

PRIMEIROS PARÂMETROS DE FABRICAÇÃO RÁPIDA DE COMPOSTO CARBONOSO.

Regiani, I. (1); Martins, A.F. (1)
Praça Marechal Eduardo Gomes, 50 - São José dos Campos – SP –
CEP:12228-900 – inacior@ita.br
(1). ITA - Instituto Tecnológico de Aeronáutica

RESUMO

Peças de materiais carbonosos, em especial, aquelas feitas de carbono são essenciais para o desenvolvimento de propulsores aeroespaciais. Entretanto a fabricação de tais peças pelos métodos tradicionais são demorados e caros. Um novo método denominado deposição química por líquido vaporizado promete reduzir os tempos de produção a um fração dos tradicionais e ser mais barato. Este trabalho apresenta os primeiros resultados sobre o comportamento energético do processo de deposição mostrando que há uma energia específica mínima para iniciar a deposição, e esta energia específica decai ao longo do processo apesar da deposição continuar.

Palavras-chaves: carbono-carbono; densificação rápida; processo de fabricação

INTRODUÇÃO

Diversas as técnicas de fabricação de compósitos de carbono-carbono, foram estudadas por muitos anos para uso em indústrias aeroespaciais e militares. Os principais métodos para formação da matriz são a impregnação por via líquida e a infiltração química em fase gasosa ⁽¹⁾.

No processo de impregnação via líquido, primeiro preenche-se os interstícios da preforma de fibra de carbono de forma semelhante ao usado em compósitos poliméricos reforçados com fibra. Então a matriz é curada e pirolisada. Repetem-se os ciclos de impregnação e pirólise até reduzir o volume de vazios a um nível aceitável. No caso compósito carbono-carbono diversas resinas com alto teor de carbono podem ser adotadas para a impregnação. O processo de infiltração química em fase gasosa (Chemical Vapor Infiltration) em preformas de fibras envolve a pirólise térmica de vapores precursores ⁽¹⁾. Quando o gás reativo consegue penetrar no interior do substrato poroso, a deposição ocorre nas superfícies das fibras mais internas formando-se assim um corpo denso ⁽²⁾. O problema é que a deposição

ocorre preferencialmente na parte externa da preforma deixando o interior muito poroso.

O problema é que ambos processos são custosos, o CVI devido as seus enormes tempos de deposição, e a impregnação devido aos seus diversos ciclos necessários para a densificação completa. Entretanto um processo conhecido como infiltração química por líquido vaporizado (CLVI - *Chemical Liquid Vaporized Infiltrations*) apresenta altas taxas de deposição e permite a densificação rápida de peças de compósito carbono-carbono. Desta forma o custo de fabricação tem uma grande redução (2,3,4). A grande vantagem do processo de CLVI sobre o processo de CVI é o fato do aquecimento da preforma ser interno, desta forma surge uma frente de densificação que vai do interior para o exterior da peça evitando o fechamento dos poros externos que impediriam a densificação do interior durante o processo, o que é comum na técnica de CVI.

Os processos de infiltração do substrato poroso por fase gasosa, entre eles o CLVI, promovem preenchimento gradativo da preforma, sendo que o preferível é a deposição de carbono ocorrer do interior do substrato para o exterior. Para que o acesso aos poros mais internos não seja impedido pelo fechamento dos poros externos, resultando em uma peça porosa. A vantagem do processo de CVI é permitir a obtenção matriz com baixa tensão termo-mecânica, de maneira que uma combinação apropriada do sistema fibra-interface-matriz produza compósitos com tensão residual mínima ^(5,6).

O processo CLVI caracteriza-se pelo fato do substrato ser imerso no líquido precursor, que não será curado, e então aquecido até a temperatura de pirólise do líquido ^(2,3). O interior da preforma é levado à temperatura de pirólise do líquido, fazendo-o primeiro vaporizar e depois quebrar suas moléculas para depositar o carbono no interior da preforma. A imersão da preforma porosa no líquido precursor associado ao aquecimento localizado apenas no interior da peça faz com que as reações químicas do processo de densificação ocorram preferencialmente no interior da preforma, densificando primeiramente o centro e depois na superfície da preforma. Evitando assim os problemas de trincas e porosidades fechadas dos processos de impregnação via líquida e do CVI, garantindo assim maior densidade da peça resultante.

O precursor líquido de carbono é mantido a temperatura ambiente e entra em ebulição de forma localizada apenas no interior da preforma. O vapores do precursor

são pirolisados localmente em uma reação química similar ao do CVI. Desta forma ocorre a deposição de carbono no interior da estrutura porosa do substrato e depois no exterior. A densificação ocorre de dentro para fora sem fechar os poros exteriores. Portanto uma frente de reação ocorre no interior da preforma e transforma a estrutura porosa aberta em uma estrutura final densa ⁽³⁾.

O processo de CVLI usa um reator muito mais simples e barato que os processos de CVI e impregnação via líquida. Nele um recipiente com o precursor líquido é ligado a um sistema de condensação de vapores, para que o precursor evaporado retorne para o interior do recipiente. Um sistema elétrico introduz corrente elétrica a resistência de carbono que transpassa a preforma de carbono aquecendo-a de dentro para fora.

MATERIAIS E MÉTODOS

O dispositivo experimental usado foi descrito em publicação anterior ⁽⁷⁾, nele é possível notar o eletrodo (Handkook com 0,3 mm de diâmetro) sobre o qual será depositado carbono emitindo luz quando é transpassado por uma resistência elétrica. O eletrodo foi colocado na parte inferior no interior do reator. Colocou-se os precursores, neste caso foi o hexano, o ciclo-hexano ou heptano (Labsynt) no interior do reator, depois é injetado um gás inerte no reator. Somente neste instante a corrente elétrica é acionada causando o aquecimento do eletrodo. A potência do processo é controlada e mantida constante através de um variador de voltagem. Neste trabalho que teve por objetivo estabelecer o comportamento e alguns parâmetros de processo para futuras aplicações em escalas maiores preferiu-se selecionar uma voltagem inicial, 10,0V, e depois acompanhar a evolução da corrente e da voltagem durante o processo de deposição, este procedimento foi realizado 5 vezes para cada precursor. Os instrumentos utilizados para esta medição apresentavam incerteza de 1% da leitura. Com isto foram desenvolvidos diversos gráficos de potência, corrente e voltagem.

Um segundo conjunto de experimento foi realizado interrompendo o experimento de deposição quando atingida alguns valores de corrente considerados chaves. Os corpos de prova resultantes destes experimentos foram medidos e pesados, desta forma foi possível tirar novos parâmetros de deposição como potência específica de deposição e taxa de deposição. Infelizmente as medidas de

tempo de deposição apresentaram um espalhamento muito grande e incongruente, mas nenhum deles apresentou tempo de deposição superior a 8 minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em um primeiro conjunto de experimentos a voltagem do eletrodo foi elevada de 0 a 10,0V a cada 1 V e verificado o comportamento e se haveria ou não deposição. Somente a 9,0V começa a ocorrer deposição de carbono sobre o eletrodo, no entanto a taxa é muito baixa. Isto confirma o que já foi apresentado em artigo anterior ⁽⁷⁾. Isto indica que há uma condição crítica para iniciar a deposição. Como a taxa é muito baixa as demais curvas de experimentação tiveram a voltagem inicial estabelecida em 10,0V.

Na Figura 1 é mostrada como a potência dissipada do processo em função da corrente inserida no eletrodo. Nota-se que o hexano (Hex) apresenta uma curva distinta do ciclo-hexano (C-hex) e do heptano (Hep). As curvas apresentadas são as médias de cinco experimentos e a dispersão apresentada por estes é desprezível, no entanto não há uma explicação para a curva do hexano ser diferente das demais.

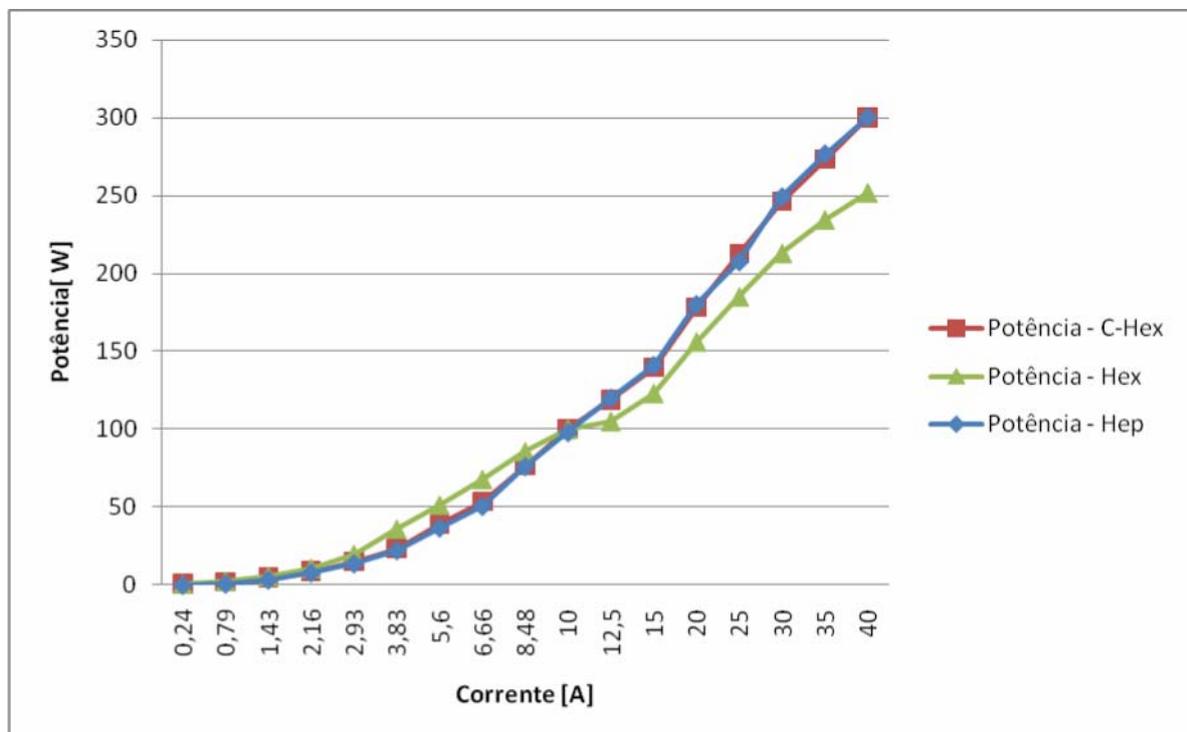


Figura 1 – Potência total dissipada em função da corrente.

A Figura 2 foi montada através da divisão de valores observados nas curvas da Figura 1 divididos pela área dos corpos de prova recolhidos após a interrupção do experimento ao atingir uma corrente determinada, desta forma temos um valor de potência dissipada por área do corpo de prova, chamada de potência específica. Como é possível notar existem valores máximos para os 3 precursores, sendo $4,56 \text{ W/cm}^2$ para o heptano (Hep), $4,20 \text{ W/cm}^2$ para o hexano (Hex) e $3,75 \text{ W/cm}^2$ para o ciclo-hexano (C-hex). Após isto a potência específica cai rapidamente sem deixar de ocorrer deposição, a 50A o sistema de segurança do equipamento entra em ação parando-o para não danificá-lo. Este gráfico mostra claramente que há uma barreira energética de ativação para iniciar a deposição.

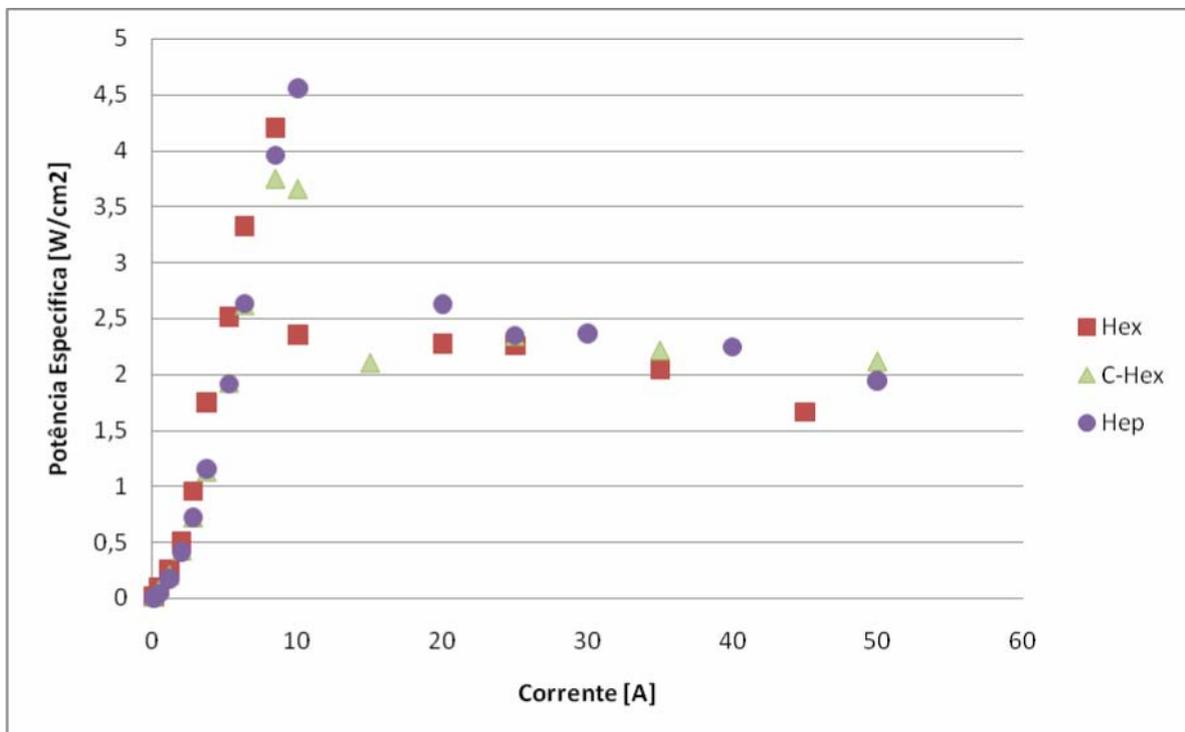


Figura 2 – Potência específica.

Outro ponto interessante de observação é a seção transversal do corpo de prova. A Figura 3 mostra uma montagem de diversas micrografias ópticas de um dos corpos de prova deste experimento. O círculo no centro é o eletrodo, ele é primeiramente recoberto de diversas camadas concêntricas de material acompanhando a superfície do eletrodo, depois o material depositado apresenta aspecto diferente como sendo estrutura colunar. Nestas micrografias também é possível notar que há diversas trincas na região onde o material se depositou no

sentido concêntrico ao eletrodo. Na Figura 4 apresenta-se uma micrografia de densificação de feltros de carbono, o procedimento e as condições experimentais foram as mesmas dos experimento sem o feltro. Note que na Figura 4, com feltro, não há a presença de trincas, enquanto na Figura 3, sem feltro, vê-se a trinca. Esta diferença foi observada para todos os corpos de prova feitos com e sem o feltro, demonstrando que a presença de fibras garante uma certa ancoragem do material depositado prevenindo-o contra trincas.

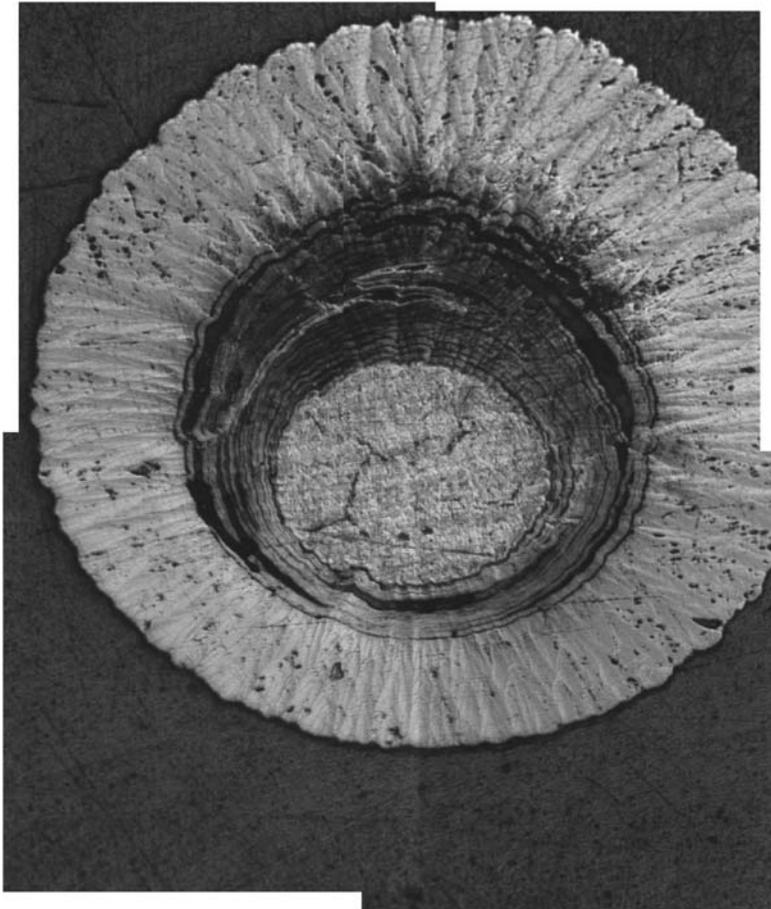


Figura 3- Montagem de microscopias ópticas de um corpo de prova feito com ciclohexano.

Outro interessante fato a considerar na Figuras 3 e 4 é a assimetria na deposição do material depositado. A parte debaixo dos corpos de prova é sempre mais fina que a parte de cima. Isto é devido a natureza dos fenômenos de transferência de massa, líquida e gasosa, durante o processo de deposição. Tal fenômeno já foi observado e tratado na literatura ⁽⁸⁾.

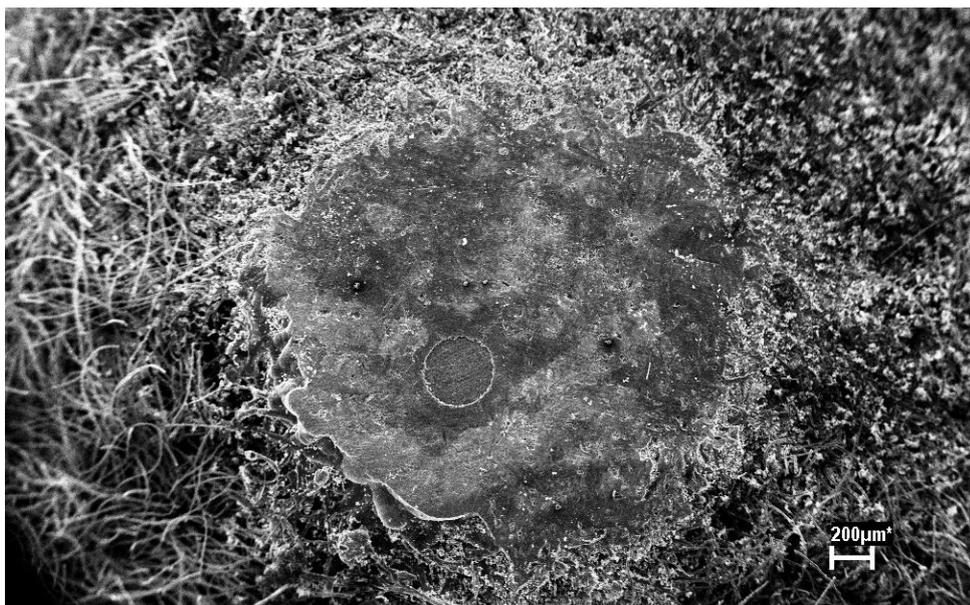


Figura 4- Microscopia eletrônica de varredura mostrando uma seção de corpo de prova feito com feltro.

CONCLUSÕES

Verificou-se que existe uma potência específica inicial que determina o início da deposição que é de aproximadamente $4,0 \text{ W/cm}^2$. Entretanto este valor decai com a quantidade de carbono que é depositada sobre o eletrodo chegando ao valor encontrado a tensão de $7,0 \text{ V}$. Conclui-se que este valor de $4,0 \text{ W/cm}^2$ seja uma barreira potencial para ativação do processo de deposição, e este processo continua a ocorrer a potências específicas mais baixas a partir de então.

O comportamento da corrente em função da tensão durante o processo de deposição pode ser considerado semelhante para todos os precursores estudados, apesar do hexano apresentar curva distinta dos demais.

A presença de fibras aparenta ser essencial para evitar o surgimento de trincas, senão o processo de deposição ficará restrito a uma camada extremamente fina.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP por intermédio do projeto de auxílio à pesquisa 2006/03512-9.

REFERÊNCIAS

- 1- Fisher, R., "Manufacturing considerations for carbon-carbon", In: Essentials of Carbon-Carbon Composites, C. R. Thomas ed. The Royal Society of Chemistry, 1993.
- 2- Houdayer, M.; Spitz, J.; Tran-Van, D., "Process for the densification of a porous structure". USPatent 4,472,454, 1996.
- 3- Bruneton, E.; Narcy, B.; Oberlin, A., "Carbon-carbon composites prepared by rapid densification process", Carbon. v.35, n.10-11, p.1593-1598, 1997
- 4- Bruneton, E.; Narcy, B.; Oberlin, A., "Carbon-Carbon composites prepared by a rapid densification process", Carbon. v.35, n.10-11, p.1599-1611, 1997.
- 5- Stinton, D.P.; Besmann, T.M.; Lowden, R.A., "Advanced ceramics by chemical vapor deposition techniques", American ceramic society bulletin. v.67, n.2, p.350-355, 1988.
- 6- Benzinger, W.; Huttinger, K.J., 1999, "Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon", Carbon. v.37, p.1311-1322, 1999.
- 7- Prado, R.O.C.; Regiani, I.; Arantes, V.L. "Densificação rápida de compósitos carbono-carbono através do processo de CLVI", Revista UniVap, v.14, n.26, p.53-62, 2008.
- 8- Vingnoles, G.L.; Duclous, R.; Gaillard, S., "Analytical satability of the deposition front in carbon- or ceramic-matrix composites processing by TG-CVI", Chemical engineering science. V.62, p.6081-6089, 2007.

FIRST PARAMETERS FOR RAPID FABRICATION OF CARBON COMPOSITES.

ABSTRACT

Carbon material pieces, in special those made only with carbon, are essential to aerospace propulsion development. However, the fabrication of such pieces by traditional methods are time consuming and expensive. A new method called chemical liquid vaporized deposition promises to reduce the production time to a fraction of the traditional ones and be much cheaper. This study presents the first results about the energetic behavior of the deposition process showing that there is a minimum specific energy to begin the deposition, and this specific energy decrease during the process although deposition continues.

Key Words: Carbon-carbon; fast densification; fabrication process.