

Luiz Cláudio Pardini*
Institute of Aeronautics and Space
São José dos Campos- Brazil
pardini@iae.cta.br

Adriano Gonçalves
Institute of Aeronautics and Space
São José dos Campos- Brazil
adriano@iae.cta.br

* author for correspondence

Processamento de compósitos termoestruturais de carbono reforçado com fibras de carbono

Resumo: O presente trabalho descreve os processos de obtenção de compósitos termoestruturais de carbono reforçado com fibras de carbono. O processamento desses materiais tem início pela definição de uma arquitetura do reforço de fibras de carbono, seja na forma de empilhamento simples do reforço, de tecidos ou na forma de reforço multidirecional. A incorporação de matriz carbonosa no reforço de fibras, pelo preenchimento de vazios e interstícios, promove a densificação do material, e o incremento de massa específica. Duas rotas de processamento são predominantes na obtenção desses materiais, o processo via impregnação líquida e o processo via impregnação em fase gasosa. Em ambos os casos, processos térmicos levam à formação de matriz de carbono com propriedades específicas, que derivam de seus materiais precursores. Os processos diferem entre si, também, pelo rendimento, enquanto os processos executados por impregnação líquida apresentam rendimento de, aproximadamente, 45%, os processos por impregnação em fase gasosa apresentam rendimento em torno 15%.

Palavras-chave: Compósitos carbono/carbono, Processamento, Fibras de carbono, Pirólise, Gargantas de tubeira de foguete.

Processing of thermo-structural carbon-fiber reinforced carbon composites

Abstract: The present work describes the processes used to obtain thermostructural Carbon/Carbon composites. The processing of these materials begins with the definition of the architecture of the carbon fiber reinforcement, in the form of stacked plies or in the form of fabrics or multidirectional reinforcement. Incorporating fiber reinforcement into the carbon matrix, by filling the voids and interstices, leads to the densification of the material and a continuous increase in density. There are two principal processing routes for obtaining these materials: liquid phase processing and gas phase processing. In both cases, thermal processes lead to the formation of a carbon matrix with specific properties related to their precursor. These processes also differ in terms of yield. With liquid phase impregnation the yield is around 45 per cent, while gas phase processing yields around 15 per cent.

Keywords: Carbon-carbon composites, Processing, Carbon fibers, Pyrolysis, Rocket nozzle throat.

LISTA DE SÍMBOLOS

σ_T	Resistência à tração
ρ	Massa específica
$\%V_i$	Porcentagem em volume componente i
$\%M_i$	Porcentagem em massa, componente i

Received: 20/08/09

Accepted: 06/10/09

A	Área superficial
V	Volume livre para deposição
P_0	Porosidade inicial da preforma
r_0	Raio da fibra de carbono
Pa	Pascal = 1 Newton /m ²
GPa	Giga Pascal = 1 Pa x 10 ⁹
MPa	Mega Pascal = 1 Pa x 10 ⁶

INTRODUÇÃO

O advento da tecnologia de compósitos avançados, na década de 1940, veio trazer benefícios incontáveis a vários segmentos industriais, que se estendem da área médica até a área aeroespacial. A simples compactação de fibras de reforço sejam naturais ou sintéticas, aglomeradas com um material ligante, na forma de uma resina termorrígida formulada com endurecedores, formava materiais leves e estruturalmente adequados para uma variedade de aplicações. Vários processos de fabricação foram então implementados, adaptados e sendo incorporados à tecnologia de compósitos, como por exemplo os processos de infusão de resina (Prado, 2009).

A geometria preponderante dos compósitos é na forma de estruturas delgadas, e, portanto, os processos de fabricação almejavam, via de regra, a compactação de camadas de fibras de reforço, contínuas ou curtas. O processo de moldagem manual, com o uso de pincel para incorporação de resina às fibras é ainda hoje bastante utilizado, devido, principalmente, ao baixo investimento e ao custo de processos inerentes (Mason, 2008). A simplicidade desse processo possibilitou uma rápida demanda por esses materiais, mas os componentes obtidos apresentam desempenho mecânico modesto, limitando o emprego dos materiais obtidos dessa forma, na maioria das vezes, para finalidades estéticas. Além disso, na maioria dos casos, a cura da resina é realizada com endurecedores de cura a frio (sem ação externa de temperatura), o que limita também as propriedades mecânicas, mesmo em aplicações à temperatura ambiente.

Assim, novas tecnologias vêm sendo incorporadas ao rol de processos de moldagem de compósitos, como por exemplo, o processo de moldagem a vácuo. Nesse caso, as fibras de reforço e a matriz são dispostas sobre a superfície de um molde e, sobre esse conjunto, um filme polimérico desmoldante é posicionado, onde a compactação de camadas é realizada pela ação de uma bomba de vácuo, que possibilita que a pressão atmosférica atue como meio compactante (Prado, 2009).

O processo de moldagem a vácuo resulta em um material com desempenho mecânico melhor, quando comparado aos materiais obtidos pelo processo de moldagem manual. Os compósitos moldados a vácuo apresentam frações em volume de fibras de reforço maiores (40-50% em volume), que os obtidos pelo processo de moldagem manual (20-40%) e possibilitam, também, a eliminação de defeitos, na forma de bolhas de ar presentes, ocasionalmente, em regiões internas do material.

Os processos de prensagem uniaxial, oriundos da conformação de metais, também foram incorporados ao rol de técnicas de moldagem utilizadas na fabricação de

compósitos. Esse procedimento de moldagem possibilita o uso de resinas tanto de cura a frio, quanto de cura a quente, e os compósitos resultantes apresentam maior fração em volume de fibras, se comparados ao processo de moldagem manual e a vácuo. Uma maior fração em volume de fibras confere propriedades mecânicas melhores ao compósito. O tamanho da peça é, entretanto, limitado ao tamanho da mesa da prensa de moldagem. Embora, o processo de prensagem resulte em maior fração em volume de fibras no compósito, podem ocorrer regiões com a presença de vazios, na forma de poros (Costa, 2001). A redução do número de vazios é possibilitada pelo uso de vácuo, que torna complexo o projeto do molde.

Os processos descritos anteriormente têm limitações tanto de ordem geométrica, quanto de qualidade. A inserção dos compósitos no setor aeronáutico data da década de 1940 e, na ocasião, sua utilização em estruturas de responsabilidade estrutural (estruturas primárias) era penalizada pela baixa resistência ao cisalhamento interlaminar (< 50 MPa para compósitos epóxi/fibras de carbono) (Almeida, 1994; Costa, 2001; Mason, 2008). O advento do uso de autoclaves, conforme mostra a Fig. (1A), onde se utiliza pressão (até 1 MPa), em atmosfera inerte (N_2), e vácuo simultâneos durante a moldagem, fez crescer a resistência ao cisalhamento interlaminar para valores próximos a 70-80 MPa de compósitos bidirecionais e atende ao processamento de geometrias complexas e de grandes tamanhos, demandados pela indústria aeronáutica (Ancelotti, 2006).

O uso de hidroclaves, conforme mostra a Fig. (1B), onde a água é o vetor de pressão, possibilita obter compósitos com resistência ao cisalhamento acima de 100 MPa, resultante de uma otimização da fração em volume do reforço. Portanto, um conjunto de procedimentos e técnicas de moldagem permite que compósitos que atendam aos requisitos aeronáuticos, balizadas pela resistência mecânica, sejam obtidos (Almeida, 1994).

A corrida espacial impetrada durante o período da Guerra Fria veio demandar materiais para aplicações extremas, onde propriedades mecânicas deviam atender aos requisitos de uso em temperaturas elevadas ($T > 1000^\circ C$). As ligas metálicas, na forma de aços especiais, atendiam parcialmente esse requisito, porque, a despeito da boa resistência mecânica ($\sigma_T > 500$ MPa), e do módulo ($E > 100$ GPa), apresentam alta massa específica, $\rho = 7,8$ g/cm³ para aços, quando em serviço, por longa duração estavam sujeitos a esforços por fluência (Bucley, 1993). O alívio de massa em sistemas e estruturas de veículos espaciais, sem penalizar propriedades mecânicas, é crucial. Foi assim que, as pesquisas foram gradativamente sendo direcionadas para a obtenção de materiais mais leves e que apresentassem resistência termomecânica condizente com as aplicações que demandassem esses requisitos. As

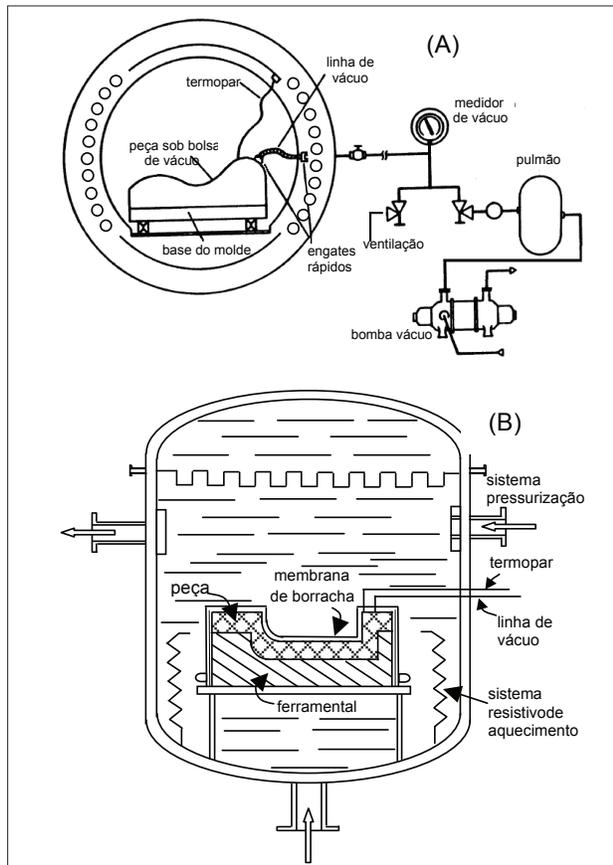


Figura 1: Autoclave (A) e Hidroclave (B) utilizados em processos de moldagem de compósitos poliméricos.

técnicas de moldagem foram inicialmente adaptadas às utilizadas pelos compósitos poliméricos. Nessa classe de materiais podem ser incluídos os compósitos de matriz de carbono e compósitos de matriz cerâmica (Pardini, 2009). Para esses materiais, novos métodos de processamento foram sendo implementados. O presente trabalho tem o propósito de abordar a tecnologia de processamento de compósitos de carbono reforçado com fibras de carbono (CRFC) utilizados em aplicações aeroespaciais.

Processamento de compósitos termoestruturais

A literatura disponível sobre o processamento de compósitos termoestruturais, incluindo os compósitos CRFC e correlatos, era escassa nas décadas de 1960 e 1970, limitando-se basicamente ao estudo das matérias-primas envolvidas na fabricação dos materiais. Isso se deveu ao fato de que as aplicações desses materiais tinham, à época, conotação bélica e sensível (Schmidt, 1972). Durante a década de 1980 e 1990, com a exploração espacial se tornando um produto comercial, devido ao avanço no mercado de lançadores de satélite, a disponibilidade de informações na área teve um aumento crescente, mesmo limitando-se a comparações entre processos já estabelecidos para esses materiais.

De forma geral, o limite de operação de um componente é ditado pela temperatura em que o mesmo foi processado. Os polímeros, por exemplo, são processados durante a síntese, e também no processo de moldagem, em temperaturas que podem atingir até 450°C, enquanto a temperatura de obtenção de materiais cerâmicos pode atingir níveis da ordem de 1800°C. Assim, em fases críticas envolvidas no processamento desses materiais, para a obtenção de materiais de uso em altas temperaturas, utiliza-se, via de regra, fornos de alta temperatura (Otani, 1996; Gonçalves, 2008).

As aplicações de compósitos termoestruturais baseados em compósito carbono/carbono são destinadas a escudo térmico, material ablativo, elementos de fricção, componentes de venação, gerenciamento de energia, entre outras. Dentre esses usos, destaca-se a utilização em gargantas de tuberia de foguete a propelente sólido e câmaras de combustão de propelentes líquidos. As características que essas aplicações demandam são isolamento, baixa massa específica, desgaste controlado, dissipação térmica controlada, baixo coeficiente de expansão, coeficiente de atrito, e permitem que o material se comporte como reservatório de calor (Lamicq, 1981; Savage, 1993).

Os compósitos CRFC são formados pela utilização de fibras de carbono e matrizes carbonosas, estas formadas essencialmente pelo elemento carbono. O diagrama esquemático da tecnologia envolvida na obtenção desses materiais é mostrado na Fig. (2).

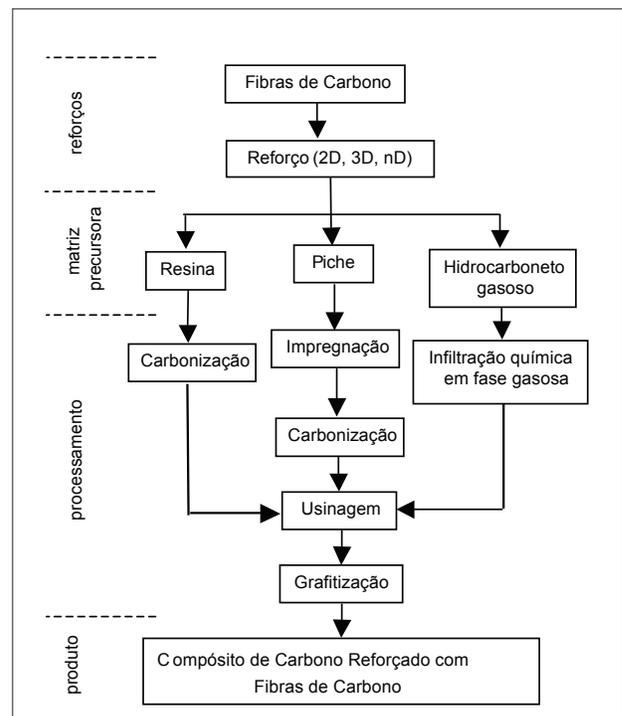


Figura 2: Diagrama esquemático simplificado das etapas de processamento de compósitos carbono reforçado com fibras de carbono.

O reforço de fibras de carbono, similarmente aos compósitos poliméricos, suporta os carregamentos mecânicos, direciona a condutividade térmica e mantém a integridade estrutural de estruturas, devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica ($1.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). As matrizes carbonosas podem ser oriundas de resinas termorrígidas (principalmente resinas fenólicas), piche de petróleo, piche de alcatrão de hulha ou pela decomposição de gases orgânicos (metano e propano, por exemplo). As resinas termorrígidas são convertidas em carbono por processos de pirólise em fase sólida (Bento, 2004).

Nesse caso, o carbono residual resultante do processo de pirólise não é influenciado pelas condições de processamento, exceto pela taxa de aquecimento, e o material tem características vítreas, o que é um fator inconveniente por diversas razões, sendo a principal delas pelo impedimento de grafitação do mesmo. A escolha do precursor carbonoso vai determinar o tipo de processo a ser utilizado na manufatura do material. Por outro lado, a pirólise em fase líquida é conduzida pelo uso de piches, e produz materiais carbonosos denominados de “coques moles”. Esses materiais são resultantes do escoamento e alinhamento simultâneo de macromoléculas, que por sua vez se arranjam e são ordenadas, gerando planos basais grafiticos empilhados e bem orientados (Griffiths, 1981; Rand, 1993).

Os materiais de carbono obtidos a partir de resinas termorrígidas, à base de resinas fenólicas, têm massa específica de, aproximadamente, $1,50 \text{ g/cm}^3$, enquanto que materiais de carbono obtidos a partir de piches apresentam massa específica maior que $1,9 \text{ g/cm}^3$. Tanto o processamento de compósitos CRFC com matriz à base de resinas termorrígidas, quanto o que se utiliza de piches são processos de impregnação em fase líquida onde o substrato poroso é formado de fibras de carbono (Fitzer, 1987; Gonçalves, 2008). O outro processo denominado infiltração em fase gasosa (CVI) refere-se à impregnação por meio de gás, que contém carbono em sua molécula, elemento que se decompõe no substrato poroso de fibras de carbono. Esse processo, além de complexo em seu controle, demanda um longo tempo, porque o preenchimento completo dos vazios ao redor das fibras baixas requer temperaturas de processo na faixa de $900\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$, para evitar que a etapa preponderante de deposição seja controlada por difusão (Becker, 1998; Delhaès, 2002).

Reforços e Preformas

Os compósitos estruturais modernos foram concebidos, inicialmente, a partir do uso de matrizes associadas a camadas empilhadas de reforço, geralmente tecidos e fitas unidirecionais. Assim, as propriedades no plano de reforço, devido ao empilhamento puro e simples de

camadas (lâminas de reforço) restringem as aplicações desse tipo de compósito a componentes delgados, devido à limitada resistência do material fora do plano de reforço (Levy, 2006). A obtenção de compósitos com geometrias maciças só é possível com o uso de preformas, advindas de uma arquitetura de fibras multidirecionais. Essa solução tecnológica propiciou uma distribuição mais uniforme de propriedades termomecânicas ao material (Lachman, 1978; Pardini, 2000). Além disso, a tenacidade à fratura e a resistência ao cisalhamento superam valores obtidos para compósitos laminares. São inúmeras as variações possíveis de reforço multidirecional, desde as mais complexas como pentadirecional (5D) e tetradirecional (4D), apresentadas na Fig. (3a) e Fig. (3b), até as mais simples, como as estruturas tridirecionais ortogonais (3D), mostrada na Fig. (3c). A disposição de reforços em direções predeterminadas pode ser efetuada tanto a partir do uso de varetas unidirecionais pultrudadas, utilizando um gabarito, como pelo uso de fibras secas, usando equipamentos automatizados. O processo de pultrusão permite obter, de forma contínua, peças em compósito com geometria de seção transversal definida, sendo as formas circulares e sextavadas as mais utilizadas. As propriedades térmicas, mecânicas, ablativas e de resistência à erosão do produto (compósitos CRFC) vão definir qual o tipo de preforma adequado à aplicação que se vislumbra (Gonçalves, 2008).

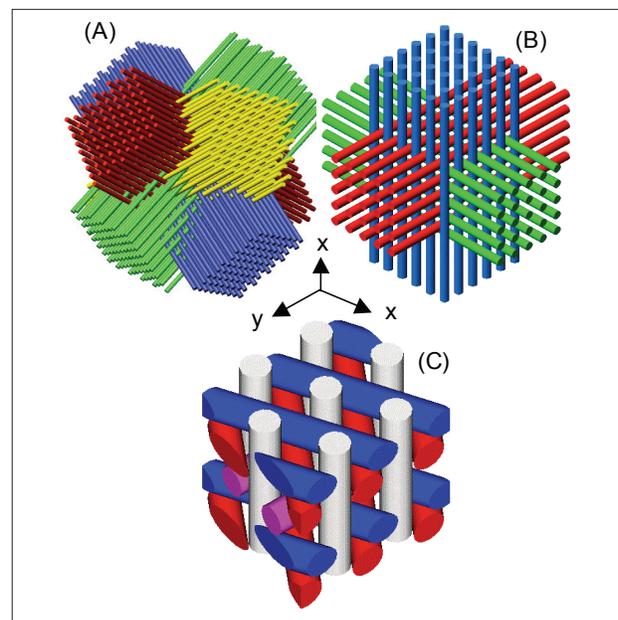


Figura 3: Preformas multidirecionais utilizadas na manufatura de compósitos termoestruturais. (A) Tetradirecional (4D) Piramidal, (B) Tetradirecional 0/60 Planar, (C) Tridirecional (3D) ortogonal (Pardini, 2000).

Um parâmetro importante a se considerar inicialmente na concepção de uma preforma é o volume ocupado pelo reforço, seja esse na forma de varetas pultrudadas ou mesmo na forma de fibras secas. Como as fibras, ou

varetas são dispostas regularmente e se repetem no volume da estrutura, pode-se caracterizar a estrutura repetitiva por uma célula unitária.

O volume de varetas, ou fibras de reforço, em uma preforma, ou estrutura de fibras é calculado pela Eq. (1) (Levy, 2006).

$$\%V_i = \frac{\%M_i \cdot \rho_{pref.}}{\rho_i} \quad (1)$$

onde:

$\%V_i$ = % em volume do componente i, no compósito (ou preforma);

$\%M_i$ = % em massa do componente i, no compósito (ou preforma);

$\rho_{pref.}$ = massa específica aparente da preforma (ou compósito);

ρ_i = massa específica aparente do componente (preforma ou compósito);

Se for considerada, por exemplo, as preformas da Fig. (3) constituídas de varetas circulares pultrudadas, tendo diâmetro de 2 mm e manufaturadas com fibras de carbono e resina fenólica, a fração em volume de varetas é de 50%. Se estas mesmas preformas forem pirolisadas, a fração em volume de fibras para as preformas 3D ortogonal e 4D 0/60 planar será de 30% (Pardini, 2000). Nas mesmas condições para a preforma 4D piramidal, o volume de varetas pultrudadas é de 68%, e após a pirólise o volume de fibras de carbono é de 45%. Tipicamente, varetas moldadas com resina fenólica e fibras de carbono têm massa específica de, aproximadamente, 1,55 g/cm³, e 55% em volume de fibras de carbono (Pardini, 2000).

Processamento Via Fase Líquida

O carbono não funde e não é sinterizável, exceto a pressões e temperaturas elevadas e com matérias-primas especiais, sendo impraticável a obtenção desse material por meios que utilizem tais processos (sinterização ou fusão). Uma das alternativas viáveis para obtenção de carbono, via fase líquida, é através da pirólise, em atmosfera inerte, de materiais orgânicos, como resinas termorrígidas e piches. A pirólise de compostos de materiais orgânicos para formação de matriz de carbono tem sido uma das rotas mais utilizadas para obtenção de compósitos de carbono reforçados com fibras de carbono (CRFC). Os compósitos CRFC são uma classe de materiais de engenharia, que aliam as vantagens da elevada resistência e rigidez específicas das fibras de carbono com as propriedades refratárias da matriz de carbono, permitindo que o material apresente, dentre outras, boas resistências à ablação e ao choque térmico, adequada resistência mecânica, elevada rigidez e inércia química, elevadas condutividades térmica e elétrica

e baixa massa específica. A utilização do tipo de precursor, sólido no caso de uma resina termorrígida, ou líquido, no caso de piche, para a formação do carbono da matriz, define o tipo de processo a ser utilizado na manufatura do compósito CRFC. Em qualquer circunstância, o reforço de fibras de carbono, ou preforma, passa por um processo inicial de impregnação, que favorece a fixação da geometria da peça a ser manufaturada (Gonçalves, 2008).

As técnicas convencionais de fabricação de compósitos de matriz carbonosa se baseiam na utilização de prensagem a quente, injeção ou extrusão, onde peças são obtidas pela aglomeração/compactação de partículas. Como exemplo disso, pode-se citar os grafites sintéticos, um caso típico de compósito com reforço particulado, onde as partículas de coque são o reforço e o piche é a fase, ou matriz, ligante. Durante o processamento, as fases (reforço e matriz) são submetidas a altas temperaturas e pressão simultaneamente, para conversão do material em carbono. Entretanto, essa técnica não é conveniente para processamento onde o reforço é constituído de fibras longas, devido às limitações de tamanho do componente a ser moldado (tamanho dos equipamentos de prensagem a quente). Soma-se a isso o fato de que durante o processo de consolidação as fibras podem ser danificadas por esmagamento e ruptura, devido aos esforços compressivos durante a aplicação de pressão.

Como afirmado anteriormente, a pirólise em fase sólida de resinas termorrígidas, como as resinas fenólicas, gera carbonos não grafitizáveis, e, conseqüentemente, as propriedades termomecânicas não são satisfatórias para a maioria das aplicações. Por outro lado, a pirólise em fase líquida de piches, muito embora resulte em carbonos altamente orientados e grafitizáveis e com melhores propriedades termomecânicas, tem como inconveniente a necessidade de ser efetuada a altas pressões, tendo em vista que o rendimento em carbono de piches é função da pressão de processo, conforme mostra a Fig. 4 (Lachmann, 1978; Savage, 1993). Para matrizes termorrígidas não há modificação no rendimento final em carbono com alteração da pressão de pirólise.

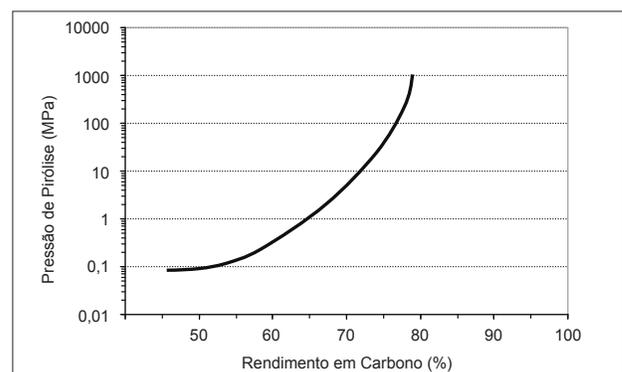


Figura 4: Rendimento em carbono de piches em função da pressão de carbonização, para pirólise a 1000°C (Lachmann, 1978; Savage, 1993)

Os piches contêm cerca de 70-80% em massa de carbono em sua composição, e durante o processo de pirólise a perda de voláteis, a temperaturas em torno de 1000°C e pressão de 0,1 MPa, promove um rendimento em carbono fixo final de apenas 50%. Em geral, o rendimento em carbono após o processo de pirólise é resultado dos seguintes fatores (Rand, 1993): (1) baixo conteúdo de carbono dos materiais impregnantes, (2) escoamento prematuro (exsudação) do material impregnante dos poros da peça durante o processo de pirólise do compósito, (3) baixa pressão durante o processo de impregnação/ pirólise do compósito, (4) taxas de aquecimento muito elevadas, que impedem o aquecimento uniforme da peça, aumentando os efeitos de evolução de gás do material impregnante sob pirólise. Porém, o incremento na pressão durante o processo de pirólise para 100 MPa, resulta em rendimentos da ordem de 80% (Sohda, 1999).

Os rendimentos em carbono em massa obtidos a partir da pirólise de piches são praticamente equivalentes, independentemente da pressão utilizada na pirólise, enquanto os rendimentos em volume são significativamente diferentes, conforme é apresentado na Tab. 1, considerando a massa específica do piche $\rho = 1,33 \text{ g/cm}^3$ e a massa específica do coque (600°C) de $\rho = 2,15 \text{ g/cm}^3$ (Sohda, 1999).

Tabela 1: Rendimentos em massa e volume em função da pressão de carbonização de piches.

Pressão de carbonização (MPa)	Rendimento em carbono %/ massa	Rendimento em carbono %/ volume
1	72	30
100	75	55

O rendimento, ou eficiência de densificação volumétrica ($\Delta V/V_v$), ou seja, a razão entre o volume de matriz carbonosa e o volume de porosidade disponível para densificação, pode ser obtido pela Eq. (2) (Rellick, 1990).

$$\frac{\Delta V}{V_v} = Y_m Y_1 \frac{\rho_o}{\rho_i} \quad (2)$$

onde :

ΔV = fração em volume de matriz de carbono "incorporada" na fração volumétrica de vazios no compósito, na primeira fase de densificação (θ).

Y_m = rendimento em massa do impregnante (%),

Y_1 = eficiência de impregnação (0 – 1/0 – 100%),

ρ_o = massa específica inicial da matriz (impregnante) (g/cm^3), e

ρ_i = massa específica da matriz na temperatura de tratamento térmico final (g/cm^3).

Por exemplo, se for considerada a eficiência de impregnação de 100%, as massas específicas do piche e do coque (2500°C), o gráfico da Fig. 4 e os resultados da Tab. 1, o rendimento volumétrico de densificação será de ~45%.

A solução tecnológica vigente para o processamento de compósitos CRFC é, então, realizar as etapas de impregnação/ pirólise em equipamentos que possam atingir níveis de pressão elevados, como o representado esquematicamente na Fig. (5), sempre em atmosfera inerte para evitar a oxidação do material. O equipamento opera em pressão isostática, onde a peça é posicionada dentro de um sistema de aquecimento interno ao forno. Pressão isostática é utilizada para manter toda a peça envolta sob uma pressão fixa.

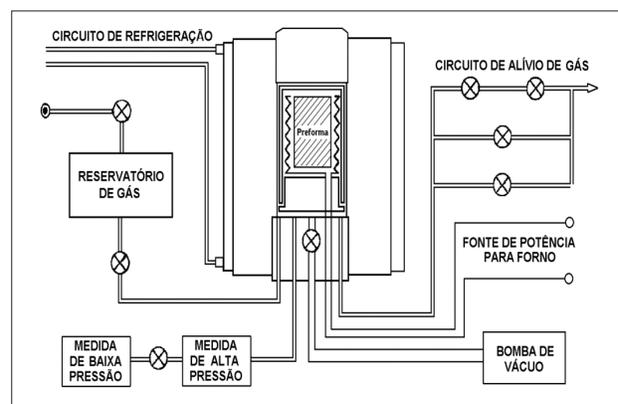


Figura 5: Representação esquemática de equipamento de prensagem isostática a quente para manufatura de Compósitos CRFC.

O uso de pressão isostática durante o processo de pirólise aumenta o rendimento em carbono de piches poliaromáticos, mas como a conversão não é completa, é imprescindível a realização de ciclos de impregnação/ pirólise subsequentes para atingir uma massa específica, que pode atingir até $1,95 \text{ g/cm}^3$, para aplicações termoestruturais. A parte interna do vaso é constituída de um elemento resistivo isolado do vaso por uma barreira térmica, que o mantém a temperaturas da parede externa próximas da temperatura ambiente. A pressão é transmitida à peça por intermédio de um meio gasoso inerte (hélio, argônio ou nitrogênio). O equipamento de prensagem isostática a quente é dotado de sistemas auxiliares de suprimento de gases, compressores, e controladores de fluxo para o sistema de pressurização, e de controladores programáveis de temperatura para o ciclo térmico. Assim, no caso de preformas multidirecionais, os interstícios do reforço (varetas pultrudadas ou fibras), vão sendo preenchidos continuamente, e, conseqüentemente, ocorre aumento na massa específica do produto. Ao final do processo poros e microtrincas remanescentes representam cerca de 5% em volume, que é o limite máximo aceitável para aplicações destinadas a gargantas de tuberias e proteções térmicas de reentrada atmosférica.

O processamento só se completa submetendo o compósito CRFC a processos térmicos a temperaturas superiores a 1700°C, sendo condições ideais a 2500-2800°C. O processo de tratamento térmico nessa faixa de temperatura é denominado, para carbonos, de grafitação. O processo de grafitação, conforme mostra esquematicamente a Fig. 6, leva ao desenvolvimento de ordenamento cristalográfico em materiais de carbono, aproximando-se da estrutura ideal do cristal de grafite. As propriedades termofísicas, como condutividade térmica e condutividade elétrica, mudam com o processo de grafitação, fazendo com que o material torne-se melhor condutor elétrico e térmico, conforme mostra a Tab. 2 (Obelin, 2001).

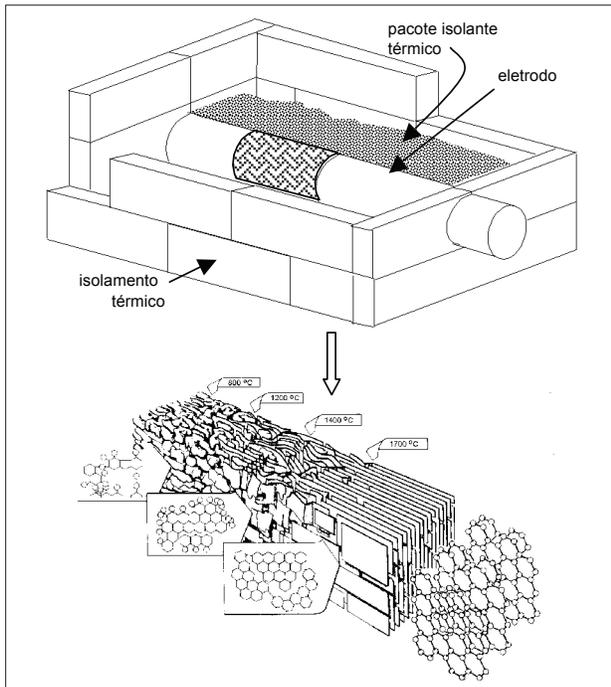


Figura 6: Representação esquemática de forno tipo Castner para processo de grafitação de carbono, e representação de mudanças na microestrutura amorfa para estrutura cristalina, que ocorrem durante as fases de tratamento térmico (Kuznetsov, 2000; Griffiths, 1981).

Tabela 2: Influência do processo de grafitação nas propriedades intrínsecas de compósitos CRFC.

Propriedade	Aumento	Decréscimo
Resistividade elétrica		X
Massa específica		X
Resistência mecânica		X
Coefficiente de expansão térmica		X
Porosidade	X	
Módulo elástico		X
Condutividade térmica	X	

Para o processo de grafitação podem-se utilizar fornos em vaso fechado, que demandam uso de atmosfera inerte de hélio, ou fornos tipo Castner, derivados do conceito de Acheson, onde o tratamento térmico da peça utiliza-se do efeito Joule. O processo que utiliza vaso fechado pode ter custo maior em virtude do uso contínuo de gás inerte. Já, no caso do forno tipo Castner, a própria peça é o elemento resistivo, conforme mostrado esquematicamente na Fig. 6, onde é empacotada e isolada do ambiente externo.

O ciclo total de processamento, constituído das etapas de impregnação, pirólise a 1000°C e grafitação pode ter duração total de 150-200 horas. Pode-se calcular o perfil de incremento de massa específica de preformas multidirecionais, considerando-se inicialmente a fração volumétrica de vazios da mesma e o rendimento em carbono da matriz impregnante. A matriz de piche impregnante tem massa específica de 1,3 g/cm³. Quando pirolisadas até 2500°C atingem massa específica de 2,15 g/cm³. Considerando-se os parâmetros mencionados anteriormente, e utilizando a Eq. (1), pode-se estimar o incremento da massa específica em função das etapas do processo de adensamento, onde a incorporação de matriz carbonosa é efetuada em etapas. Pode-se considerar, para efeito de exemplo, as preformas tridirecionais (3D ortogonal) e 4D Planar, e tratamento térmico até 2500°C. Considerando-se pirólises efetuadas a 0,1 MPa (rendimento em carbono residual de 50%), e 100 MPa (rendimento em carbono residual de 85%), conforme Fig. 4, e que os vazios remanescentes após os processos de impregnação/pirólise sejam preenchidos totalmente em etapas subsequentes. Os gráficos da Fig. 7 e da Fig. 8 mostram o incremento de massa específica nas condições estipuladas. Obviamente, o processamento, quando realizado a pressões de 100 MPa, resulta em materiais com maior massa específica que os realizados a 0,1 MPa. Os gráficos mostram ainda que são necessários de 5 a 7 ciclos completos de impregnação/pirólise para atingir a massa específica máxima possível.

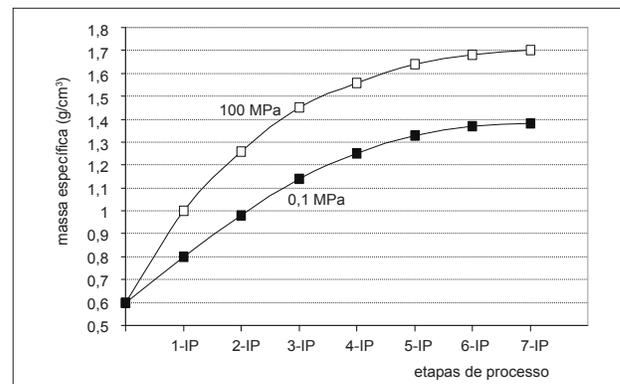


Figura 7: Incremento de massa específica em função das etapas de impregnação/pirólise (IP) de uma preforma 3D ortogonal 2:2, com massa específica inicial da preforma de 0,58 g/cm³, para rendimentos em coque de 85% (pressão 100 MPa) e 50% (pressão 0,1 MPa).

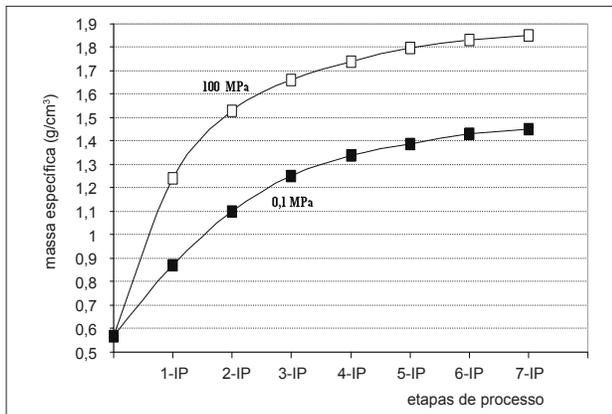


Figura 8: Incremento de massa específica em função das etapas de impregnação/pirólise (IP), e etapas intermediárias de grafitização, de uma preforma 4D 0/60 planar (2:2), com massa específica inicial da preforma de 0,55 g/cm³, para rendimentos em coque de 85% (pressão 100 MPa) e 50% (pressão 0,1 MPa).

Alta massa específica (>1,80 g/cm³) é requisito mandatório para estruturas termoestruturais, como gargantas de tuberias de foguete e proteções térmicas, onde demandas termomecânicas extremas devem ser atendidas, como por exemplo, resistência à erosão.

Processamento Via Fase Gasosa

O processamento de compósitos CRFC via fase gasosa envolve, de forma simplista, a deposição de carbono advindo de um gás hidrocarboneto, sob condições adequadas de temperatura, pressão e fluxo de gás, no substrato de reforço, seja ele na forma de fibras de carbono ou na forma de uma preforma multidirecional. O processo é assim denominado infiltração (ou deposição) química em fase gasosa, ou vapor. Na literatura o processo foi cunhado de CVD (*chemical vapor deposition*) ou CVI (*chemical vapor infiltration*). Diferentes tipos de reatores do processo de infiltração química em fase gasosa têm sido objeto de pesquisa, tanto na comunidade acadêmica, quanto na área industrial. Dentre estes, pode-se citar o processo CVI isotérmico (I-CVI), o processo CVI gradiente de temperatura (GT-CVI), o processo CVI isotérmico de fluxo forçado (IF-CVI), e o processo CVI de pressão pulsada (P-CVI). Todos esses processos têm demonstrado viabilidade para produção de compósitos CRFC (Li, 2000; Delhaès, 2005; Zhang, 2003).

As considerações teóricas relativas a físico-química envolvida nos processos CVD/CVI não são triviais de entendimento, sendo objeto de intensa pesquisa desde o emprego dessa tecnologia para compósitos termoestruturais na década de 1950. Isso se deve ao fato de que vários fatores, como por exemplo a pressão, razão de diluição

do gás fonte, temperatura, fluxo total e arquitetura da preforma, influenciam simultaneamente o processamento e a microestrutura final do compósito obtido. Os principais gases precursores da matriz de carbono que podem ser utilizados neste processo são metano, propileno, propano, e gás natural, mas líquidos vaporizáveis, como benzeno, querosene e hexano também podem ser opções a serem consideradas (Rovillain, 2001; Beaugrand, 2001; Delhaès, 2005). Os processos em fase gasosa não são somente influenciados pelos parâmetros clássicos de deposição química em vapor, mencionados anteriormente (gás precursor, pressão da câmara de reação e fluxo de gás, diluente e concentração de diluente, temperatura e tempo de residência, cinética de decomposição do gás fonte), mas também pelo parâmetro macroscópico representado pela razão de área superficial (A) em relação ao volume livre para deposição (V), representada pela Eq. (3) (Hüttinger, 1990; Chen, 2007). Assim, as interações da fase gás homogênea, representada pelo fluxo de gás, e as reações heterogêneas superficiais que ocorrem no reforço, são controladas pela razão A/V (Zhang, 2003). Em geral, para valores menores de A/V, reações homogêneas na fase gás são favorecidas e para valores altos de A/V reações heterogêneas superficiais dominam.

$$\frac{A}{V} = \frac{\text{área superficial cumulativa de poros por grama}}{\text{volume cumulativo de poros por grama}} \quad (3)$$

A razão macroscópica A/V também pode ser obtida pela Eq. (4), onde P_0 e r_0 são a porosidade inicial da preforma e o raio da fibra de carbono (~4 µm) ou da vareta de reforço (1 mm ou 2 mm), respectivamente.

$$\frac{A}{V} = 2 \frac{1 - P_0}{P_0} \frac{1}{r_0} \quad (4)$$

Durante o decorrer do processo de infiltração (adensamento), a área superficial de poros susceptíveis de infiltração e deposição se reduz, devido ao preenchimento destes com matriz de carbono. A relação A/V tende a aumentar durante o processo de adensamento, devido à redução de porosidade da peça e ao aumento de área superficial interna para deposição da matriz. Considerando-se, basicamente, a pressão total do sistema reator e a temperatura de processo, podem-se obter basicamente três microestruturas principais, a saber: laminar rugoso (LR), laminar liso (LL) e isotrópico (ISO). Dentre estas microestruturas a mais anisotrópica é a do tipo laminar rugoso, que tem a maior massa específica (2,0–2,1 g/cm³), devido à melhor organização nanoestrutural e pela ausência de porosidade intrínseca (Goma, 1986). Além disso, esse tipo de microestrutura é a única passível de grafitização (Delhaès, 2005), ou seja, evoluem para uma fase termodinamicamente estável de grafite hexagonal. Embora seja difícil o controle do processo de manufatura de compósitos CRFC via fase gasosa,

objetivando a obtenção de uma única microestrutura, devido à uniformidade do ambiente reacional, é desejável que o mesmo seja conduzido de modo a se obter a estrutura laminar rugosa (Farhan, 2007).

Na indústria, o processo isotérmico de adensamento de compósitos CRFC é o mais utilizado, porque permite volumes de produção compatíveis com a complexidade do processo. Entretanto, em condições isotérmicas, a taxa de deposição é lenta, podendo variar de 0,0010 a 0,0025 g/cm³.h. Para atingir valores de massa específica próximos a 1,85 g/cm³ demandam-se períodos de tempo de 600 a 1200 horas de deposição para o completo adensamento do substrato poroso (Li, 2000). Nessas condições a eficiência do processo de adensamento por infiltração química em fase gasosa é próximo de 20%, considerando o período total de deposição, o fluxo de gás e a quantidade de carbono depositada no substrato de reforço (Li, 2008).

O equipamento básico de processamento de compósitos CRFC por infiltração química em fase gasosa é constituído de reatores metálicos operados a vácuo (~15 kPa), seja qual for a variante de operação do sistema. A Fig. 9 mostra duas variantes do processo, um isotérmico e outro gradiente térmico. A operação do reator sob vácuo permite evitar que a etapa principal do processo seja controlada por difusão dos gases na estrutura de reforço. Além disso, é desejável manter tanto a temperatura quanto a pressão tão baixas quanto possível para prevenir nucleação homogênea na fase gasosa e a formação de fuligem. O aquecimento das peças (preformas) tanto pode ser efetuado, no caso de equipamentos, que operam de forma isotérmica, por meio resistivo como por indução. A escolha de um ou outro sistema de aquecimento depende das condições operacionais, dos custos envolvidos no processo e da solução tecnológica adequada ao processo.

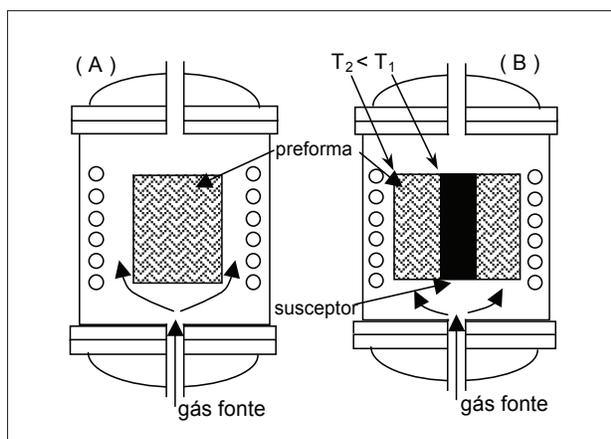


Figura 9: Diagrama esquemático de sistemas de deposição/infiltração química em fase gasosa para produção de compósitos CRFC, por meio isotérmico/isobárico (A) e por gradiente térmico (B).

Os sistemas periféricos da unidade de processamento incluem ainda unidades de controle de gás no reator por fluxímetros de massa e sistemas de condensação de gases de rejeito de processo (Daws, 2003).

Devido ao longo tempo de processamento e a baixa eficiência do processo, os custos de produção para compósitos CRFC obtidos por meio do processo de infiltração química em fase gasosa são significativamente superiores, podendo chegar a um custo de produção dez vezes maior que os obtidos pelo processo via líquida. Entretanto, o investimento inicial em instalações é menor que os processos via fase líquida.

Embora, a matriz de carbono pirolítico tenha comprovadamente melhores propriedades termomecânicas, quando comparada a matriz de coque, oriunda do processamento de piches na variante do processo via fase líquida, algumas inconveniências relacionadas ao processamento via fase gasosa indicam que na indústria é mais favorável utilizá-lo quando o componente estrutural desejado é uma peça delgada (Goma, 1986). Dentre essas inconveniências pode-se citar a não homogeneidade de massa específica ao longo da peça, a complexidade dos mecanismos físico-químicos de deposição via fase gasosa, o que implica em rígidos controles de processo. Aliado a este fato, os processos via deposição/infiltração têm alto custo de produção, cuja estimativa chega a dez vezes o custo de produção via processo em fase líquida, considerando massas específicas equivalentes obtidas por um ou outro processo.

Prevalecem para todos os processos discutidos no presente trabalho os conceitos fundamentais de Kotlensky (Kotlensky, 1973), conforme mostra a Fig. 10, que definem as topologias de densificação atribuídas a cada tipo de matriz. Um modelo de poros interconectados é apresentado. O preenchimento desses poros (impregnação) por matriz de piche e posterior tratamento térmico resulta em carbonos “moles”, que apresentam encolhimento, devido à perda de massa. Espaços vazios remanescentes ainda são presentes nos poros parcialmente preenchidos e podem ser submetidos a um novo processo de impregnação, levando ao adensamento do material. De maneira similar, a impregnação com matriz termorrígida preenche poros e após o processo de tratamento térmico resulta em carbonos “duros”. A diferença em relação ao processo de impregnação com piche é que o processo de cura da matriz termorrígida é acompanhado de encolhimento. No caso em que o processo de adensamento é efetuado por CVD/CVI, a deposição de carbono pirolítico pode ocorrer nas paredes dos poros. Condições de processamento devem ser ajustadas com rigor para minimizar o bloqueio prematuro de poros, o que pode resultar em materiais com baixa massa específica.

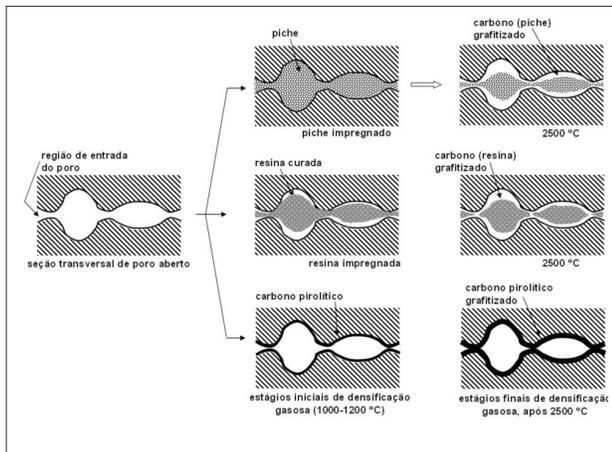


Figura 10: Representação esquemática do mecanismo de preenchimento de poros nos processos de densificação de compósitos CRFC (Kotlensky, 1973).

CONCLUSÕES

No projeto e no processamento de compósitos termoestruturais, e particularmente no processamento de compósitos CRFC, deve-se compatibilizar as metodologias existentes, ou seja, processamento via fase líquida e via fase gasosa. Assim, cada processo deve se adaptar ao projeto do componente que se deseja manufacturar, podendo, em qualquer etapa de processamento, optar-se por uma ou outra variante (processo via fase líquida ou via fase gasosa) para se obter o compósito CRFC. Essas possibilidades implicam em que uma imensa variedade de materiais e componentes pode ser obtida. Por exemplo, freios de aeronaves podem ser inicialmente moldados com matriz resina termorrígida (fenólica) e, posteriormente, serem submetidos a um processo de adensamento pela utilização de infiltração química em fase gasosa. Por outro lado, estruturas mais espessas como gargantas de tuberias de foguete ou proteções térmicas adjacentes a estas são obtidas por processamento em fase líquida, pela utilização, na maioria dos casos, de matrizes oriundas de piches e/ou matriz de resina termorrígida (fenólica). É importante que durante o processamento de compósitos CRFC seja obtido o máximo de rendimento em carbono, após o processo de pirólise, do material utilizado como precursor da matriz. Evita-se, assim, um número excessivo de ciclos de reimpregnação, possibilitando a redução do tempo de processo e redução de custo.

REFERÊNCIAS

Almeida, S. F. M., Nogueira Neto, Z. S., 1994, "Effect of Void Content on the Strength of Composites Laminates", *Composite Structures*, Vol. 28, pp. 139-148.

Ancelotti Jr., A.C., 2006, "Effects of porosity on the Shear Strength and Dynamic Properties of Carbon Fiber/

Epoxy Composites", MSc. Thesis, Technology Institute of Aeronautics, São José dos Campos, S.P.

Becker, A., Hüttinger, J., 1998, "Chemistry and Kinetics of Chemical Vapor Deposition of Pyrocarbon – III Pyrocarbon Deposition from Propylene and Benzene in the Low Temperature Regime, *Carbon*, Vol. 36, Nº.3, pp. 201-211.

Bento, M.S., 2004, "Estudo Cinético da Pirólise de Precursores de Materiais Carbonosos", Tese de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 213p.

Beaugrand, S., David, P., Bruneton, E., Bonnamy, S., 2001, "Rapid Densification of Carbon-Carbon Composites by Film-boiling Process, *Carbon*, 21.5.

Buckley, J.L., Edie, D.D., 1993, "Carbon-Carbon Materials and Composites" – 1º edition, Noyes Publication.

Chen, J.X., Xiong, X., Huang, Q.Z., Yi, M.Z., Huang, G.B.Y., 2007, "Densification mechanism of chemical vapor infiltration technology for carbon-carbon composites", *Trans. Nonferrous Met. Soc-China*, Vol. 17, pp. 519-522.

Costa, M.L., Rezende, M.C., Almeida, S.F.M., 2001, "The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimida fabric laminates", *Composite Science and Technology*, Vol. 61, pp. 2101-2108.

Daws, D.E., Rudolph, J.W., Zeigler, D., Bazshushtari, A., 2003, "Hardware Assembly for CVI/CVD Processes, US Patent 6,669,988.

Delhaès, P., 2002, "Chemical Vapor Deposition and Infiltration Processes of Carbon Materials", *Carbon*, Vol. 40, pp. 641-657.

Delhaès, P., Trinquecoste, M., Lines, J.F., Cosculluela, A., Goyhénèche, J.M., Couzi, M., 2005, "Chemical vapor infiltration of C/C composites: Fast densification processes and matrix characterizations", *Carbon*, Nº. 43, pp. 681-691.

Farhan, S., Li, K.Z., Guo, L.J., 2007, "Novel thermal gradient chemical vapor infiltration process for carbon-carbon composites, *New Carbon Materials*, Vol. 22, Nº. 3, pp. 247-252.

Fitzer, E., 1987, "The Future of Carbon-Carbon Composites", *Carbon*, Vol. 25, Nº. 2, pp. 163-190.

Goma, J., Oberlin, A., 1986, "Carbon – Characterization of low temperature pyrocarbons obtained by densification of porous substrates, *Carbon*, Vol. 24, Nº. 2, pp.135-142.

- Gonçalves, A., 2008, “Caracterização de Materiais Termoestruturais a base de Compósitos de Carbono Reforçados com Fibras de Carbono (CRFC) e Carbonos Modificados com Carbetto de Silício (SiC), Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 226p.
- Griffiths, J.A., Marsh, H., 1981, Proceedings of 15th Biennial Conf. on Carbon, University of Pennsylvania, Philadelphia, USA, 22-26 June.
- Hüttinger, K.J., 1990, “Theoretical and practical aspects of liquid-phase pyrolysis as basis of the carbon matrix of CFRC”, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Carbon Fibers and Filaments, INCONNU (1989), Vol. 177, pp.301-325.
- Kotlensky, W.V., 1973, “Deposition of Pyrolytic Carbon in porous Solids”, Chem Phys Carbon, 9, 173, CRC Press.
- Kuznetsov, D.M., 2000, “Shrinkage Phenomena in Graphitization of Preforms in Castner Furnaces”, Refractories and Industrial Ceramics, Vol. 41, N°. 7 - 8.
- Lachmann, W. L., Crawford, S. A., McAllister, L. E., 1978, “Multidirectionally Reinforced Carbon-Carbon Composites”, Proceedings of Int Conf on Composite Materials, B. Noton, R. Signorelli, K. Street and L. Phillips, Ed. Metallurgical Soc of AIME, pp. 1302-1319.
- Lamicq, P., Macé, J., Pérez, B., 1981, “4D Carbon/Carbon High Temperature Thermal Evaluation”, Proceedings of 15th Biennial Conference on Carbon, Philadelphia, USA, pp. 528-529.
- Levy, F. N., Pardini, L. C., 2006, “Structural Composites: Science and Technology” (in Portuguese), Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 313p.
- Li, H.J., Hou, X.H., Chen, Y.X., 2000, “Densification of Unidirectional Carbon–Carbon Composites by Isothermal Chemical Vapor Infiltration”, Carbon, Vol. 38, pp. 423–427.
- Li, J., Luo, R., 2008, “Kinetics of chemical vapor infiltration of carbon nanofiber-reinforced carbon/carbon composites”, Materials Science and Engineering, A 480, pp. 253–258.
- Mason, K.F., 2008, “Autoclave quality outside the autoclave?” High Performance Composites, Mar. 2006, Available in: <http://www.compositesworld.com/articles/autoclave-quality-outside-the-autoclave.aspx>. Access on 10 Nov. 2008.
- Oberlain, A., Bonnamy, S., 2001, “Carbonization and Graphitization”, in Graphite and Precursors, Ch. 9, ed. by Pierre Delhaès, Gordon and Breach Science Publ.
- Otani, S., 1996, “Study of the Influence of the characteristics of coal-tar pitches on the obtention of Carbon/Carbon Composites”, Doctorate Thesis, University of São Paulo, Dept. of Chemical Engineering, São Paulo, S.P., 160p.
- Pardini, L.C., 2000, “Preformas para Compósitos Estruturais”, Polímeros Ciência e Tecnologia, Vol. 10, N°2, pp. 100-109.
- Prado, V. J. S., 2009, “Molding of Composites by the Resin Infusion Process: Property Correlation”, MSc. Thesis, Technology Institute of Aeronautics, São José dos Campos, SP.
- Pardini, L.C., Gregori, M.L., 2009, “Modeling Elastic and Thermal Properties of 2.5D Carbon Fiber C/SiC Hybrid Matrix Composites by Homogenization Method” Proceedings of 6th European Workshop on Thermal Protection Systems and Hot Structures, 1-3 April 2009, Stuttgart, Germany.
- Rand, B., 1993, “Matrix Precursors for Carbon-Carbon Composites”, in Essentials of Carbon-Carbon Composites, Chap.3, Royal Soc. Chemistry, London, UK.
- Rellick, G., 1990, “Densification Efficiency of Carbon-Carbon Composites, Carbon, Vol. 28, N°. 4, pp. 589-594.
- Rovillain, D., Trinquocoste, M., Bruneton, E., Derre, A., David, P., Delhaes, P., 2001, “Film boiling chemical vapor infiltration: An experimental study on carbon/carbon composite materials”, Carbon, Vol. 39 pp.1355–1365.
- Savage, G., 1993, “Carbon-Carbon Composites”, Chapman & Hall, London, UK.
- Sohda, S., Shinagawa M., Ishii, M., 1999, “Effect of carbonization pressure on carbon yield in a unit volume”, Composites: Part A, Vol. 30, pp. 503-506.
- Schmidt, D. L. 1972, «Carbon/carbon composites», Sampe Journal, N°. 8, pp. 9-19.
- Zhang, W. G., Hüttinger, K. J., 2003, “Densification of a 2D carbon fiber preform by isothermal, isobaric CVI: Kinetics and carbon microstructure”, Carbon, Vol. 4, N°. 12, pp. 2325-2337.