

## DIFERENÇA EM MATRIZES DE PIROCARBONOS FEITOS COM PRECURSORES ORGÂNICOS ATRAVÉS DO MÉTODO DE FB-CVI.

Inacio Regiani, Renan Lima Novais, João Jorge Sousa dos Santos

Instituto Tecnológico de Aeronáutica

Pça. Marechal Eduardo Gomes, 50 – Vila das Acácias – São José dos Campos –  
SP; CEP: 12228-900

[inacior@ita.br](mailto:inacior@ita.br)

### RESUMO

*Os compósitos de carbono/carbono são feitos pela pirólise de polímeros ou pela técnica de CVI, ambas muito demoradas. Este trabalho mostra os resultados do uso da técnica de film boiling chemical vapor infiltration, FB-CVI, uma técnica de densificação rápida para fazer carbono/carbono, usando diferentes precursores. Matrizes de carbono foram feitas usando três diferentes precursores de carbono, hexano, etanol e óleo vegetal. As densificações foram feitas em 4 temperaturas diferentes, 1173K, 1273K, 1373K and 1473K. O hexano mostrou a maior taxa de deposição, e o etanol mostrou a menor. A densidade medida pelo método de Arquimedes é diferente para cada precursor. As amostras foram caracterizadas por DRX, RAMAN, MEV e Microscopia de luz polarizada. Todos precursores depositaram carbonos laminares. A conclusão é que diferentes tipos de precursores resultam em tipos similares de pirocarbonos, estruturas de matrizes diferentes com diferentes taxas de densificação.*

Palavras Chaves: Densificação, compósitos, carbono, cvi

## INTRODUÇÃO

A importância do compósito de carbono/carbono na indústria aeroespacial é bem conhecida, assim como a dificuldade, a quantidade de trabalho e tempo consumidos nos processos de fabricação destes compósitos **1**. Portanto o desenvolvimento de processos rápidos de densificação são justificáveis. A maioria destes processos de densificação rápida se baseiam em CVI com gradiente térmico, e um deles é a técnica com líquido em ebulição, FB-CVI ( film boiling chemical vapor deposition). Esta técnica foi inventada em 1984 por pesquisadores franceses **2**, no entanto poucas publicações sobre a técnicas tem sido apresentadas. Uma das maiores vantagens do FB-CVI é o fato do precursor de carbono estar na fase líquida, evitando o uso de equipamentos complexos de distribuição de gases.

Este estudo almeja correlacionar as características dos depósitos de carbono com a natureza dos diferentes precursores usados em FB-CVI. Estes precursores são o etanol, hexano e óleo vegetal. O primeiro é um hidrocarboneto de cadeia curta, o segundo de cadeia média e último é um hidrocarboneto de cadeia longa.

## MATERIAIS AND METODOS

O reator usado tinha um volume de  $3000\text{cm}^3$ , com uma fonte de potência elétrica de 14kW, feito para produzir um gradiente térmico por efeito Joule e é conectado a um suprimento de nitrogênio e a condensadores. A fonte de potência pode fornecer 560A a 15V. As amostras foram feitas com feltro de carbono transpassados por barras de grafite de 0,7mm, que eram conectadas aos eletrodos do reator. Elas tinham dimensões de 7mmX7mmX50mm. Um termopar tipo K estava em contato direto com o grafite para medir a temperatura e usa-la no controle. O procedimento de densificação é muito simples. Primeiro conecta-se a amostra nos eletrodos do reator, depois enche-se o reator com o precursor e

fecha-o. Então conecta-se o reator a fonte de energia, condensador, nitrogênio e controlador de temperatura. Finalmente liga-se a fonte de eletricidade e ajusta-se a temperatura de processo. Todos os experimentos de densificação duraram poucos minutos. Os experimentos foram feitos com três precursores, etanol, hexano e óleo vegetal.

AS amostras foram pesadas antes e depois da densificação e o tempo de processo medido para o cálculo da taxa de ganho de massa. A densidade do material foi medida pelo método de Arquimedes em etanol, e a densidade aparente foi medida através de um pequeno pedaço cilíndrica cortada da amostra e pesado a seco e medido diretamente com micrômetro. A microestrutura das amostras finais foram observadas em em MEV e microscopia óptica de luz polarizada (MOLP). Os depósitos de carbono foram caracterizados usando DRX e RAMAN. Os espectros de RAMAN foram tirados usando um equipamento Renishaw micro-RAMAN, model 2000, com laser de argônio (514,5nm). O eixo do laser foi posicionado perpendicular a amostra, porém sempre paralela ao eixo da fibra. Antes do RAMAN e do MOPL as amostras foram polidas com pasta de diamante até 1 $\mu$ m e alumina até 0.3 $\mu$ m.

## RESULTADOS AND DISCUSSÕES

A diferença entra a densidade de material e a densidade aparente prova que as amostras são muito porosas. A tabela 1 mostra os valores de densidade do material, da aparente, da porosidade e da taxa de densificação de cada amostra. O hexano aumenta a sua taxa de densificação com o aumento da temperatura, o etanol mostra o mesmo comportamento porém com taxas bem inferiores. O óleo vegetal mostra uma taxa de densificação intermediária, porém esta não apresenta correlação com a temperatura.

Os depósitos de carbono de todas as amostras eram amorfas, a Figura 1 mostra um DRX de uma amostra feita com hexano, mas as amostras feitas com etanol e óleo vegetal são similares sem uma diferença aparente. Usando a

equação de Scherrer para determinar o tamanho do cristalito na direção (002) **3**, foi encontrado um tamanho médio que varia de 2,451nm a 5,843nm.

Tabela 1 – Densidade aparente e do material, porosidade e taxas de densificação.

Amostras	Densidade aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidade do Material [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade [%]	Taxa de densificação [g/min]
Etanol 1173K	1,33	1,57	15	0,016
Etanol 1273K	1,18	1,57	25	0,013
Etanol 1373K	1,27	1,55	18	0,038
Etanol 1473K	1,14	1,58	28	0,078
Hexano 1173K	1,21	1,61	25	0,314
Hexano 1273K	1,21	1,66	27	0,407
Hexano 1373K	1,35	1,67	19	0,744
Hexano 1473K	1,29	1,70	24	1,457
Óleo 1173K	0,82	1,34	39	0,222
Óleo 1273K	0,78	1,26	38	0,121
Óleo 1373K	0,70	1,32	47	0,224
Óleo 1473K	0,76	1,34	43	0,982

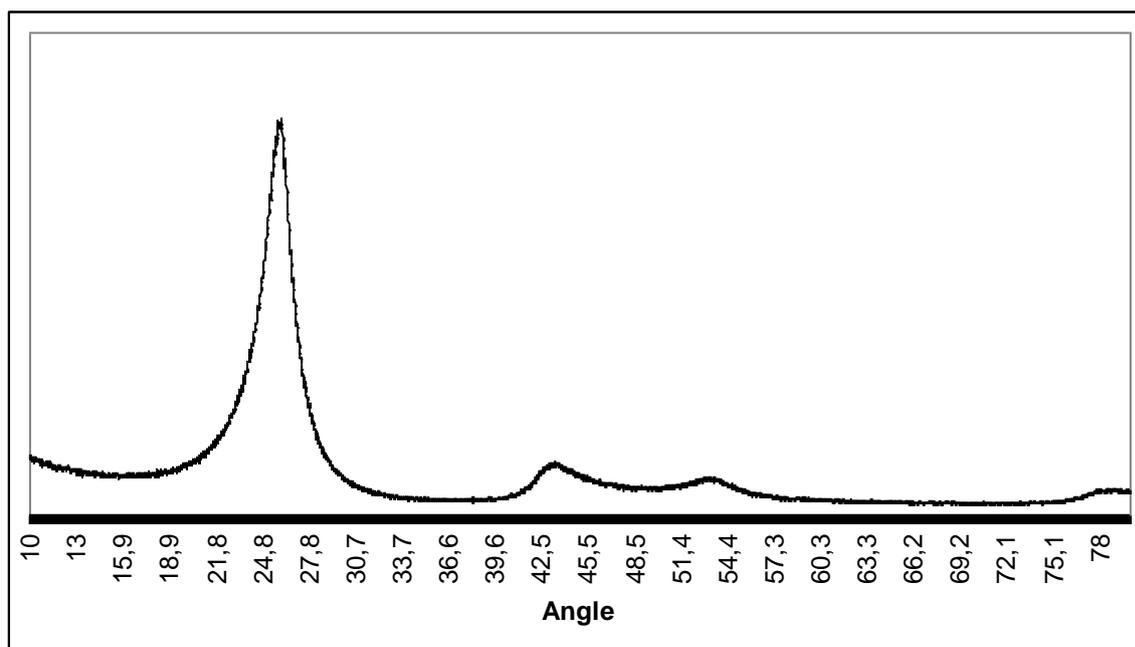


Figura 1 - DRX de uma amostra de hexano.

Os espectros RAMAN de todas as amostras são diferentes entre si, e são mostradas na figura 2. O RAMAN de menor intensidade pertence a fibra de carbono do feltro, o mais baixo da figura 2. Os principais picos do RAMAN para o depósitos de pirocarbono **4** são o G a  $1280\text{cm}^{-1}$ , D a  $1330\text{cm}^{-1}$ , D' a  $1620\text{cm}^{-1}$ , I a  $1170\text{cm}^{-1}$  e D'' a  $1500\text{cm}^{-1}$ . O aumento dos picos D e D'' podem ser atribuídos a vibrações dos átomos da borda dos planos de grafite **5**. O pico G é relacionado com o movimento relativo dos carbonos em configuração  $\text{sp}^2$ , enquanto o pico D é relacionado ao modo de respiração dos anéis **6**, então ambos indicam a presença de anéis aromáticos de grafite. Os picos G e D, característicos de pirocarbono no RAMAN, tornam-se mais intensos do etanol para o hexano e depois para o óleo vegetal. A intensidade dos picos também aumenta com o aumento da temperatura. A evolução do pico D'' a  $1500\text{cm}^{-1}$  é notável. Devido a posição e local onde os espectros de RAMAN foram tirados, é possível que tenha-se medido muitas bordas de folhas de grafite. Usando diretamente do espectro de RAMAN, sem deconvolução matemática de curvas, mediu-se a largura de banda a meia altura do pico D ( $\text{FWHM}_D$ ). Todos os valores ficaram entre  $40\text{cm}^{-1}$  a  $72\text{cm}^{-1}$ , isto indica que todos as amostras são lamelares como indica a tabela 2 do artigo de Vallerot et al. **7**. Isto tudo sugere um aumento na cristalinidade com a temperatura e com a quantidade de carbono do precursor. Outro aspecto interessante do RAMAN é a razão ID/IG. A fibra, que é isotrópica e não grafitizável, tem razão ID/IG de 1,61, o hexano apresenta razão entre 1,28 e 1,56, e o etano e o óleo vegetal apresentam razão em torno de 1,00.

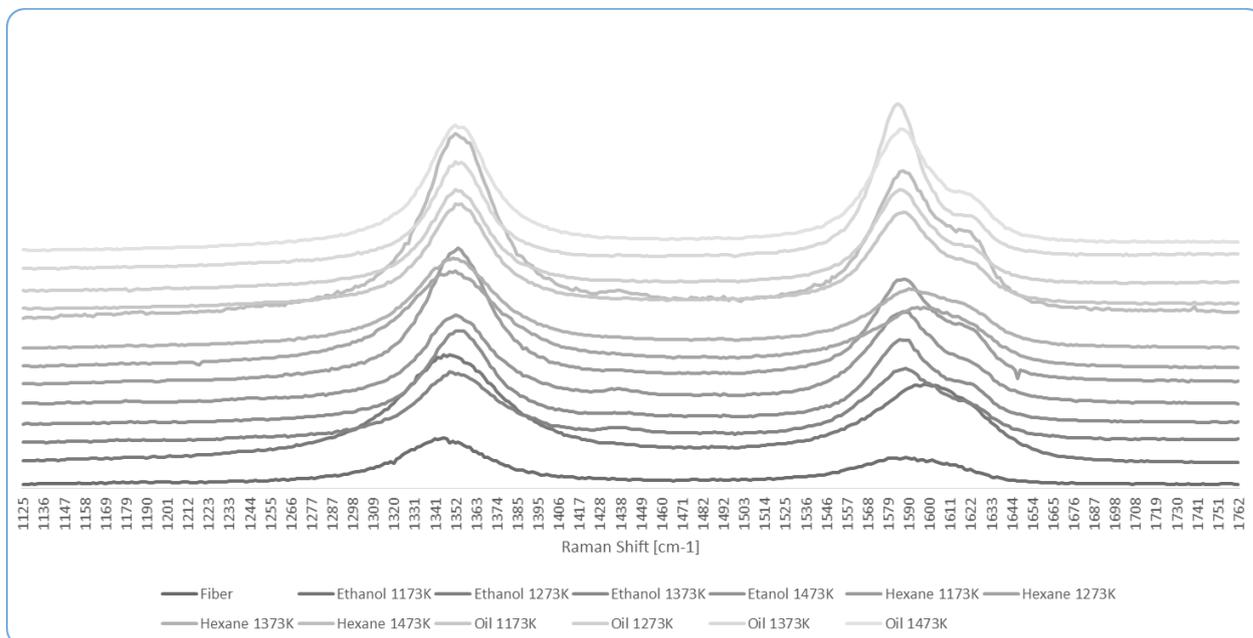


Figura 2 – Espectro RAMAN de todas as amostras.

A figura 3 mostra a microestrutura das amostras de hexano feitas a 1273K e 1373K respectivamente. Na figura 3 a direita é possível notar que a estrutura é uniforme, apesar de porosa. Na figura 3 a esquerda é possível notar que há uma região anular mais densa que o interior da amostra. A figura 4 mostra a microestrutura de uma amostra de etanol feita a 1373K. Nela é possível notar que a amostra é porosa, mas há regiões com melhor densificação. A figura 5 mostra uma das regiões, onde há poucos poros, mas nela as fibras estão muito mais próximas que nas demais regiões. A figura 6 mostra a microestrutura de uma amostra feita com óleo vegetal a 1473K. As amostras de óleo vegetal tem porosidade maior que as de hexano, e isto é muito fácil de ver na figura. O óleo vegetal apenas engrossou as fibras. Na figura 7 é possível notar que os pirocarbonos depositados são constituídos de camadas finas.

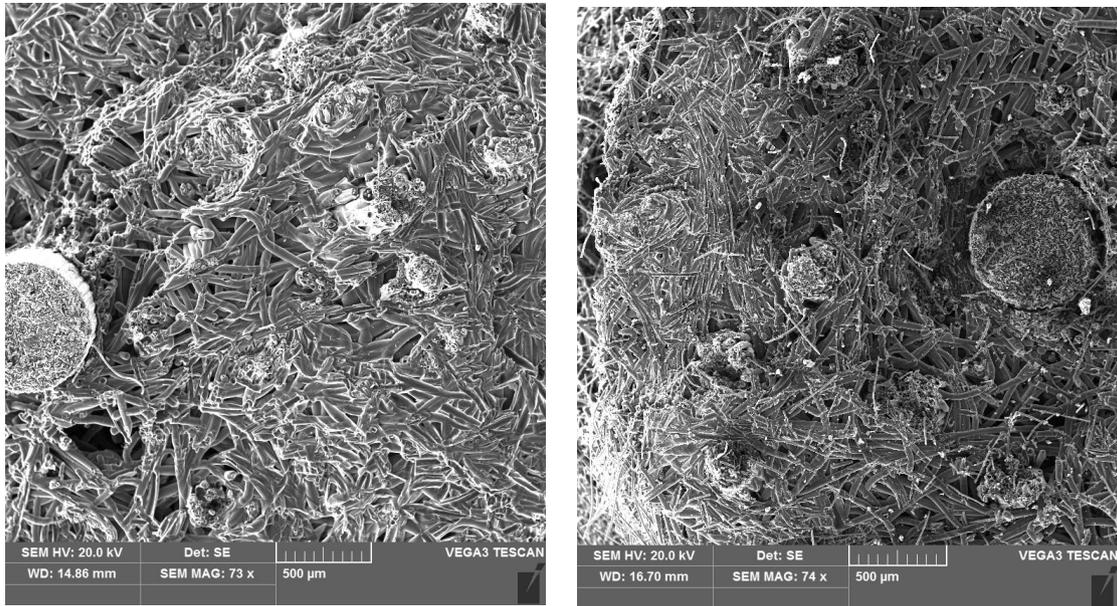


Figura 3 – Amostra feitas com hexano a 1273K (direita), 1373K (esquerda).



Figura 4 – Amostra feita com etanol a 1373K.

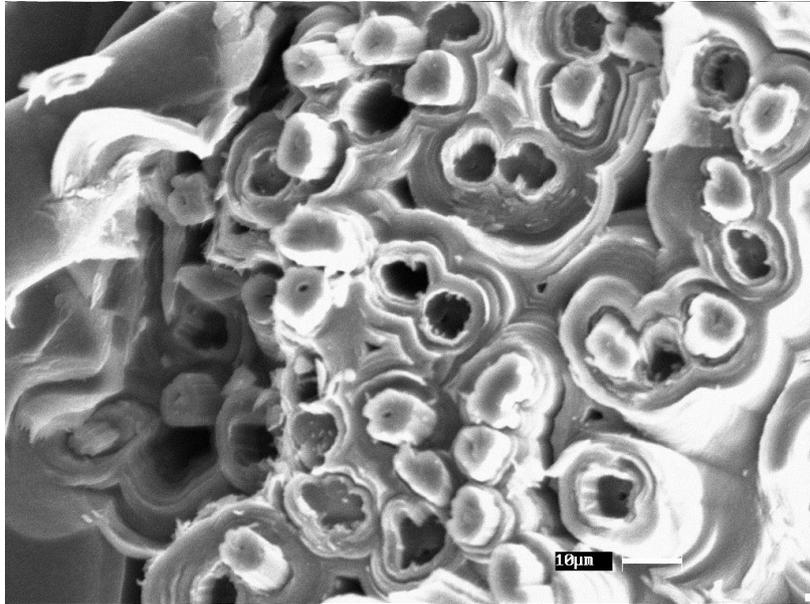


Figura 5 – Detalhe dos depósitos lamelares em uma mecha de fibras.

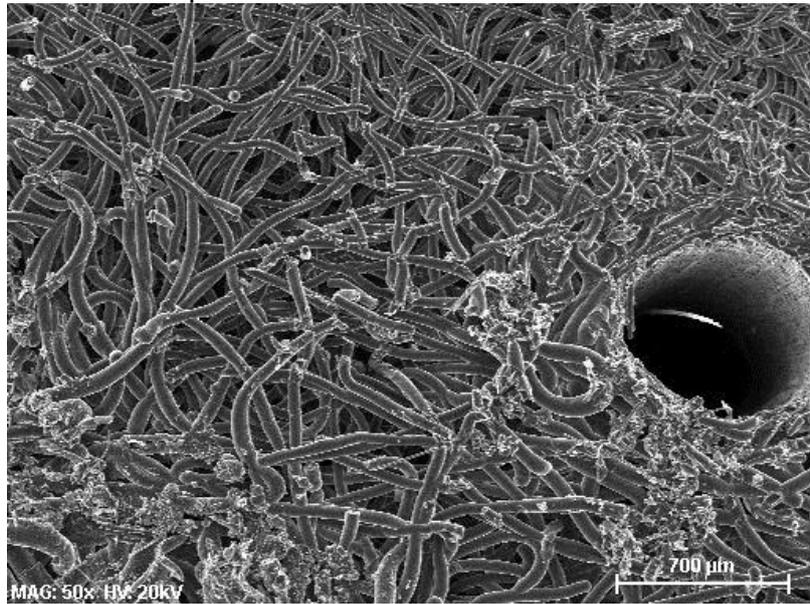


Figura 6 – Amostra feita com óleo vegetal a 1473K.

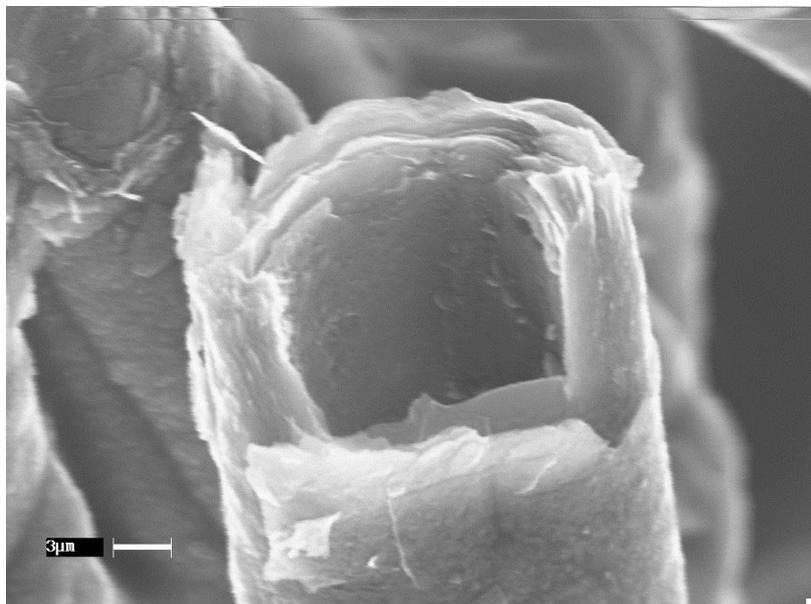


Figura 7 – Detalhes das camadas finas de pirocarbono que compõe os depósitos.

A microscopia óptica mostra que todos os pirocarbonos depositados são lamelares para todos os precursores, como pode ser visto nas figuras 8A, 8B, e 8C. Estas microscopias ópticas foram comparadas visualmente com as apresentadas por Vallerot e al na referência 7. Pode ser inferido que o etanol produz um pirocarbono do tipo rough lamelar ou lamelar regenerativo, o hexano e o óleo vegetal produzem pirocarbono do tipo rough lamelar. A figura 9 mostra uma área mais ampla da amostra de hexano. Pode-se notar que a amostra é porosa com algumas regiões densas. Estas regiões têm uma quantidade maior de fibras por volume que as demais regiões. A maior espessura dos depósitos de pirocarbono é de  $30\mu\text{m}$ , mas há regiões onde a distância entre as fibras é maior que  $40\mu\text{m}$ . Portanto a porosidade das amostras pode ser atribuída a distância entre as fibras.

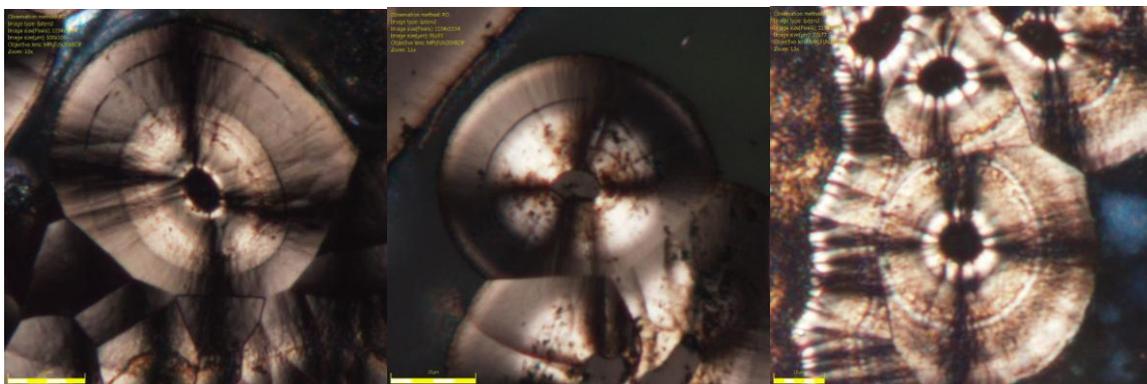


Figura 8 – Detalhe da amostra feita a 1273K com hexano(A), etanol (B), e óleo vegetal(C).

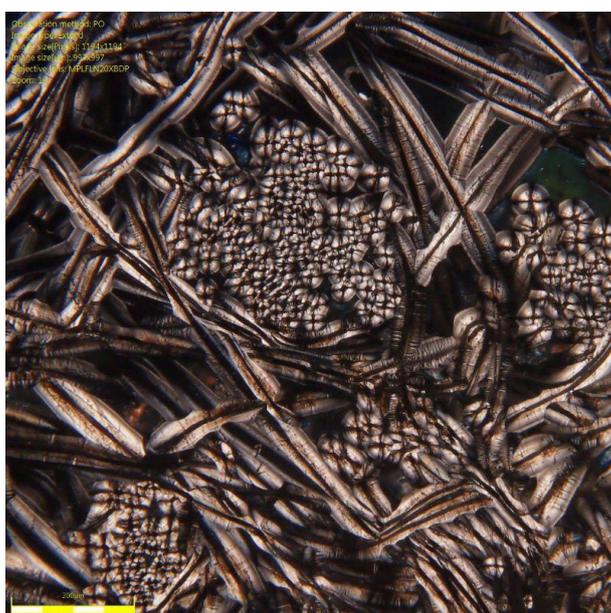


Figura 9 – Microscopia de luz polarizada de uma amostra de hexano.

O aumento na intensidade dos picos D, D'' e G no RAMAN, as MOLP, as camadas dos depósitos de pirocarbono mostrados pelos MEV e o tamanho pequeno dos cristais indicados pelos DRX sugerem que estes precursores são capazes de depositar pirocarbonos grafitizáveis.

## CONCLUSÃO

O FB-CVI mostrou uma boa taxa de densificação para precursores com grande cadeia de carbono, mas forma apenas matriz porosa. A porosidade pode

ser atribuída em parte pela distância entre as fibras, que é maior que a espessura da camada depositada.

A microscopia óptica de luz polarizada e a espectroscopia RAMAN mostram que os pirocarbonos depositados são rough aminor ou lamelares regenerativos.

## AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi financiada pela FAPESP pelo contrato de 2010/18047-5.

## REFERÊNCIA

1. Ceramic matrix composites. Edited by Walter Krenkel, Wiley-VCH, Germany, 2008, ISBN:978-3-527-31361-7.
2. Michel Houdayer, Jean Spitz, Danh Tran-Van. Process for densification of a porous structure. USPTO 4,472,454, Sep.18,1984.
3. Carbon materials for advanced technologies. Rdited by Timothy D. Burchell, Elsevier Science Ltd, United Kingdom, 1999, ISBN:0-08-0426683-2
4. Pierre Lespade, André Marchand. Caracterisation de materiaux carbonés par microspectrometrie RAMAN. Carbon 22(1984)375-385.
5. L.G. Cançado, M.A. Pimenta, B.R.A. Neves, M.S.S. Dantas, A. Jorio. Influence of the atomic structue on Raman spectra of graphite edges. Physical Review Letters 93(2004) 247401.
6. A. C. Ferrari, J. Robertson. Interpolation of Raman sapectra of disordered and amorphous carbon. Physical Review B 61(2000)14095-14107.
7. Jean-Marie Vallerot, Xavier Bourrat, Arnaud Mouchon, Georges Chollon. Quantitative structural and texture assessment of laminar pyrocarbons through Raman spectroscopy, electron diffraction and few other techniques. Carbon 44(2006)1833-1844.

## DIFFERENCES IN PYROCARBON MATRICES MADE BY FB-CVI WITH ORGANIC PRECURSORS.

Inacio Regiani; Renan Lima Novais; João Jorge Sousa dos Santos

Instituto Tecnológico de Aeronáutica

Pça. Marechal Eduardo Gomes, 50 – Vila das Acácias – São José dos Campos –  
SP; CEP: 12228-900

[inacior@ita.br](mailto:inacior@ita.br)

### ABSTRACT

*Carbon/carbon composites are useful in thermal and mechanical equipment. This composite is usually made by pyrolysis of polymers or CVD technique, both techniques are time consuming. This work shows some results of the use of film boiling chemical vapor infiltration, FB-CVI, a fast densification method to make carbon/carbon composite with different precursors. Carbon matrices were made using three different carbon precursors, hexane, ethanol and vegetable oil. All densification experiments were done in four different temperatures, 1173K, 1273K, 1373K and 1473K. Hexane showed the greatest deposition rate, and ethanol showed the smallest. Archimedes densities were different for all, and vegetable oil is the most porous samples. Samples were characterized by DRX, MEV, RAMAN and polarized optical microscopy. The pyrocarbon type deposited were the same for the three precursors, vegetable oil, ethanol and hexane deposited laminar ones. The conclusion is that different types of precursors results in similar pyrocarbon with different structures of matrix at different densification rates.*

Key words: Densification, composites, carbon, cvi