

PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS TERMOESTRUTURAIS DE CARBONO REFORÇADO COM FIBRAS DE CARBONO

Luiz Claudio Pardini, pardini@iae.cta.br¹
Adriano Gonçalves, adriano@iae.cta.br²

¹Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial/IAE-AMR

²Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial/IAE-AVE-P
12228-904 - São José dos Campos - SP

Resumo: O advento da tecnologia de compósitos avançados, na década de 1940, veio trazer benefícios incontáveis a inúmeros segmentos industriais, que se estendem da área médica até a área aeroespacial. Desde então, inúmeras técnicas de processamento desses materiais têm sido implementadas, tendo em vista que as matrizes que os compõem podem ser advindas de metais, cerâmicas, carbono e materiais poliméricos. Embora a geometria predominante ainda seja na forma de estruturas delgadas, atualmente materiais sólidos maciços podem ser obtidos por diversas técnicas inovadoras. O desenvolvimento da indústria aeronáutica e espacial veio demandar compósitos com propriedades termomecânicas que possibilitassem operação desses materiais em altas temperaturas e em ambientes aerotermodinâmicos agressivos. A crescente necessidade do uso desses materiais em estruturas levou ao desenvolvimento de novos equipamentos de processo, que possibilitassem a fabricação com confiabilidade e qualidade desejadas para aplicações aeroespaciais. O trabalho foca o processamento de Compósitos Termoestruturais de Carbono Reforçado com Fibras de Carbono (CRFC). Esses materiais incorporam duas tecnologias principais em sua fabricação, a infiltração química em fase gasosa e a moldagem isostática a quente. Esses processos diferem significativamente em sua concepção, são intermitentes, mas não são excludentes, ou seja, nas diversas fases de processo podem ser alternados para melhora de propriedades. Enquanto a infiltração química em fase gasosa, em fornos à vácuo e temperatura de 1200°C, incorpora o carbono nos interstícios de fibras de carbono até que uma massa específica desejada (geralmente 1,9 g/cm³) seja obtida, o processo de moldagem isostática a quente é conduzido em vasos de pressão que operam a 100 MPa e temperaturas de até 2500°C. Assim, esse trabalho aborda de maneira sucinta o processamento de compósitos CRFC. O processamento de compósitos CRFC incorpora técnicas de fabricação de compósitos poliméricos e de grafites sintéticos.

Palavras-chave: *Compósitos Termoestruturais, Processamento de Compósitos, Fibras de carbono, Prensagem isostática à quente, Infiltração química em fase vapor.*

1. 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 elas naturais ou sintéticas, aglomeradas com um material ligante, na forma de uma resina termorrígida formulada com endurecedores, formava então 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. 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 uso de pincel para incorporação de resina às fibras ainda é hoje bastante utilizado devido ao baixo investimento e custo de processo inerentes. A simplicidade do processo possibilitou rápida demanda para esses materiais, mas os componentes obtidos com esse processo têm desempenho mecânico modesto, limitando o emprego dos materiais obtidos dessa forma na maioria das vezes para finalidade 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 em aplicações à temperatura ambiente. Novas tecnologias foram 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 o conjunto, um filme polimérico desmoldante é colocado onde a compactação de camadas é realizada pela ação de uma bomba de vácuo, que possibilita que a pressão atmosférica atue como meio compactante.

Esse processo já resulta em material com desempenho mecânico melhor que os obtidos pelo processo de moldagem manual, porque os compósitos apresentam frações em volume de fibras de reforço maiores que os obtidos por moldagem manual e possibilitam, também, a eliminação de defeitos, na forma de ar presentes ocasionalmente em regiões internas do material. Também nesse caso o procedimento de cura é realizado com resinas de cura a frio, o que limita as propriedades mecânicas. Os processos de prensagem uniaxial, oriundos dos processos de 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 resinas 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. O tamanho da peça é, entretanto, limitado ao tamanho da mesa da prensa de moldagem. Embora, o processo de prensagem resulte em alta fração em volume de fibras no compósito, podem ocorrer regiões com a presença de vazios, na forma de poros. 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). O advento do uso de autoclaves, conforme mostra a Fig. (1A), que se utiliza de pressão, 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, e praticamente atende a geometrias complexas e grandes tamanhos demandados pela indústria aeronáutica. O uso hidroclaves, conforme mostra a Fig. (1B), onde o 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 de reforço. Portanto, um conjunto de procedimento e técnicas de moldagem permite que compósitos que atendam requisitos aeronáuticos, balizadas pela resistência mecânica, sejam obtidos.



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

A corrida espacial impetrada durante o período da Guerra Fria veio demandar materiais para aplicações extremas, onde propriedades mecânicas deviam estender os requisitos de uso em alta temperatura ($T > 1000^{\circ}C$). As ligas metálicas, na forma de aços especiais, atendiam parcialmente esse requisito, porque, a despeito boa resistência mecânica ($\sigma_T > 500$ MPa), e do módulo ($E > 100$ GPa), apresentavam alta massa específica ($\rho = 7,8$ g/cm³ para aços, e quando em serviço por longa duração sofriam fluência. 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 obtenção de materiais mais leves e que apresentassem resistência termomecânica condizente com as aplicações que demandassem esses requisitos. Nessa classe de materiais podem ser incluídos os compósitos de matriz de carbono e compósitos de matriz cerâmica. Para esses materiais, novos métodos de processamento foram sendo implementados, e o presente trabalho tem o propósito de focar o processamento de compósitos de Carbono Reforçado com Fibras de Carbono (CRFC).

2. PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS TERMOESTRUTURAIIS

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 da ordem de 200-300^oC, enquanto a temperatura de obtenção de materiais cerâmicos pode atingir níveis da ordem de 1800^oC. Assim, em fases críticas das operações unitárias envolvidas no processamento desses materiais 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 Carbono/Carbono são destinadas a escudo térmico, material ablativo, elementos de fricção, componentes de vetorização, gerenciamento de energia, entre outras. Dentre esses usos, destaca-se a utilização em gargantas de tubeira 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, reservatório de calor.

Os compósitos de Carbono Reforçados com Fibras de Carbono (CRFC) são formados pela utilização de fibras de carbono e matrizes carbonosas. O diagrama esquemático da tecnologia envolvida na obtenção desses materiais é mostrado na Fig. (2). O reforço de fibras de carbono, similarmente aos compósitos poliméricos, suporta os carregamentos mecânicos, direciona a condutividade térmica e mantém integridade estrutural de estruturas devido a seu baixo coeficiente de expansão térmica. 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, propano). As resinas termorrígidas são convertidas em carbono por processos de pirólise em fase sólida (Bento – 2004). Nesse caso o carbono residual não é influenciado pelas condições de processo, exceto taxa de aquecimento, e o carbono resultante tem características vítreas, o que é um fator inconveniente por diversas razões. 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, que é conduzida pelo uso de piches, e produzem “coques moles”, resultantes do escoamento e alinhamento simultâneo de macromoléculas, que se arranjam e são ordenados gerando planos basais grafiticos bem orientados. Tanto o processamento de compósitos CRFC com matriz a 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. O outro processo denominado infiltração em fase gasosa (CVI), refere-se a 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 requer baixas temperaturas de processo para evitar que a etapa preponderante de deposição seja controlada por difusão (Becker – 1998, Delhaes – 2002).

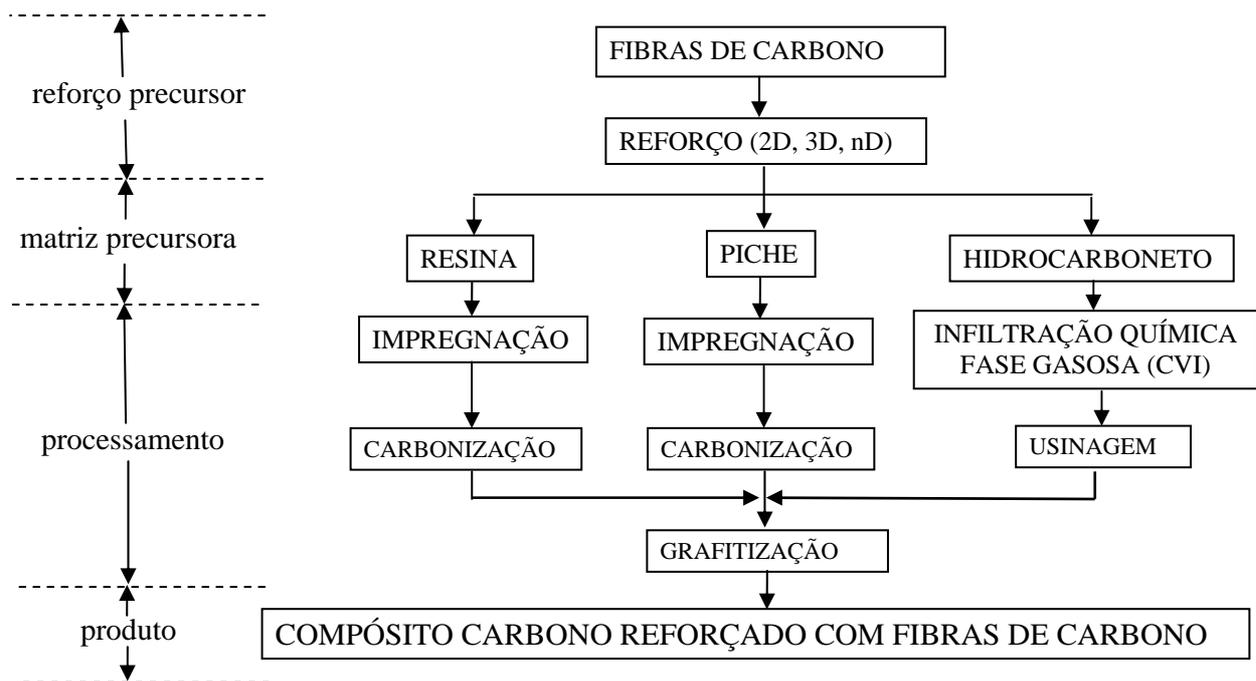


Figura 2 – Diagrama esquemático simplificado das etapas de processo de compósitos Carbono Reforçado com Fibras de Carbono.

2.1 – Reforços e Prefomas

Os compósitos estruturais modernos surgiram na década de 1940, e 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) restringe as aplicações desse tipo de compósito a itens delgados, devido à limitada resistência do material fora do plano de reforço (Levy-Neto - 2006). A obtenção de compósitos com geometrias maciças só é possível com o uso de preformas, advindas uma arquitetura de fibras multidirecional. Essa solução tecnológica propicia uma distribuição mais uniforme de propriedades termomecânicas ao material. Além disso, tenacidade à fratura e resistência ao cisalhamento sobrepõem valores obtidos para compósitos laminares. São inúmeras as variações possíveis de reforço

multidirecional, desde as mais complexas como pentadirecional (5D) e tetradirecional (4D), mostradas 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 pré-determinadas pode tanto ser efetuada por uso de varetas unidirecionais pultrusadas, utilizando um gabarito, ou pelo uso de fibras secas, utilizando 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.

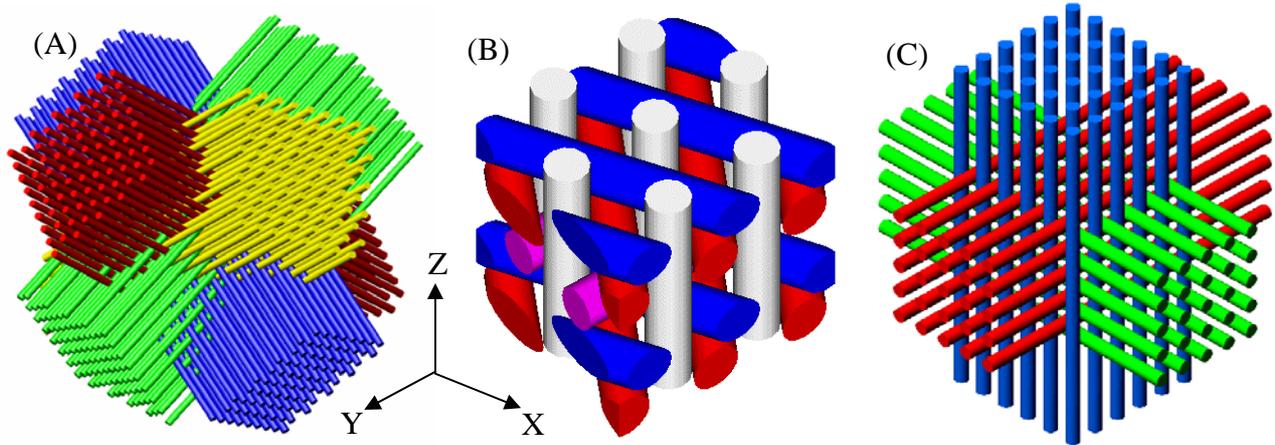


Figura 3. Preformas multidirecionais utilizadas na manufatura de Compósitos Termoestruturais. (A) Tetradirecional (4D) Piramidal, (B) Tetradirecional 0/60 Planar, (C) Tridirecional (3D) ortogonal.

Um parâmetro importante a se considerar inicialmente na concepção de uma preforma é o volume ocupado pelo reforço, seja ele na forma de varetas pultrusadas 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 células unitária.

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

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

onde:

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

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

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

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

Se considerarmos, por exemplo, as preformas da Fig. (3) constituídas de varetas circulares pultrusadas tendo diâmetro 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%. Nas mesmas condições para a preforma 4D piramidal, o volume de varetas pultrusadas 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%/volume de fibras de carbono.

2.2 – 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 processos de sinterização ou fusão. Uma das alternativas viáveis para obtenção de carbono, via fase líquida, é através da pirólise de materiais orgânicos como resinas termorrígidas e piches. A pirólise de compostos de materiais orgânicos para formação de carbono tem sido uma das rotas mais utilizadas tendo como finalidade principal a 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 alta resistência e rigidez específicas das fibras de carbono com as propriedades refratárias da matriz de carbono, permitindo que o material presente, dentre outras, boa resistência à ablação e ao choque térmico, boa resistência mecânica, alta rigidez e inércia química, elevada condutividade 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 formação do carbono, define o tipo de processo a ser utilizado na manufatura do material. Em qualquer circunstância, o reforço 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 técnicas de prensagem a quente, injeção, extrusão, etc, onde peças monolíticas são obtidas pela aglomeração/compactação de partículas. Esse é o caso do grafite, 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 a limitações de tamanho do componente a ser moldado (tamanho dos equipamentos de prensagem a quente), e por que durante o processo de consolidação as fibras podem ser danificadas por esmagamento e ruptura, devido aos esforços compressivos.

Como afirmado anteriormente, a pirólise em fase sólida de resinas termorrígidas gera carbonos não grafitizáveis, e consequentemente 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, tem como inconveniente a necessidade de ser efetuada à altas pressões, tendo em vista que o rendimento em carbono de piches é função da pressão de processo, conforme mostra a Fig. 4.

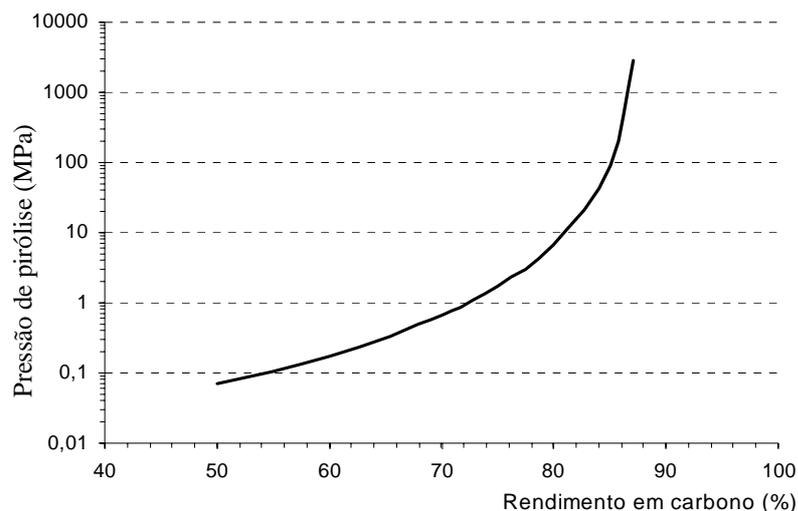


Figura 4 – Rendimento em carbono de piches em função da pressão de carbonização (Savage – 1993)

A Fig. 4 mostra que a perda de voláteis durante a pirólise de piches a temperaturas de 1000°C e pressão de 0,1 MPa (1 atm) resulta em um rendimento em carbono fixo final de apenas 50%. O rendimento em carbono após pirólise é resultado dos seguintes fatores: (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 altas, que impedem o aquecimento uniforme da peça e assim 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 de 85%. A solução tecnológica vigente para o processamento de compósitos CRFC é, então, realizar as etapas de impregnação/coqueificação em equipamentos que possam atingir níveis de pressão elevados, como o representado esquematicamente na Fig. (5), sempre em atmosfera inerte. O equipamento opera em pressão isostática, onde a peça é posicionada dentro de um sistema de aquecimento interno ao forno.

A solução tecnológica de se utilizar pressão hidrostática 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/coqueificação subsequentes para atingir uma massa específica adequada 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 próximas da 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. A pressão de pirólise não afeta o valor do carbono residual fixo para resinas termorrígidas. Assim, no caso de preformas multidirecionais, os interstícios entre varetas pultrusadas ou fibras vão sendo preenchidos continuamente de forma eficiente, o que se traduz em massa específica final adequadas para aplicações termoestruturais. Ao final do processo poros e microtrincas remanescentes representam cerca de 5% em volume.

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 grafitização. O processo de grafitização leva ao desenvolvimento de ordem cristalográfica em materiais de carbono, aproximando-se da estrutura ideal do cristal de grafite, e com isso o material torna-se friável, impurezas vaporizam, e as propriedades termofísicas mudam fazendo com que o material torne-se melhor condutor elétrico e térmico, conforme mostra a Tab. (1). Alterações mais significativas são observadas na condutividade elétrica e térmica. Dentre as opções de equipamentos para realização do processo de grafitização, pode-se

mencionar o emprego de fornos tipo Caster, derivados do conceito de Acheson, onde o tratamento térmico da peça utiliza-se do efeito Joule sendo a peça o próprio resistor.

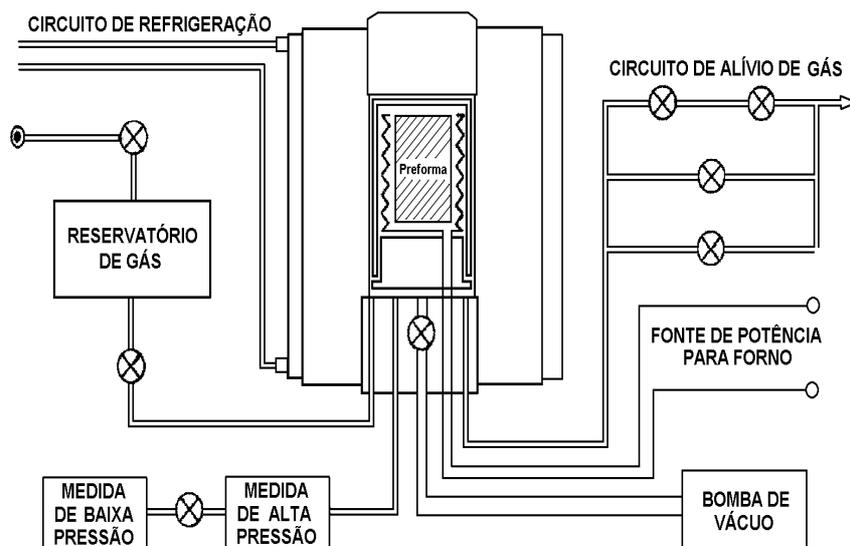


Figura 5 – Representação esquemática de equipamento de prensagem isostática a quente para manufatura de Compósitos CRFC.

Tabela 1. Influência do processo de grafitação nas propriedades intrínsecas do compósito CRFC.

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

O ciclo total de processamento, constituído das etapas de impregnação, carbonização, e grafitação tem duração total de 150-200 horas. O custo de produção de processamento de compósitos CRFC via fase líquida a altas pressões situa-se entre US\$250/kg e US\$500/kg dependendo da fração em volume de fibras no compósito.

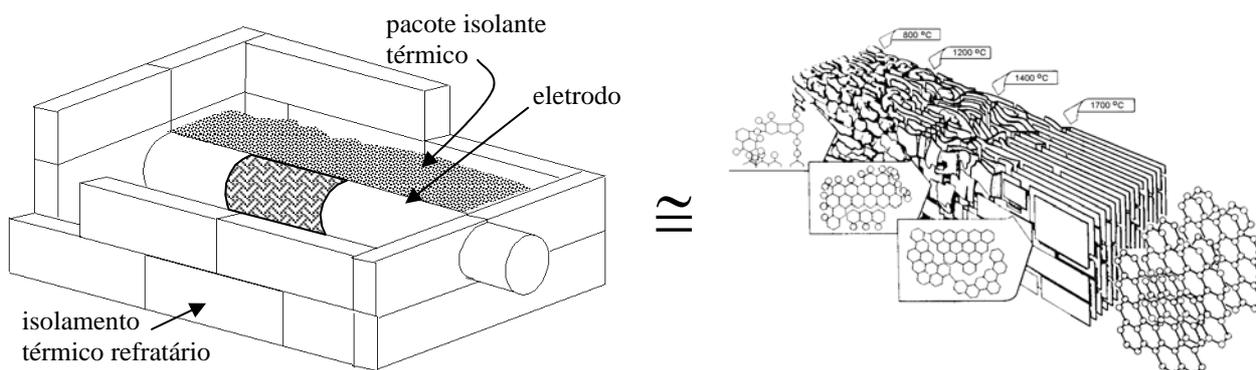


Figura 6 – Representação esquemático de forno tipo Castner para processo de grafitação de carbono, e representação de mudanças estruturais que ocorrem durante as fases de tratamento térmico.

Pode-se calcular o perfil de incremento de massa específica de preformas multidirecionais, considerando 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 2,1 g/cm³. Considerando-se os esses parâmetros mencionados anteriormente, e utilizando-se 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. Admitindo 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.

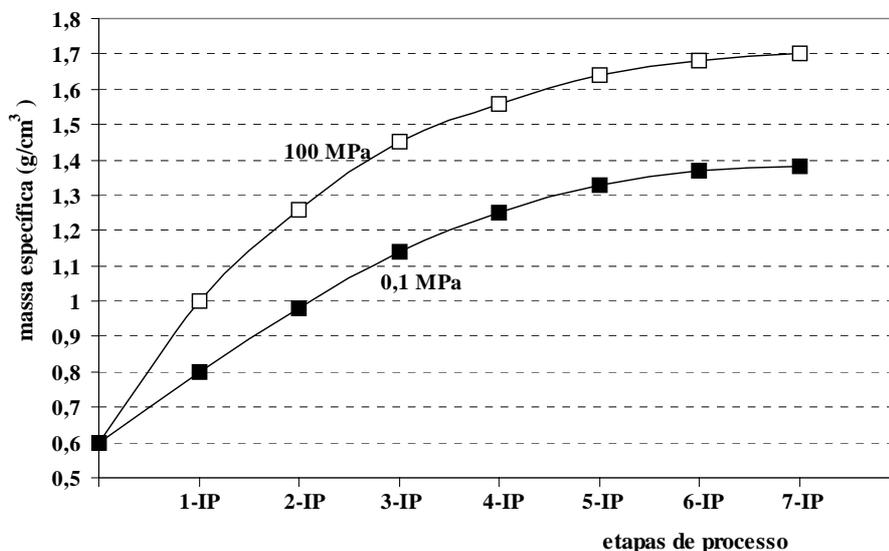


Figura 7 – Incremento de massa específica em função das etapas de impregnação/pirólise (IP) de uma preforma 3D ortogonal 2:2, com massa específica inicial da preforma de $0,58 \text{ g/cm}^3$, para rendimentos em coque de 80% (pressão 100 MPa) e 50% (pressão 0,1 MPa).

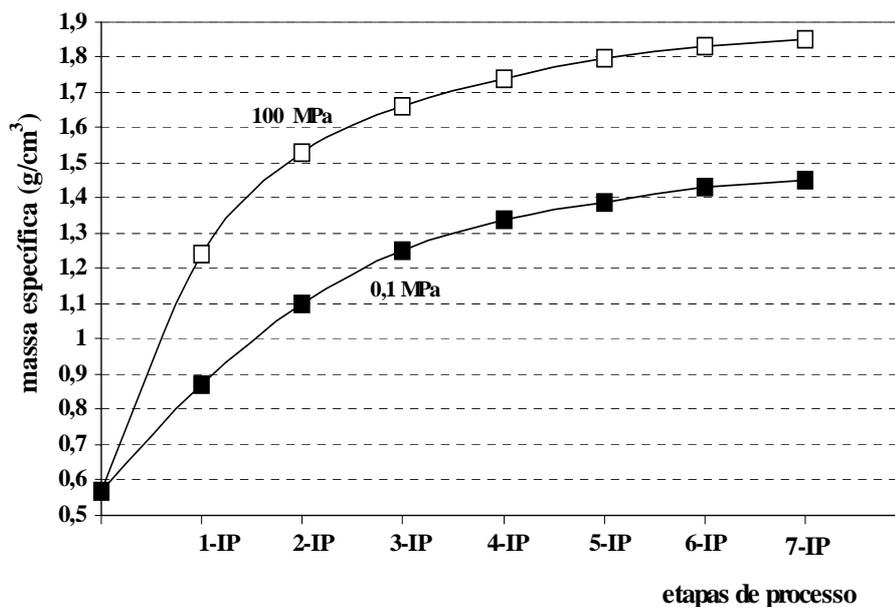


Figura 8 – Incremento de massa específica em função das etapas de impregnação/pirólise (IP), e etapas intermediárias de grafitação, de uma preforma 4D 0/60 planar (2:2), com massa específica inicial da preforma de $0,55 \text{ g/cm}^3$, para rendimentos em coque de 80% (pressão 100 MPa) e 50% (pressão 0,1 MPa).

Alta massa específica ($>1,80 \text{ g/cm}^3$) 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.

2.3 – 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 tem 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), que tem demonstrado viabilidade para condução do processo (Li – 2000, Delhaès – 2005, Zhang – 2003).

O arcabouço físico-químico que envolve os processos de CVD/CVI não é trivial, sendo objeto de intensa pesquisa desde o emprego dessa tecnologia para compósitos termoestruturais na década de 1950, devido principalmente aos vários parâmetros que influenciam o processamento, e a microestrutura final obtida. Os gases precursores que podem ser utilizados são metano, propileno, propano, e gás natural, mas líquidos vaporizáveis, como benzeno, querosene e hexano também podem ser opções a serem consideradas. Os processos em fase gasosa não são somente influenciados pelos parâmetros clássicos de deposição química em vapor, como tipo de 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. (2) (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.

$$\frac{A}{V} = \frac{\text{área superficial cumulativa de poros por grama}}{\text{volume cumulativo de poros por grama}} \quad (2)$$

A razão macroscópica A/V também pode ser obtida pela eq. (3), onde 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.

$$\frac{A}{V} = 2 \frac{1 - P_0}{P_0} \frac{1}{r_0} \quad (3)$$

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. Considerando 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/cm^3), devido a melhor organização nanoestrutural e pela ausência de porosidade intrínseca (Goma - 1986). Além disso, esse tipo de microestrutura é a única passível de grafitação, quando submetidas a tratamento térmico (Delhaès – 2005), ou seja, evoluem para uma fase termodinamicamente estável de grafite hexagonal. Embora seja difícil do 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 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 $\text{g/cm}^3 \cdot \text{h}$, para atingir valores de massa específica próximos a 1,85 g/cm^3 , demandam-se períodos de tempo de 600 à 1200 horas de deposição para 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 fibroso.

O equipamento básico de processamento de compósitos CRFC por infiltração química em fase gasosa, conforme mostra esquematicamente a Fig. (9), é constituído de reatores metálicos operados a vácuo (~15 kPa), seja qual for a variante de operação sistema (isotérmico, gradiente de pressão, gradiente térmico, etc). 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 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. 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 por via líquida. Entretanto, o investimento inicial em instalações é menor que os processos por 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 por via fase líquida, algumas inconveniências relacionadas ao processamento via fase gasosa indicam que na indústria seja mais favorável utilizá-lo quando o componente estrutural desejado seja 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 isso, os processos via deposição/infiltração tem 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.

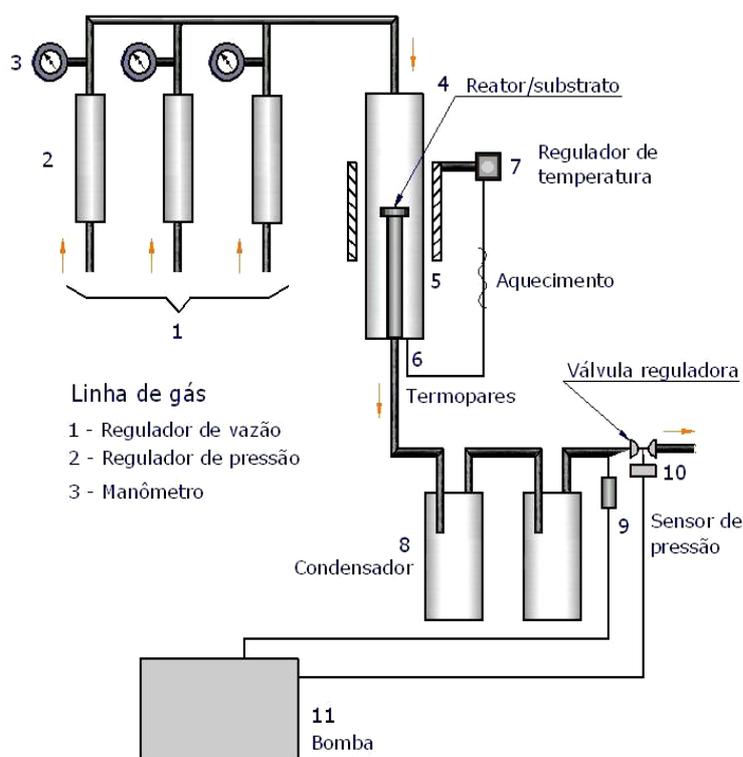


Figura 9 – Diagrama esquemático do sistema de deposição/infiltração química em fase gasosa para produção de compósitos CRFC.

3 – CONCLUSÕES

No projeto e no processamento de compósitos termoe estruturais, 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 manufaturar, podendo, em qualquer etapa de processamento, optar-se por uma ou outra variante (processo via fase líquida ou via fase gasosa) para 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 re-impregnação possibilitando a redução do tempo de processo e redução de custo.

4 - REFERÊNCIAS

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 Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos-SP.

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.

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., Trinquocoste, 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.

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

Gonçalves, A. 2008, "Caracterização de Materiais Termoestruturais a base de Compósitos Carbono Reforçados com Fibras de Carbono (CFRC) e Carbonos Modificados com Carbetto de Silício (SiC), Tese Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos-SP.

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) 1990, Vol. 177, pp.301-325

Levy-Neto, F., Pardini, L.C., 2006, Compósitos Estruturais : Ciência e Tecnologia. Ed. Edgard Blucher, São Paulo.

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.

Otani, S. 1996, "Estudo da influência das características dos piches de alcatrão de hulha na obtenção de compósitos carbono/carbono", Tese Doutorado, Escola Politécnica/USP, Departamento de Engenharia Química, São Paulo – SP.

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, No. 12, pp. 2325-2337.

4 – DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

PROCESSING OF THERMOSTRUCTURAL CARBON FIBER REINFORCED CARBON COMPOSITES

Luiz Claudio Pardini, pardini@iae.cta.br¹

Adriano Gonçalves, adriano@iae.cta.br²

¹Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial/IAE-AMR

²Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial/IAE-AVE-P

12228-904 - São José dos Campos - SP

Abstract: Advanced composites have their debut in the early forties, and they brought a number of benefits to all industrial sectors, which can extend from medical to aerospace areas. Since then, various processing techniques have been envisaged, considering that matrices for composites can be metallic, ceramic, carbon and polymers. Although the predominant shape of composites still rely on thin structures, solid bulk materials can be obtained by innovative techniques. During the development of aerospace and aeronautical industry designers have been looking for composites having thermomechanical properties which makes them the high choice for operating at high temperatures and aggressive aerothermodynamic environments. The as growing demand for CFRC structures lead to the development of new processing equipments. Improved fabrication techniques can guarantee warranty and quality required for aerospace applications. The focus of this work is to discuss the processing of thermostructural composites of Carbon Fiber Reinforced Carbon Composites (CFRC). These materials have been processed by two main routes, chemical vapor deposition/infiltration and hot isostatic pressing technique. Significantly different in their conception, these processes are intermittent and not excludent, i.e., during the various steps of processing one can decide to use one or other process variant to meet required properties. In the case of chemical vapor infiltration technique, vacuum furnaces under temperatures about 1200°C, lead to the deposition of a carbon matrix takes place in voids and pores in between reinforcement bundles (carbon fiber) until a desired density is achieved, usually around 1,9 g/cm³. On the other hand, hot isostatic pressing technique requires pressure levels up to 100 MPa. Graphitization, up to temperatures of 2500°C, is mandatory for high thermomechanical properties. So, this work reports briefly the features involved in the processing of the CFRC processing. The processing of CFRC composites matches the fabrication technology of polymeric composites and synthetic graphites.

Key-words: Thermostructural composites, Composites Processing, Carbon Fibers, Hot Isostatic Pressing, Chemical Vapor Infiltration.