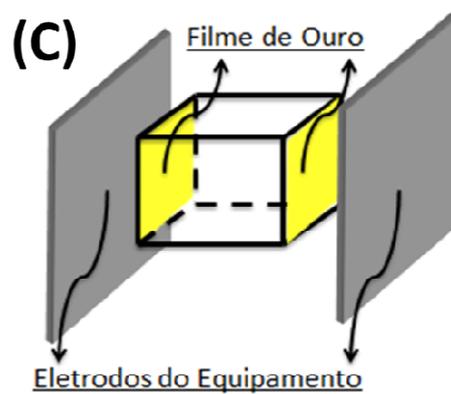
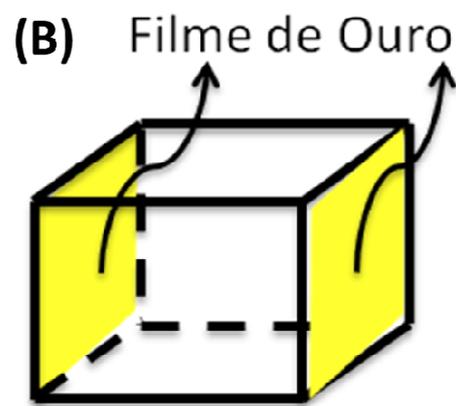
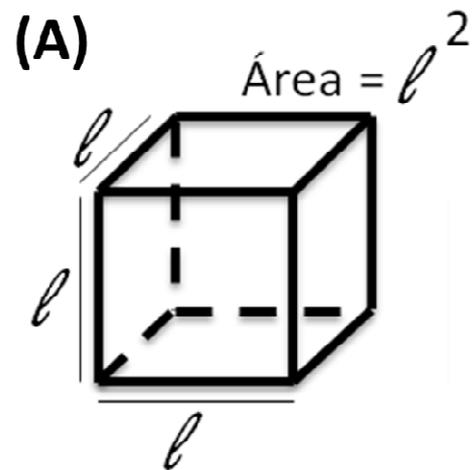


Figura 3.13: Imagens ilustrativas das características das medidas elétricas. (A) Dimensões da amostra, (B) Deposição do filme de ouro, (C) Detalhe dos eletrodos do equipamento.

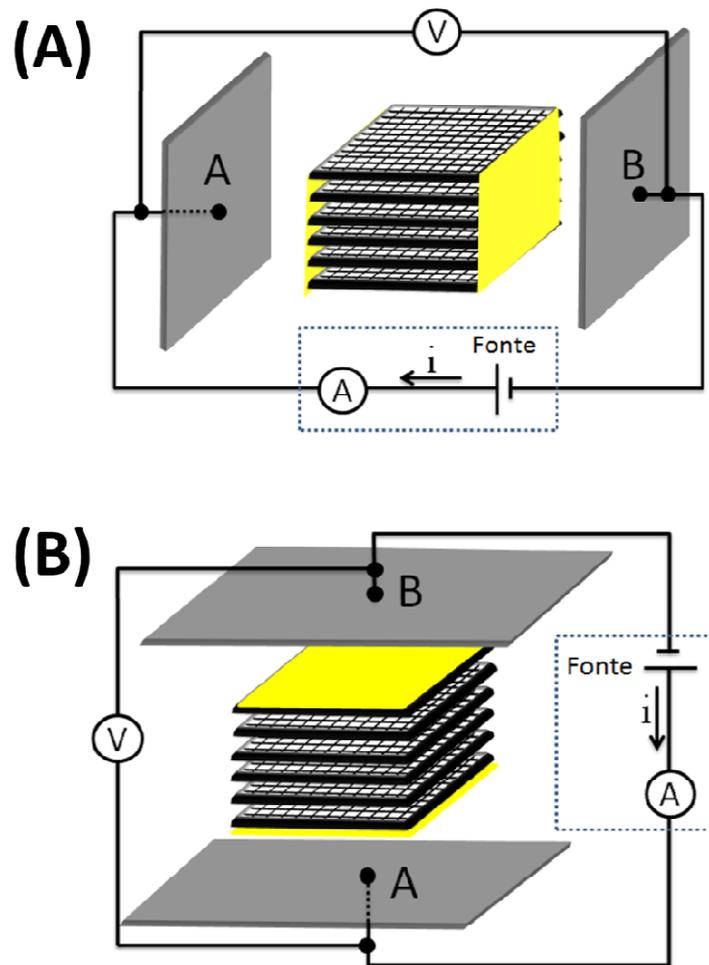


Figura 3.13: Imagem ilustrativa do arranjo experimental para o método duas pontas (ou dois terminais). A leitura, em ohms (V/i), na direção paralela (A) e perpendicular (B).

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1. Escalonamento do processo de produção

Para o escalonamento do processo de produção de CNT verticalmente alinhado sobre tecidos de fibra de carbono, tivemos que trabalhar tanto com a disposição das amostras dentro dos reatores quanto com os parâmetros de crescimento. No processo de deposição de silício, no reator de plasma com maiores dimensões, criamos um catodo oco que proporciona uma disposição radial das fibras de carbono de forma que coubessem 8 unidades, com dimensões de 9x50cm cada. (Figura 4.1 A e C). Com isso, obtivemos um filme de Si, homogêneo e bem distribuído ao longo da maior parte do tecido (Figura 4.1 D), ficando as pontas inferiores com um filme mais fino (Figura 4.1 B).

Parametrizamos a deposição de silício da seguinte forma: -700Volts de operação da fonte DC pulsada, $1,3 \times 10^{-2}$ Torr de pressão interna da câmara, e tempo de crescimento de 20 minutos. A Figura 4.2 (A) ilustra a homogeneidade do plasma obtido no catodo oco, é possível perceber que o plasma demonstra concentração dentro do catodo e entre as fibras. Para o TOCVD Grande, desenvolvemos um dispositivo, semelhante à um varal, permitindo que as fibras fiquem dispostas horizontalmente, uma sobre a outra, seguindo o fluxo de gás dentro do tubo de quartzo (Figura 4.2 B). A disposição das fibras também foi pensada de forma que o espaçamento proporcionasse o fluxo dos gases precursores entre as camadas, e que o crescimento ocorresse em ambas às faces e ao longo das fibras (Figura 4.3).

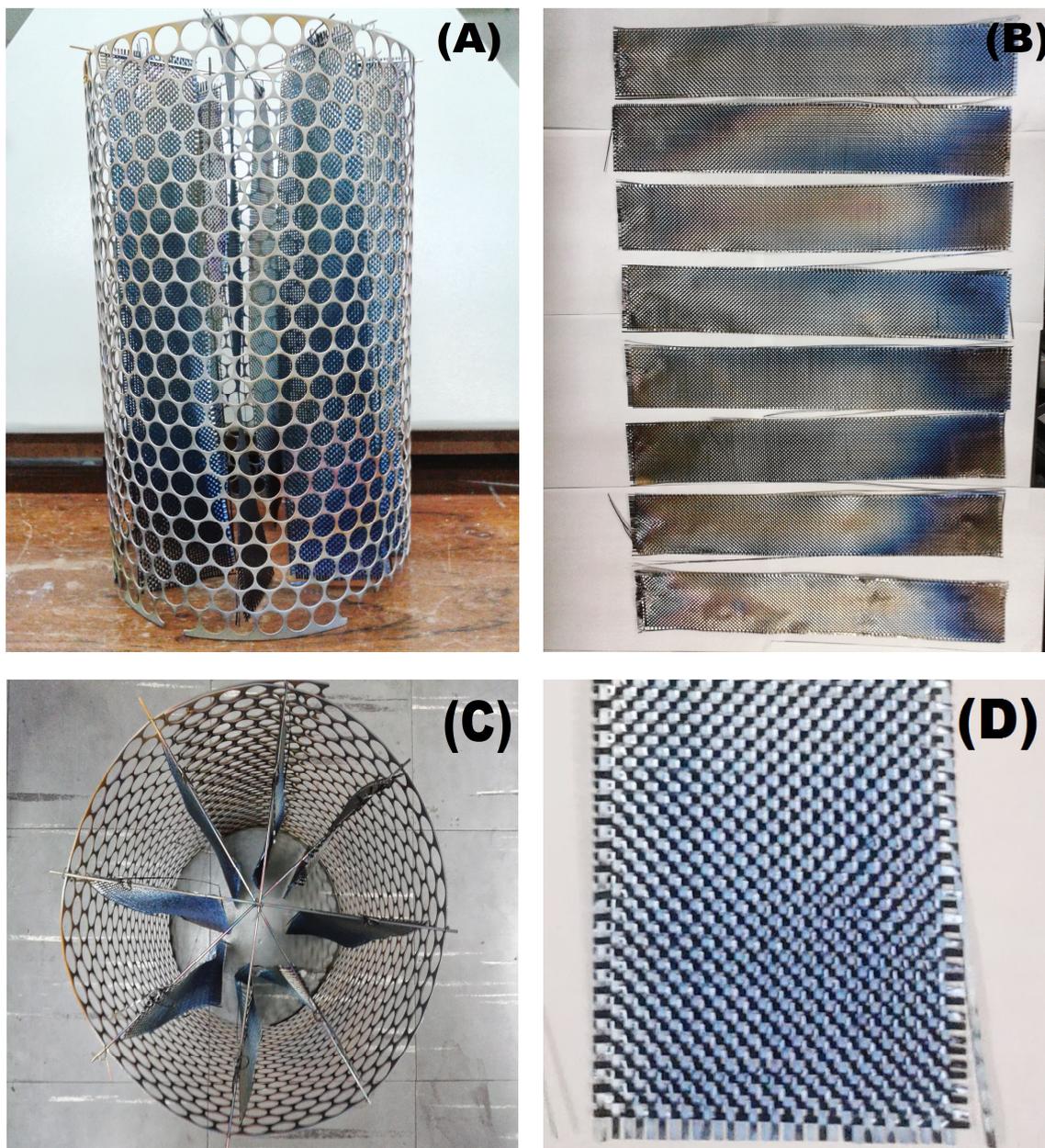


Figura 4.1: Fotos dos detalhes do processo de escalonamento da produção de deposição de Si amorfo como barreira de difusão (A) Vista lateral do dispositivo utilizado no escalonamento (B) Tecido de fibras de carbono após a deposição de Si amorfo (C) Vista superior do dispositivo utilizado no escalonamento e (D) Tecido individual de fibra de carbono após a deposição de Si amorfo.

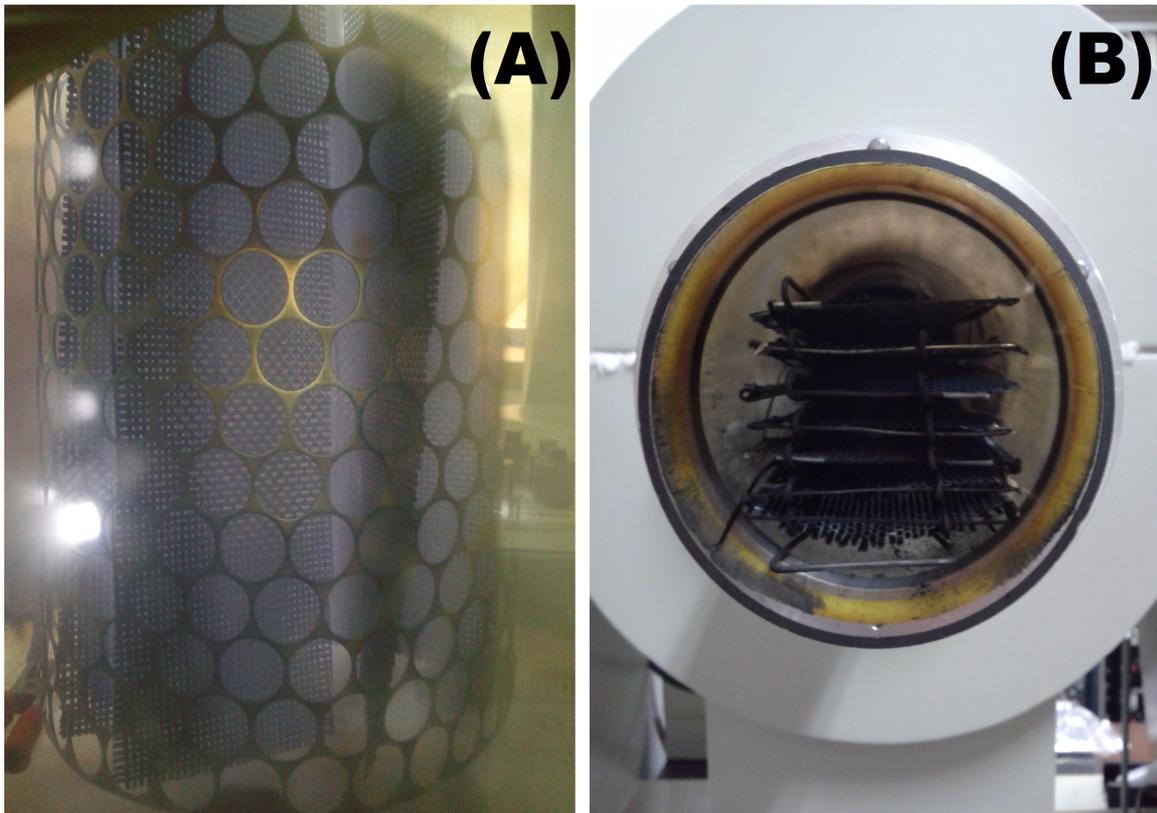


Figura 4.2: (A) Foto do plasma durante a deposição de Si amorfo, por PECVD, como barreira de difusão no processo escalonado. (B) Foto da disposição das fibras, para deposição de CNT, no processo escalonado.

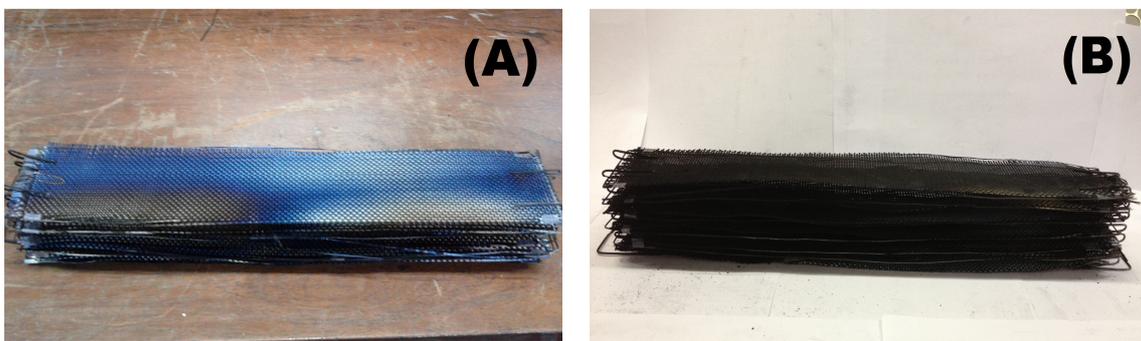


Figura 4.3: Foto do detalhe da disposição das fibras sobre o dispositivo utilizado para escalonamento do processo, fibras de carbono antes (A) e depois (B) do crescimento de CNT no TOCVD.

Para analisar o crescimento dos nanotubos, coletamos amostras ao longo da fibra seguindo o sentido do fluxo do gás ao longo do experimento (início, meio e fim) conforme indica a Figura 4.4. Uma análise morfológica dessas amostras é apresentada na Figura 4.5, podemos perceber que tanto no início quanto no fim os CNT demonstram estar alinhados no sentido vertical ao longo das fibras, no entanto, no fim esse mesmo comportamento não é encontrado, mas é possível notar a presença de CNT.

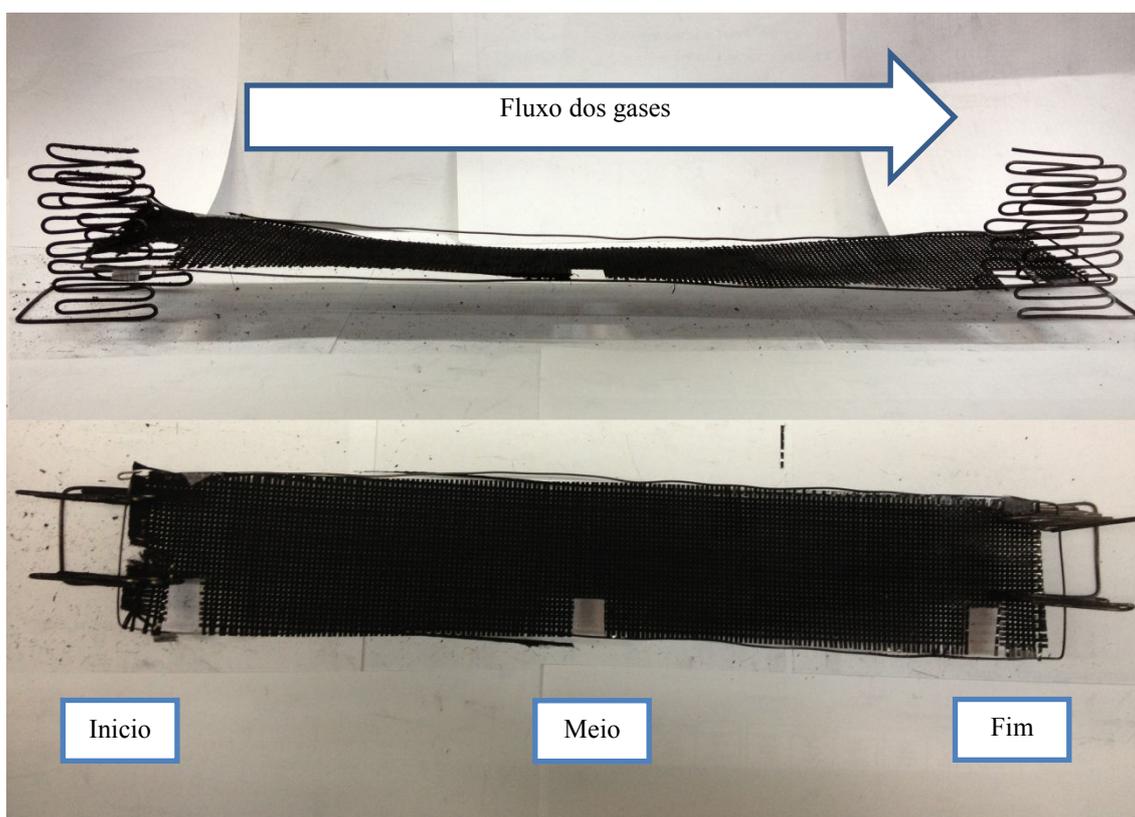
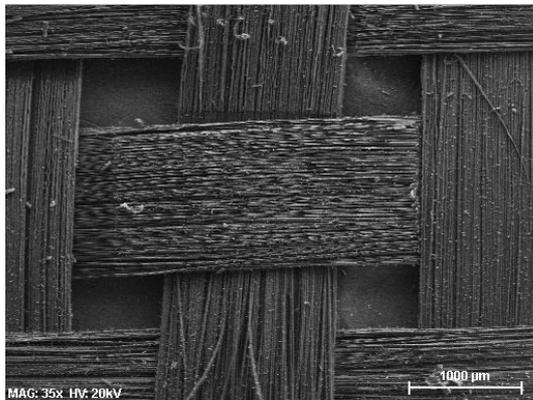
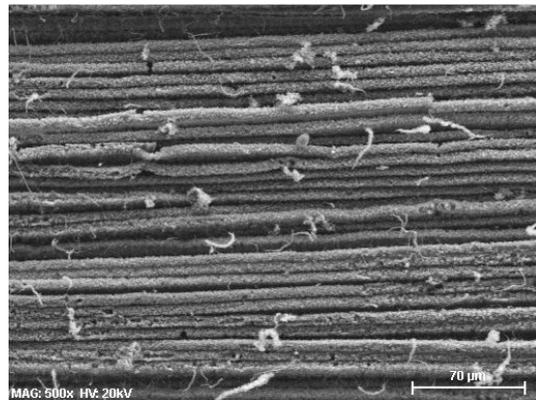


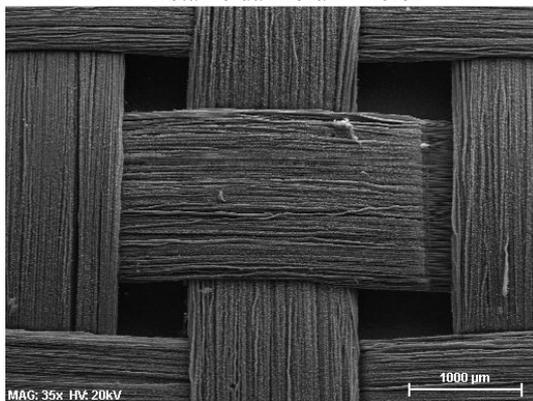
Figura 4.4: Foto das regiões de coleta das amostras, seguindo o fluxo dos gases, para análise do CNT crescido.



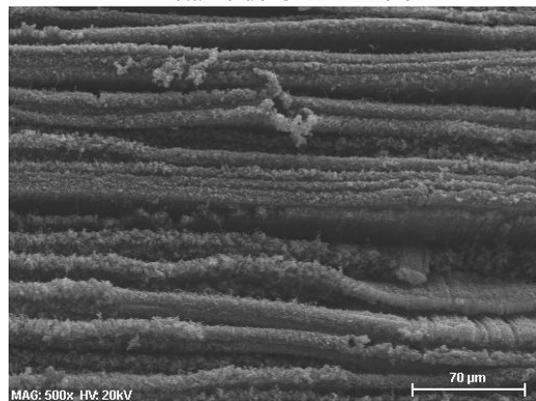
Detalhe da Fibra - Início



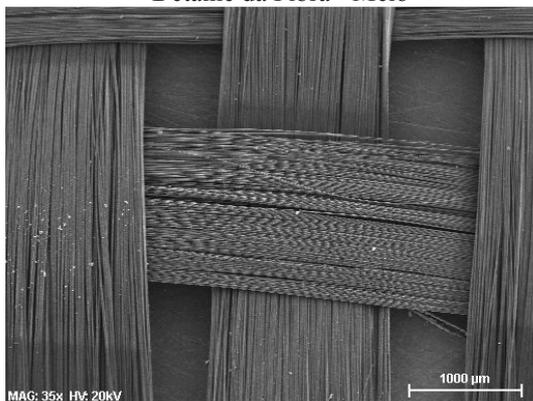
Detalhe do CNT - Início



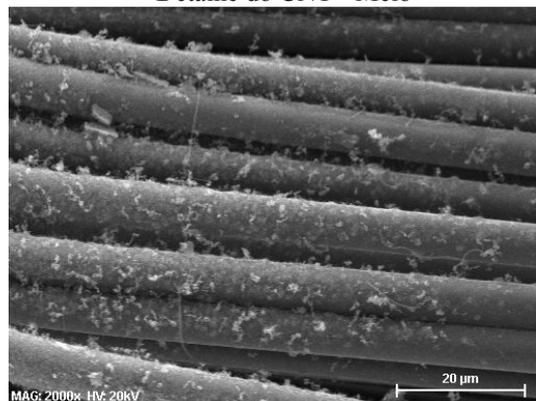
Detalhe da Fibra - Meio



Detalhe do CNT - Meio



Detalhe da Fibra - Fim



Detalhe do CNT - Fim

Figura 4.5: Micrografias obtidas pela técnica de MEV detalhando o CNT crescido ao longo da fibra de carbono, no processo escalonado, identificadas na Figura 4.4.

4.2. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 4.6 mostra micrografias obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura do tecido da fibra de carbono, podemos notar fibras com aproximadamente $7\mu\text{m}$ de diâmetro. Percebemos que na Figura 4.7 houve a formação do filme de Si-amorfo, mas não foi possível medir sua a espessura com a ampliação utilizada, aparentando ter grandeza de dezenas de nanômetros. Este formação já funciona como barreira de difusão do Fe e é ótima para iniciar a deposição dos CNT's. Na Figura 4.8 está uma análise qualitativa da composição da camada de Si, obtida por EDS/MEV. Vale ressaltar que o oxigênio e carbono podem se referir a fibra de carbono / CNT, devido à profundidade de penetração do feixe de elétron, mas é evidente a presença de Si referente à deposição por plasma DC pulsado.

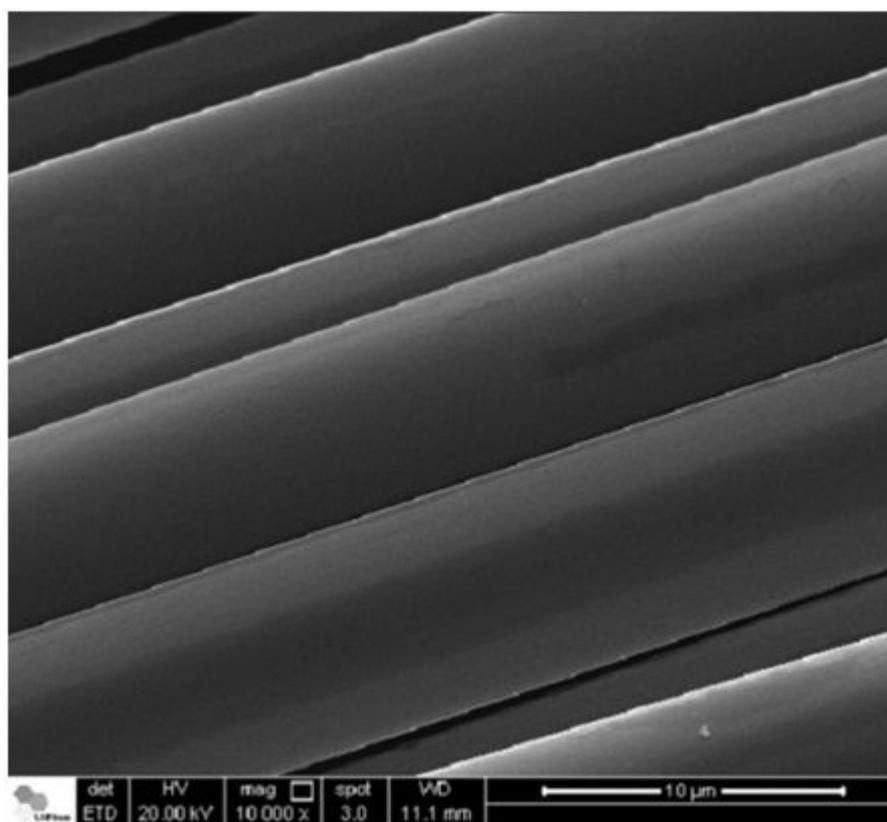


Figura 4.6: Micrografias obtida pela técnica de MEV da fibra de carbono (10.000x)

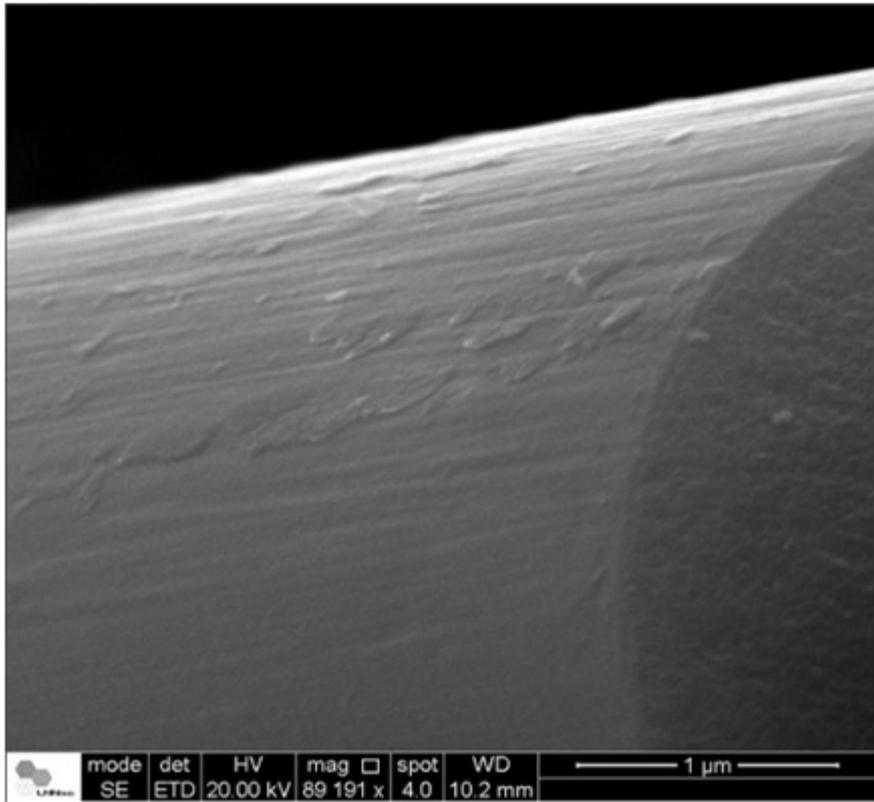


Figura 4.7: Micrografias obtida pela técnica de MEV mostrando detalhes da camada de Si amorfo, utilizada como barreira de difusão (89.191x)

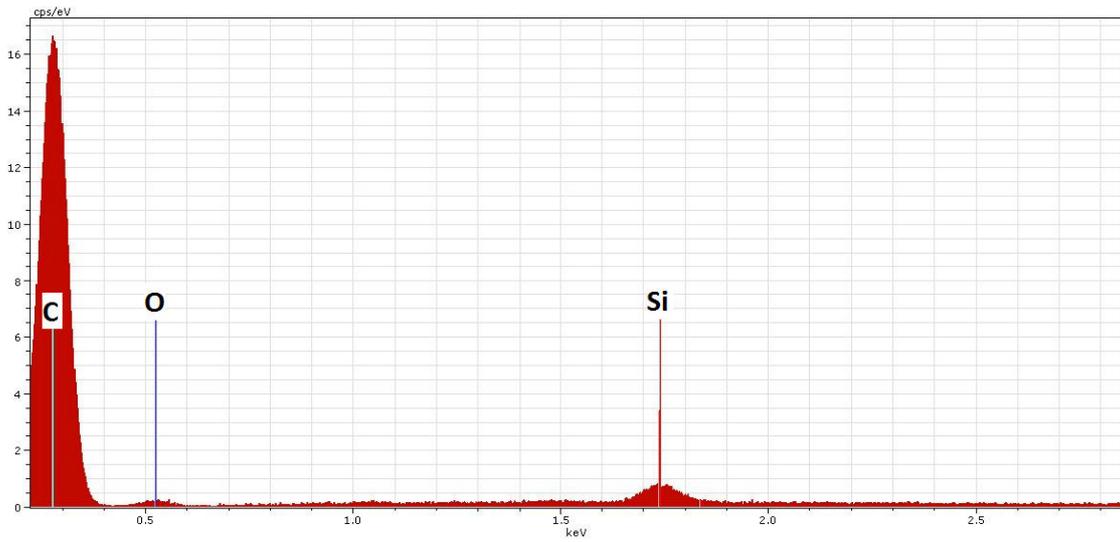


Figura 4.8: Gráfico obtido pela técnica de EDS/MEV da amostra FC+Si.

Na Figura 4.9 apresentam-se micrografias obtidas pela técnica de MEV dos CNT's formados sobre a fibra de carbono. Em (A), percebemos que formam um padrão de crescimento vertical dos CNT sobre a CF. Quando focamos a costura da trama do tecido de fibra, notamos a diminuição do alinhamento de forma gradual até perder totalmente o alinhamento (B), devido à diminuição do comprimento. Ao focar com maior ampliação, percebe-se que os VACNTs realmente possuem uma direção preferencial de crescimento, embora os CNT's não sejam totalmente verticais (C). Isto ocorre devido à presença de defeitos na estrutura do tubo, ocasionada pela presença das partículas de ferro necessárias para seu crescimento, que são inseridas continuamente no reator.

4.3. Espectroscopia Raman

As Fig. 4.10A e 4.10B, mostram a diferença entre os espectros Raman da fibra de carbono e do nanotubos crescidas sobre ela. Note que os nanotubos possuem um espectro com os picos de 1ª e 2ª ordem do grafite muito bem definidos, enquanto a fibras de carbono apresentam um espectro de carbono que tende mais para o amorfo, devido a sua estrutura turbostrática. A estrutura turbostrática é definida, principalmente, por defeitos na distância entre planos de grafeno, e é comum em fibras de carbono produzidas a partir de PAN (poliacrilonitrila) com temperaturas relativamente baixas 1000-1500°C [86].

Os picos Raman referentes a processos de dupla ressonância tem sua dependência com o comprimento de onda de laser para a coleta de espectro [87, 88, 89, 90]. Usando, então, laser com comprimento de onda de 514.5 nm, os picos que surgem em MWCNT's de 1ª ordem incluem banda D (~1354 cm⁻¹), G (~1580 cm⁻¹) e D' (~1620 cm⁻¹) e, os picos de 2ª ordem incluem um ombro (~2450 cm⁻¹), G' (~2700 cm⁻¹), D+G (~2960 cm⁻¹) e 2D'' (~3248 cm⁻¹) [91, 92]. Vale salientar também que materiais nanoestruturados, apresentam a banda G' alta, o que é característico de grafites compostos por poucas folhas de grafeno [93], ou com grande distanciamento interplanar, devido a efeitos de curvatura [94, 95].

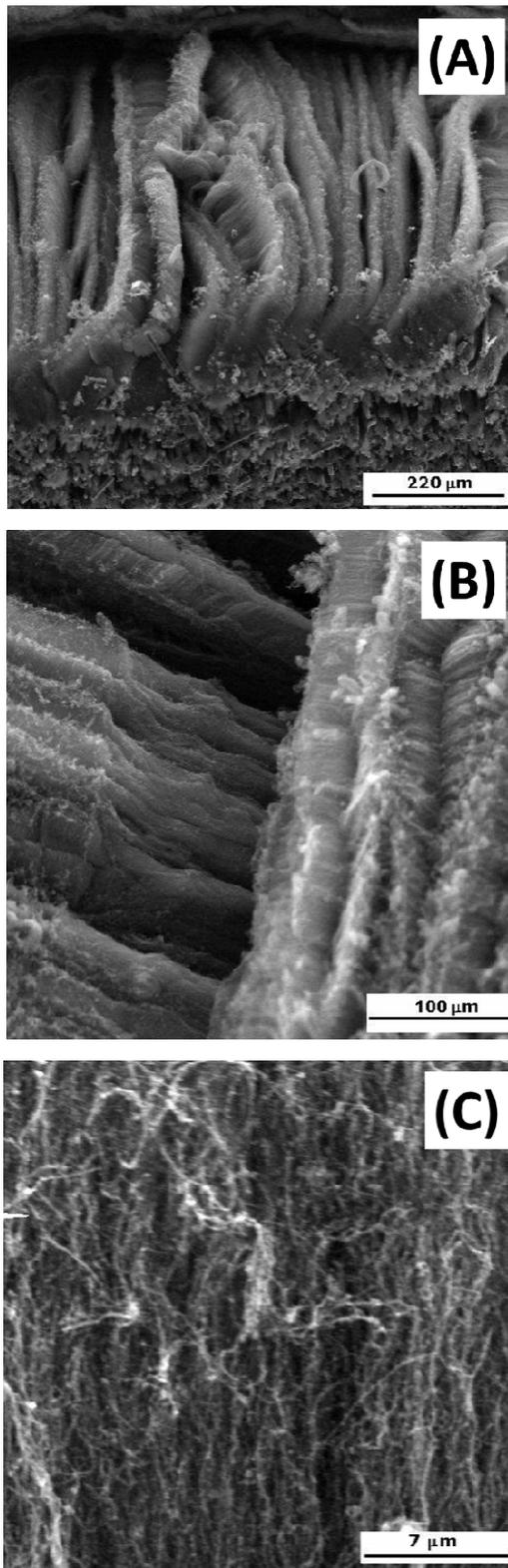


Figura 4.9: Micrografias obtidas pela técnica de MEV com diferentes ampliações em diversas regiões da CF crescido VACNT (A) 150x (B) 350x e (C) 5.000x.

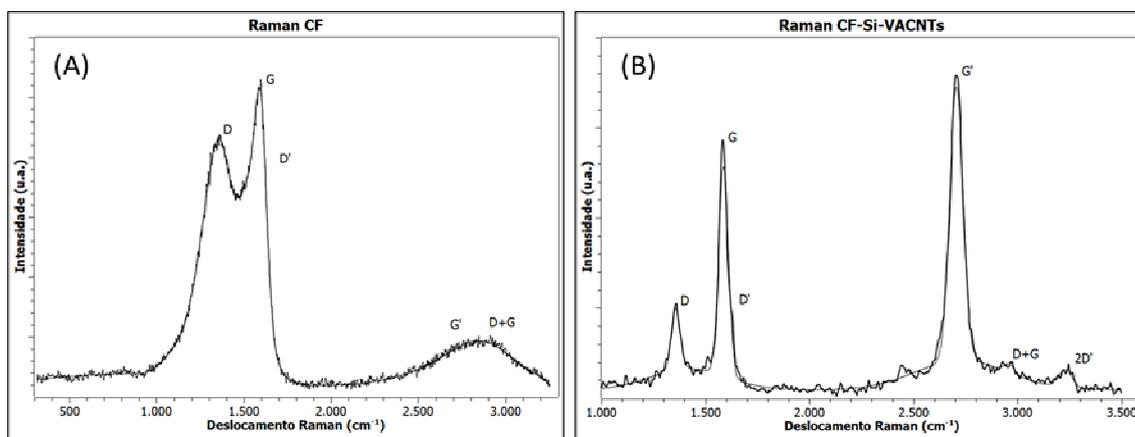


Figura 4.10: Espectros coletados pela técnica de Espectroscopia Raman da fibra de carbono. (A) Antes do processo de crescimento de CNT's. (B) Depois do processo, com CNT's e revestida por Si-amorfo.

4.4. Testes de resistência mecânica

4.4.1. Resistência à tração

Os resultados do ensaio de tração estão demonstrados na Tabela 4.1 abaixo. Onde é possível notar uma redução na carga de ruptura da fibra após o tratamento térmico, o que evidencia a retirada do *sizing*, devendo assim, considerar esta última para efeitos de comparação.

Nota-se ainda, que não houve decréscimo na carga de ruptura nem após a etapa da deposição de sílica, nem após o crescimento de nanotubos de carbono, certificando que as propriedades longitudinais foram mantidas, ou seja, que estes tratamentos não provocam a degradação da fibra.

Considerando a deposição de Silício Amorfo, pode-se notar uma considerável queda na tensão de ruptura da fibra, caracterizando assim que o plasma de silício não deve ser feito sobre a fibra sem *sizing*, já que sem esta proteção, o

plasma interage diretamente com a fibra, penetrando-a e provocando a degradação da mesma.

Tabela 4.1 - Resultados do Ensaio de Tração.

Amostra	Deslocamento (mm)	Carga (N)
FC	$0,49 \pm 0,12$	221 ± 41
FC - s/ siz.	$0,48 \pm 0,09$	164 ± 27
FC - s/ siz. - Si Amorfo	$0,35 \pm 0,15$	23 ± 19
FC - s/ siz. - Si Amorfo - NTC	$0,31 \pm 0,11$	8 ± 12
FC - c/ siz - Si Amorfo	$0,49 \pm 0,16$	173 ± 38
FC - c/ siz. Si Amorfo – NTC	$0,33 \pm 0,15$	177 ± 29

4.4.2. Cisalhamento Interlaminar

Assim como os ensaios de cisalhamento interlaminar, os ensaios de mecânica da fratura podem ser utilizados na avaliação do sucesso da obtenção de um laminado adequado para aplicações estruturais. Os mecanismos de danos em compósitos são geralmente utilizados na determinação do critério de tolerância à fratura e no estabelecimento dos protocolos de monitoramento da vida útil desses materiais quando utilizados em aplicações estruturais [95].

Na Tabela 2 são demonstrados os resultados dos primeiros testes de cisalhamento interlaminar realizado nas amostras do compósito confeccionados no INPE. É possível notar que somente com a formação da camada de Si Amorfo (FC - Si Amorfo) aumenta a tensão cisalhante do compósito (FC-Sem *sizing*), devido à sua boa aderência, apresentando promissora sua utilização como interface entre a fibra e a resina.

Após o crescimento de nanotubos de carbono, a tensão de cisalhamento apresenta uma considerável queda, mas seus resultados não podem ser considerados, pois o resultado se refere à fratura por flexão das amostras.

Tabela4.2 - Resultados do Teste de Cisalhamento

	Deslocamento (mm)	Carga (N)	Cisalhamento
Amostras	<i>Média</i>	<i>Média</i>	
FC- Sem <i>sizing</i> (Fibras de carbono tratadas termicamente a 850°C durante 5 min, sob atmosfera inerte)	0,842 ± 0,134	1263,59 ± 98,107	SIM
FC- Si Amorfo (Fibra de carbono coberta com Si-amorfo)	0,870 ± 0,022	1701,69 ± 75,486	SIM
FC- Si Amorfo-NTC (Fibra de carbono coberta com Si-amorfo e depositada CNTs)	0,570 ± 0,037	1177,29 ± 114,265	NÃO

O resultado de fratura, observado acima na tabela acima, da amostra com deposição de nanotubos de carbono, indica uma má interação entre a resina e os CNT no compósito. Por isso, passamos a buscar uma interface para promover esta melhor interação. Como o resultado da deposição de silício amorfo sobre a fibra de carbono foi muito positivo, decidiu-se investigar uma camada de Si-amorfo sobre os CNT's como possível interface CNT-resina. Testes de deposição de silício amorfo sobre os CNT são mostrados na Fig. 4.11. Detalhe de um nanotubos pode ser visto na Figura 4.11 (A) com aproximadamente 50nm de diâmetro. O filme formado recobre completamente os CNT's, seguindo sua orientação, com uma espessura de aproximadamente 75 nm de espessura, passando a estrutura (CNT recoberto por Si amorfo) para diâmetro de aproximadamente 200nm (Figura 4.11 B). Na Figura 4.11 (C) observamos que o filme não retira o aspecto de alinhamento dos CNT's sobre as fibras de carbono.

Na Figura 4.12 está uma análise qualitativa da composição da camada de Si, obtida por EDS/MEV. Vale ressaltar que o oxigênio e carbono podem se referir a fibra de carbono / CNT, devido à profundidade de penetração do feixe de elétron, mas é evidente a presença de Si referente à deposição por plasma DC pulsado.

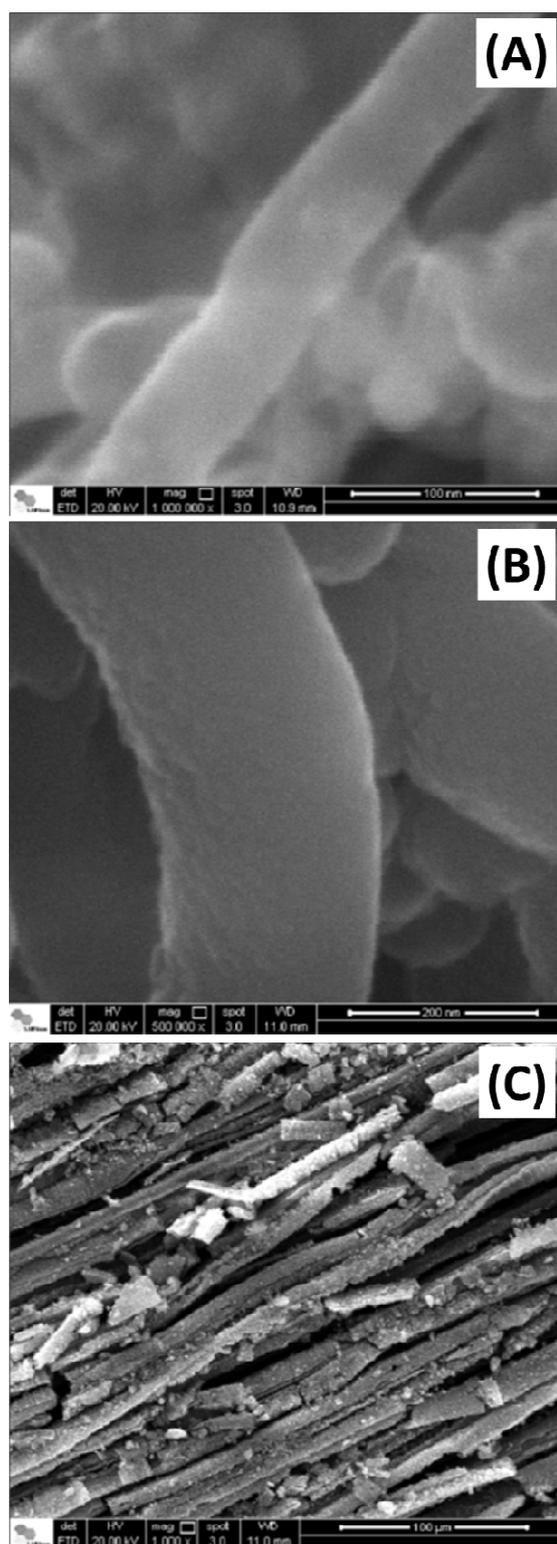


Figura 4.11: Imagens obtidas pela técnica de MEV mostrando detalhes da camada de Si amorfo, utilizada como interface CNT/Resina: (A) 1.000.000x, (B) 500.000x, (C) 1.000x.

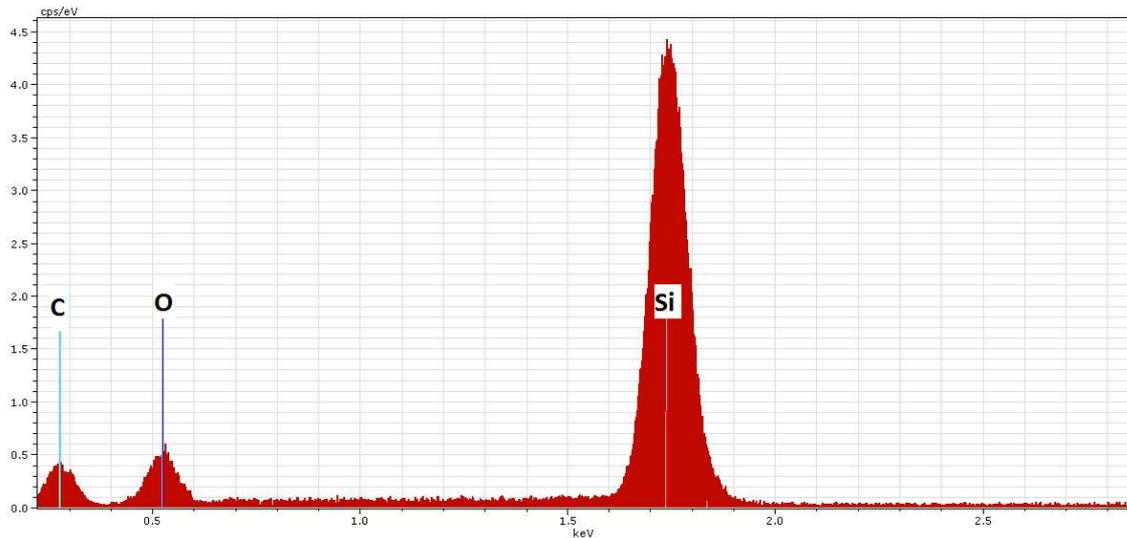


Figura 4.12: Gráfico obtido pela técnica de EDS/MEV da amostra FC+SI+CNT+SI.

A figura 4.13 apresenta os resultados posteriores obtidos de resistência ao cisalhamento interlaminar utilizando-se o ensaio de três pontas, em 6 amostras. Como pode ser verificado, para todas as amostras no início de aplicação da carga apresentam uma leve curvatura, com concavidade para baixo, seguida por uma crescente inclinação da curva até a ruptura, esse comportamento está relacionado à acomodação dos apoios da máquina de ensaio à superfície da amostra. Observou-se, também, que todas as amostras ensaiadas dos compósitos, que sofrem algum tipo de modificação (FC+SI, FC+SI+CNT e FC+SI+CNT+SI) apresentaram valores menores de resistência ao cisalhamento interlaminar do que a amostra inicial (FC).

A média da resistência ao cisalhamento interlaminar está na Figura 4.14. A última amostra (FC+SI+CNT+SI) apesar de apresentar a menor resistência (Tabela 4.3), demonstra uma alteração do comportamento em relação aos outras, após atingir a resistência máxima ao cisalhamento interlaminar, a amostra ainda tem capacidade de absorver um pouco mais de energia até a ruptura. Ou seja, passou a ter resiliência, este fato pode estar relacionado à melhora de aderência na interface CNT/Resina que proporciona a capacidade dos nanotubos de absorver mais energia antes de transferi-la para as fibras.

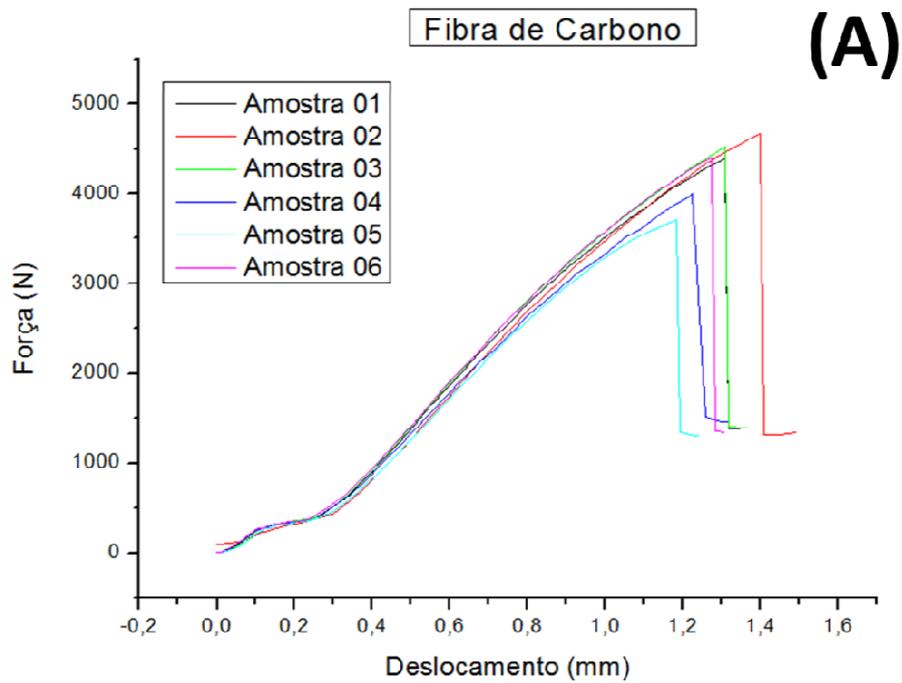


Figura 4.13: Curvas obtidas pela técnica de Cisalhamento Interlaminar das amostras (A) FC e resina (Fibra de carbono e resina).

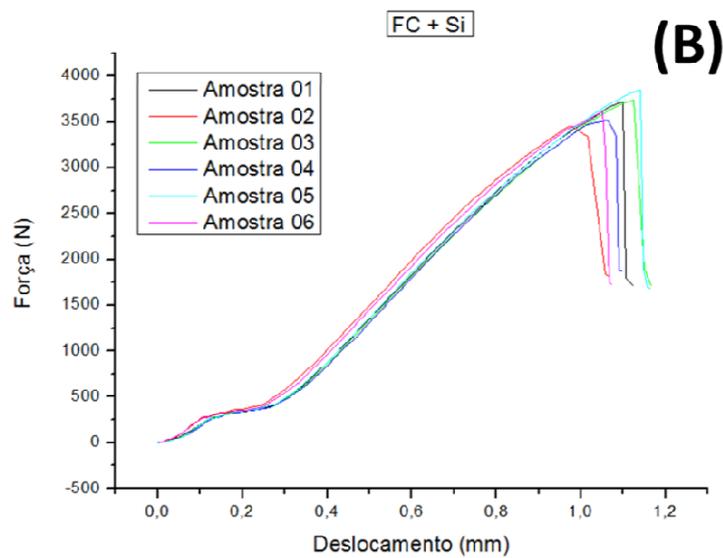


Figura 4.13: Curvas obtidas pela técnica de Cisalhamento Interlaminar das amostras (B) FC+Si (Fibra de carbono revestida com Si e resina)

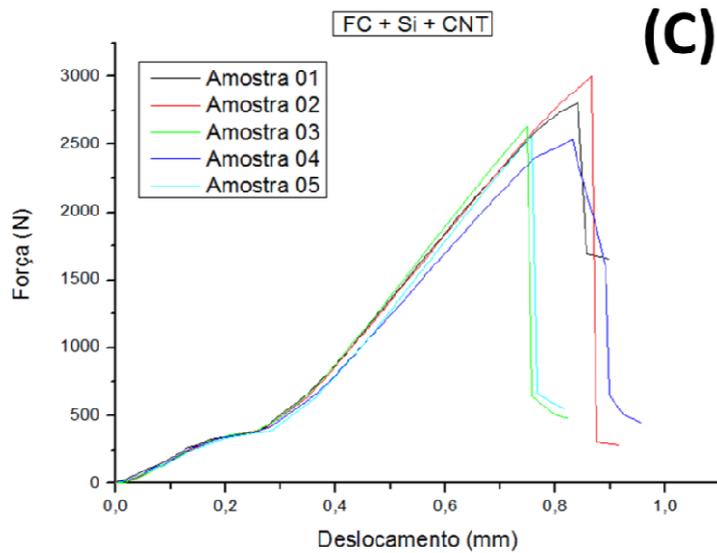


Figura 4.13: Curvas obtidas pela técnica de Cisalhamento Interlaminar dos compósitos (C) FC+Si+CNT (CNT crescido sobre a fibra de carbono revestida com Si amorfo e resina)

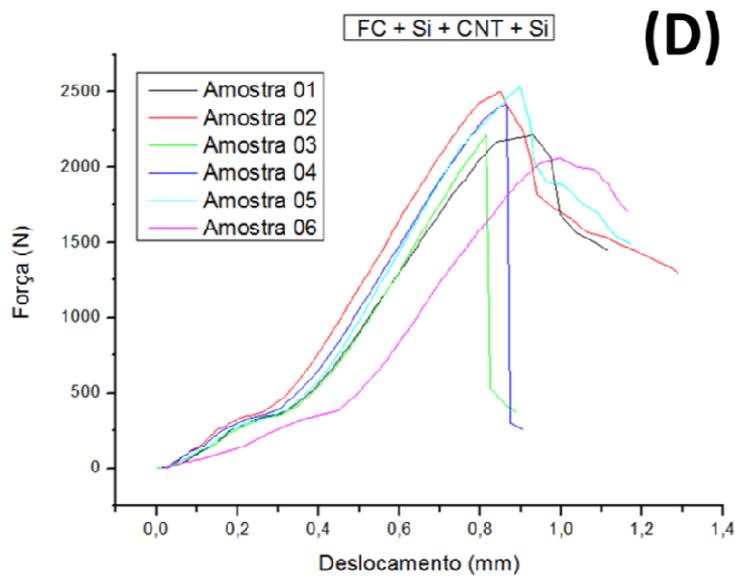


Figura 4.13: Curvas obtidas pela técnica de Cisalhamento Interlaminar dos compósitos (D) FC+Si+CNT+Si (Si amorfo depositado sobre CNT crescido sobre a FC revestida com Si amorfo e resina)

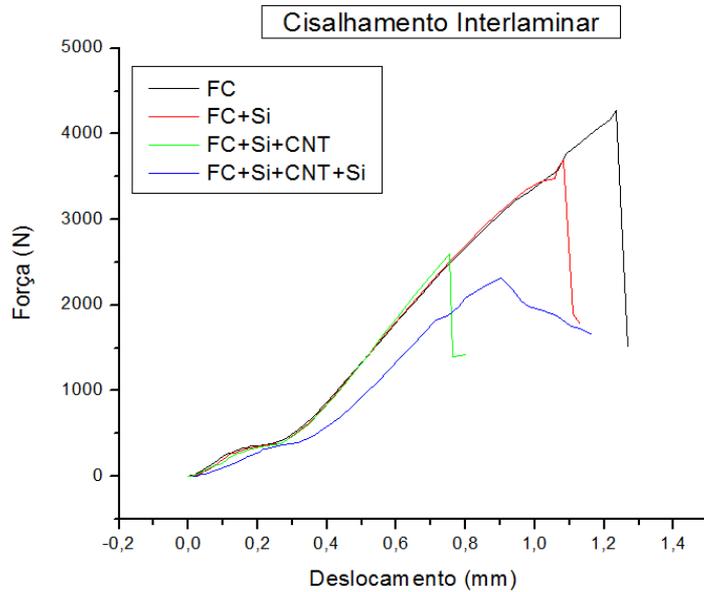


Figura 4.14: Curvas das médias obtidas pela técnica de Cisalhamento Interlaminar dos compósitos: FC, FC+Si, FC+Si+CNT e FC+Si+CNT+Si obtidos das curvas de Cisalhamento Interlaminar da Figura 4.12.

Isso é refletido no deslocamento admitido pelo compósito, que obteve resultados semelhantes aos compósitos de melhores resistências interlaminar e sem nanotubos.

Tabela 4.3- Resultados do Teste de Cisalhamento

	Deslocamento (mm)	Carga (N)	F^{sbs} (Mpa)	Cisalhamento
Amostras	<i>Média</i>	<i>Média</i>	<i>Média</i>	
FC	1,29 ± 0,62	2011 ± 79	55 ± 5	SIM
FC+SI	1,08 ± 0,51	1902 ± 126	43 ± 2	SIM
FC+SI+CNT	0,83 ± 0,32	1196 ± 95	30 ± 2	NÃO
FC+SI+CNT+SI	0,87 ± 0,34	1136 ± 130	29 ± 2	SIM

Após o teste de cisalhamento, é possível avaliar as fraturas ocorridas. Na Tabela 4.3, a amostra FC+SI+CNT não apresentou cisalhamento interlaminar, onde se pode demonstrar o motivo pelo qual não ocorreu, já que não possui uma interface CNT/Resina, resultando em fraturas características de testes de flexão e não de cisalhamento interlaminar. Este fato pode ser explicado pela falta de aderência dos nanotubos, necessitando assim de uma funcionalização para melhorar esta relação, ou ainda pela melhora nas propriedades cisalhantes, que foram obtidos na amostra FC+SI+CNT+SI com a deposição de silício amorfo sobre os CNT.

4.4.3. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As amostras de resina e dos compósitos foram curadas e então foram submetidas às análises dinâmico mecânicas, para a verificação da variação do módulo de armazenamento (E') e da T_g através dos picos do módulo de perda (E'') e da tangente de perda ($\tan \delta = E'' / E'$).

O módulo de armazenamento está relacionado com a mobilidade das cadeias poliméricas. Tudo o que dificulta a mobilidade das cadeias, aumenta o E' . Sendo assim, é uma medida da rigidez do material. Vale ressaltar que o E' obtido pelo DMA representa o componente puramente elástico. Portanto, a rigidez obtida pela análise de DMA tem um significado diferente daquela obtida por ensaios mecânicos, onde a amostra é deformada plasticamente.

A Figura 4.15 mostra as curvas DMA obtidas para as amostras de compósitos: (A) FC, (B) FC+Si, (C) FC+Si+CNT e (D) FC+Si+CNT+Si.

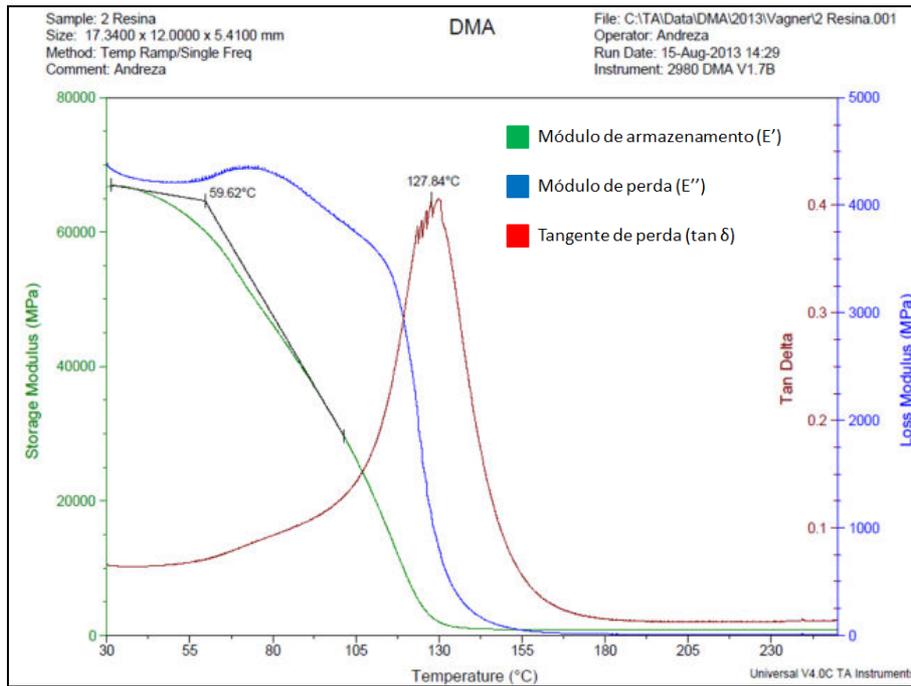


Figura 4.15 - Curvas obtidas pela técnica de DMA do compósito: (A) FC e resina (Fibra de carbono e resina).

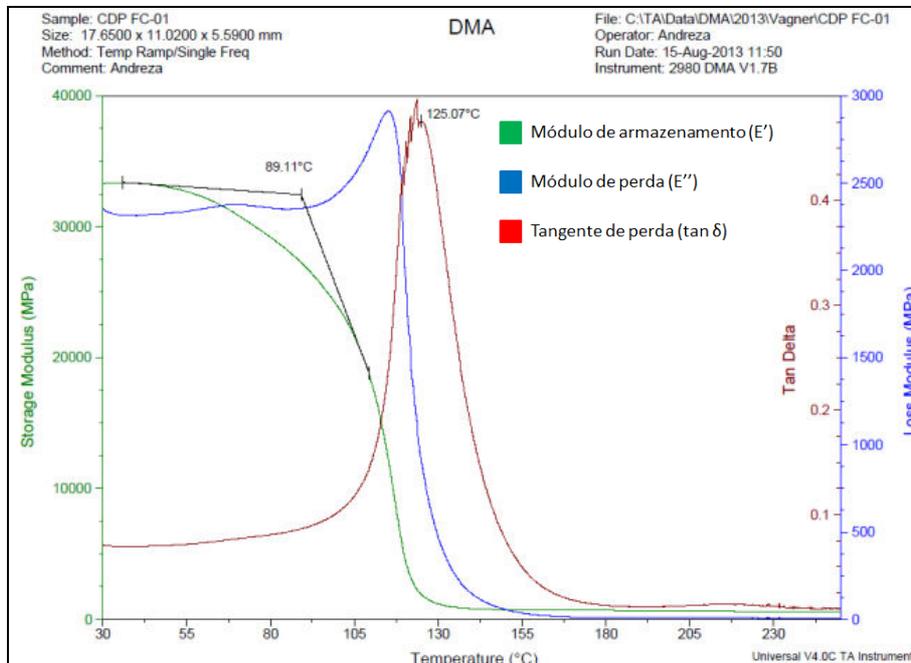


Figura 4.15 - Curvas obtidas pela técnica de DMA do compósito: (B) FC+Si (Fibra de carbono revestida com Si e resina)

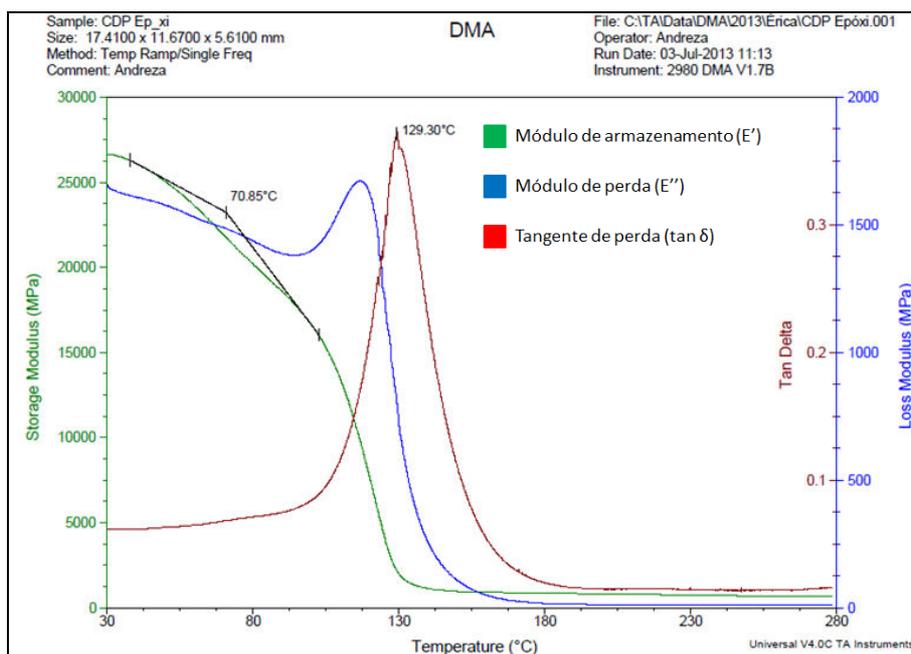


Figura 4.15 - Curvas obtidas pela técnica de DMA do compósito: (C) FC+Si+CNT (CNT crescido sobre a fibra de carbono revestida com Si e resina)

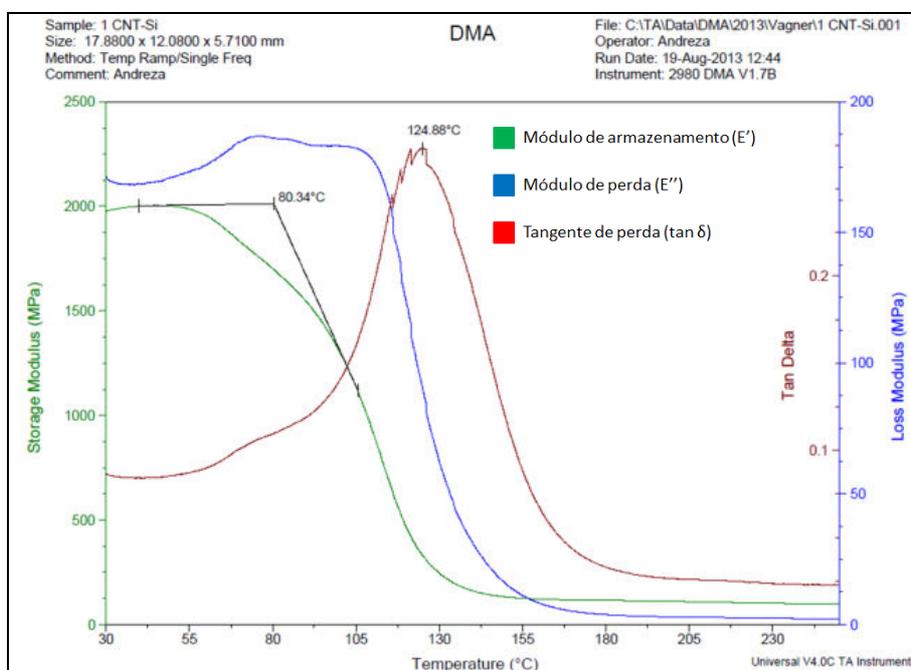


Figura 4.15 - Curvas obtidas pela técnica de DMA do compósito: (D) FC+Si+CNT+Si (Si amorfo depositado sobre CNT crescido sobre a FC revestida com Si amorfo e resina)

À medida que a temperatura aumenta, o valor do E' da amostra diminuem com o tempo. Assim, observa-se que a amostra FC+Si+Si torna-se mais rígida em relação à resina pura com o aumento da temperatura.

Através das curvas mostradas na Figura 4.16, é possível afirmar que a amostra FC é a que apresenta os maiores valores de E' , sendo portanto a amostra com a maior rigidez. Já as amostras FC+Si e FC+Si+Si apresentam valores de E' decrescentes, respectivamente, do que a fibra de carbono com resina para todas as temperaturas. Ou seja, a simples inserção dos nanotubos acabou prejudicando as propriedades mecânicas do compósito, enquanto que a amostra FC+Si+Si aumentaram os valores de rigidez da amostra com CNT. Esse resultado pode estar associado com a maior adesão na interface CNT/resina, obtido através de uma interface de Si amorfo.

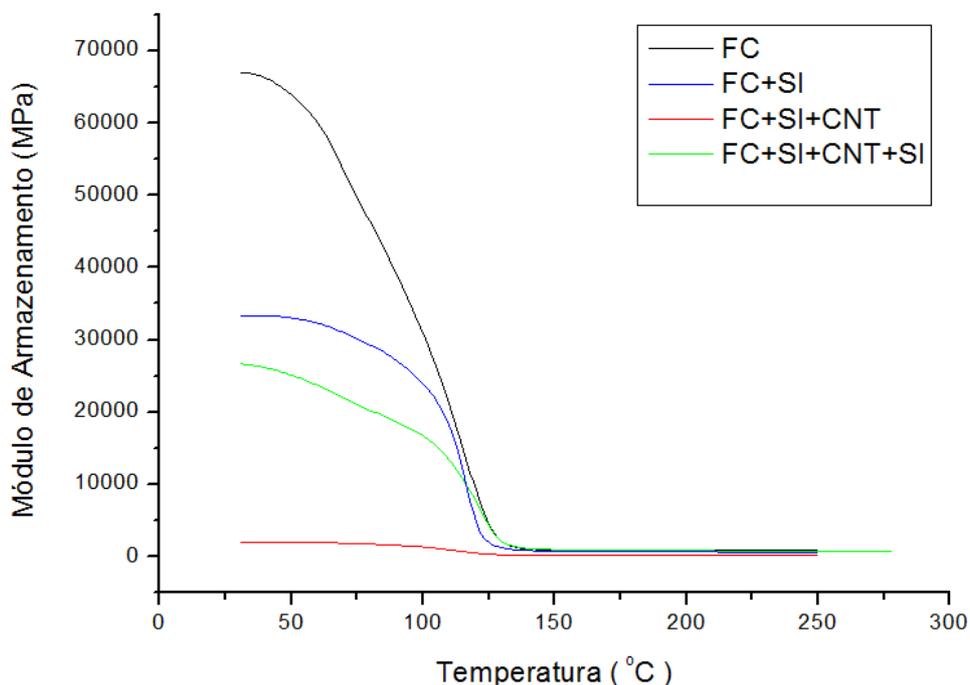


Figura 4.16 – Curvas obtidas pela técnica de DMA do Módulo de armazenamento das amostras FC, FC+Si, FC+Si+Si e FC+Si+Si+Si obtidos das curvas da Figura 4.14.

A T_g de um compósito está relacionada com a extensão da cura atingida pela resina epóxi e, em menor proporção, com a interação da interface resina/CNT. Assim, uma maior temperatura de transição vítrea de um nanocompósito é explicada pelo maior grau de cura atingido por esta amostra e/ ou pela maior interação dos CNT's, principalmente os funcionalizados, com a resina epóxi. Isso porque, tanto a maior extensão da cura como a maior interação resina/CNT reduzem a mobilidade das cadeias da resina epóxi, e sendo assim, aumentam a temperatura de transição vítrea [96]. Entretanto, outros trabalhos já mostram que a T_g não sofre alterações com a adição dos CNT's [97,98].

Com o objetivo de encontrar os valores da temperatura de transição vítrea, T_g . Foram plotados os gráficos de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e de tangente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura de cada tipo de amostra na Figura 4.10, e os valores são mostrados na Tabela 4.4. Podemos afirmar que a amostra FC, foi que apresentou a menor T_g do que as outras três amostras. A tendência é que a amostra quanto mais curada, tenha T_g deslocada para temperaturas mais elevadas. Isso se dá, pelo fato da temperatura de T_g estar relacionada à mobilidade da parte amorfa do polímero. Entretanto todas as amostras passaram pelo mesmo processo de cura, estando a mudança dos valores de T_g relacionada aos CNT's e à interface de Si.

Tabela 4.4: Valores de temperatura de transição vítrea (T_g , °C) das amostras FC, FC+Si, FC+Si+CNT e FC+Si+CNT+Si obtidas a partir das curvas da Figura 4.14.

Amostra	T_g (°C)
FC	59,62
FC+Si	89,11
FC+Si+CNT	70,85
FC+Si+CNT+Si	80,34

4.5. Testes de condutividade elétrica

Além das propriedades mecânicas dos compósitos, suas propriedades elétricas são extremamente importantes tanto do ponto de vista acadêmico (para o entendimento do funcionamento do comportamento fundamental) quanto do ponto de vista tecnológico (no desenvolvimento de novos materiais). Sendo assim essa avaliação possibilita avaliar o uso desses compósitos para novas aplicações potenciais.

Esta parte do trabalho trata da determinação da resistividade elétrica dos diversos tipos de compósitos produzidos quando sujeitos à ação de um campo elétrico. Dado o crescimento perpendicular à fibra dos nanotubos de carbono, o método de medida de resistividade DC foi realizado em eixos diferentes dos corpos de prova.

O comportamento elétrico dos diversos tipos de amostras possui faixas distintas de resposta para os diferentes tipos de direção de excitação sofrida pelos compósitos: paralela e perpendicular à fibra de carbono. Uma vez aplicada a diferença de potencial obtemos corrente entre duas superfícies dos materiais. Para todas as amostras foram obtidas a resistência elétrica para diferentes direções e serão apresentados os gráficos de corrente e tensão e o diferencial das medidas no mesmo potencial. Nas Figuras 4.17, 4.18, 4.19, e 4.20 pode-se ver os gráficos de corrente em função da tensão ($I \times V$) das medidas em corrente contínua, pelo método de duas pontas, realizadas na direção paralela à fibra.

Dentre as amostras, a amostra contendo somente fibra e resina (FC) foi a que apresentou o maior intervalo de potencial, sob um corrente de $-0,4$ a $0,4A$, varrendo uma faixa de -9 a 9 volts, porém as extremidades da curva não apresentam linearidade (Figura 4.17 A).

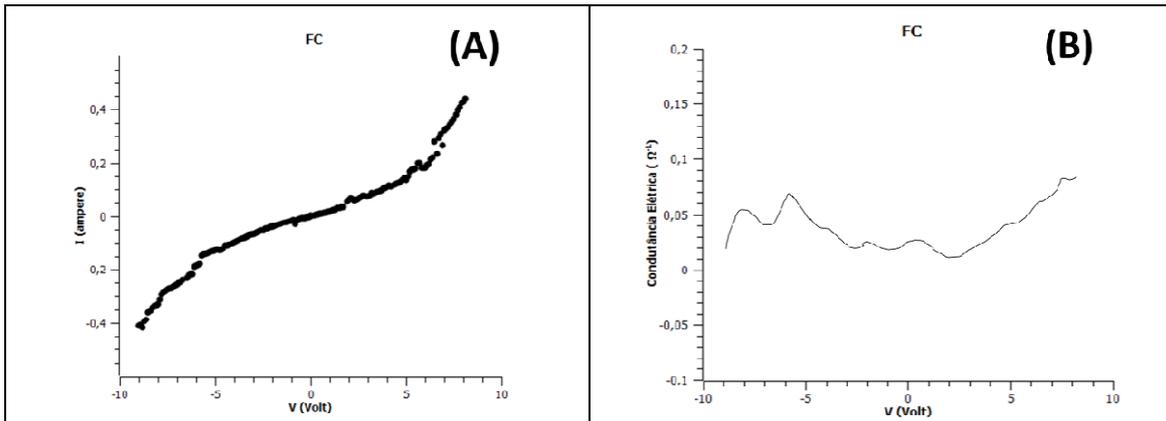


Figura 4.17: (A) Gráfico de corrente em função do potencial, medido no sentido horizontal, da amostra FC - Fibra de carbono e resina (B) Gráfico da diferencial de corrente em função do potencial, medido no sentido horizontal, da amostra FC - Fibra de carbono e resina

Ao fazer o recobrimento da fibra, com a deposição de Si-amorfo (FC+Si), obtivemos uma curva mais linear sob uma tensão de -1,7 a 1,7 volts à uma corrente de -1 a 1 ampere (Figura 4.18 A).

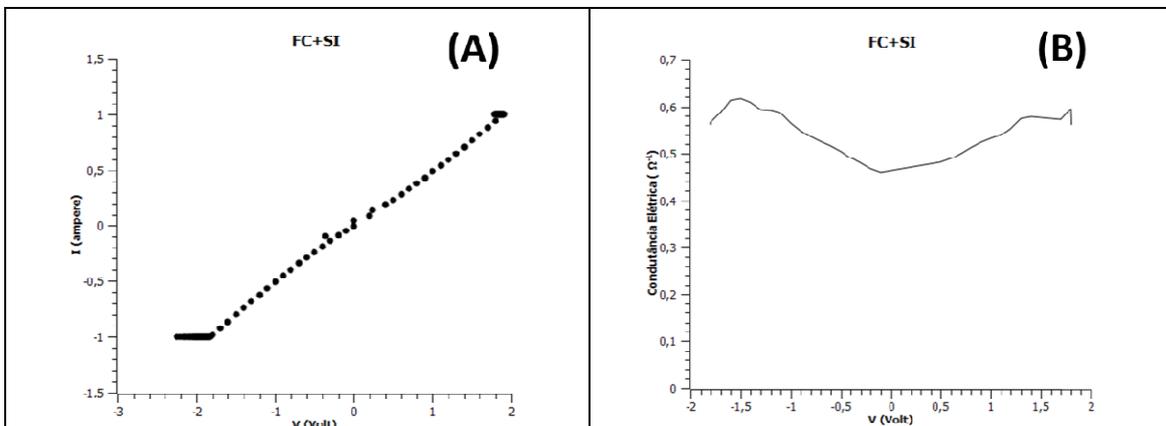


Figura 4.18: (A) Gráfico de corrente em função do potencial, medido no sentido horizontal, da amostra FC+Si - Fibra de carbono revestida com Si e resina (B) Gráfico da diferencial de corrente em função do potencial, medido no sentido horizontal, da amostra FC+Si - fibra de carbono revestida com Si e resina.

Nas amostras contendo CNT verticalmente alinhados sobre a fibra (FC+Si+CNT), obtivemos uma curva linear entre -1,5 a 1,5 volts sob uma corrente -0,9 a 0,9 ampere (Figura 4.19 A).

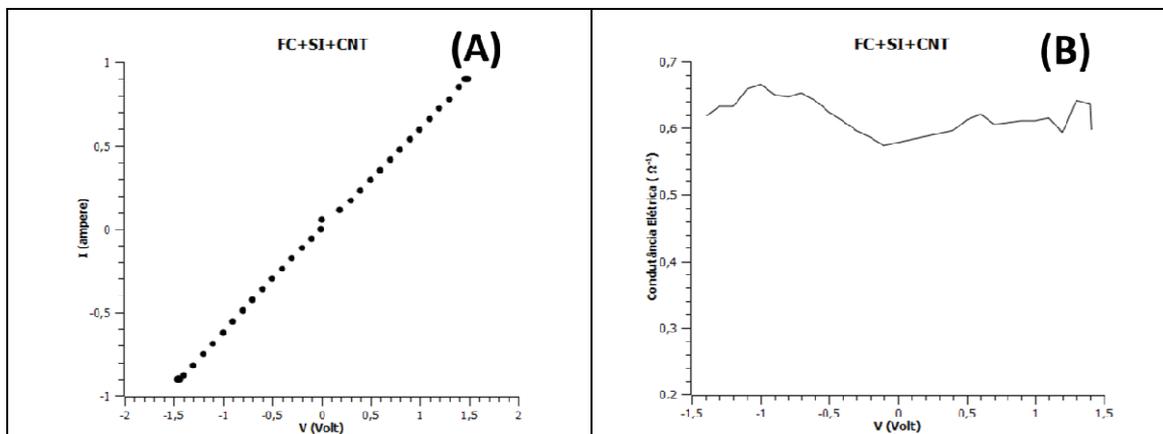


Figura 4.19: (A) Gráfico de corrente em função do potencial, medido no sentido horizontal, da amostra FC+Si+CNT - CNT crescido sobre a fibra de carbono revestida com Si e resina (B) Gráfico da diferencial de corrente em função do potencial, medido no sentido horizontal, da amostra FC+Si+CNT - CNT crescido sobre a fibra de carbono revestida com Si e resina.

Amostras com interface CNT/Resina de Si-amorfo (FC+Si+CNT+Si) apresentam linearidade à mesma faixa de corrente, porém com a ddp numa faixa de -1,1 a 1,1 volts (Figura 4.20 A).

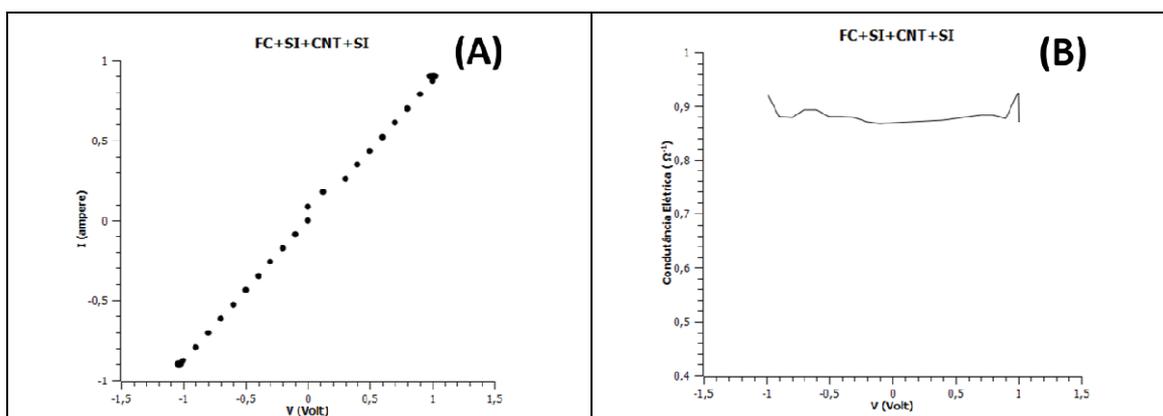


Figura 4.20: (A) Gráfico de corrente em função do potencial, medido no sentido horizontal, da amostra FC+Si+CNT+Si - Si amorfo depositado sobre CNT crescido sobre a FC revestida com Si e resina (B) Gráfico da diferencial de corrente em função do potencial, medido no sentido horizontal, da amostra FC+Si+CNT+Si - Si amorfo depositado sobre CNT crescido sobre a FC revestida com Si amorfo e resina.

A amostra FC, Figura 4.17 (B) apresentou resposta ruidosa e uma condutância média de $0,047 \Omega^{-1}$, uma ordem de grandeza menor do que as demais. A presença do Si-amorfo melhora a condutância em uma ordem de grandeza, visto na amostra FC+Si, Figura 4.18 (B), com condutância por volta de $0,535 \Omega^{-1}$.

As amostras com nanotubos de carbono apresentam os maiores valores de condutância $0,623\Omega^{-1}$ e $0,895\Omega^{-1}$ para FC+Si+CNT e FC+Si+CNT+Si, Figura 4.19 (B) e Figura 4.20 (B) respectivamente, e de novo, a presença do si-amorfo na interface melhora a condutância do compósito.

As Figuras 4.21, 4.22, 4.23, e 4.23 representam os gráficos (IxV) das medidas DC na direção perpendicular em relação à fibra de carbono

A resposta da amostra FC possui dados coletados mais constantes e percorre uma faixa de -10 a 10 volts sob uma corrente -0,012 a 0,012 A (Figura 4.21 A).

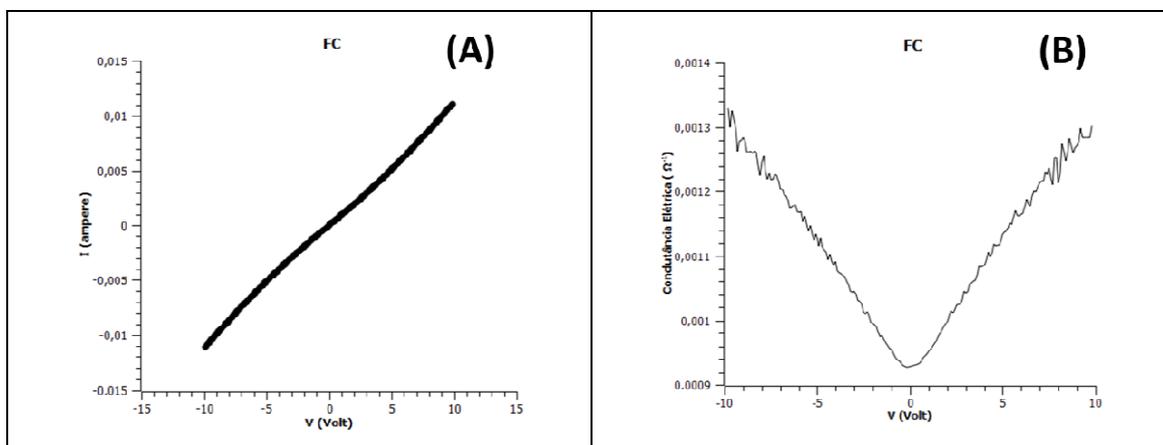


Figura 4.21: (A) Gráfico de corrente em função do potencial, medido no sentido vertical, da amostra FC - Fibra de carbono e resina(B) Gráfico da diferencial de corrente em função do potencial, medido no sentido vertical, da amostra FC - Fibra de carbono e resina

O mesmo comportamento é encontrado na amostra FC+Si que percorre a mesma faixa de tensão, porém sob uma corrente um pouco maior, de -0,02 a 0,02 A (Figura 4.22 A).

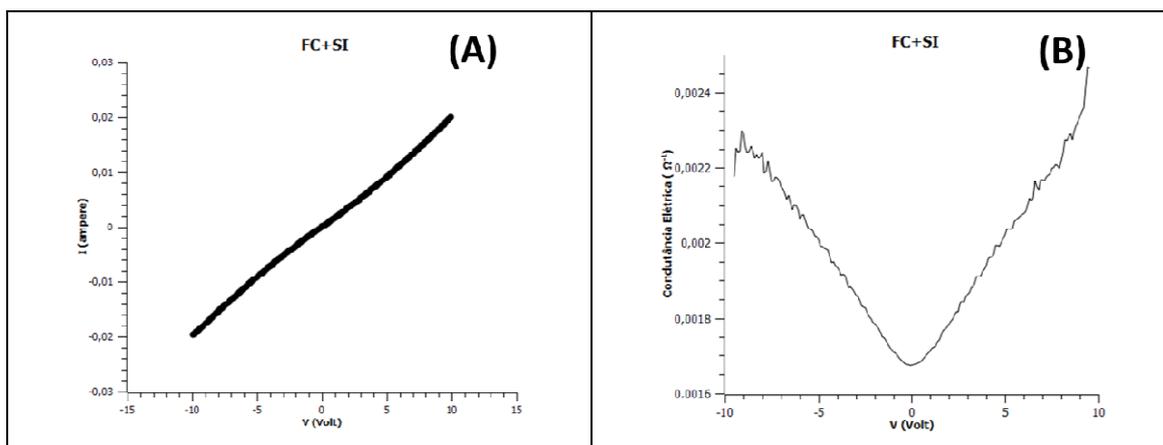


Figura 4.22: (A) Gráfico de corrente em função do potencial, medido no sentido vertical, da amostra FC+Si - Fibra de carbono revestida com Si e resina (B) Gráfico da diferencial de corrente em função do potencial, medido no sentido vertical, da amostra FC+Si - fibra de carbono revestida com Si e resina.

Em faixas menores de ddp, -2,4 a 2,4 volts, sob uma corrente -0,9 a 0,9A, a curva da amostra FC+Si+Si apresenta comportamento linear próximo ao eixo, contendo variações nas extremidades (Figura 4.23 A).

O mesmo não aconteceu para a FC+Si+Si+Si que teve um gráfico constante de comportamento linear (Figura 4.24 A).

As amostras contendo somente fibra (FC e FC+Si, Figuras 4.21 B e Figura 4.22 B) apresentam variação de suas respectivas condutância à medida que se varia a ddp, não apresenta, portanto, comportamento ôhmico. Entretanto podemos obter uma média de $0,0013\Omega^{-1}$ e $0,0023\Omega^{-1}$, sendo esta última referente ao compósito que contém interface de si-amorfo, o valor praticamente dobra. A amostra FC+Si+Si+Si, Figura 4.23 B, possui uma condutância média de $0,237\Omega^{-1}$, duas ordens de grandeza superior do que os compósitos sem Si, somente para a faixa de -1,2 a 1,2 volts, sendo variável para valores fora dessa região. A amostra que possui o Si-amorfo sobre os nanotubos (FC+Si+Si+Si+Si, Figura 4.24 B) foi a que apresentou maior linearidade ao longo da curva -1,8 a 1,8 volts, com uma condutância de $0,506\Omega^{-1}$.

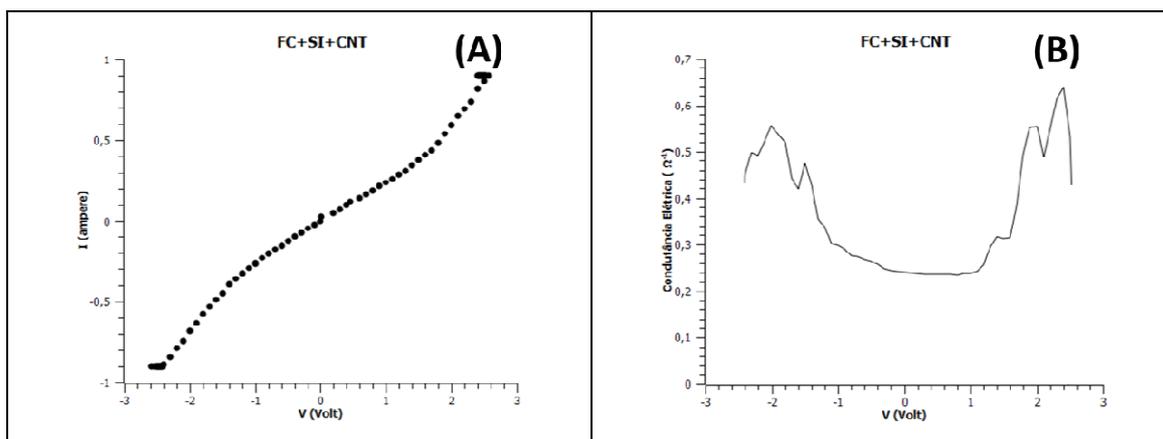


Figura 4.23: (A) Gráfico de corrente em função do potencial, medido no sentido vertical, da amostra FC+Si+CNT - CNT crescido sobre a fibra de carbono revestida com Si e resina (B) Gráfico da diferencial de corrente em função do potencial, medido no sentido vertical, da amostra FC+Si+CNT - CNT crescido sobre a fibra de carbono revestida com Si e resina.

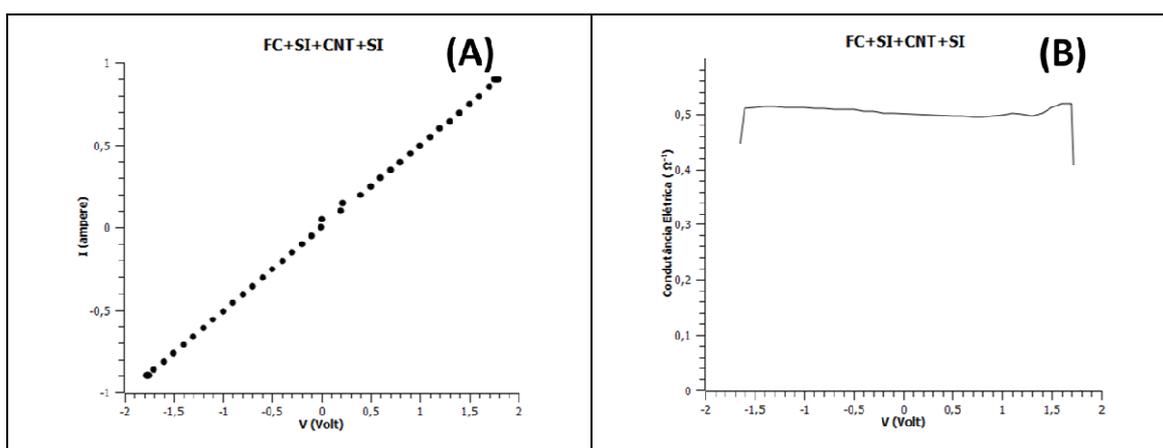


Figura 4.24: (A) Gráfico de corrente em função do potencial, medido no sentido vertical, da amostra FC+Si+CNT+Si - Si amorfo depositado sobre CNT crescido sobre a FC revestida com Si e resina (B) Gráfico da diferencial de corrente em função do potencial, medido no sentido vertical, da amostra FC+Si+CNT+Si - Si amorfo depositado sobre CNT crescido sobre a FC revestida com Si amorfo e resina.

As amostras contendo somente fibra (FC e FC+Si, Figuras 4.21 B e Figura 4.22 B) apresentam variação de suas respectivas condutância à medida que se varia a ddp, não apresenta, portanto, comportamento ôhmico. Entretanto podemos obter uma média de $0,0013\Omega^{-1}$ e $0,0023\Omega^{-1}$, sendo esta ultima referente ao compósito que contem interface de si-amorfo, o valor praticamente

dobra. A amostra FC+Si+CNT, Figura 4.23 B, possui uma condutância média de $0,237\Omega^{-1}$, duas ordens de grandeza superior do que os compósitos sem CNT, somente para a faixa de -1,2 a 1,2 volts, sendo variável para valores fora dessa região. A amostra que possui o Si-amorfo sobre os nanotubos (FC+Si+CNT+Si, Figura 4.24 B) foi a que apresentou maior linearidade ao longo da curva -1,8 a 1,8 volts, com uma condutância de $0,506\Omega^{-1}$.

Com a alteração da direção de excitação sofrida pelos compósitos, da paralela para perpendicular em relação à fibra de carbono, e das nanoestruturas de carbono inseridas, o comportamento elétrico muda de forma significativa. Na Figura 4.25 são plotadas todas as curvas I X V, tanto para a configuração paralela quanto para a configuração perpendicular à fibra, para uma melhor comparação.

Notamos na Figura 4.25 A que as inclinações das curvas, referente às medidas na direção horizontal, aumentam significativamente para as amostras que tiveram as alterações dos compósitos com as inserções das nano estruturas de si-amorfo e CNT's (FC+Si, FC+Si+CNT, FC+Si+CNT+Si). Somente a amostra FC apresenta uma inclinação menor que as demais, mas que existe, graças a presença da fibra de carbono que proporcionam condutividade no sentido da mesma. O comportamento não ocorre de forma similar nas curvas referente às medidas na vertical, Figura 4.25 B, pois não são no sentido da fibra de carbono, dessa forma, as amostras FC e FC+Si (que não possuem CNT), possuem inclinação praticamente nula, sendo a inclinação da curva alterada mais notadamente ao inserir CNT (FC+Si+CNT e FC+Si+CNT+Si). Podemos observar também que a barreira de difusão, Si amorfo que recobre a fibra de carbono, aumenta mais significativamente a inclinação da curva quando se faz a medida na horizontal do que na vertical.

Por fim os resultados da resistividade dos compósitos são apresentados em um gráfico para fazer a avaliação comparativa dos compósitos obtidos com os diferentes materiais (Figura 4.26).

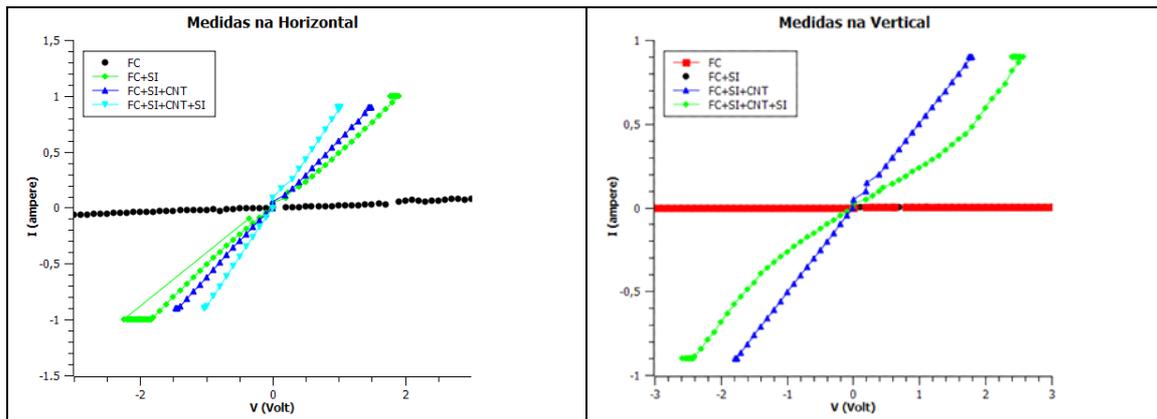


Figura 4.25: Gráfico de corrente em função do potencial, medido no sentido paralelo (A) e perpendicular (B), das amostras FC, FC+SI, FC+SI+CNT e FC+SI+CNT+SI.

Monitoramos a tensão V e a corrente i , e com as dimensões das amostras, agora utilizando a equação 3, podemos comparar todas medidas e tipos de amostras na Figura 4.26, através da resistividade específica do material do compósito. A princípio pode notar uma diferença na ordem de grandeza ao se falar do sentido das medidas elétricas, na direção paralela apresenta $0,85 \Omega m$ e na direção perpendicular $30,7 \Omega m$, isso está relacionado ao fato das fibras de carbono serem condutoras. A barreira de difusão de si-amorfo trouxe um ganho na condutividade do material abaixando a resistividade, tanto nas medidas na direção paralela de 13% (passou de $0,85 \Omega m$ para $0,74 \Omega m$) quanto na direção perpendicular de 43% (passou de $30,7 \Omega m$ para $17,4 \Omega m$). A deposição de CNT verticalmente alinhados sobre a FC trouxe um ganho ainda maior, reduzindo a resistividade em 92,5% na direção paralela (passou de $0,85 \Omega m$ para $0,064 \Omega m$), isso pode ser atribuído a alta densidade de material condutor dentro do compósito, e na direção perpendicular uma redução de 99,5% (passou de $30,7 \Omega m$ para $0,17 \Omega m$) devido ao alinhamento vertical dos CNT. Ao depositar si-amorfo como interface para melhorar a interação CNT resina, observou-se também uma redução na resistividade além do trazido pelos CNT, na direção paralela houve um decréscimo de 31,3% (passando de $0,064 \Omega m$ para $0,044 \Omega m$) e na direção perpendicular 53% (passando de $0,168 \Omega m$ para $0,079 \Omega m$) (Tabela 4.5).

Ao se comparar o compósito convencional, de fibra de carbono e resina, e o compósito final obtido nesse trabalho (FC+Si+CNT+Si) em relação às medidas elétricas, tivemos um ganho considerável de condutividade com a redução da resistividade para as medidas realizadas nas direções paralela e perpendicular com relação à fibra.

Tabela 4.5 – Resistividade elétrica das amostras

Tipo de Amostra	Resistividade (Ωm)	
	Medida na Paralela	Medida na Perpendicular
FC	$0,85 \pm 0,06$	31 ± 3
FC+Si	$0,75 \pm 0,05$	17 ± 1
FC+Si+CNT	$0,064 \pm 0,004$	$0,169 \pm 0,001$
FC+Si+CNT+Si	$0,045 \pm 0,001$	$0,079 \pm 0,001$

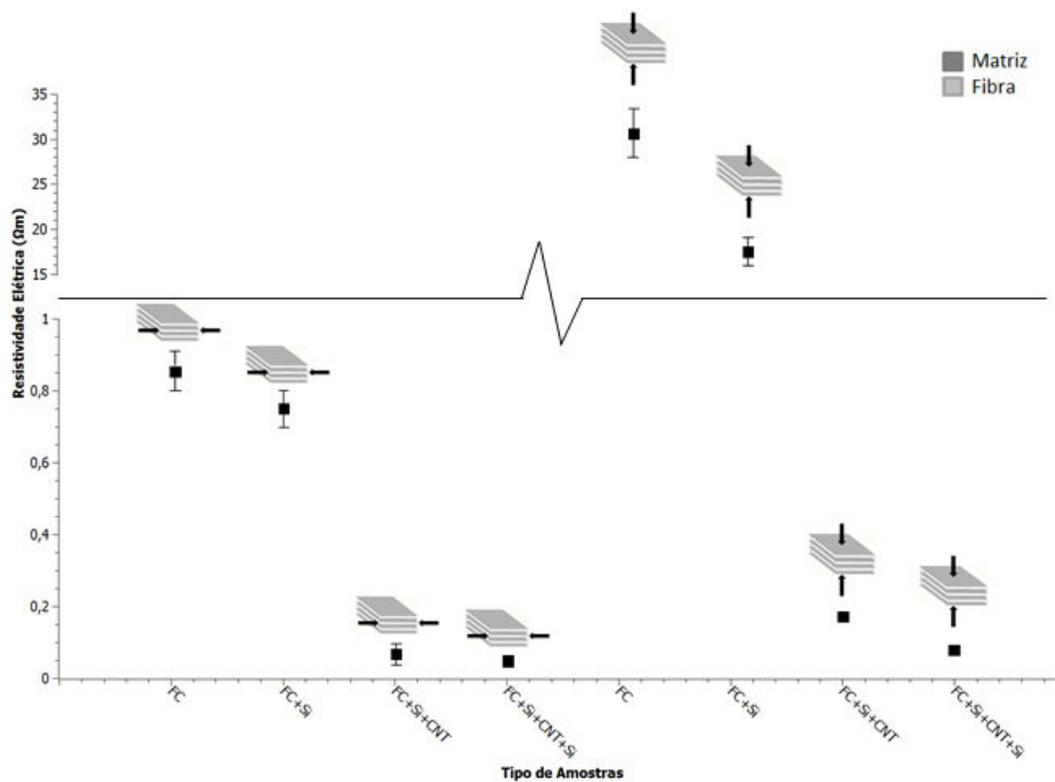


Figura 4.26: Imagem da resistividade elétrica das amostras medidas no sentido horizontal e vertical as fibras de carbono.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a adaptação de um forno tubular de 4" para crescimento de CNT's verticalmente alinhados, sobre tecidos de fibra de carbono, foi implementada a partir de experimentos iniciais em fornos de 2". As amostras passaram de 45,5 cm² para 450 cm², o que equivale a um aumento de 980 % na área de crescimento, sendo possível a colocação de até sete peças de tecidos simultaneamente no forno. Este estudo incluiu a confecção de peças para o novo forno, bem como o desenvolvimento de processo de deposição de CNT's a partir de misturas de cânfora e ferroceno. Como a temperatura de deposição dos CNT's era na faixa de 850°C, era necessário o uso de uma barreira contra a difusão do Fe na fibra de carbono. Portanto, também foi necessário obter uma maior área de deposição de uma intercamada de Si amorfo, obtida por plasma DC pulsado.

A partir desse ganho em área depositada, tornou-se viável a confecção de compósitos a base de resina epóxi através de infusão, com dimensões suficientes para realização dos testes mecânicos e elétricos. Vale ressaltar que o sistema de infusão/injeção de resina e os moldes fechados foram também confeccionados durante esta tese.

Para avaliação da integridade das fibras de carbono, foram feitos ensaios de tração com os feixes de fibras, onde ficou demonstrado que o crescimento de nanotubos de carbono sobre as fibras de carbono não as degrada, quando a intercamada de Si é depositada sobre a fibra com *sizing*. Já nos ensaios de cisalhamento interlaminar dos compósitos com resina epóxi, identificamos que, os compósitos contendo CNT não fraturam por cisalhamento mas por flexão. Isso ocorre devido à alta densidade do filme de CNT, que acaba tornando o compósito mais frágil e também a falta de uma boa interação química com a resina. Pôde-se observar, durante esse mesmo teste que o filme de Si, além de

funcionar como uma barreira de difusão, interage melhor com a resina. Por esse motivo, a estratégia que utilizamos para a realização dos testes de cisalhamento com a presença de CNT, foi revesti-los com uma camada de Si amorfo. Desta forma, obtivemos característica de resistência ao cisalhamento comparando as amostras com CNT, sem e com revestimento de Si.

Embora esta tese não tenha demonstrado melhorias consideráveis em termos de testes mecânicos, alguns fatos já apontam para que o uso de interface de silício, aliados a filmes de CNT's menos densos e mais curtos, como as "fuzzy fibers", poderiam proporcionar reais ganhos na resistência ao cisalhamento.

Contudo, em termos de propriedades elétricas, os ensaios refletiram o comportamento típico de materiais anisotrópicos, com um aumento significativo na condutividade dos compósitos, tanto na direção paralela quanto perpendicular ao plano dos tecidos de carbono. Os compósitos com CNT apresentaram uma diminuição de 95% na resistividade na direção paralela, e de 99% na direção perpendicular à fibra de carbono, comparados com os compósitos apenas com fibras de carbono e epóxi.

6 ETAPAS FUTURAS

Até o presente momento foram apresentados resultados mecânicos dos compósitos desenvolvidos no INPE, e estes não apresentavam o mesmo numero de camadas de tecidos. Com a transferência do processo de confecção dos compósitos para o ITA este problema foi resolvido, o que torna mais confiáveis as análises a serem feitas. As próximas etapas podem ser dividida em 3:

1 – Investigação da camada de Si-amorfo como interface CNT-Resina. Analisar se há interação química, e quais grupos funcionais estão envolvidos.

2 – Escalonamento da produção para tornar possíveis testes mecânicos que exigem dimensões maiores.

3 – Investigações da aaminação dos CNT's como interface para melhorar aderência dos CNT's com a resina.

4 – Redução do comprimento dos nanotubos de carbono para melhorar a molhabilidade das fibras pela resina, no compósito

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] COLEMAN, J.N.; KHAN, U.; BLAU, W.J.; GUN'KO, Y.K. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. **Carbon**, v. 44, n. 9, p 1624–52, 2006.
- [2] THOSTENSON, E.T.; CHOU, T.-W. On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modeling and characterization. **Journal of Physics D: Applied Physic**, v. 36, n 5, p 573–82, 2003.
- [3] WICKS, S.S.; VILLORIA, R. G.; WARDLE, B.L. Interlaminar and intralaminar reinforcement of composite laminates with aligned carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v.70, p.20–28, 2010.
- [4] CHATTERJEE, A.; DEOPURA, B.L. Carbon Nanotubes and Nanofibre: an Overview. **Fibers and Polymers**, v. 3, n. 4, p 134-139, 2002.
- [5] ALLAOUI, A.; BAI, S.; CHENG, H.M.; BAI, J.B. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite. **Composites Science Technology**, v.62, n15, p.1993–1998, 2002.
- [6] THOSTENSON, E.T.; LI, C.; CHOU, T.-W. Nanocomposites in context. **Composites Science Technology**, v.65, n. 3–4, p. 491–516, 2005.
- [7] SCHADLER, L.S.; GIANNARIS, S.C.; AJAYAN, P.M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. **Applied physics letters**, v.73, n.26, p. 3842–3844, 1998.
- [8] LAU, K.; Shi, S. Failure mechanisms of carbon nanotube/epoxy composites pretreated in different temperature environments. **Carbon**, v.40, n.15, p. 2961, 2002.
- [9] LOSS, M.R.; PEZZIN, S.H.; AMICO, S.C.; BERGMANN, C.P.; COELHO, L.A.F. The Matrix stiffness role on tensile and thermal properties of carbon nanotubes/epoxy composites. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 6064-6069, 2008.
- [10] GARCIA, E.J.; WARDLE, B.L.; JOHN HART, A. Joining prepreg composite interfaces with aligned carbon nanotubes. **Composites: Part A** v. 39, p. 1065–1070, 2008^a.
- [11] RESENDE, V.G. et al. Growth of carbon nanotube forests on carbon fibers with an amorphous silicon interface. **Carbon**, v. 48, n. 12, p. 3655-3658, 2010.
- [12] IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.

[13] TREACY, M. M. J.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. **Nature**, v. 381, p. 678-680, 1996.

[14] PUGNO, N. M. On the strength of the carbon nanotube-based space elevator cable: from nanomechanics to mega-mechanics. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, n. 33, 2006.

[15] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C.; RAO, A. M. Raman spectroscopy in materials science. **Springer Series in Materials Science**, p. 314-364, 2000.

[16] FERNANDES, F. M. **Síntese de nanotubos de carbono orientados e aplicação na produção de pontas de AFM**. 2008. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em:

<<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43134/tde-18112008-143638/>>. Acesso em: 2015-05-02.

[17] CURULLI, A. et al. Functionalization and dissolution of single-walled carbon nanotubes by chemical-physical and electrochemical treatments. **Microchimica Acta**, v. 152, p. 225-232, 2006.

[18] EBBESEN, T.W.; AJAYAN, P.M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. **Nature**, v. 358, p. 220-222, 1992.

[19] SUAVERE, J. **Compósitos de Epóxi com nanotubos de carbono de parede simples carboxilados: influência da adição de solventes e das condições de sonificação no processamento e nas propriedades**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciência e Tecnologia da EDESC, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville. Disponível em: <http://www.tede.udesc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1257> Acesso em: 2015-05-02.

[20] IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, **Nature**, v. 363, p. 603-605, 1993.

[21] ROMERO, J. G. V. **Síntese de fulerenos (C60 e C70) e nanotubos de carbono de parede simples em plasma de hélio, e sua caracterização por IV, UV, DRX, adsorção de gases, espectroscopia Raman, MEV e MET**. Campinas, 2002. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física da Universidade de Campinas. Disponível em: <<http://webbif.ifi.unicamp.br/tesesOnline/teses/IF1316.pdf>>. Acesso em: 2015-05-02

- [22] HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 10, p. 1579-1581, 1992.
- [23] HORBETT, T. A. Proteins: structure, properties and adsorption to surfaces. In: RATNER, B. D. et al. (eds.). **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. New York: Academic Press, p. 133-141, 1996.
- [24] LOBO, A. O. **Obtenção de super-hidrofilicidade em nanotubos de carbono alinhados e sua aplicação como nanobiomaterial**. 2011. Tese (Doutorado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. Disponível em: <http://www.bdita.bibl.ita.br/tesesdigitais/lista_resumo.php?num_tese=000567599>. Acesso em 2015-05-02
- [25] CHUNG, Y. H.; JOU, S. Carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polypropylene, **Materials Chemistry of Physics**, v. 92, n. 1, p. 256-259, 2005.
- [26] NAKAZAWA, S.; YOKOMORI, T.; MIZOMOTO, M. Flame synthesis of carbon nanotubes in a wall stagnation flow. **Chemical, Physics Letters**, v. 403, p. 158-162, 2005.
- [27] ZHANG, Y. F.; GAMO, M.N.; XIAO, C.Y.; ANDO, T. Liquid phase synthesis of carbon nanotubes. **Physica B**, v. 323, p. 293-295, 2002.
- [28] PARADISE, M.; GOSWAMI, T. Carbon nanotubes: production and industrial applications. **Materials & Design**, v. 28, p. 1477-1489, 2007.
- [29] CHEN, Y.; CHADDERTON, L.T.; WILLIAMS, J.S.; GERALD J.F. Solid-state formation of carbon and boron nitride nanotubes. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 343, p. 63-67, 2000.
- [30] AWASTHI, K.; KAMALAKARAN, R.; SINGH, A.K.; SRIVASTAVA, O.N. Ball-milled carbon and hydrogen storage. **International Journal of Hydrogen Engineering**, v. 27, p. 424-432, 2002.
- [31] AMIROV, R.H.; ASINOVSKY, E.I.; ISAKAEV, E.K.; KISELEV, V.I. Thermal plasma torch for synthesis of carbon nanotubes. **High Temperature Material Processes**, v. 10, n. 2, p. 197-205, 2006.
- [32] ZHOU, W.; WANG, Z. L. **Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications**. New York: Springer, 2007. 522 p. ISBN: 978-0-387-33325-0.
- [33] XU, X.; PACEY, P. D. Interactions between acetylene and carbon nanotubes at 893 and 1019K. **Carbon**, v. 39, p. 1835-1847, 2001.

- [34] CHEN, X.; WANG, R.; XU, J.; YU D. TEM investigation on the growth mechanism of carbon nanotubes synthesized by hot-filament chemical vapor deposition. **Micron**, v. 35, p. 455-460, 2004.
- [35] ZHANG, Q.; YOON, S.F.; AHN, J.; GAN, B.; RUSLI.; YU, M. B. Carbon films with high density nanotubes produced using microwave plasma assisted CVD. **Journal of Physics Chemistry Solids**, v. 61, p. 1179–83, 2000.
- [36] CHOI, Y.C.; BAE, D.J.; LEE, Y.H.; LEE, B.S.; HAN, I.T.; CHOI, W.B.; LEE, N.S.; JONG MIN KIM, J.M. Low temperature synthesis of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Synthetic Metals**, v.108, p. 159-163, 2000.
- [37] SCHWARZ, J. A.; CONTESCU, C.; CONTESCU, A. Methods for preparation of catalytic materials. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 477-510, 1995.
- [38] DAI, H.; RINZLER, A.G.; NIKOLAEV, P.; THESS, A.; COLBERT, D.T.; SMALLEY, R.E. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. **Chemical Physics Letters**, v. 260, n. 3-4, p. 471-475, 1996.
- [39] HERNADI, K. Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds. **Applied Catalysis A: General**, v. 199, n. 2, p. 245-255, 1999.
- [40] LI, W. et al. Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor. **Applied Physics Letters (AIP)**, n. 70, p. 2684, 1996.
- [41] DUNIESKYS, R. G. L. **Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto**. PUC-Rio Certificação Digital N° 0521262/CA. Dissertação (Mestrado em Física) Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <http://www2.dbd.pucRio.br/pergamum/tesesabertas/0521262_07_pretextual.pdf>. Acesso em 2015-05-02.
- [42] RENATO, B. O. **Incorporação de nitrogênio em nanotubos de carbono sintetizados por spray-pirólise**. PUC-Rio Certificação Digital N° 0521279/CA. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_açãon=&co_obra=184214>. Acesso em 2015-05-02.
- [43] DUPUIS, A. C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes: a review. **Progress in Materials Science**, v. 50, p. 929-961, 2005.

- [44] CALLISTER JR. W.D. **Ciência de engenharia de materiais**: uma introdução. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, ISBN: 85-216-2188-5, 2002.
- [45] ORIAKHI, C.O. Polymer nanocomposition approach to advanced materials. **Journal of Chemical Education**, v. 77, p. 1138-1146, 2000.
- [46] ESTEVES, A.C.C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.
- [47] FIEDLER, B. et al. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 3115-3125, 2006.
- [48] HARRIS, P. J. F. Carbon nanotube composites, **International Materials Reviews**, v. 49, n. 1, p. 31-43, 2004.
- [49] THOSTENSON, E. T.; REN, ZHIFENG, CHOU. Tsu-Wei. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 13, p. 1899-1912, 2001.
- [50] HOLLERTZ, R. et al. Improvement of toughness and electrical properties of epoxy composites with carbon nanotubes prepared by industrially relevant processes. **Nanotechnology**, v. 22, n. 12, p. 125702, 2011.
- [51] YU, BIN et al. Enhanced interphase between epoxy matrix and carbon fiber with carbon nanotube-modified silane coating. **Composites Science and Technology**, v. 99, 30 July 2014, p. 131–140, 2014.
- [52] BOROUJENI, A. Y. et al. Hybrid carbon nanotube-carbon fiber composites with improved in-plane mechanical properties. **Composites: Part B**, v. 66, p.475-483, 2014.
- [53] SINGH, B. P. et al. Effect of length of carbon nanotubes on electromagnetic interference shielding and mechanical properties of their reinforced epoxy composites. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, n. 1, p. 1-11, 2014.
- [54] KONDRASHOV, S. V. et al. Influence of curing mode on formation of epoxy composite structure in the presence of carbon nanotubes. **Inorganic Materials: Applied Research**, v. 5, n. 5, p. 516-521, 2014.
- [55] SANDLER, J.K.W.; KIRK, J.E.; KINLOCH, I.A.; SHAFFER, M.S.P.; WINDLE, A.H. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. **Polymer**, v. 44, n. 19, p. 5893–5899, 2003.
- [56] SANDLER, J. K.W. et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. **Polymer**, v. 40, p. 5967–5971, 1999.

- [57] AYATOLLAHI, M. R. et al. Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based Nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 30, n. 5, p. 548-556, 2011.
- [58] GUADAGNO, L. et al. Effect of functionalization on the thermo-mechanical and electrical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites. **Carbon**, v. 49, n. 6, p. 1919-1930, 2011.
- [59] GARDEA, F., LAGOUDAS, D. C. Characterization of electrical and thermal properties of carbon nanotube/epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 56, p. 611-620, 2014.
- [60] JOUNI, M. et al. Charge carrier transport and low electrical percolation threshold in multiwalled carbon nanotube polymer Nanocomposites. **Carbon**, v. 76, p. 10-18, 2014.
- [61] POZEGIC, T. R. et al. Low temperature growth of carbon nanotubes on carbon fibre to create a highly networked fuzzy fibre reinforced composite with superior electrical conductivity. **Carbon**, v. 74, p. 319-328, 2014.
- [62] DONG, L. et al. Preparation of continuous carbon nanotube networks in carbon fiber/epoxy composite. **Composites: Part A**, v. 56, p. 248–255, 2014.
- [63] TSUDA, T. et al. Three dimensional orientation angle distribution counting and calculation for the mechanical properties of aligned carbon nanotube/epoxy composites. **Composites: Part A**, v. 65, p. 1–9, 2014.
- [64] GOJNY, F.H.; WICHMANN, M.H.G.; KOPKE, U.; FIEDLER, B.; SCHULTE, K. Carbon nanotube reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. **Composites Science and Technology**, v. 64, n. 15, p.2361–2371, 2004.
- [65] VEEDU, V.P. et al. Multifunctional composites using reinforced laminate with carbon-nanotube forests. **Nature Materials**, v.5, n.6, p.457–62, 2006.
- [66] THAKRE, P.R.L.D.; ZHU, J.; BARRERA, E.V. Processing and characterization of epoxy-SWCNT-woven fabric composites. In: AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC STRUCTURES, STRUCTURAL DYNAMICS, AND MATERIALS CONFERENCE, 47., 2006, Newport, Rhode Island. **Proceedings...** Newport: AIAA, 2006. v. AIAA 2006-1857. DOI: 10.2514/6.2006-1857.
- [67] DZENIS, Y. Materials science-structural Nanocomposites. **Science**, v.319, n. 5862, p. 419–420, 2008.
- [68] GUO, P., CHEN, X., GAO X., SONG, H., SHEN, H. Fabrication and mechanical properties of well-dispersed multiwalled carbon nanotubes / epoxy

composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 15–16, p. 3331–3337, 2007.

[69] OGASAWARA, T.; TSUDA, T.; TAKEDA, N. Stress–strain behavior of multi-walled carbon nanotube/PEEK composites. **Composites Science and Technology**, v.71, n. 2, p.73–78, 2011.

[70] AJAYAN, P.M.; TOUR, J.M. Materials science: nanotube composites. **Nature**, v. 447, n. 7148, p.1066–1068, 2007.

[71] SCHULTE, K.; WINDLE, A.H. Special issue: carbon nanotube (CNT) – polymer composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, n.5, p.777, 2007.

[72] LU, K.L.; LAGO, M.; CHEN, Y.K.; GREEN, M.L.H.; HARRIS, P.J.F.; TSANG, S.C. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. **Carbon**, v.34, p. 814–816, 1996.

[73] SHELIMOV, K.B.; ESENALIEV, R.O.; RINZLER, A.G.; HUFFMAN, C.B.; SMALLEY, R.E. Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. **Chemical Physics Letters**, v. 282, p.429–434, 1998.

[74] CI, L.; BAI, JB. The reinforcement role of carbon nanotubes in epoxy composites with different matrix stiffness. **Science and Technology**, v. 66, p. 599, 2006.

[75] LOOS M. R., et al. The matrix stiffness role on tensile and thermal properties of carbon nanotubes/epoxy composites. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 6064–6069, 2008.

[76] GARCIA, E.J.; WARDLE, B.L.; JOHN HART, A.; YAMAMOTO, N. Fabrication and multifunctional properties of a hybrid laminate with aligned carbon nanotubes grown in situ. **Composites Science and Technology**, v.68, p. 2034–2041, 2008^b.

[77] LI, R.; FLORIN, P.; STEINER III, S.A.; WARDLE, B. L. Nanoengineered hierarchical carbon fiber composites without fiber strength loss. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS (ICCM19), 19., 2013, Montreal, Canadá, July 28 - August 02, **Proceedings...** Montreal: Canadian Association for Composite Structures and Material, 2013.

[78] YAMAMOTO, N.; JOHN HART, A.; GARCIA, E.J.; WICKS, S.S. et al. High-yield growth and morphology control of aligned carbon nanotubes on ceramic fibers for multifunctional enhancement of structural composites. **Carbon**, v.47, p. 551–60, 2009.

[79] SHAZED, M.A.; SURAYA, A.R.; RAHMANIAM, S.; MOHD SALLEH, M.A. Effect of fiber coating and geometry on the tensile properties of hybrid carbon

nanotube coated carbon fiber reinforced composite. **Materials and Design**, v. 54, p. 660–669, 2014.

[80] GODARA, A.; GORBATIKH, L.; KALINKA, G. et al. Interfacial shear strength of a glass fiber/epoxy bonding in composites modified with carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 1346–1352, 2010.

[81] ANTUNES, E.F.; ALMEIDA, E.C.; ROSA, C.B.F.; MEDEIROS, L.I.; PARDINI, L.C.; MASSI, M. et al. Thermal annealing and electrochemical purification of multi-walled carbon nanotubes produced by camphor/ferrocene mixtures. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.10, p. 1296–1303, 2010.

[82] QIAN, H.; BISMARCK, A.; GREENHALGH, E.S.; KALINKA, G.; SHAFFER, M.S.P. Hierarchical composites reinforced with carbon nanotube grafted fibers: the potential assessed at the single fiber level. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 1862-1869, 2008.

[83] TRAVA-AIROLDI, V.J.; BONETTI, L.F.; CAPOTE, G.; FERNANDES, J.A.; BLANDO, E.; HÜBLER, R.; RADI, P.A.; SANTOS, L.V.; CORAT, E.J. DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge. **Thin Solid Film**, v. 516, p. 272–276, 2007.

[84] KUENTZER, N.; SIMACEK, P.; ADVANI, S.G.; WALSH, S. Correlation of void distribution to VARTM manufacturing techniques. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, p. 802–813, 2007.

[85] EMERSON, M. G, IVAIR, A. S. Medidas de resistividade elétrica dc em Sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, 2012.

[86] MELANITIS, N.; TETLOW, P. L.; GALIOTIS, C. Characterization of PAN-based carbon fibres with laser Raman spectroscopy Part I Effect of processing variables on Raman band profiles. **Journal of materials Science**, v. 31, p. 851-860, 1996.

[87] THOMSEN, B.; REICH, S. Double resonant Raman scattering in graphite. **Physical Review Letters**, v. 85, n.24, 2000.

[88] VIDANO, R. P.; FISCHBACH, D. B.; WILLIS, L. J.; LOEHR, T. M. Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. **Solid State Communications**, v. 39, p. 341–344, 1981

[89] POCSIK, I.; HUNDHAUSEN, M.; KOOS, M.; LEY, L. Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 227-230, p. 1083–1086, 1998.

[90] SOOD, A. K.; GUPTA, R.; ASHER, S. Origin of the unusual dependence of Raman D band on excitation wavelength in graphite-like materials. **Journal of Applied Physics**, v. 90, p. 4494–4497, 2001.

[91] ANTUNES, E. F.; LOBO, A. O.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDA, V. J.; MARTIN, A. A.; VERÍSSIMO, C. Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation. **Carbon**, v. 44, n. 11, p. 2202–2221, 2006.

[92] ANTUNES, E. F. **Estudo de nanotubos de carbono como fonte de elétron na geração de plasmas**. 2006. 193 p. (INPE-14658-TDI/1214). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2006. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/02.15.17.21>>. Acesso em: 16 jun. 2015.

[93] FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; GEIM, A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. **Physical Review Letters**, v. 97, p. 187401, 2006.

[94] BARROS, E. B.; DEMIR, N. S.; SOUZA, A. G.; MENDES J.; JORIO A.; DRESSELHAUS, G., et al. Raman spectroscopy of graphitic foams. **Physical Review B**, v. 71, p.165422, 2005.

[95] ANTUNES, E.F.; LOBO, A.O.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 45, p.913–921, 2007.

[95] DAVIES, P.; DUCEPT, F.; BRUNNER, A. J.; BLACKMAN, B. R.K.; MORAIS, A. B. Development of a standard modell shear fracture test procedure. In: EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, 7., 1996, London. **Proceedings...** London: Institute of Materials, 1996. p 14-16.

[96] CIVIDANES, L. S. **Influência do nanotubo de carbono no processo de cura da resina epóxi**. 2012. 115f. Tese (Doutorado em Materiais e Processos de Fabricação) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2012.

[97] ABDALLA, M. et al. Cure behavior of epoxy/MWCNT nanocomposite: the effect os nanotube surface modification. **Polymer**, v. 49, p. 3310-3317, 2008.

[98] ALLAOUI, A.; EL BOUNIA, N. How carbon nanotubes affect the cure kinetics and glass transition temperature of their epoxy composites? - a review. **Polymer Letters**, v. 3, p. 588-594, 2009.