

COMPÓSITO CARBONO-CARBONO 100% BRASILEIRO

Dos Santos, J.J.S. (1); Mascuzzo, J.(1); Otani, C.(1); Regiani, I. (1)

Instituto Tecnológico de Aeronáutica

Pç. Marechal Eduardo Gomes, 50 – Vila das Acácias - São José dos Campos – SP;

CEP:12228-900, inacior@ita.br

RESUMO

Neste trabalho é apresentado o histórico para obtenção de material carbono-carbono com todos os componentes de origem brasileira. Atualmente as peças feitas deste compósito são importadas pelo Brasil. Na primeira parte descreve-se como foi fabricado o feltro de carbono através da PAN têxtil nacional através de pirólise em atmosfera inerte que servirá de reforço. Na segunda parte são mostradas as características do compósito densificado com o uso de hexano, etanol ou óleo de soja, em especial a variação da microestrutura e da densidade entre os diferentes precursores, entre 1,40 a 1,75g/cm³. Foi utilizando o método de densificação rápida de compósitos através da infiltração química por líquido vaporizado (*CLVI – Chemical Liquid Vaporized infiltration*). Atualmente estes compósitos são fabricados por técnicas muito demoradas como a infiltração gasosa ou ciclos de impregnação e pirólise de polímeros, que duram semanas para atingir esta mesma densidade que foi conseguida pelo CLVI em horas. Desta forma pode-se obter um compósito carbonáceo de forma mais rápida a um custo mais baixo.

Palavras-chave: PAN, CLVI, densificação, compósito, carbono

INTRODUÇÃO

Os processos de fabricação de materiais cerâmicos reforçados com fibra de carbono podem ser divididos em três classes; a prensagem a quente de nanopartículas, a impregnação e pirólise de polímeros em diversos ciclos e a infiltração de gases reativos [1]. Os métodos utilizando gases reativos vem ganhando maiores atenções desde a década de 1970 devido ao melhor controle do processo o que resultam em peças de melhor qualidade. Os inconvenientes são os longos períodos de reator e o desperdício de reagentes [2].

Em 1984 surgiu um novo método para densificar preformas de fibra de carbono chamado CLVI [3]. O processo de CLVI, também conhecido como densificação rápida, consiste em imergir a preforma a ser densificada diretamente dentro do líquido precursor escolhido, a partir de então a preforma é aquecida internamente através de uma fibra de carbono que por efeito joule de atua como resistência elétrica. Utiliza-se no processo de densificação pelo processo CLVI, um reator de parede fria que favorece a formação de um forte gradiente térmico com duas zonas bem distintas, uma dentro da preforma porosa, onde a temperatura é alta o suficiente para decompor o precursor nos elementos a serem depositados e uma externa, onde o líquido precursor é vaporizado durante o processo de densificação [4]. Uma das vantagens deste processo sobre os demais processos de infiltração gasosa é que pelo fato do aquecimento ser externo, a preforma não forma uma casca externa que deve ser usinada de tempos em tempos interrompendo o processo de densificação. Isto com que faz com que o processo de densificação aconteça rapidamente e evitando desperdício de reagentes, tornando um processo altamente viável industrialmente.

Infelizmente o Brasil produz apenas barras carbono, grafite, de baixo valor agregado e importa toda sorte de materiais carbonosos como esponjas, fibras e compósitos carbono-carbono. Neste trabalho, há a união do trabalho de dois grupos do ITA, um desenvolveu o feltro de carbono a ser usado como preforma[5], e o segundo o processo de densificação [6].

Nesse trabalho é descrito brevemente o processo de fabricação de feltro de carbono através da PAN têxtil nacional que serviu de reforço para a confecção de preforma do compósito fabricado com precursores nacionais através do processo CLVI desenvolvido inteiramente no Brasil.

MATERIAIS E MÉTODOS

O feltro utilizado neste trabalho foi produzido através da da oxidação e pirólise parcial de poliacrilonitrila (PAN) de origem textil da empresa Radici Fibras S.A.. O processo de oxidação ocorre a uma temperatura pouco acima da ambiente enquanto a pirólise ocorreu a 1000°C por 20 minutos após uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O resultado e um feltro com densidade aparente de 0,094g/cm³ e isolante elétrico. A figura 1 mostra as fibras do feltro de carbono utilizado na confecção das preformas que foram densificadas pelo processo CLVI.

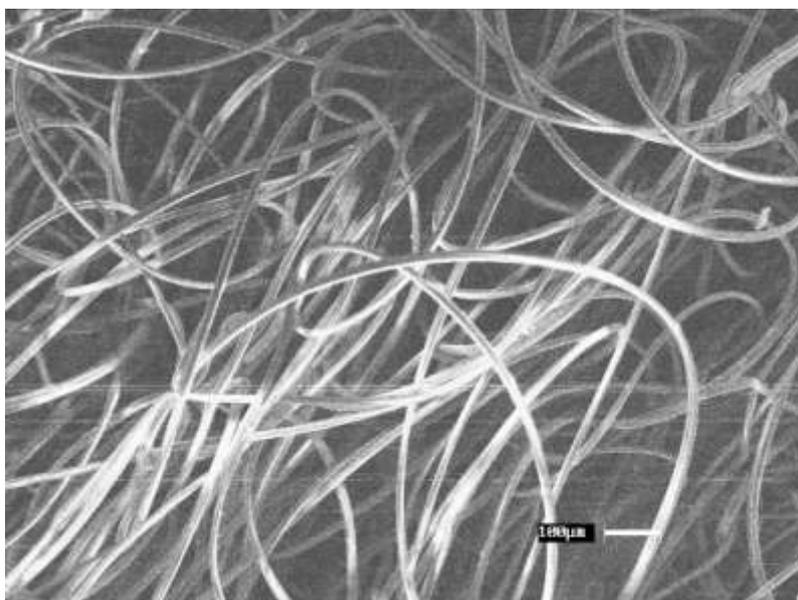


Figura 1 – Região do feltro de carbono ainda não densificado.

O reator usado tinha capacidade de 3000 cm³ de reagente, de aço inox com eletrodos de cobre isolados com teflon. A fonte de corrente elétrica era capaz de fornecer uma corrente máxima de 560A a uma tensão variando entre 0V a 28V. As demais conexões do reator eram a saída de gases para o condensador de gases e uma entrada de nitrogênio, para fazer uma atmosfera inerte no reator.

Os corpos de prova tinham dimensões de 40x20x20mm, eram feitos de feltro de carbono da fornecidos pelo processo anteriormente descrito transpassados por fibras de carbono T300 da Toray. O gás inerte usado era nitrogênio comercial. Os precursores para a matriz de carbono foram hexano, etanol e óleo de soja.

O processo de CLVI é de simples execução, bastando colocar o corpo a ser densificado imerso no líquido precursor, selecionar a voltagem inicial, no caso 14V, que determina a potência inicial a ser aplicada, neste caso 360W, e ligar a corrente elétrica. Todos os corpos de prova foram deixados densificar por um tempo de 480s para cada precursor.

Durante o processo de densificação a corrente e a diferença de potencial foram medidas, a taxa de densificação foi estimada pela razão da variação de massa pelo tempo de densificação. Os corpos de prova foram pesados antes e depois do processo, medida a densidade pelo método de Arquimedes usando hexano e observadas as microestruturas em microscópio eletrônico de varredura. Para o método de Arquimedes foram cortadas amostras cúbicas de aproximadamente 7mm de aresta do centro do corpo de prova densificado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o processo de densificação realizado com os precursores hexano, etanol e óleo de soja notou-se que a medida que a reação avança, a corrente aumenta devido à diminuição da resistência elétrica do eletrodo proveniente da deposição do carbono, conforme observado em trabalho anterior [6].

A densidade aparente de todas as amostras variou entre $0,85\text{g/cm}^3$ e $1,02\text{g/cm}^3$, ou seja o processo resulta em um corpo poroso. A Tabela 1 traz os valores da densidade mediada por Arquimedes para os diferentes precursores. Observa-se que o etanol apresentou maior densidade, possivelmente por ser mais volátil dentre os precursores observados. No entanto o óleo de soja apresentou o melhor ganho de massa porém um corpo também poroso. As taxas de ganho de massa foram $0,3108\text{g/min}$ com hexano, $0,2231\text{g/min}$ com etanol e $0,6954\text{g/min}$ com óleo de soja

A figura 2 mostra a preforma densificada com hexano podendo-se observar a maior densificação na parte inferior da figura que demonstra que a densificação ocorreu prioritariamente no interior para o exterior da preforma. Pode-se também observar a estrutura filamentar do feltro, apenas com as fibras engrossadas, oriundas da densificação incompleta da preforma. A figura 3 mostra claramente a formação das camadas de carbono formadas ao redor da fibra. Tanto nas figuras 2 e 3 como

em outras micrografias tiradas das amostras, e não mostradas, feitas com hexano, não foi notada nenhuma forma de puxamento das fibras mostrando que a fibra está fortemente ancorada na camada de carbono que formará a matriz.

Tabela 1 – densidades medidas pelo método de Arquimedes.

Precursor	Ganho de Massa [g]	Massa Seca [g]	Massa Imersa [g]	Densidade [g/cm ³]
Hexano	2,4866	0,2902	0,1636	1,501
Etanol	1,7850	0,1257	0,0790	1,763
Óleo de Soja	5,5632	0,2661	0,1544	1,560



Figura 2 – Região da peça densificada com hexano.

As figura 4 e 5 mostram a densificação da preforma com etanol, podendo-se observar as inúmeras fibras recobertas com camadas de carbono depositadas. A maior densidade apresentada pelo método de Arquimedes possivelmente deva-se a densificação em agrupamentos como o mostrado na figura 4. Outra interessante característica a ser observada é a formação de pequenas esferas na superfície do depósito. Comparando as figuras 3 e 5 é possível notar que as camadas de carbono depositadas pelo etanol sobre as fibras são mais grossas que as depositadas pelo hexano.

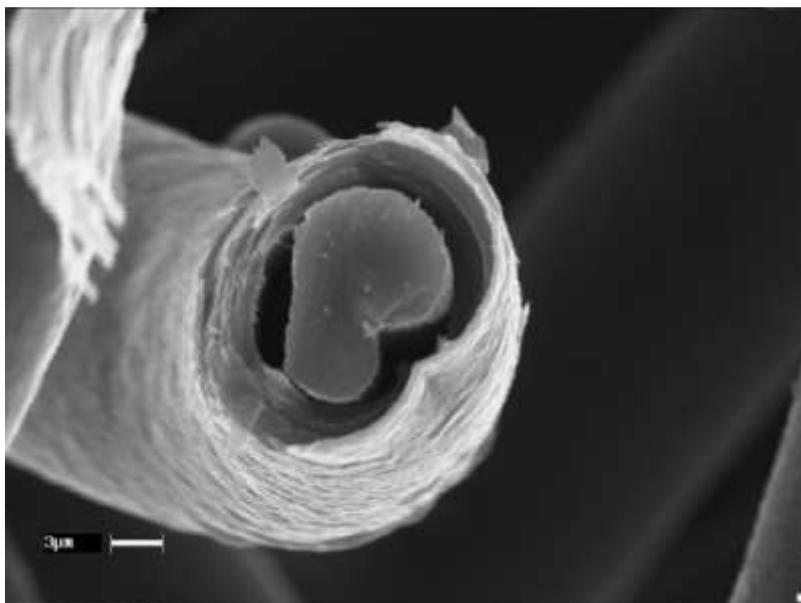


Figura 3 – Fibra de carbono envolvida por das camadas concêntricas de carbono.

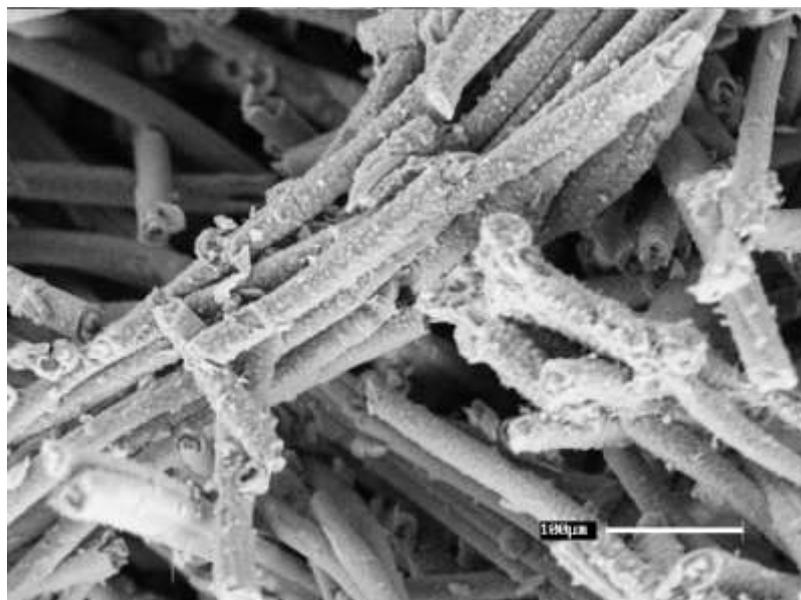


Figura 4 – Região da peça densificada com etanol.

As figuras 6 e 7 mostram os resultados dos ensaios com óleo de soja. Novamente nota-se a estrutura fibrosa da esponja rígida em que se tornou o feltro, porém desta vez a deposição foi maior, o que resultou em fibras de até 100 μ m de diâmetro como podem ser vistas na figura 6. Na figura 7 é possível notar dois fatos interessante. O primeiro é que a camada de carbono depositada ao redor da fibra é

muito mais espessa que aquelas observadas com o etanol e o hexano. A segunda é que a fibra sofreu um processo de puxamento, deslizando da matriz, o que mostra que a interface fibra/matriz não provém uma ancoragem nem muito forte, que promoveria a quebra da fibra, e nem muito fraca, que faria ela deslizar pela matriz sem se romper.

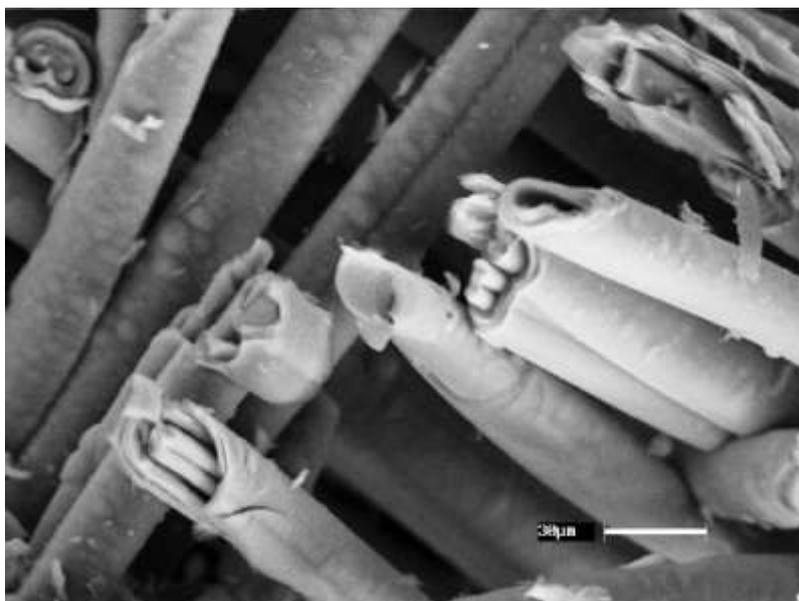


Figura 5 – Fibra de carbono envolvida por das camadas concêntricas de carbono formadas com etanol.

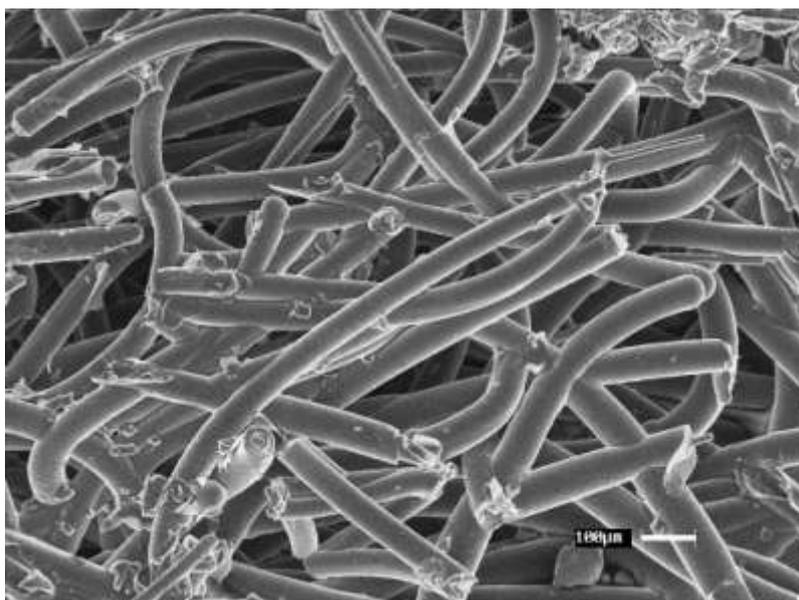


Figura 6 – Região da peça densificada com óleo de soja e com elevada porosidade.

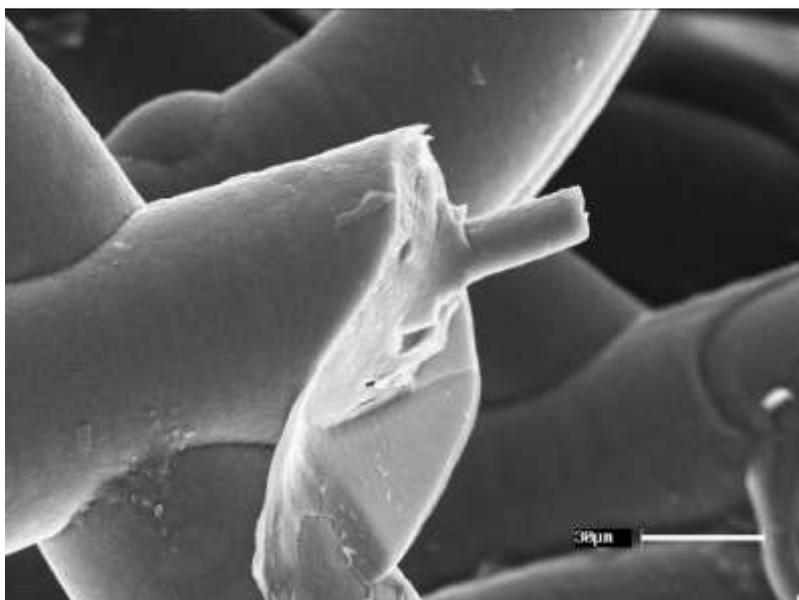


Figura 7 – Fibra de carbono revestida com camada de carbono proveniente do óleo de soja.

Comparando as figuras 3, 5 e 7 pode-se dizer que as camadas formadas por hexano são mais finas que as formadas por etanol, que por sua vez mais finas que a de óleo de soja. Tais formação de depósitos sugerem a formação de formas distintas de carbono, sendo laminar para o hexano e etanol e isotrópico para o óleo de soja.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível verificar que a técnica de CLVI para densificação de preformas de carbono é promissora, porém deverá ter maior tempo de processo que aquele apresentado neste trabalho. Aqui verificou-se que o precursor de carbono tem grande influência não só na taxa de deposição, ou densificação, como também define que tipo de carbono será depositado sobre as fibras de carbono e a forma como a interface fibra matriz que será formada.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro obtido através do financiamento FAPESP
2010/18074-5

REFERÊNCIAS

1. NAISLAN, R.. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview. **Composites Science and technology**, v.64, p.155-170, 2004.
2. FISHER, R., Manufacturing considerations for carbon-carbon In: **Essentials of Carbon-Carbon Composites**, C. R. Thomas (Ed.) – The Royal Society of Chemistry, 1993.
3. I. GOLECKI. Rapid vapor-phase densification of refractory composites. **Materials Science and Engineering, R20**, p.37-124, 1997.
4. BRUNETON, E.; NARCY, B.; OBERLIN, A.. Carbon-carbon composites prepared by rapid densification process I: synthesis and physico-chemical data. **Carbon**, v.35, n.10-11, p.1593-1598, 1997.
5. MELLI, R. ; VINICIUS, D. ; OTANI, S.; POLIDORO, H.A.; OTANI, C.. Structural evolution analysis of textile PAN-based precursor under oxidation step for carbon fiber development. In: V Congresso Brasileiro de Carbono, 2011, Rio de Janeiro. Anais do V Congresso Brasileiro de Carbono. Rio de Janeiro : CTEEx, 2011. v. 1. p. 195-199.
6. REGIANI, I.; de MELO, I.G.; PRADO, R.O.C.. Densificação rápida de compósitos carbono-carbono via processo CLVI. Anais de 5º Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2008, Salvador – BA – Brasil.

100% Brazilian carbon-carbon composite.

ABSTRACT

This work presents the history for obtaining carbon-carbon material with all components of Brazilian origin. Today parts made of composite are imported by Brazil. The first part describes how it was manufactured the carbon felt by domestic

textile PAN via pyrolysis in an inert atmosphere to serve as a reinforcement. In the second part are shown characteristics of the composite densified using hexane, alcohol, or soybean oil, in particular the variation in microstructure and densities between the different precursors, from 1.40 to 1.75 g/cm³. Was densification using the method of rapid composites, the CLVI. Currently these imported composites are made by techniques such as time consuming gas infiltration or cycles of impregnation and pyrolysis of polymer, which last weeks to achieve the same bulk density that was achieved by CLVI in hours. Thus one can obtain a composite carbonaceous more quickly at a lower cost.

Key-words: PAN, CLVI, densification, composite, carbon