

UNESP

Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

Guaratinguetá

2001



1110000465



***"Obtenção de Compósito de
Carbono Reforçado com Fibras
de Carbono por Infiltração
Gasosa Isotérmica"***

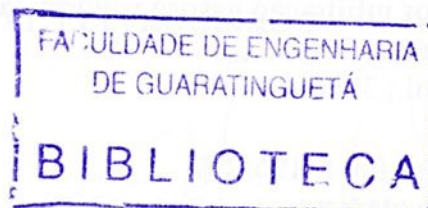
TETUNORI KAJITA

144

**OBTENÇÃO DE COMPÓSITO DE CARBONO
REFORÇADO COM FIBRAS DE
CARBONO POR INFILTRAÇÃO
GASOSA ISOTÉRMICA"**

TETUNORI KAJITA

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá da
Universidade Estadual Paulista, para
obtenção do título de Doutor em
Engenharia Mecânica



Orientador: Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo
Co-orientador: Prof. Dr. Luis Claudio Pardini

Guaratinguetá
2001

465

465

24/01/02

R\$ 20,00

Doação

Ficha catalográfica preparada na Seção de Aquisição e Tratamento da
Informação da Biblioteca - FEG/UNESP

KAJITA, Tetunori

K13o Obtenção de compósito de carbono reforçado com fibras de
carbono por infiltração gasosa isotérmica / Tetunori Kajita.
Guaratinguetá, 2001.
207p.: il.; 30cm.

Bibliografia: f. 196-207

Inclui apêndice

Tese (Doutorado) –Universidade Estadual Paulista, Faculdade
de Engenharia Mecânica, Guaratinguetá, 2001.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo

1. Compósito de carbono. I. Título

CDU: 661.8+678

**“OBTENÇÃO DE COMPÓSITO DE CARBONO REFORÇADO COM
FIBRAS DE CARBONO POR INFILTRAÇÃO GASOSA ISOTÉRMICA”**

TETUNORI KAJITA

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

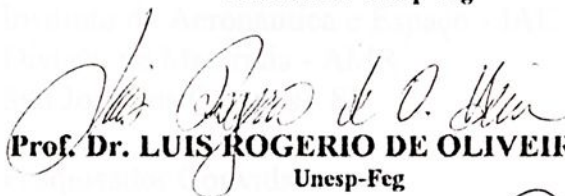


Prof. Dr. José Luz Silveira
Coordenador

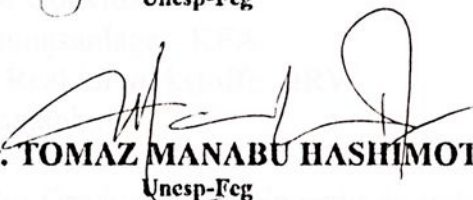
BANCA EXAMINADORA:



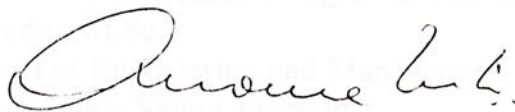
Prof. Dr. FRANCISCO CRISTOVÃO LOURENÇO DE MELO
Orientador / Unesp-Feg



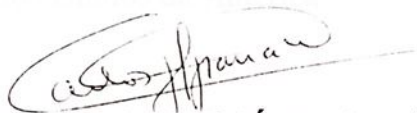
Prof. Dr. LUIS ROGERIO DE OLIVEIRA HEIN
Unesp-Feg



Prof. Dr. TOMAZ MANABU HASHIMOTO
Unesp-Feg



Prof. Dr. CARLOS DE MOURA NETO
ITA



Prof. Dr. CARLOS JOSÉ FERNANDES GRANADO
UEPG

Junho de 2001

DADOS CURRICULARES

TETUNORI KAJITA

NASCIMENTO: 28.04.1946 - PENÁPOLIS / SP

FILIAÇÃO: Kenzo Kajita (†)
Sra. Natsu Kajita

1966/1970 Curso de Graduação: Física
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Taubaté
Universidade de Taubaté - SP

1971/1973 Curso de Pós-Graduação em Metalurgia, nível de
Mestrado - M.Met.
The University of Sheffield
Department of Metallurgy
Sheffield - Inglaterra

desde 1973 Pesquisador
Centro Técnico Aeroespacial - CTA
Instituto de Aeronáutica e Espaço - IAE
Divisão de Materiais - AMR
São José dos Campos - SP

1980 Pesquisador Convidado
Kerforschungsanlage - KFA
Institut für Reaktorwerkstoffe - IRW
Jülich - Alemanha

1986/1988 Curso de Pós Graduação em Engenharia Industrial, nível
de Mestrado - M.Sc.
Department of Engineering and Management
The Pennsylvania State University
University Park - PA
Estados Unidos da América

DEDICATÓRIA

À minha esposa Tuti pelo apoio, tolerância e amor

Aos meus filhos André e Graziela pela paciência e amor

À família Fávero

À família Kajita

Em memória

Ao meu irmão Jaime



AGRADECIMENTOS

À Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial do Comando da Aeronáutica do Ministério da Defesa e a Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá – Faculdade de Engenharia, por proporcionarem o apoio técnico tornando possível a realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Francisco Cristovão Lourenço de Melo pela paciência, apoio, participação, incentivo e orientação deste trabalho.

Ao Doutor Luis Claudio Pardini pelo apoio, participação, incentivo e orientação deste trabalho.

Aos funcionários, técnicos e colegas de trabalho da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial, pelo apoio recebido durante o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores, funcionários e colegas da FEG pelo incentivo, apoio e carinho durante a realização deste trabalho.

Minha eterna gratidão



SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

Resumo

Abstract

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

1.1	Considerações gerais	29
1.2	Justificativa do trabalho	30
1.3	Objetivo do trabalho	31

CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1	Introdução	33
2.2	Materiais carbonosos	34
2.2.1	O elemento químico carbono	35
2.2.2	Formas alotrópicas do carbono	37
2.2.3	Fibras de carbono	41
2.2.4	Precusores das fibras de carbono	43
2.2.4.1	Fibras de carbono de rayon (celulose)	44
2.2.4.2	Fibras de carbono de piche	47
2.2.4.3	Fibras de carbono de PAN	51
2.3	Processos de obtenção de compósito carbono-carbono	60
2.3.1	Impregnação líquida	60

2.3.1.1	Processo de impregnação líquida a baixa pressão	64
2.3.1.2	Processo de impregnação líquida a alta pressão	65
2.3.2	Processo de infiltração/deposição química de carbono em fase gasosa	68
2.3.2.1	Equipamentos para o processo de infiltração química em fase gasosa	70
2.3.2.1.1	Sistema de gases	71
2.3.2.1.2	Fornos para infiltração gasosa	72
2.3.2.1.3	Sistema de exaustão de gases	74
2.3.2.2	Métodos do processo CVI	75
2.3.2.2.1	Método isotérmico de deposição química em fase gasosa	75
2.3.2.2.2	Método de gradiente térmico de deposição química em fase gasosa	77
2.3.2.2.3	Método gradiente de pressão de deposição química em fase gasosa	78
2.3.2.2.4	Método pulsado de deposição química em fase gasosa	79
2.3.2.2.5	Método de infiltração/deposição química em fase gasosa assistido a plasma	80
2.3.2.3	Deposição de carbono no processo CVD / CVI	81
2.3.3	Modelamento do processo CVI	86

CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1	Materiais	93
3.1.1	Resina fenólica	93
3.1.2	Feltro de fibras de carbono	94
3.1.3	Tecido de fibras de carbono	94



3.1.4	Gases	96
3.1.5	Fornos	96
3.1.5.1	Mufla para cura da resina	96
3.1.5.2	Forno de carbonização	97
3.1.5.3	Forno de impregnação e deposição gasosa de carbono	97
3.1.6	Balanças	98
3.1.6.1	Balança eletrônica	98
3.1.6.2	Balança analítica	98
3.1.7	Válvula micrométrica	98
3.1.8	Dessecador de gás	99
3.1.9	Suporte do substrato	100
3.1.10	Rotâmetros ou fluxímetros	100
3.1.11	Defletor de gases	100
3.1.12	Misturador de gases	100
3.2	Métodos Experimentais	101
3.2.1	Corte e preparação de substrato de fibra de carbono	101
3.2.1.1	Substrato de feltro de fibras de carbono	101
3.2.1.2	Substrato de tecido de fibras de carbono	102
3.2.2	Impregnação gasosa de carbono	102
3.2.3	Difração de raios-X	105
3.2.4	Técnicas de análise microestrutural	109
3.2.4.1	Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)	109
3.2.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	111
3.2.4.2.1	Preparação de amostras para microscopia eletrônica de varredura	113
3.2.5	Resistividade elétrica	113
3.2.6	Porosidade aparente e porosidade teórica calculada	114
3.2.7	Massa específica aparente	115



3.2.8	Massa específica pelo método afundamento-flutuação	116
-------	--	-----

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1	Estudo do efeito da proporção de gases N_2 e CH_4	117
4.1.1	Fluxo total de 1 L/min	120
4.1.2	Fluxo total de 2 L/min	138
4.1.3	Análise estrutural por difração de raios-X	155
4.2	Impregnação gasosa de carbono em tecidos de fibras de carbono	158
4.2.1	Tecido cetim	158
4.2.1.1	Placa H02	158
4.2.1.1.1	Placa H02 - 1	160
4.2.1.1.2	Placa H02 - 2	163
4.2.1.1.3	Placa H02 - 3	164
4.2.1.1.4	Placa H02 - 4	166
4.2.2.2	Análise de raios-X do compósito reforçado com tecido cetim	172
4.2.2	Tecido plano	174
4.2.2.1	Placa P01	174
4.2.2.1.1	Placa P01-1	176
4.2.2.1.2.	Placa P01-2	177
4.2.2.1.3.	Placa P01-3	178
4.2.2.2	Análise de raios-X do compósito reforçado com tecido plano	184
4.3	Resistividade elétrica dos compósitos	186

CAPÍTULO 5	CONCLUSÕES	190
------------	------------	-----

CAPÍTULO 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 192

ANEXOS 193

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 195

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Configuração estrutural do carbono	36
Figura 2.2	Estrutura cristalográfica do diamante	37
Figura 2.3	Estrutura cristalográfica do grafite	38
Figura 2.4	Estruturas (a) turbostrática e (b) grafite	38
Figura 2.5	Desenho de uma estrutura de (a) fulereno e (b), (c) e (d) do nanotubo	40
Figura 2.6	Microestrutura morfológica típica das fibras de carbono de diferentes precursores	44
Figura 2.7	Estrutura molecular da celulose e uma estrutura aproximada durante a degradação térmica do carbono	45
Figura 2.8	Típico hidrocarboneto aromático polinuclear da mesofase	49
Figura 2.9	Diagrama esquemático do processo de obtenção da fibra precursora de mesofase por fiação	50
Figura 2.10	Fluxograma do processo de preparação da fibra de carbono partindo do precursor PAN	52
Figura 2.11	Diagrama esquemático da fiação via úmida de PAN	53
Figura 2.12	Processo contínuo de oxidação da PAN	56
Figura 2.13	Desenho esquematizado do processo de carbonização contínua da PAN	57
Figura 2.14	Diagrama esquemático do processamento de compósito carbono-carbono	61
Figura 2.15	Diagrama esquematizado do processo de impregnação líquida para obtenção do compósito carbono-carbono	64
Figura 2.16	Diagrama esquemático do sistema para impregnação líquida a baixa pressão	65



Figura 2.17	Desenho esquemático do sistema de impregnação líquida a temperatura e pressão elevadas	66
Figura 2.18	Procedimento durante o processo PIC	67
Figura 2.19	Figura esquemática de um reator CVD de parede fria	73
Figura 2.20	Figura esquemática de um reator CVD de parede quente	74
Figura 2.21	Método isotérmico de deposição química em fase gasosa	76
Figura 2.22	Método de gradiente térmico de deposição química em fase gasosa	78
Figura 2.23	Método de gradiente de pressão de deposição química em fase gasosa	79
Figura 2.24	Mecanismo de preenchimento e bloqueamento de poros	81
Figura 2.25	Oxidação a 700 °C de uma amostra com proteção de carbono pirolítico e outra sem a proteção	83
Figura 2.26	Curva típica de Arrhenius para reações de gases com sólidos porosos como aplicados para infiltração	85
Figura 3.1	Tecido plano	95
Figura 3.2	Tecido cetim	95
Figura 3.3	Sanduíche de feltros e placas de alumínio	101
Figura 3.4	Foto do sistema CVI utilizado neste trabalho	103
Figura 3.5	Representação esquemática do sistema de infiltração gasosa de carbono	104
Figura 3.6	Suporte de grafite para o apoio de substrato	104
Figura 3.7	Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X	106
Figura 3.8	Alargamento das linhas nas difrações de raios-X	108
Figura 3.9	Desenho esquemático dos componentes de um microscópio óptico de luz polarizada	109

Figura 3.10	Diferentes orientações das lamelas gráficas gerando cores de interferência	110
Figura 3.11	Desenho esquemático dos componentes básicos de um MEV	112
Figura 3.12	Circuito esquematizado utilizado na determinação da resistividade elétrica pelo método de quatro pontos	114
Figura 4.1	Dimensões das placas de feltro para impregnações de carbono no processo CVI	118
Figura 4.2	Esquema de corte das placas de feltro após o processo de impregnação para a caracterização	119
Figura 4.3	Percentual de incremento de massa em relação a proporção de gases para os dois intervalos de tempos de tratamento	122
Figura 4.4	Variação da taxa de deposição em relação a diferentes proporções de gases, para fluxo total de 1 L/min	123
Figura 4.5	Percentual de incremento de massa em função do tempo de impregnação para as diversas proporções de gases N_2 e CH_4	124
Figura 4.6	Gráfico da variação da massa específica ao longo da amostra	126
Figura 4.7	Seção transversal do compósito obtido pelo processo CVI durante 48 horas. Proporção de 4:1 de gases para o fluxo total de 1 L/min	128
Figura 4.8	Seção transversal do substrato de fibras de carbono impregnado por 48 horas com proporção de gases de 6:1, para o fluxo total de 1 L/min	129
Figura 4.9	Seção transversal do compósito obtido utilizando proporção de 8:1 de N_2 e CH_4 para o fluxo total de 1 L/min.	130

- Figura 4. 10 Fotomicrografia da seção transversal do compósito impregnado por carbono no processo CVI isothermal utilizando proporção de gases de 10:1 de N_2 e CH_4 para o fluxo total de 1 L/min 131
- Figura 4. 11 Fotomicrografia da seção transversal do compósito obtido proporções gasosas de 12:1 de N_2 e CH_4 , num fluxo volumétrico total de 1 L/min 132
- Figura 4.12 Fotomicrografia de uma seção do substrato de feltro de fibras de carbono impregnada por carbono pirolítico por 48 horas, na proporção gasosa de 6:1 num fluxo total de 1 L/min 133
- Figura 4.13 Fotomicrografia utilizando microscópio optico de luz polarizada de uma seção do substrato de feltro de fibras de carbono impregnada por carbono pirolítico por 48 horas, na proporção gasosa de 6:1 num fluxo total de 1 L/min 134
- Figura 4.14 Fotomicrografia de um substrato de feltro de fibras de carbono impregnado com carbono pirolítico por 6 horas 135
- Figura 4.15 Fotomicrografia de um substrato de feltro de fibras de carbono impregnado com carbono pirolítico por 12 horas 135
- Figura 4.16 Fotomicrografia do substrato de feltro de fibras de carbono impregnado por 24 horas na proporção de gases de 6:1 de N_2 e CH_4 para o fluxo total de 1 L/min 136
- Figura 4.17 Fotomicrografia do substrato de feltro de fibras de carbono impregnado por 48 horas na proporção de gases de 6:1 de N_2 e CH_4 para o fluxo total de 1 L/min 136
- Figura 4.18 Fotomicrografia do mesmo substrato que anterior mas

	região diferente	137
Figura 4.19	Gráfico do percentual de massa em relação a proporção de gases para os dois intervalos de tempos de tratamentos	139
Figura 4.20	Variação da taxa de deposição em relação a diferentes proporções de gases, para um fluxo total de 2 L/min	141
Figura 4.21	Percentual de incremento de massa em função do tempo de impregnação para as diversas proporções de gases N_2 e CH_4	142
Figura 4.22	Gráfico da variação da massa específica ao longo da amostra	143
Figura 4.23	Fotomicrografia da seção transversal do substrato impregnado por 48 horas na proporção de gases de 4:1 de N_2 e CH_4 num fluxo total de 2 L/min	145
Figura 4.24	Fotomicrografia da seção transversal do substrato impregnado por 48 horas na proporção de gases de 6:1 de N_2 e CH_4 num fluxo total de 2 L/min	146
Figura 4.25	Fotomicrografia da seção transversal do substrato impregnado por 48 horas na proporção de gases de 8:1 de N_2 e CH_4 num fluxo total de 2 L/min	147
Figura 4.26	Fotomicrografia da seção transversal do substrato impregnado por 48 horas na proporção de gases de 10:1 de N_2 e CH_4 num fluxo total de 2 L/minuto	148
Figura 4.27	Fotomicrografia da seção transversal do substrato impregnado por 48 horas na proporção de gases de 12:1 de N_2 e CH_4 num fluxo total de 2 L/minuto	149
Figura 4.28	Área superficial da seção transversal do substrato, com os gases na proporção de 4:1 para o fluxo total de 2 L/minuto	150

Figura 4.29	O mesmo substrato da figura anterior, porém na região central da amostra	151
Figura 4.30	Região da superfície da seção transversal do substrato impregnado por 48 horas com proporções de gases de 6:1 de N_2 e CH_4	151
Figura 4.31	Fotomicrografia do mesmo substrato da figura anterior porém na região central da amostra. Proporção de 6:1	152
Figura 4.32	Idem da figura anterior e na mesma região central da amostra. Proporção gasosa de 6:1 para o fluxo total de 2 L/min	152
Figura 4.33	Fotomicrografia da região da superfície da seção transversal do substrato de fibras de carbono impregnado por 48 horas com os gases na proporção de 8:1, para um fluxo total de 2 L/min	153
Figura 4.34	Região central da seção transversal da mesma amostra da figura anterior. Proporção gasosa de 8:1 para o fluxo total de 2 L/min	154
Figura 4.35	Fotomicrografia da mesma região que a figura anterior, próxima à superfície	154
Figura 4.36	Difratograma de raios-X do compósito de carbono reforçado com fibras de carbono impregnado por 48 horas, com fluxo total de 2 L/min	155
Figura 4.37	Distancia interlaminar em função das proporções de gases utilizadas na impregnação dos feltros de fibras de carbono	157
Figura 4.38	Variação do tamanho do espaçamento das camadas de carbono para os dois fluxos totais, para os compósitos de feltro de fibras de carbono	157

Figura 4.39	Variação da massa para os diferentes processos de tratamento submetido na amostra H02-1	161
Figura 4.40	Gráfico mostrando a relação entre porosidade e massa específica	163
Figura 4.41	Variação da massa em função dos diferentes tratamentos submetido na amostra H02-2	164
Figura 4.42	Variação da massa para os diferentes tratamentos submetido na amostra H02-3	165
Figura 4.43	Variação da massa para os diferentes tratamentos submetido na amostra H02-4	167
Figura 4.44	Os quatro substratos da série H02 apresentados num gráfico da variação da massa, em relação à condição do material	168
Figura 4.45	Fotomicrografia do substrato de tecido 8HS impregnada com resina fenólica e curada, mostrando as fibras	169
Figura 4.46	Substrato de tecido de fibras de carbono 8HS após o tratamento de carbonização	170
Figura 4.47	Fotomicrografia do substrato de tecido 8HS após o tratamento de impregnação por 96 horas	170
Figura 4.48	Fotomicrografia do mesmo substrato que a figura anterior com um aumento maior	171
Figura 4.49	Fotomicrografia obtida pelo microscópio eletrônico de varredura, revelando a impregnação nos espaços vazios que envolvem as fibras	171
Figura 4.50	Difratograma combinado dos substratos em diversas condições	172
Figura 4.51	Parâmetros cristalinos do tecido cetim nas diversas condições de tratamento	173



Figura 4.52	Variação da massa para os diferentes processos de tratamento submetido na amostra P01-1	176
Figura 4.53	Variação da massa para os diferentes processos de tratamento submetido na amostra P01-2	177
Figura 4.54	Variação da massa para os diferentes processos de tratamento submetido na amostra P01-3	178
Figura 4.55	Variação da massa em relação às condições submetidas aos três substratos	179
Figura 4.56	Substrato de tecido de fibras de carbono plano, no estado moldado. MOLP	180
Figura 4.57	O mesmo substrato da figura anterior, após tratamento de carbonização. MOLP	180
Figura 4.58	Fotomicrografia do substrato de tecido plano após tratamento de impregnação por 96 horas. MOLP	181
Figura 4.59	Mesmo substrato da figura anterior mas com ampliação maior. MOLP	181
Figura 4.60	Substrato de tecido plano após impregnação de carbono por 96 horas revelando fibras de carbono nas direções paralelas e perpendiculares ao plano da imagem. MEV	182
Figura 4. 61	Fotomicrografia do substrato, após impregnação revelando deposição de carbono pirolítico principalmente nas áreas onde existem vazios e não entre as fibras. MEV	182
Figura 4.62	Fotomicrografia do mesmo substrato da figura anterior, mas com maior ampliação revelando em detalhes a impregnação de carbono nas fibras. MEV	183
Figura 4.63	Idem da figura anterior, revelando em detalhes uma fibra impregnada com carbono pirolítico. MEV	183



Figura 4.64	Difratograma do tecido plano nas condições de moldado, carbonizado e impregnado por 96 horas com carbono pirolítico	184
Figura 4.65	Relação dos parâmetros cristalinos com os diversos tratamentos a que foram submetidos aos substratos	184
Figura 4.66	Resistividade elétrica em função da porosidade aparente de um compósito carbono-carbono com reforço de tecido plano de fibras de carbono após impregnação de carbono pirolítico durante 96 horas	187
Figura 4.67	Resistividade elétrica em função da posição ao longo do compósito carbono-carbono	188
Figura 4.68	Resistividade elétrica em função da porosidade. Compósito carbono-carbono reforçado com tecido cetim submetido a CVI por 96 horas	189
Figura 4.69	Resistividade elétrica ao longo do comprimento do compósito	189

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Propriedades físicas e químicas do carbono	36
Tabela 2.2	Tipos de aplicações das fibras de carbono	42
Tabela 2.3	Propriedades típicas de fibras comerciais de carbono de alto módulo	43
Tabela 2.4	Resistência à tensão e módulo de Young das fibras de carbono como função da temperatura de tratamento	55
Tabela 2.5	Lista de abreviaturas ligadas ao processo CVI	71
Tabela 2.6	Equações das constantes da velocidade de reação de primeira ordem para formação do carbono pirolítico	88
Tabela 3.1	Características da resina fenólica Resafen 8121	93
Tabela 3.2	Ciclo de temperatura e tempo de cura da resina fenólica	96
Tabela 3.3	Ciclo de cura da resina fenólica Resol 8121	102
Tabela 4.1	Fluxos totais dos gases N_2 e CH_4 e as proporções dos fluxos de gases utilizados	117
Tabela 4.2	Pressões parciais dos gases utilizados neste estudo	118
Tabela 4.3	Massa depositada para diferentes tempos de tratamentos nas diversas proporções de gases N_2 e CH_4	120
Tabela 4.4	Percentual de incremento de massa em relação as diversas proporções de gases para os dois intervalos de tempo	121
Tabela 4.5	Variação da taxa de deposição em relação a diferentes proporções de gases	122
Tabela 4.6	Percentual de incremento de massa em função do tempo para as várias proporções de gases	124



Tabela 4.7	Massa específica aparente nas diferentes posições e diferentes proporções de gases para o fluxo total de 1 L/min	125
Tabela 4.8	Massa depositada em função dos diferentes tempos de tratamento nas diversas proporções de N_2 e CH_4 para um fluxo total de 2 L/min	138
Tabela 4.9	Percentual de incremento de massa em relação às várias proporções de gases	139
Tabela 4.10	Variação da taxa de deposição em relação a diferentes proporções de gases para um fluxo total de 2 L/min	140
Tabela 4.11	Percentual de incremento de massa em função do tempo para as várias proporções de gases	141
Tabela 4.12	Massa específica aparente nas diferentes posições e diferentes proporções de gases para o fluxo total de 2 L/min	143
Tabela 4.13	Resultados das análises cristalográfica dos compósitos de carbono com substrato de feltro de fibras de carbono	156
Tabela 4.14	Confecção da placa H02 com a variação das massas na condição de moldado e carbonizado da placa de tecido de cetim	159
Tabela 4.15	Variação da massa após o tratamento de carbonização	159
Tabela 4.16	Percentual de fibras, carbono e de vazios na placa H02	160
Tabela 4.17	Variação da massa após tratamento de impregnação	160
Tabela 4.18	Valores da massa específica e porosidade aparente depois de 96 horas de impregnação gasosa de carbono	162
Tabela 4.19	Variação da massa após tratamento de impregnação da placa H02 - 2	163



Tabela 4.20	Variação da massa após tratamento de impregnação da placa H02 - 3	165
Tabela 4.21	Variação da massa após tratamento de impregnação da placa H02 - 4	166
Tabela 4.22	Variação da massa em função das diferentes condições submetidas nos substratos	167
Tabela 4.23	Percentual de variação da massa para diferentes condições dos substratos H02-1 à H02-4	168
Tabela 4.24	Parâmetros da placa P01	174
Tabela 4.25	Variação da massa após o tratamento de carbonização da placa P01	175
Tabela 4.26	Percentual de fibras, carbono e de vazios na placa P01	175
Tabela 4.27	Variação da massa após tratamento de impregnação P01-1	176
Tabela 4.28	Variação da massa após tratamento de impregnação na placa P01-2	177
Tabela 4.29	Variação da massa após tratamento de impregnação da placa P01-3	178
Tabela 4.30	Valores medidos de resistividade elétrica em função da porosidade aparente ao longo do comprimento do substrato	186
Tabela 4.31	Resistividade elétrica e porosidade aparente em função da posição ao longo do compósito carbono-carbono reforçado com tecido cetim de fibras de carbono	188



ABREVIATURAS E SIGLAS

CVD	Chemical vapor deposition
CVI	Chemical vapor infiltration
NASA	National Aeronautics and Space Administration
USAF	United States Air Force
AMR	Divisão de Materiais
IAE	Instituto de Aeronáutica e Espaço
CTA	Centro Técnico Aeroespacial
MOLP	Microscópio óptico de luz polarizada
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
CRFC	Compósito carbono reforçado com fibras de carbono
IBM	Industrial Business Machine
HITCO	H. I. Thompson Co.
3M	Minnesota Mining & Manufacturing Company
PVC	Cloreto de polivinila
PIC	Pressão-Impregnação-Carbonização
HIP	Hot Isostatic Pressure
MPa	Mega pascal



LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda
δ	Espessura da camada do gás
η	fração do gás convertido dentro do sistema poroso
ϕ	Módulo de Thiele
σ	Resistência à tração
$2L$	Espessura da preforma
$\text{\AA}$	Ângstrom
c	concentração do gás reagente
C_g	Concentração do gás reativo
C_z	Concentração dos reagentes gasosos ao longo do eixo z
d_{002}	Distância interplanar
D_{ef}	Difusividade efetiva
D_o	Difusividade normal do gás
E	Energia real de ativação
E_a	Energia de ativação
E_s	Energia de ativação determinada experimentalmente
J	Fluxo através da seção transversal da preforma
k	taxa de reação
K_{ef}	taxa efetiva de conversão
k_o	fator pré-exponencial
L_a	largura do empilhamento
L_c	altura do empilhamento
mfp	Caminho livre médio
P	Pressão
R	Constante de gás
T	Temperatura
z	distância na direção da espessura da preforma



KAJITA, T. Obtenção de compósito de carbono reforçado com fibras de carbono por infiltração gasosa isotérmica. Guaratinguetá, 2001. 207 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

RESUMO

Os compósitos carbono reforçados com fibras de carbono (CRFC) são materiais que combinam o reforço de fibras de carbono com uma matriz carbonosa, obtida de piche, resina termorrígida ou pela decomposição de gases hidrocarbonetos. Essa combinação de carbonos na forma de reforço e matriz produz um material de baixa massa específica ($< 2,0 \text{ g/cm}^3$), valores de resistência mecânica e rigidez, adequados para aplicação na indústria aeroespacial. As aeronaves de grande porte e militares, utilizam discos de freios obtidos de compósito CRFC. Garganta de tubeiras de foguetes e placas de proteção térmicas são também exemplos consagrados de aplicações obtidas de compósitos CRFC.

O presente trabalho mostra o estudo onde são estabelecidos os parâmetros de processamento de compósitos CRFC, via deposição e impregnação gasosa de carbono pirolítico (chemical vapor deposition CVD e chemical vapor infiltration CVI), utilizando um sistema isotérmico à $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ e à pressão atmosférica. Os parâmetros estudados foram relativos às proporções dos gases metano (precursor de carbono) e nitrogênio (diluyente), e fluxo total dos gases, em diferentes tipos de reforços (feltro e tecidos de fibras de carbono). Observou-se que a proporção dos gases N_2 e CH_4 de 6:1 para o fluxo total de 2 L/min foi o que produziu melhor resultado de homogeneização de impregnação/deposição de carbono pirolítico.

A variação das massas específicas e resistividades elétricas dos compósitos foram utilizadas para avaliar a eficiência e homogeneidade da impregnação e deposição de carbono pirolítico nos substratos. A microscopia óptica de luz

polarizada (MOLP), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X foram utilizadas para o estudo da caracterização estrutural e morfológica dos compósitos obtidos.

PALAVRAS-CHAVE: Compósito carbono-carbono, CVI, CVD, infiltração gasosa

KAJITA, T. On carbon reinforced with carbon fibers composites obtained by the isothermal chemical vapor infiltration. Guaratinguetá, 2001. 207 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

ABSTRACT

Carbon reinforced with carbon fibers composites (CRCF) are materials that combine the reinforcement of carbon fibers to a carbonaceous matrix, obtained by pitch, thermosetting resin or by the decomposition of hydrocarbon gases. This combination of carbons in the form of reinforcement and matrix produces a material with low density ($< 2,0 \text{ g/cm}^3$), mechanical strength and stiffness values adequate for the application in aerospace industry. Large airplanes and military ones use carbon composites as brake disks. Rocket nozzles and thermal protection plates are also examples of applications for carbon composites.

The actual work shows a study where the carbon composites processing parameters are established via deposition/impregnation of pyrolytic carbon (chemical vapor deposition CVD / chemical vapor infiltration CVI) using an isothermal system at atmospheric pressure. The studied parameters were relative to the proportion of methane (carbon source) and nitrogen (carrier gas) and the total flow of the gases for different types of reinforcement material (carbon fiber felt and clothes). It was observed that the gas proportion of 6:1 for nitrogen and methane for the total flow of 2 L/min was the one with best result in the impregnation/deposition homogenization of pyrolytic carbon.

The variations in density and electrical resistivity of the obtained composites were used to evaluate the efficiency and homogeneity of the impregnation and deposition of pyrolytic carbon in the substrates. Polarized light optical microscopy (PLOM), scanning electron microscopy (SEM) and

electron-diffraction X-rays were used to study the structural and morphological characterization of the obtained composites

KEYWORDS: Carbon-carbon composite, CVI, CVD, chemical vapor infiltration

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações Gerais

Os compósitos são materiais onde dois ou mais constituintes são combinados para produzir um novo material, com algumas propriedades resultantes superiores às daquelas dos constituintes individuais. Essa combinação do reforço e da matriz produz um material de menor massa específica e maiores valores de resistência mecânica e rigidez com grandes aplicações nas indústrias aeronáutica e espacial.

Segundo a literatura, compósito de carbono na forma de grafite sintético poligranular foi usado em foguetes alemães no final da Segunda Grande Guerra Mundial (Savage, 1993). Entretanto o compósito carbono-carbono surgiu em 1958 (Chawla, 1987; Buckley, 1993a; Thomas, 1993), com o advento do programa espacial norte-americano. Os grandes projetos impulsionadores do compósito carbono-carbono foram “Dyna-Soar” da United States Air Force (USAF) e “Apollo” da National Aeronautics and Space Administration (NASA). Entretanto, o desenvolvimento deste material teve a sua devida importância com o programa do Ônibus Espacial (Space Shuttle) da NASA, que necessitava de um protetor anti térmico por causa do aquecimento durante a reentrada na atmosfera terrestre, uma vez que o ônibus espacial pode ser reutilizado em outras missões. O compósito carbono-carbono foi escolhido para atender esse projeto baseado nos seguintes requisitos: (a) manutenção de propriedades mecânicas à temperatura de 1650 °C, (b) rigidez suficiente para resistir carga de voo, (c) baixo coeficiente de expansão térmica para minimizar as tensões térmicas induzidas, (d) resistência à oxidação, (e) tolerância ao dano por impacto e (f) processo de fabricação acompanhando a evolução tecnológica, isto é, sempre dentro do estado da arte (Buckley, 1993a).



Os compósitos carbono-carbono são utilizados como materiais estruturais de alto desempenho, como por exemplo na indústria espacial na confecção da garganta da tubeira de foguetes, placas protetoras antitérmicas, etc. Para a indústria aeronáutica os compósitos entram como componentes básicos para o sistema de frenagem de aeronaves de alto desempenho, como nos aviões militares, e nos de grande porte, além de ser parte vital no bordo de ataque das asas das aeronaves (Fitzer 1987; Parmee 1971).

1.2 - Justificativa do Trabalho

A crescente demanda no uso de compósitos de carbono-carbono, para aplicações aeroespaciais nos mercados nacional e mundial, justifica um estudo na produção e caracterização desse material.

Poucos países dominam a tecnologia de produção desses compósitos e além disso os países detentores dessa tecnologia estão restringindo cada vez mais a exportação dos materiais considerados estratégicos e isso inclui materiais carbonosos para os países chamados do Terceiro Mundo.

Podem ser enumeradas as diversas razões que justificam a execução deste trabalho, a começar pela pouca informação disponível no Brasil. Durante o início de desenvolvimento deste estudo, havia apenas um trabalho de tese de mestrado em fase de conclusão sobre impregnação de carbono em fase gasosa assistido por plasma (Nogueira, 1997). Pesquisas preliminares foram feitas no mesmo laboratório da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial (AMR/IAE/CTA), porém sem continuidade, quando então foi proposto um trabalho de tese baseado nos estudos de caracterização dos compósitos carbono-carbono reforçado com fibras de carbono obtidos pelo processo de impregnação/deposição de carbono em fase gasosa. Uma outra justificativa é a contribuição na normalização das metodologias de análises para caracterização dos compósitos carbono-carbono

reforçado com fibras de carbono. E a justificativa maior é a contribuição para o desenvolvimento da tecnologia de obtenção de materiais estratégicos com conhecimento desenvolvido no País.

1.3 - Objetivo do Trabalho

O objetivo do presente trabalho é a obtenção e caracterização dos compósitos carbono-carbono reforçados com fibras de carbono obtidos pelo processo de deposição gasosa de carbono, processo conhecido internacionalmente como CVI ("Chemical Vapor Infiltration") ou também CVD ("Chemical Vapor Deposition").

Substratos de feltro e de tecidos de fibras de carbono foram impregnados inicialmente com resina fenólica, posteriormente carbonizados em atmosfera inerte e temperatura controlada objetivando o compósito carbono-carbono.

Na literatura, diversos gases são utilizados como precursores de carbono (McAllister, 1991; Coelho et al, 1994; Cordero et al, 1992; Vaidyaraman, 1995; Pierson, 1968, 1970, 1975; Downs et al, 1991; Gao et al, 1991; Kim et al, 1991), sendo que o mais economicamente viável é o metano (CH_4), que por esse motivo foi o gás utilizado nesse trabalho. Como gás diluente foi utilizado o gás nitrogênio (N_2). A mistura ideal desses dois gases foi determinada experimentalmente considerando, a priori, as seguintes proporções de gases N_2 e CH_4 : 4:1; 6:1; 8:1; 10:1 e 12:1.

Uma vez determinada a proporção ideal, então foram realizadas outras impregnações em substratos de tecidos de fibras de carbono.

A avaliação dos resultados dos experimentos de infiltração ou impregnação obtidos neste trabalho foi feita pela medição de ganho em massa dos substratos e das variações das massas específicas aparentes de amostras selecionadas ao longo do comprimento do substrato.



A caracterização das amostras foi feita utilizando técnicas de difratometria de raios-X e de microscopias óptica de luz polarizada (MOLP) e eletrônica de varredura (MEV).

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Introdução

Os materiais compostos estão entre os mais antigos materiais estruturais. Assim a idéia de materiais compostos não é nova e muito menos recente. A natureza está repleta de exemplos destes tipos de materiais. A madeira é um composto fibroso, isto é, as fibras de celulose estão embebidas numa matriz de lignina¹. As fibras de celulose têm elevada resistência à tração mas são muito flexíveis isto é, baixa rigidez, enquanto a matriz de lignina agrupa as fibras e fornece a rigidez (Chawla, 1987; Hull, 1981). Os ossos também são exemplos de compósitos naturais que suportam o peso de várias partes do corpo e o próprio corpo. O osso consiste de fibras pequenas e macias de colágeno² embebidas numa matriz mineral chamada apatita³.

Nos primórdios dos tempos o homem descobriu que quando dois ou mais materiais são usados juntos formando um terceiro material, essa combinação freqüentemente apresentava um desempenho melhor do que os materiais individualmente. Os homens primitivos misturavam barro ou argila com palha para fabricar tijolos e construíam arcos de tendões; madeira e seda eram ligados por meio de colas (Clauser, 1973). Portanto, de uma maneira geral, material composto ou compósito é definido como sendo um material multifásico formado da combinação de materiais que podem ou não diferirem em composição ou forma, permanecendo juntos e retendo suas identidades e propriedades (Lee, 1989).

Além desses compósitos que ocorrem na natureza, há muitos outros materiais de engenharia que são compósitos de uma maneira geral e tem estado em uso por muito tempo. O carbono na borracha, o cimento misturado

¹ Lignina: substância que se deposita nas paredes das células vegetais conferindo-lhes notável rigidez. É o que dá consistência à madeira, a qual pode conter até 25% de lignina.

² Colágeno: proteína fibrosa encontrada nos tecidos conectivos, ossos e cartilagens.

³ Apatita: grupo de minerais consistindo essencialmente de fosfato de cálcio. Componente inorgânico dos dentes e ossos.

com areia ou asfalto misturado com pedras e fibras de vidro em resina são alguns exemplos comuns. As fibras de vidro já eram conhecidas há mais de 3000 anos, entretanto seu potencial de material de reforço não foi conhecido até o aparecimento de plásticos termorrígidos em 1909 (Norwood, 1994). Por isso pode-se dizer que a idéia do compósito não é coisa recente.

A ciência de materiais compósitos como uma disciplina distinta começou no início da década de 60 (Clauser, 1973).

2.2 - Materiais Carbonosos

Os compósitos carbono-carbono são constituídos de matriz de carbono reforçado com fibras de carbono, também conhecido simplesmente como "CRFC". Esses materiais são normalmente produzidos para utilizar a capacidade de retenção das propriedades a temperaturas elevadas.

Segundo a literatura, compósito de carbono na forma de grafite sintético poligranular foi usado em foguetes alemães no final da Segunda Grande Guerra Mundial (Savage, 1993), entretanto o compósito carbono-carbono surgiu em 1958 (Chawla, 1987, Buckley, 1993a, Thomas, 1993), com o advento do programa espacial americano. Os grandes projetos impulsionadores do compósito carbono-carbono foram "Dyna-Soar" (X-20) da United States Air Force (USAF) e "Apollo" da National Aeronautics and Space Administration (NASA). Entretanto, o desenvolvimento desse material teve a sua devida importância com o programa do Ônibus Espacial (Space Shuttle) da NASA, que necessitava de um protetor antitérmico por causa do aquecimento durante a reentrada na atmosfera terrestre, uma vez que o ônibus espacial é reutilizável. O compósito carbono-carbono foi escolhido para atender esse projeto baseado nos seguintes requisitos: (a) manutenção de propriedades mecânicas à temperatura de 1650 °C, (b) rigidez suficiente para resistir carga de voo e o elevado gradiente térmico, (c) baixo coeficiente de expansão térmica para minimizar as tensões térmicas induzidas, (d) resistência



à oxidação, (e) tolerância ao dano por impacto e finalmente (f) processo de fabricação acompanhando a evolução, isto é, sempre dentro do estado da arte (Buckley, 1993a).

Conforme a definição dos compósitos carbono-carbono os componentes são formados do mesmo elemento carbono, entretanto cada um deles pode variar de carbono amorfo ao grafite, por isso será feita uma breve revisão do elemento carbono.

2.2.1 - O Elemento Químico Carbono

O carbono é na Tabela Periódica, o sexto elemento e apresenta peso atômico 12,011 na escala química. Na natureza, 98,9 % de carbono é de isótopo ^{12}C e o restante, 1,1 % é de ^{13}C . Por causa da grande abundância e do elevado poder de combinar, o ^{12}C é usado como padrão da definição da massa atômica, sendo definido como Unidade de Massa Atômica de exatamente 12, e por isso todas as massas atômicas e moleculares são baseadas nesse valor (Reynolds, 1968). Algumas amostras naturais contêm traços do isótopo ^{14}C . Esse isótopo radioativo é produzido na camada superior da atmosfera pelo bombardeamento de neutrons nos átomos de nitrogênio. Existem ainda outros isótopos instáveis que foram identificados como ^9C , ^{10}C , ^{11}C , ^{15}C e ^{16}C (Kaplan, 1962).

A Tabela 2.1 apresenta algumas propriedades físicas e químicas do elemento carbono.

O estado eletrônico fundamental do carbono é $1s^2, 2s^2$ e $2p^2$. Porém, existem três possíveis configurações eletrônicas para que os átomos de carbono se liguem entre si, e dentro do princípio de hibridação, onde os orbitais das camadas mais externas se misturam para formar os orbitais sp^3 , sp^2 e sp que permitem a formação das ligações simples, dupla e tripla, respectivamente, com distribuição espacial dos orbitais, conforme mostra esquematicamente a Figura 2.1.

Tabela 2.1 - Propriedades físicas e químicas do carbono (Ruben, 1967)

Peso atômico	12,01115
Número atômico	6
Ponto de fusão, °C	3.550
Ponto de sublimação, °C	3.500
Ponto de ebulição, °C	4827
Massa específica do carbono amorfo, g/cm ³	1,88 a 2,1
Massa específica do grafite, g/cm ³	1,9 a 2,3
Massa específica do diamante, g/cm ³	3.52
Valência	2, 3, 4
Forma cristalina	hexagonal (grafite) cúbica(diamante)
Ocorrência natural de isótopos	12, 13, 14

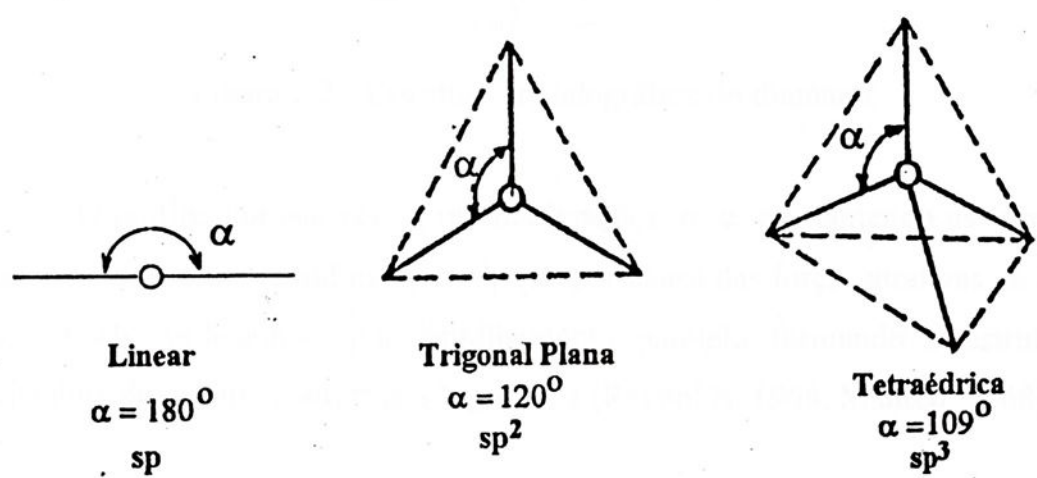


Figura 2.1 - Configuração estrutural do carbono (Allinger, 1978, Fonseca, 1992)

2.2.2 - Formas Alotrópicas do Carbono.

Na forma de carbono puro, as várias formas de hibridação são as responsáveis pelas suas diferentes formas alotrópicas e de suas respectivas propriedades, como as do diamante, grafite, mais recentemente fulereno (Heggie et al, 1996; Egashira et al, 1996; Blank et al 1996; Thomas, 1993; Zhen-Ping et al, 1996) e nanotubos e seus derivados (Alvergnat et al, 1996; Heyd et al, 1996; Ebbesen, 1996; Setton, 1996).

A Figura 2.2, apresenta a estrutura cristalográfica do diamante e pode ser descrita como sendo uma rede regular tridimensional, formada pelas ligações σ , constituindo uma estrutura estável e altamente rígida, tornando o diamante popularmente mais conhecido como o material mais duro (Marsh, 1989).

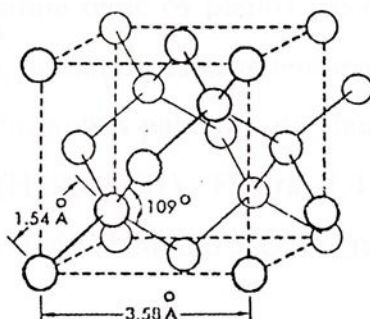


Figura 2.2 - Estrutura cristalográfica do diamante

O grafite, por sua vez, apresenta ligações σ e π mantendo os átomos numa rede hexagonal bidimensional, que por causa das forças atrativas de van der Waals, ordenam-se por empilhamento paralelo formando a estrutura cristalina do grafite, conforme a Figura 2.3 (Reynolds, 1968; Mantell, 1968).

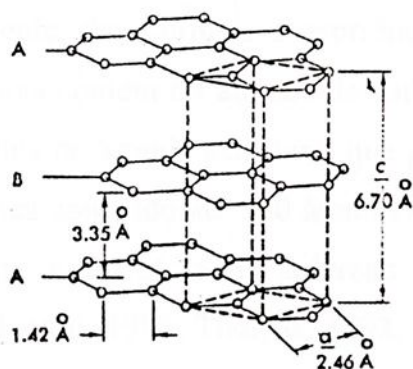


Figura 2.3 - Estrutura cristalográfica do grafite

Entre essas duas alotropias do carbono, diamante e grafite, há ainda formas intermediárias onde as ligações carbônicas são resultado de hibridizações mistas, obtendo estruturas bastante diferentes que produzem materiais que vão desde o carbono amorfo até carbonos tipo diamante, incluindo nessa transição os carbonos turbostráticos. Carbono turbostrático é um tipo de estrutura cristalina onde os planos basais deslizaram lateralmente uns em relação aos outros, causando espaçamentos maiores entre os planos do que o ideal (Lee, 1989). Em outras palavras, os planos não estão regularmente empilhados no eixo c (Hull, 1981). Figura 2.4, compara uma estrutura turbostrática com um reticulado cristalino 3-D de grafite (Buckley, 1993b).

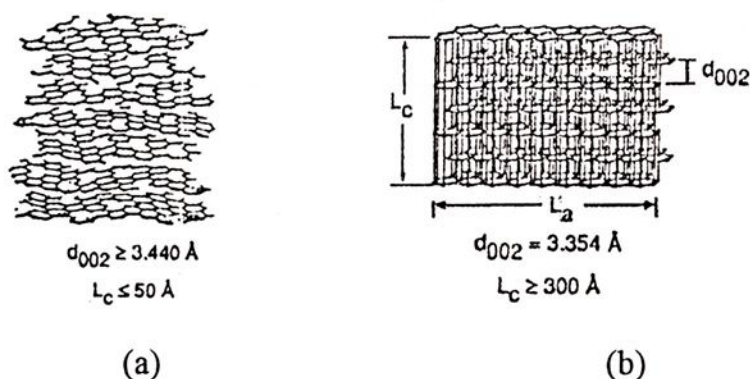
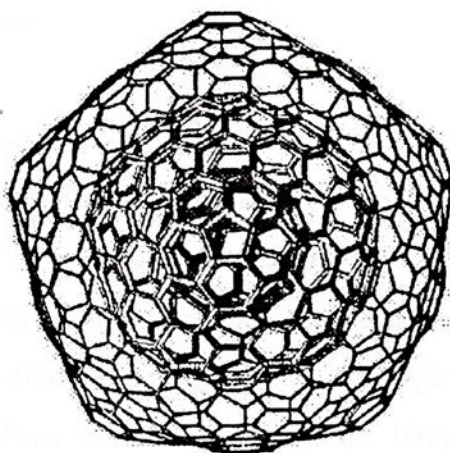


Figura 2.4 - Estruturas (a) turbostrática e (b) grafite

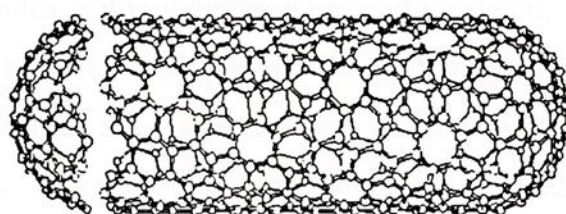
Mais recentemente, descobriu-se a ocorrência de macromoléculas de carbono, do tipo C_{60} , pois contém 60 átomos de carbono. Essas moléculas representam uma nova forma de arranjo estrutural que produzem aglomerados carbônicos de forma esférica contendo até 540 átomos de carbono. As esferas assim constituídas formam a estrutura do fulereno (Heggie et al, 1996; Egashira et al, 1996; Blank et al, 1996; Thomas, 1993; Zhen-Ping et al 1996), em homenagem ao arquiteto e pensador norte-americano Buckminster Fuller, o descobridor da estrutura geodésica (Scuseria, 1996). Estruturas moleculares com mais de 100 átomos foram chamadas de “onions” (cebolas), sendo que a C_{100} apresenta o mais baixo estado de energia. Foram encontradas estruturas do tipo C_{540} (Heggie et al, 1996).

Outra estrutura carbônica descoberta recentemente é o nanotubo sinterizado (Alvergnat et al, 1996; Ebbesen, 1996; Setton, 1996, IBM1, 2001; IBM2, 2001).

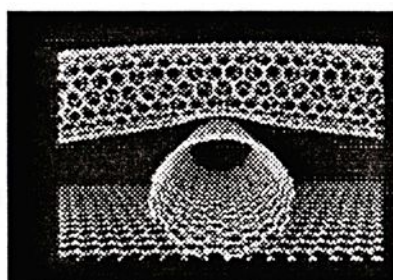
Estas novas estruturas estão representadas nas Figuras 2.5 (a) o fulereno, (b), (c) e (d) o nanotubo.



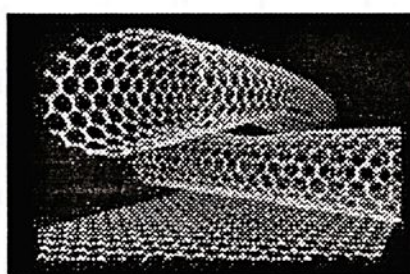
(a) Desenho de uma estrutura de fulereno.



(b)



(c)



(d)

Figura 2.5 - Representação gráfica do fulereno e dos nanotubos, estes em três vistas diferentes

2.2.3 - Fibras de Carbono

As fibras de carbono são filamentos muito mais finos do que o cabelo humano (Fitzer, 1983) consistindo de carbono não-grafítico produzido pela carbonização de fibras sintéticas ou naturais ou de fibras estiradas de precursores orgânicos, tais como resinas e piches (Savage, 1993; Lee, 1989).

Thomas Edison patenteou o processo de obtenção de fibras de carbono em 1880, e usou as fibras como filamentos de lâmpadas incandescentes. Entretanto, o primeiro a apresentar as fibras de carbono em lâmpadas incandescentes foi Joseph Swan em 1878 (Thomas, 1993). As primeiras fibras de carbono utilizadas pelo inventor americano Edison, foram obtidas pela carbonização de fibras de algodão e mais tarde de bambu (Donnet et al, 1990). Em 1910, a indústria de lâmpadas teve uma mudança drástica com o aparecimento dos filamentos de tungstênio colocando a produção de filamentos de fibras de carbono em quantidades pouco significativas.

O interesse atual pelas fibras de carbono teve origem em fins da década de 50, com o advento da propulsão a jato que impeliu o desenvolvimento de aeronaves maiores e mais rápidos (Savage, 1993, Donnet et al, 1990, Thomas, 1993). Nessa época Abbott (Bacon, 1973) desenvolveu um processo de converter rayon em material fibroso de carbono para usar como isolantes, filtros e adsorventes. Esse material foi produzido pela Carbon Wool Corporation e foi carbonizado a temperaturas de até 1000 °C.

A contínua evolução da tecnologia de obtenção de fibras de carbono fez com que esses materiais tivessem uma ampla faixa de aplicações, desde materiais para recreação até mísseis balísticos. A Tabela 2.2 apresenta uma classificação geral dessas aplicações.

Em 1959 a Union Carbide Corporation, sob o patrocínio da USAF (United States Air Force) começou a produzir fibras de carbono da mesma maneira que Edison produziu só que o precursor agora era rayon (Savage, 1993). Mais tarde outras companhias surgiram tais como HITCO (H. I.



Thompson Co.), 3M Company, Great Lakes Carbon Corporation, Carborundum Company (Bacon, 1973).

A Tabela 2.3 apresenta algumas propriedades típicas de fibras de carbono de diferentes precursores.

Tabela 2.2 - Tipos de aplicações das fibras de carbono (Hexcel, 1997)

Tipo de mercado	Usos
Aeroespacial	Componentes de asas e caudas, componentes de fuselagem, palhetas de motores, caixas e painéis interiores.
Espaço e Defesa	Aeronaves militares, aeronaves de caça, helicópteros, veículos lançadores, "boosters", mísseis, satélites.
Recreação	Haste do taco de golfe, pranchas de esqui e "snowboard", raquete de tênis, vara de pesca, iates de competição, bicicletas, carros de corrida, flechas, canoas.
Elétrico	Placas de circuito impresso, painéis e caixas elétricas.
Arquitetura	Janelas, teto.
Proteção balística	Armadura à prova de bala, armadura para veículos leves, armadura resistente a facadas, capacetes.
Indústria em geral	Componentes de maquinários, carcaça de computadores, válvulas, tecido de proteção, tecido de escape, tubos e encaixes, tubos flexíveis, mangueiras, substituto de asbesto, cortina de proteção para soldagem.

Tabela 2.3 - Propriedades típicas de fibras comerciais de carbono de alto módulo (Ngai, 1990)

Propriedades	Precursor		
	Rayon	PAN	Piche
Resistência a tração, MPa	2200	2400	2100
Módulo de elasticidade, GPa	39,3	39,0	38,0
Massa específica, $\times 10^3 \text{ kg/m}^3$	1,66	1,81	2,00
Diâmetro do filamento, $\times 10^{-6} \text{ m}$	6,5	6,5	10,0
Alongamento na ruptura, %	0,6	0,6	0,5
Recuperação elástica, %	100	100	100
Condutividade térmica, W/m.K	122	70	100
Resistividade elétrica, $\mu\Omega\cdot\text{m}$		9,5	7,5
Expansão térmica longitudinal a 21 °C, $\times 10^6/\text{K}$		-0,7	-0,9
Calor específico a 21 °C, J/kg/K		925	925

2.2.4 - Precursores das Fibras de Carbono

Historicamente, as fibras de carbono foram produzidas pela decomposição térmica das fibras naturais como o bambu e o algodão (Ehrburger, 1985). Em fins de 1950, fibras de carbono foram preparadas pela pirólise da celulose (rayon) mas apresentavam baixas propriedades mecânicas. Dez anos mais tarde, em 1960, surgiram as fibras de carbono de elevada resistência mecânica produzidas pela Union Carbide usando o processo de grafitação sob tensão. Nesse mesmo período surgiram as fibras de carbono pela conversão da poliacrilonitrila (PAN), produzindo fibras de elevado

módulo surgindo então grande produção dessas fibras de carbono. A procura por um precursor mais barato de fibras de carbono direcionou a pesquisa em torno do precursor piche.

Existem três precursores de fibras de carbono (Buckley, 1993; Ngai, 1990; Bacon, 1973): rayon, poliacrilonitrila (PAN) e piche de alcatrão. As morfologias microestruturais das fibras dos diversos precursores são mostradas na Figura 2.6.

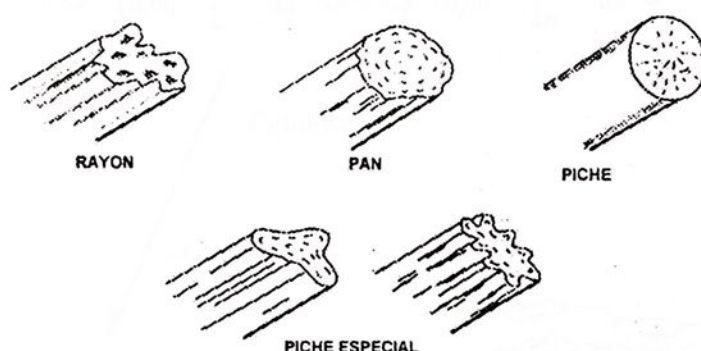


Figura 2.6 - Microestrutura morfológica típica das fibras de carbono de diferentes precursores (Ngai, 1990)

2.2.4.1 - Fibras de Carbono de Rayon (celulose)

A celulose é um polímero termorrígido natural que é frequentemente encontrada na natureza, na forma fibrosa, como por exemplo, as fibras de algodão. Como foi mencionado no item 2.2.3, Thomas Alba Edison carbonizou inicialmente fibras de algodão para utilizar como filamentos para a geração de luz em sua invenção mais importante, que foi a lâmpada incandescente. Por causa do seu baixo grau de orientação ao longo do eixo da fibra, ela não é apropriada para produção de fibras de elevado módulo, apesar de ser altamente cristalina (Johnson, 1989; Chawla, 1987; 1998a; 1998b). O

elevado custo de se obter fibra contínua fez com que o passo seguinte fosse a polpa da madeira, uma fonte mais barata. A celulose extraída da polpa da madeira é transformada em filamento contínuo pela fiação úmida. A Figura 2.7 mostra uma estrutura molecular da celulose e uma estrutura aproximada durante a degradação térmica do carbono.

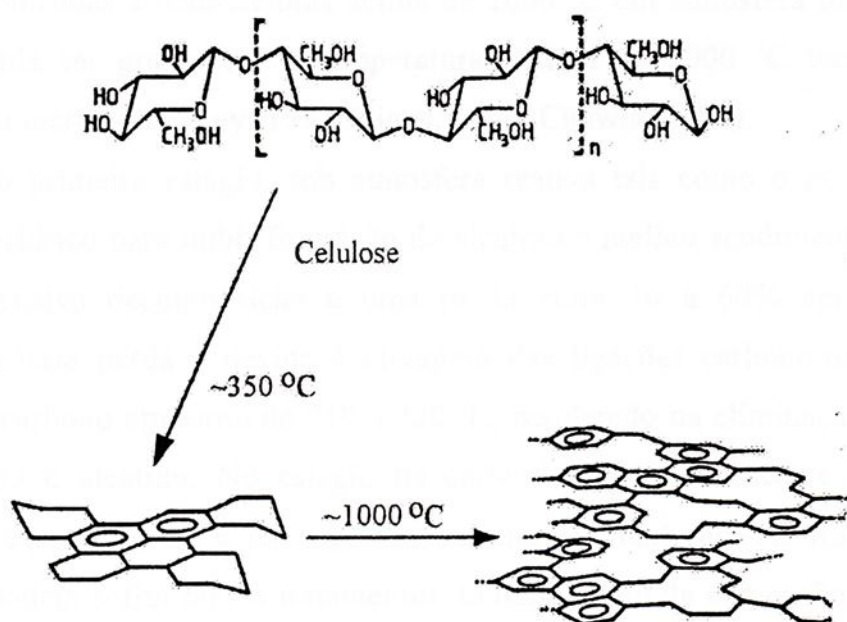


Figura 2.7 - Estrutura molecular da celulose e uma estrutura aproximada durante a degradação térmica do carbono.

A patente americana atribui a Soltes¹ o registro da fabricação de fibras de carbono a partir da celulose em Abril de 1958. Um ano mais tarde Abbott², em 1959 registrou em nome da Carbon Wool Corporation (Chawla, 1998b).

A celulose em estado natural é dissolvida numa solução básica e então tratada com CS₂ para formar xantato de celulose. Esta solução é então dissolvida em NaOH e extrudada por meio de uma máquina de fiar num banho

¹ US Patent 3, 011, 981, W.T.Soltes, Filed 21-4-58

² US Patent 3, 053, 775, W. F. Abbott (Carbon Wool Corporation). Filed 12-11-59

coagulante contendo de 10 a 15% de ácido sulfúrico. O xantato de celulose é hidrolisado quando entra no banho e os filamentos de celulose se precipitam. Para obter as fibras de rayon é utilizada fiação úmida.

A conversão da fibra de rayon para a fibra de carbono é obtida em três estágios: pelo tratamento térmico de pirolização da celulose a baixas temperaturas (entre 200 e 350 °C), normalmente ao ar. Em seguida, as fibras são carbonizadas a temperaturas acima de 1000 °C em atmosfera inerte, para em seguida ser grafitizada a temperaturas acima de 2000 °C também em atmosfera inerte. (Buckley, 1993; Riggs, 1990, Chawla, 1987).

No primeiro estágio, sob atmosfera reativa tais como o ar, cloro ou ácido clorídrico para inibir formação de alcatrão e melhor rendimento, ocorre uma extensiva decomposição e uma perda entre 50 a 60% em peso de material. Essa perda é devida à clivagem das ligações carbono-oxigênio e carbono-carbono em torno de 210 a 320 °C, resultando na eliminação do CO, CO₂, H₂O e alcatrão. No estágio da carbonização ainda ocorre perda de material e já apresenta a formação de estrutura de carbono. As fibras assim obtidas podem sofrer outros tratamentos. O rendimento da conversão do rayon para fibras de carbono é em torno de 20 a 25% e as propriedades mecânicas não são boas: resistência a tração 345 - 690 MPa, módulo de tensão 20 - 55 GPa e massa específica de 1,43 - 1,70 g/cm³. Essas propriedades podem ser melhoradas se as fibras forem grafitizadas sob tensão (Buckley, 1993; Riggs, 1990).



2.2.4.2 - Fibras de Carbono de Piche

O piche é um material polimérico termoplástico constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos, principalmente aromáticos e de diferentes pesos moleculares (Otani, 1996). O piche é obtido do alcatrão, que é um líquido proveniente da destilação destrutiva de materiais orgânicos como o carvão, petróleo ou madeira. O alcatrão é um líquido de baixa viscosidade à temperatura ambiente enquanto o piche, mais viscoso, é semi sólido ou sólido à temperatura ambiente. Os piches mais utilizados são aqueles obtidos do petróleo, asfalto, alcatrão mineral e policloreto de vinila (PVC) (Johnson, 1989).

As fibras de carbono obtidas pela conversão de piche fundido são de interesse devido ao elevado rendimento de carbono, já que apresenta menor teor de nitrogênio, hidrogênio e outros elementos (Buckley, 1993), e também por ser relativamente mais barato em relação aos outros precursores (Ehrburger et al, 1985) além de estar disponível em grandes quantidades (Donnet et al, 1990; Rand et al, 1994). Por causa desses atrativos várias tentativas foram feitas para produzir fibras de carbono de alto desempenho. As primeiras fibras de carbono foram produzidas de piches do petróleo e do alcatrão no estado natural que são isotrópicos, por isso apresentaram baixas propriedades físicas (Riggs, 1990; Rand et al, 1994). Entretanto, as propriedades físicas dessas fibras podiam ser melhoradas se tratadas sob tensão a temperaturas elevadas (2000 - 2800 °C), porém era um procedimento difícil além de custoso.

No início da década de 60, descobriu-se que o piche ainda no estado líquido, podia formar uma fase intermediária, altamente orientada, ópticamente anisotrópica de cristal líquido ou mais conhecida como mesofase (Eddie, 1993; Chawla, 1998a, Donnet et al, 1990, Ehrburger et al, 1985; Johnson, 1989).



A mesofase de piche pode ser produzido pela polimerização térmica ou catalítica do piche de petróleo ou de alcatrão de carvão (Thomas, 1993). Quando um piche altamente aromático, tal como o piche do petróleo decantado é aquecido a temperaturas entre 400 a 450 °C por aproximadamente 40 horas, parte do material, de 45 a 65 %, transforma-se de um material isotrópico para uma fase fluida opticamente anisotrópica - a mesofase ou cristal líquido.

Outro método é usando solventes como o benzeno, heptano e tolueno para primeiro extrair a porção do piche isotrópico. A parte restante que é insolúvel aos solventes pode ser convertida em piche anisotrópico pelo aquecimento entre 230 e 400 °C por um tempo menor do que 10 minutos. A fase anisotrópica ou orientada é composta pelo empilhamento de moléculas aromáticas polinucleares de hidrocarboneto. Essas moléculas tendem a ter um aspecto de disco com um peso molecular médio de aproximadamente 1000, com alguma variação. A estrutura molecular da mesofase produzida do piche de alcatrão de carvão é caracterizada pela maior aromaticidade, enquanto que a estrutura da mesofase produzida do petróleo é mais aberta por causa do seu elevado teor de cadeias laterais de alifático. Pequenas esferas de mesofase são formadas no piche isotrópico quando aquecido por um tempo adequado a uma temperatura suficientemente elevada. Aquecendo ainda mais, a concentração de esferas de mesofase aumenta e provoca colisões das esferas e conseqüentemente, a coalescência criando uma estrutura nemática de cristal líquido em forma de mosaico está representada na Figura 2.8.

A mesofase, com elevado peso molecular médio e nenhum grupo lateral ou componentes moleculares menores para causarem desordem, freqüentemente decompõe-se antes de se tornar líquido suficiente para fluir. Por causa deste problema, a mesofase utilizada para produzir fibras é normalmente uma mistura de moléculas de elevado peso molecular que ainda apresentam pequenos números de grupos laterais. Conseqüentemente, os

precursores mesofásicos possuem as características de ambas as misturas isto é, amolecem numa faixa de temperatura e se orientam sob tensão aplicada.

A Figura 2.9 mostra um desenho esquemático do processo de obtenção da fibra do precursor mesofase. A rosca da extrusora apresenta três zonas: alimentação, fusão e bombeamento. A primeira zona transporta a mesofase sólida para a zona de fusão onde é aquecida até tornar viscosa, em seguida, passa para a zona de bombeamento onde o material é forçado através da matriz. Muitas vezes este suporte contém filtro para a remoção de impurezas sólidas do precursor fundido. Finalmente, a mesofase sai através de uma fieira de multifuros acoplado na parte inferior da matriz. As fibras saindo da fieira são resfriadas a ar e esticadas e em seguida bobinadas produzindo fibras de elevado grau de orientação molecular.

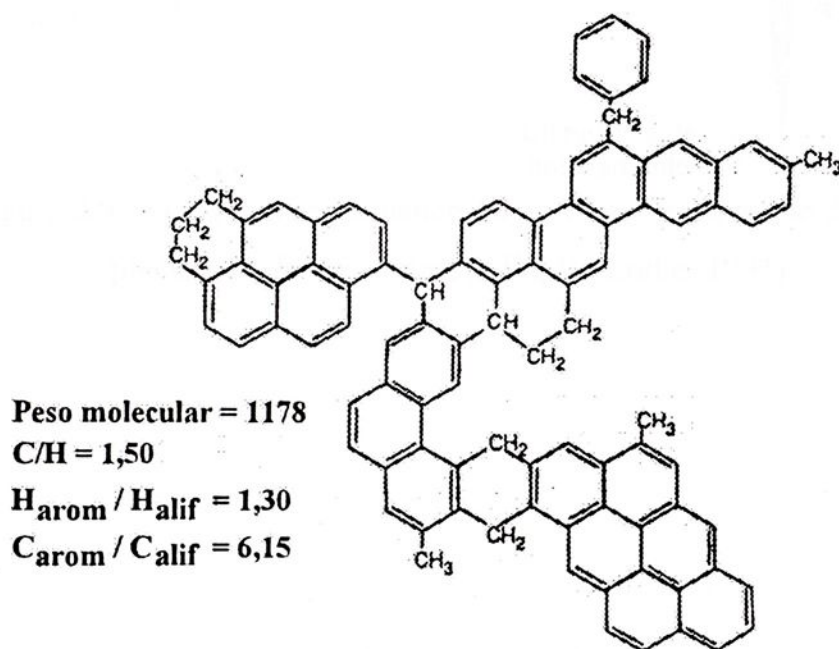


Figura 2.8 - Típico hidrocarboneto aromático polinuclear da mesofase (Buckley, 1993)

Após terminar a operação de fiação, a fibra de piche deve ser então curada a uma determinada temperatura. A temperatura e o tempo necessários dependem da composição química e do diâmetro da fibra de mesofase. A etapa seguinte é a carbonização das fibras em atmosfera inerte para desenvolver as propriedades finais.

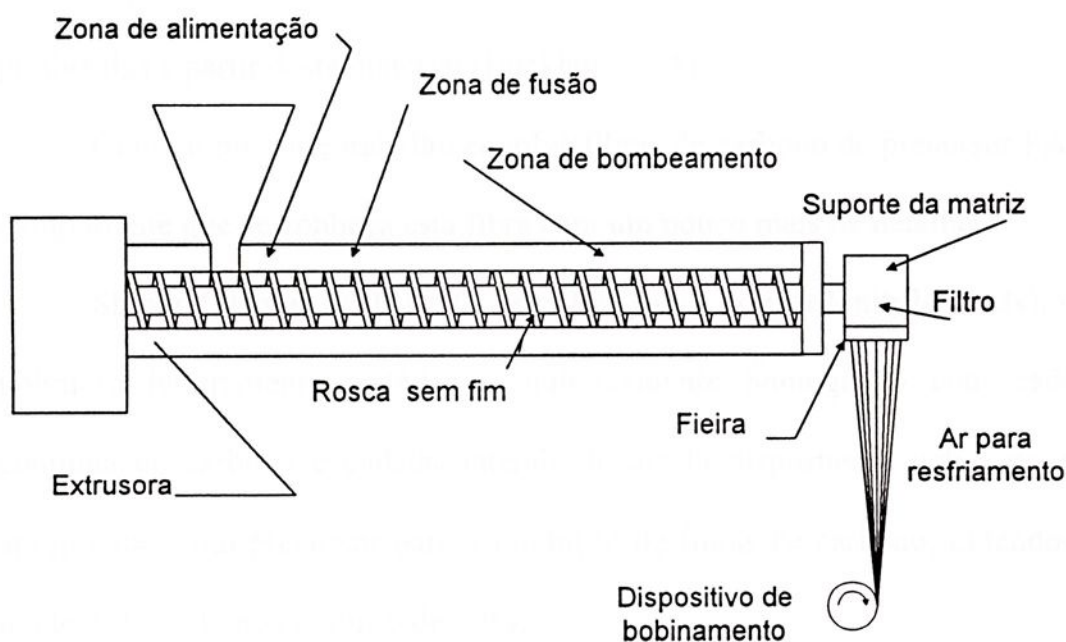


Figura 2.9 - Diagrama esquemático do processo de obtenção da fibra precursora de mesofase por fiação (Eddie, 1993).

2.2.4.3 - Fibras de Carbono de PAN

O terceiro e talvez o mais importante precursor de fibras de carbono é a poliacrilonitrila que é mais conhecida como PAN. Sua importância deve-se ao fato de que em torno de 85 a 90% das fibras de carbono comerciais são produzidas a partir deste material (Buckley, 1993).

Como o presente trabalho envolve fibras de carbono de precursor PAN, é importante que se conheça esta fibra com um pouco mais de detalhes.

Shindo (Donnet et al, 1990) descobriu que a poliacrilonitrila (PAN), um polímero inteiramente sintético e quimicamente homogêneo com cadeia contínua de carbono e cadeias laterais de nitrila dispostas à ciclização era apropriada como precursor para a produção de fibras de carbono, obtendo-se um teor de carbono em torno de 60%.

De uma maneira geral, a acrilonitrila é copolimerizada com uma pequena quantidade de monômeros, para reduzir a temperatura de transição vítrea e controlar a estabilização do polímero durante a oxidação (Murdie, 1996). Esse precursor de fibras de carbono apresenta de 93 a 95 % de acrilonitrila e o restante dos seguintes monômeros: ácido acrílico, ácido itacônico, ácido metaacrílico, acrilato metílico e acetato de vinila (Edie et al, 1993). A PAN decompõe abaixo da sua temperatura de fusão e por isso é normalmente extrudada em filamentos usando técnicas de fiação.



Um desenho esquemático do processo de preparação da fibra de carbono partindo do precursor PAN está mostrado na Figura 2.10.

A Figura 2.11 mostra esquematicamente o processo de fiação via úmida da fibra de poliacrilonitrila (PAN). Neste processo, o copolímero é inicialmente dissolvido num solvente como o dimetil acetamida. A solução, em torno de 15 a 30 % em peso é extrudada através da fiação contendo um grande número de furos minúsculos (em torno de 100 μm de diâmetro). A solução ao sair da fiação entra num banho coagulante, que pode ser etileno glicol cuja função é remover o solvente do polímero. O consumo do solvente é oneroso além de influenciar as propriedades finais das fibras de carbono por isso seu uso limitado.

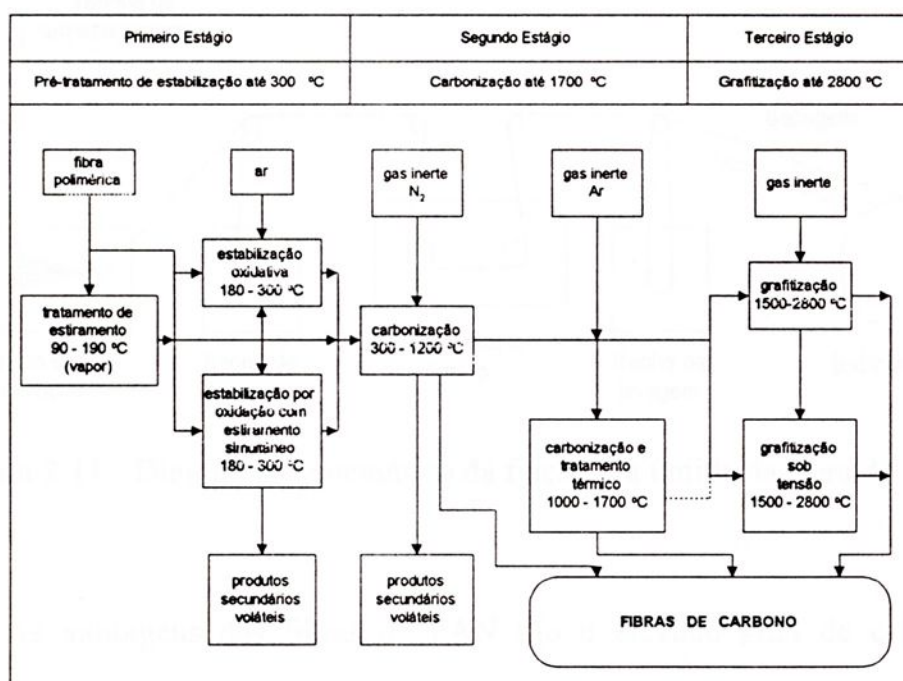


Figura 2.10 - Fluxograma do processo de preparação da fibra de carbono partindo do precursor PAN (Donnet et al, 1990).

As fibras de PAN são estabilizadas para manter a forma e estrutura durante a carbonização e é conduzida num meio oxidante entre 200 e 300 °C sob tensão. Nesse processo a fibra é transformada da fibra de PAN termoplástica para um composto não plástico que é capaz de suportar as temperaturas de tratamento térmico de carbonização (1000 a 1600 °C). Após esta etapa, torna-se necessária a oxidação para desenvolver a estrutura aromática. Durante esta etapa de oxidação, ocorrem reações químicas que incluem a ciclização dos grupos nitrilos e a desidrogenação das ligações saturadas de carbono-carbono, o que facilita o desenvolvimento da estrutura aromática nas fibras (Edie, 1993; Murdie, 1997).

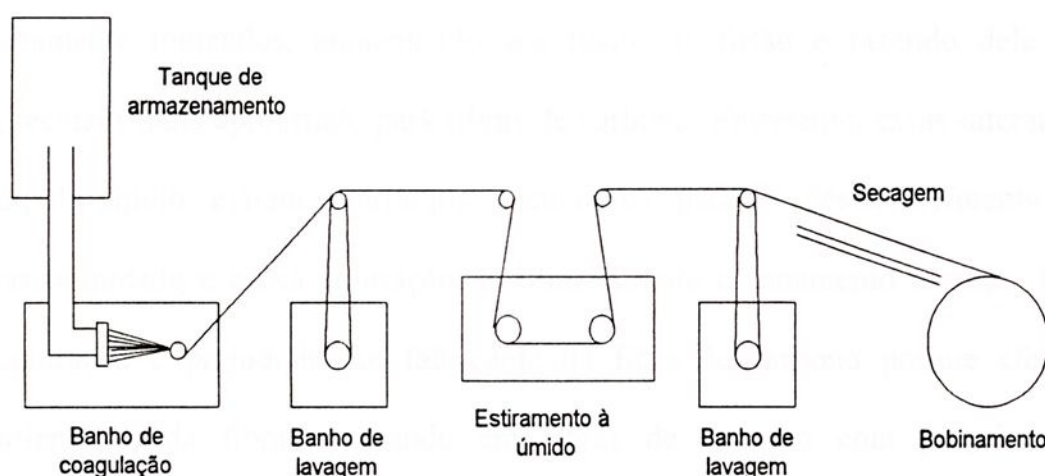


Figura 2.11 - Diagrama esquemático da fiação via úmida da fibra de PAN.

As vantagens das fibras de PAN são o elevado grau de orientação molecular, temperatura de fusão mais elevada e o grande teor de carbono produzido (Donnet et al, 1990). Além destes fatores, pode-se considerar que a fibra PAN apresenta uma estrutura térmicamente estável e uma estrutura

molecular altamente orientada quando submetida a tratamentos térmicos a temperatura mais baixas e não é significativamente afetada durante o tratamento de carbonização a temperaturas mais elevadas, proporcionando boas propriedades mecânicas às fibras de carbono (Donnet et al, 1990). A molécula acrilonitrila tem um grupo nitrila altamente polar por isso polimerização acontece na presença de radicais livres ou inibidores negativos resultando na produção de poliacrilonitrila.

O fato da molécula de acrilonitrila apresentar um grupo altamente polar, provoca o aparecimento de forças dipolo-dipolo muito fortes que atuam como ligações cruzadas, tornando o polímero solúvel apenas em solventes altamente ionizados, aumentando seu ponto de fusão e fazendo dele um precursor mais apropriado para fibras de carbono. Entretanto, essas interações dipolo-dipolo evitam rearranjos necessários para o desenvolvimento da cristalinidade e causa contração da fibra durante o tratamento térmico. Esta contração é prejudicial ao fabricante da fibra de carbono porque afeta a orientação da fibra resultando em fibras de carbono com propriedades mecânicas inferiores.

Shindo não evitou o encolhimento das fibras por isso obteve fibras com propriedades mecânicas inferiores enquanto Johnson e colaboradores obtiveram melhores resultados porque evitaram a contração estirando numa moldura (Donnet et al, 1990). A Tabela 2.4 mostra uma comparação de



valores obtidos pelos pesquisadores Shindo e Watt com as fibras sem e com tratamento sob tensão.

Obtida a fibra de PAN, precursor da fibra de carbono, ela passa por um tratamento de oxidação para reter as propriedades mecânicas superiores.

Tabela 2.4. - Resistência à tensão e módulo de Young das fibras de carbono como função da temperatura de tratamento (Donnet et al, 1990).

Temperatura de tratamento (°C)	Limite de resistência a tração		Módulo de Young	
	Shindo (GPa)	Watt e Johnson (GPa)	Shindo (GPa)	Watt e Johnson (GPa)
1000	0,75	1,4	112	161
1500	0,68	2,2	119	238
2000	0,50	1,8	168	300
2500	0,46	1,8	133	384
2800	---	1,5	---	426
3000	0,24	---	147	---

Durante esse tratamento as fibras são aquecidas entre 220 e 270 °C sob tensão, por um intervalo de tempo que pode variar de 30 minutos às vezes até sete horas. A temperatura e o tempo necessários para este processo dependem sobretudo da composição e do diâmetro das fibras (Buckley, 1993). Nesta etapa ocorre a reação de ciclização dos grupos nitrilo, desidratação das ligações saturadas de carbono-carbono e é claro, a oxidação. Essas reações

transformam as moléculas de PAN em rede cíclica de anéis hexagonais de carbono-nitrogênio infusíveis.

A Figura 2.12 mostra o processo contínuo para oxidação das fibras precursoras da PAN. Rolos são usados para puxar vagarosamente as fibras de PAN através do forno sob tensão controlada. Se a tensão não fosse aplicada durante esse processo de cura, o polímero relaxaria para um estado de pouco alinhamento. A temperatura e a taxa de fluxo do ar no forno são bem controladas para regular a oxidação. Durante as reações de estabilização gera-se HCN, assim como CO_2 e água; por isso, a eliminação dos gases para o meio ambiente deve ser rigorosamente controlada.

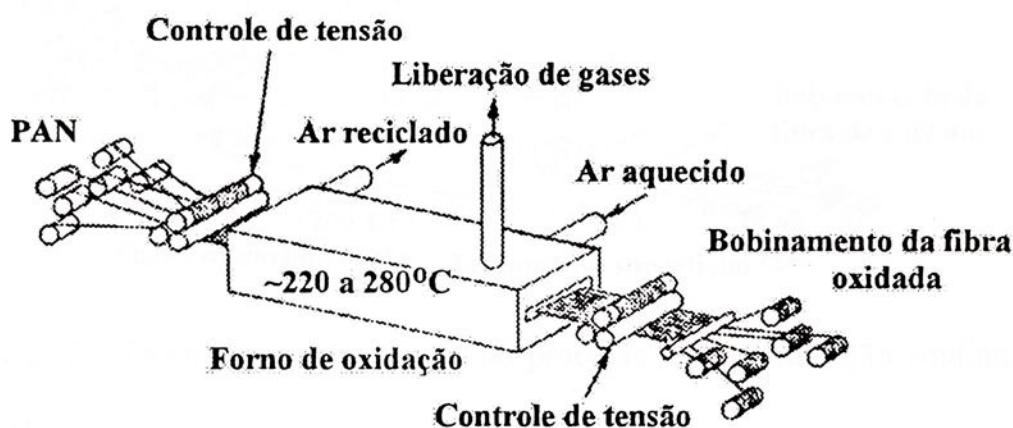


Figura 2.12 - Processo contínuo de oxidação da PAN

Terminada a etapa de oxidação as fibras precursoras de PAN são então carbonizadas e, às vezes, até mesmo grafitizada. O tratamento de carbonização implica em tratamento térmico a temperatura de $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto a

grafitização significa tratamento à temperaturas próximas de 3000 °C. Durante este tratamento final quase todos os elementos que não carbono são eliminados, deixando as fibras com carbono na faixa de 80 a 99%, dependendo da temperatura.

A Figura 2.13 mostra esquematicamente um forno para tratamento de carbonização das fibras precursoras de PAN. O tratamento é feito sob atmosfera inerte de N_2 que, além de prevenir cavitação por O_2 nas fibras, nessa temperatura, protege os elementos de carbono do ataque pelo oxigênio.

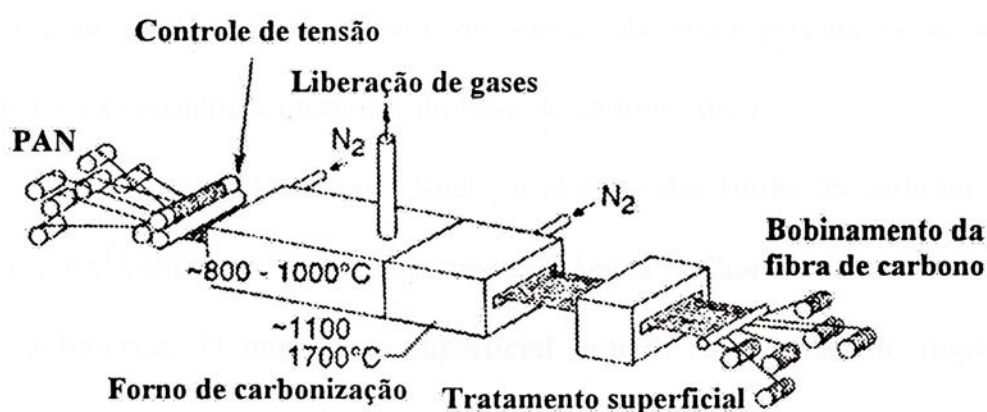


Figura 2.13 - Desenho esquematizado do processo de carbonização contínua da PAN

Uma taxa lenta de aquecimento é utilizada quando as fibras precursoras são aquecidas até 1000 °C por causa da emissão dos gases tais como CH_4 , H_2O , NH_3 , N_2 , HCN e CO . Acima de 1000 °C, somente pequenas quantidades

de moléculas de H_2 e N_2 são liberadas. Por isso, a carbonização é realizada em duas etapas: a pré-carbonização (tratamento térmico até $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) e carbonização (tratamento térmico a temperaturas na faixa de 1600 a $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Apesar do teor de carbono na PAN ser de 54%, a perda de carbono durante os tratamentos térmicos produz um rendimento de aproximadamente de 40 à 45% de fibra de carbono.

O módulo de Young depende da temperatura final do tratamento e o grau de orientação molecular nas fibras precursoras. Como em qualquer material frágil, falhas estruturais limitam a resistência da fibra de carbono final. Portanto, a pureza da fibra precursora, as condições finais de carbonização e até mesmo o teor de vazios da fibra precursora podem influenciar na resistência mecânica da fibra de carbono final.

Após o tratamento térmico final, a maioria das fibras de carbono do precursor PAN sofre um tratamento superficial para melhorar a adesão com a matriz polimérica. O tratamento superficial produz uma superfície rugosa. Entretanto, o efeito principal é aumentar a concentração do grupo oxigenado na superfície da fibra.

Existem diversas técnicas para tratamento superficial: a) expor as fibras de carbono a gases, como por exemplo o ar ou dióxido de carbono, a temperaturas elevadas; b) submergir as fibras em solução de hipoclorito de sódio ou ácido nítrico, e finalmente c) ataque eletrolítico das fibras. O objetivo principal é aumentar a resistência da ligação interfacial entre a fibra e o

material da matriz e portanto, melhorar a resistência ao cisalhamento interlaminar do compósito.

Depois do tratamento superficial uma pequena quantidade de uma substância epoxídica (em torno de 1% em peso) é adicionada para melhorar a molhabilidade da fibra de carbono. Normalmente, essa substância forma um filme sobre a superfície das fibras e é de baixo peso molecular do polímero sendo usado como matriz, por exemplo: fibra tratada com epoxi utiliza epoxi de baixo peso molecular.



2.3 - Processos de Obtenção de Compósito Carbono-Carbono

Os processos conhecidos hoje na literatura para obtenção do compósito carbono-carbono, são:

- impregnação líquida; e
- infiltração química em fase gasosa

A Figura 2.14 apresenta esquematicamente essas duas tecnologias de fabricação do compósito carbono-carbono que vai desde os precursores das fibras de carbono até a proteção superficial anti-oxidativa dos componentes. O trabalho desenvolvido nesta tese está evidenciado em *itálico* (Pardini, 1995; Nogueira, 1997).

Como foi visto anteriormente, as fibras de carbono podem ser obtidas do piche, da poliacrilonitrila e do rayon. Essas fibras de carbono podem ser transformadas em cabos, tecidos, fitas e "prepregs" (laminados de fibras de carbono com resinas termorrígidas). A partir desses materiais é então confeccionada a preforma, que é o formato do componente no estágio que antecede a peça final.

A preforma é submetida a um dos dois processos de impregnação para obtenção do compósito carbono-carbono. Essa impregnação de carbono em preformas é realizada pela imersão da preforma em substâncias, líquidas ou gasosas que contenham carbono, que se decompõem para produzir carbono que será depositado ou infiltrado na preforma (Thomas, 1993). Em seguida submetem-se as preformas a tratamentos térmicos de carbonização, se necessário, e eventualmente até mesmo à grafitização.

2.3.1 - Impregnação Líquida

A técnica de impregnação líquida é obtida pela infiltração de precursores orgânicos em fase líquida nos interstícios vazios existentes na preforma de fibras de carbono, seguida de tratamentos térmicos em atmosfera

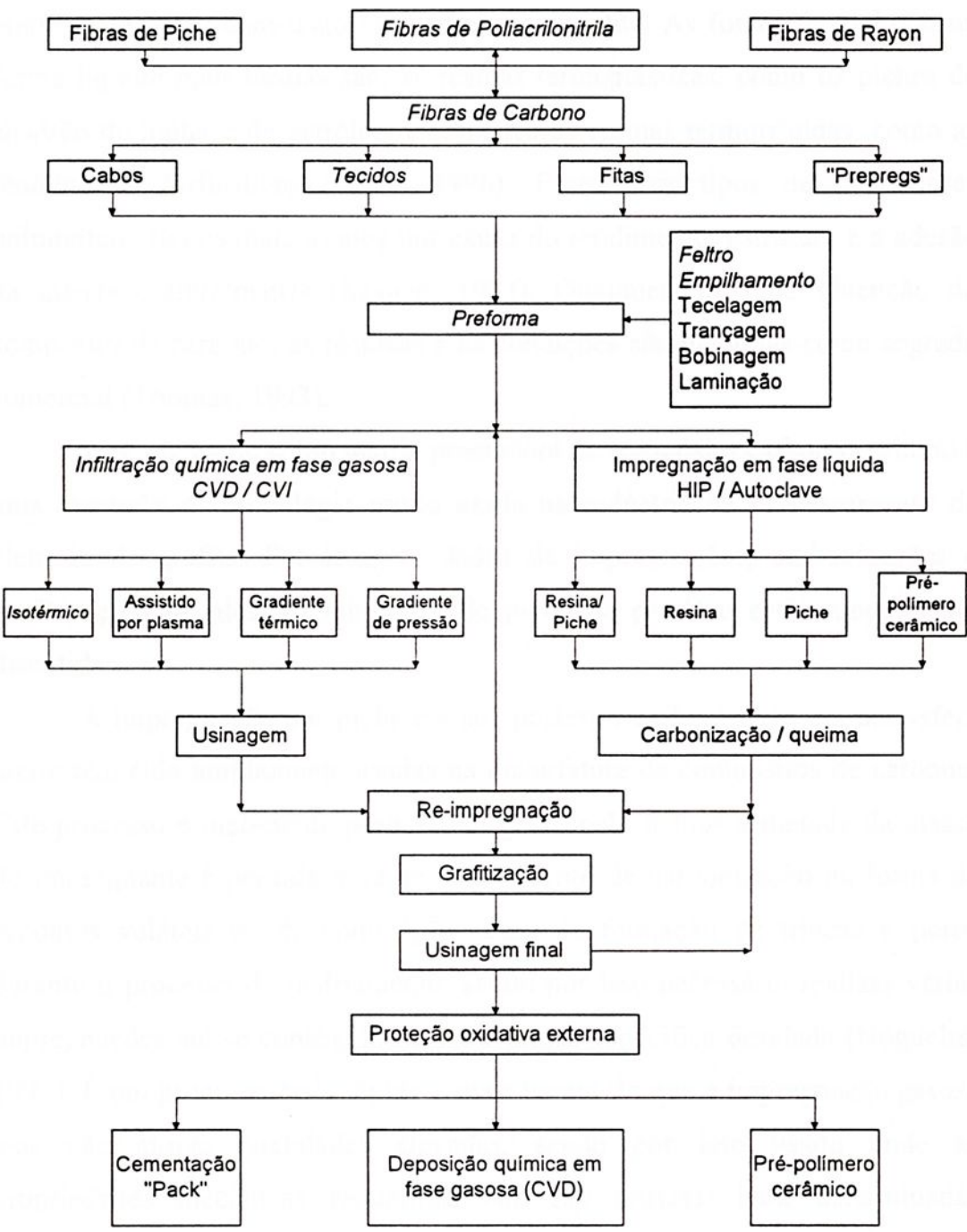


Figura 2.14 – Diagrama esquemático do processamento de compósito carbono-carbono (Thomas, 1993)

inerte, para a sua conversão em carbono ou grafite. As fontes de carbono na forma líquida mais usadas são: as resinas termoplásticas, como os piches de alcatrão de hulha e de petróleo, e soluções de resinas termorrígidas, como as fenólicas e furfurílicas (Otani, 1996). Esses dois tipos de precursores poliméricos são os mais usados por causa do rendimento, estrutura e a adesão na interface fibra/matriz (Savage, 1993). Qualquer meio de obtenção do compósito de carbono, as técnicas e as condições são mantidas como segredo comercial (Thomas, 1993).

O uso de piche como matriz precursora de compósito carbono-carbono é uma extensão da tecnologia muito usada na indústria de processamento de eletrodo de grafite. Por isso, os dados de impregnações, carbonizações e grafitizações de alcatrão mineral e de piche de petróleo estão amplamente discutidas.

A impregnação por piche e a sua posterior carbonização em atmosfera inerte têm sido amplamente usadas na manufatura de compósitos de carbono. Este processo é ineficiente porque, em geral, pelo menos a metade da massa do impregnante é perdida durante o tratamento de carbonização na forma de produtos voláteis de decomposição, além da formação de trincas e poros durante o processo de resfriamento, sendo por isso necessário realizar várias impregnações até se conseguir atingir a massa específica desejada (Nogueira, 1997). É um processo mais rápido e mais barato do que a impregnação gasosa mas não atinge qualidades elevadas, sendo por isso usado onde as propriedades mecânicas requeridas não são críticas. Para determinadas aplicações onde as propriedades características da estrutura mais grafitizada são requeridas, complementam-se com impregnações em fase gasosa ou líquida com tratamentos térmicos de grafitização a temperaturas acima de 2300 °C.

A volatilização de componentes do precursor da matriz e dos rearranjos estruturais gerados durante os diversos estágios de tratamentos térmicos dos ciclos de densificação produzem defeitos como poros, trincas e fissuras, que

fazem parte de qualquer compósito carbono-carbono.

A presença desses defeitos, dentro de certos limites, é importante por favorecer o aumento da resistência ao choque térmico (Otani, 1996). Os defeitos como as macroporosidades reduzem as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos compósitos. Entretanto, a relação não é linear. A excelente propriedade termomecânica dos compósitos é explicada pela presença desses defeitos já que os mesmos abrem e fecham durante o aquecimento e o resfriamento.

A impregnação líquida pode ser realizada pelos processos de baixa pressão e o processo a pressão elevada, conhecida como PIC (Pressão-Impregnação-Carbonização) ou HIP ("Hot Isostatic Pressure"). A escolha do impregnante a ser utilizado como precursor da matriz de carbono-carbono é função das propriedades solicitadas do produto final. Devem-se considerar, por exemplo, algumas características, como: viscosidade, rendimento na produção de carbono, microestrutura e estrutura do cristalina do carbono formado durante o tratamento térmico de carbonização. Essas características devem ser levadas em consideração em conjunto com os parâmetros de processamento para obtenção do compósito, tais como: tempo, temperatura e pressão

A Figura 2.15 mostra um diagrama esquemático típico do processo de obtenção de um compósito carbono-carbono pelo processo de impregnação líquida. Se o impregnante precursor de carbono for piche passa-se diretamente para a fase de usinagem próxima à forma final. O ciclo impregnação/carbonização pode ser repetido várias vezes até que a massa específica atinja o valor desejado. Nessa repetição, a carbonização pode ser opcional.

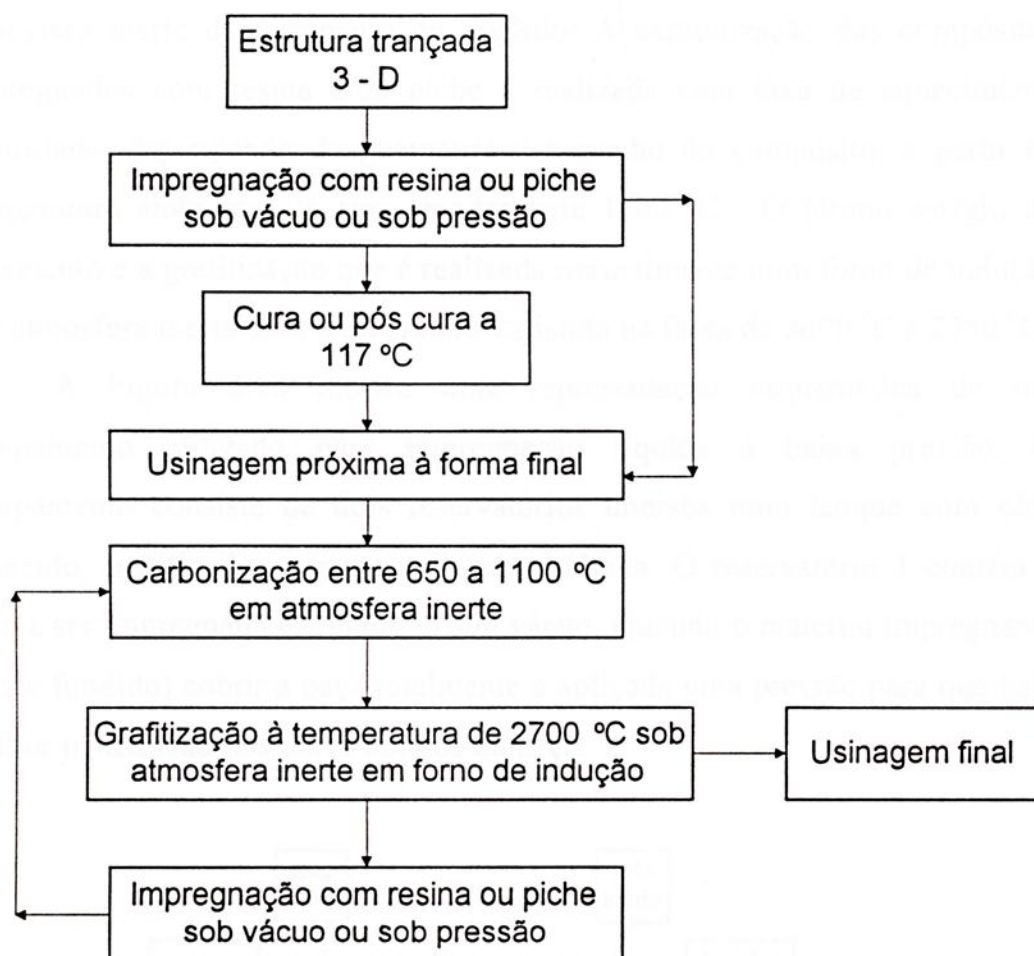


Figura 2.15 – Diagrama esquematizado do processo de impregnação líquida para obtenção do compósito carbono-carbono (Nogueira, 1997)

2.3.1.1 - Processo de Impregnação Líquida a Baixa Pressão

A preforma ou o substrato de carbono é impregnada com resina ou piche, previamente escolhida, sob vácuo e posteriormente durante as várias fases de carbonização, a temperaturas inferiores a 250 °C. Uma pequena pressão (entre 0,03 e 3 MPa) é aplicada para assegurar que o material impregnante penetre nos poros existentes na estrutura do compósito.

As preformas impregnadas com resina são curadas e as impregnadas com piche são submetidas diretamente ao processo de carbonização em

atmosfera inerte de nitrogênio ou argônio. A carbonização dos compósitos impregnados com resina e/ou piche é realizada com taxa de aquecimento controlada, dependendo da geometria e tamanho do compósito, a partir da temperatura ambiente até aproximadamente $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. O último estágio do tratamento é a grafitização que é realizada normalmente num forno de indução sob atmosfera inerte com temperatura variando na faixa de $2600\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $2750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A Figura 2.16 mostra uma representação esquemática de um equipamento utilizado para impregnação líquida a baixa pressão. O equipamento consiste de dois reservatórios imersos num tanque com óleo aquecido, interligados por meio de uma válvula. O reservatório 1 contém a peça a ser impregnada e é mantido sob vácuo. Quando o material impregnante (piche fundido) cobrir a peça totalmente é aplicada uma pressão para que haja melhor penetração nos poros abertos da peça.

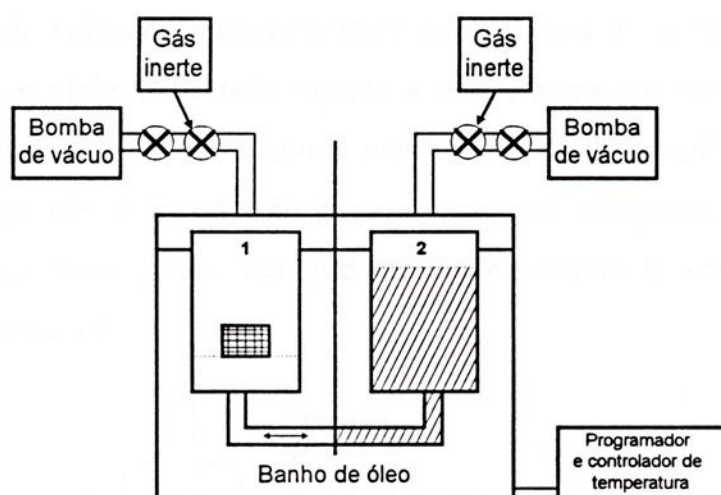


Figura 2.16 – Diagrama esquemático do sistema para impregnação líquida a baixa pressão

2.3.1.2 - Processo de Impregnação Líquida a Alta Pressão

A impregnação líquida normalmente resulta em baixo rendimento de carbono. Por isso, o custo do compósito não é controlado pelo custo do

material mas sim do processamento, portanto, são utilizadas elevadas pressões (Savage, 1993).

Este processo é baseado no princípio de que, aumentando a pressão do sistema, durante o processo de carbonização, ocorre um considerável aumento de rendimento do material precursor de carbono na matriz carbonosa, pela retenção de moléculas voláteis que se agregam e aumentam a estrutura da rede macromolecular. A grande vantagem de utilizar a pressão isostática, além de apresentar as vantagens do PIC, permite processar peças com geometrias complexas.

A Figura 2.16, anteriormente apresentada, que mostra o diagrama esquematizado do processo de impregnação líquida a baixa pressão, pode também ser a representação de uma impregnação à pressão elevada, durante o processo de carbonização.

Este processo de impregnação sob pressão inicia-se com a preforma a ser impregnada colocada num recipiente sob vácuo e num outro recipiente comunicante, o piche no estado líquido à temperatura em torno de 250 °C. Quando os dois recipientes atingem a mesma temperatura o piche fundido do segundo recipiente é transferido para o primeiro recipiente onde está a preforma a ser impregnada, até que ela fique totalmente submersa, como mostra a Figura 2.17.

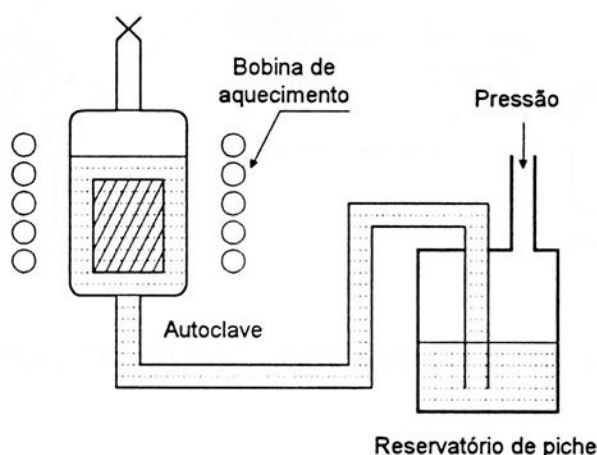


Figura 2.17 - Desenho esquemático do sistema de impregnação líquida a temperatura e pressão elevadas.

O recipiente contendo a preforma impregnada é fechado com uma tampa metálica e sob vácuo, estando desta forma preparado para ser colocado no interior de um vaso de pressão existente no equipamento PIC. O sistema é aquecido para uma temperatura entre 550 e 650 °C, enquanto a pressão é aumentada de 6,8 a 100 MPa e mantida nestas condições por 24 horas. Após esse tempo a preforma é removida e submetida a tratamento a uma taxa controlada de aquecimento até atingir temperaturas entre 1600 e 2600 °C que é a faixa para tratamento térmico de carbonização e grafitização. Este procedimento é repetido várias vezes até que se obtenha um compósito com a massa específica desejada. Este procedimento está esquematizado na Figura 2.18.

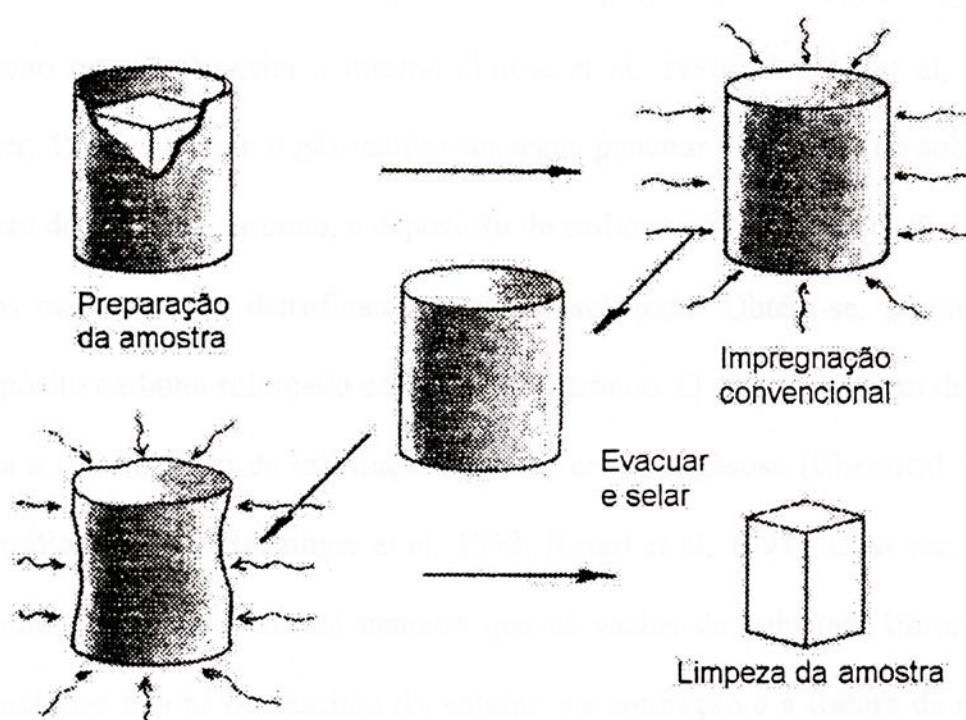


Figura 2.18 – Procedimento durante o processo PIC

2.3.2 - Processo de Infiltração/Deposição Química em Fase Gasosa

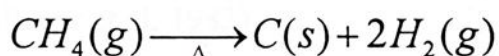
O processo de deposição química em fase gasosa (Chemical Vapor Deposition - CVD) é normalmente definido como sendo um processo onde um precursor gasoso, conduzido por um gás inerte, é injetado no interior de um reator aquecido a uma temperatura onde ocorre a decomposição desse gás precursor e que o material sólido obtido deposite sobre um substrato.

No caso do processo de deposição química em fase gasosa de carbono em substrato poroso de fibras de carbono, envolve a pirólise térmica de vapores de hidrocarbonetos, que se decompõem em hidrogênio (gás) e carbono que se deposita o mesmo (Lucas et al, 1990; Naslain et al, 1985; Fisher, 1973). Quando o gás reativo consegue penetrar no interior do substrato poroso de fibras de carbono, a deposição de carbono ocorre nas superfícies das fibras mais internas densificando assim o substrato. Obtém-se, portanto, o compósito carbono reforçado com fibra de carbono. O processo assim descrito passa a ser chamado de infiltração química em fase gasosa (Chemical Vapor Infiltration - CVI) (Benzinger et al, 1998; Ismail et al, 1991). Uma vez que o carbono é depositado de tal maneira que os vazios do substrato fibroso são preenchidos não há decréscimo do volume e a contração e a fratura da matriz dos métodos por resina e por piche são evitadas.

Os hidrocarbonetos gasosos como metano, etano ou propano são os precursores geralmente mais utilizados e os resultados de suas decomposições

constituem um depósito de carbono pirolítico e emissão de produtos voláteis, que consiste principalmente de hidrogênio. O processo CVI em si é bastante simples. A parte prática, entretanto, torna-se muito complexa quando observada sob a luz da físico-química.

A reação química descrevendo a formação do carbono CVD a partir do metano pode ser expresso como (Kotlensky, 1971):



Esta reação simplificada não fornece nenhuma informação sobre o mecanismo de infiltração. Alguns autores (Jachlweski et al, 1981; Hudson et al, 1968; Palmer, 1963) consideram que certas espécies ativas são formadas do gás hidrocarboneto ocorrendo a deposição do carbono quando essas espécies entram em contato com a superfície aquecida do substrato. No caso do processo de infiltração as espécies ativas devem ser capazes de difundir ou fluir através da estrutura porosa ou deve ser formado "in situ" para atingir uma densificação efetiva. Se essas espécies ativas são formadas a uma taxa elevada antes que o gás possa difundir ou fluir através do substrato poroso então ocorre apenas uma deposição superficial e a infiltração pára. O mesmo acontece se poros do tipo "gargalo" estiverem presentes e fechados. A presença desse tipo de poros e a deposição superficial são os fatores limitantes de uma boa infiltração num substrato poroso e consequentemente, a sua densificação.

Este é um processo resultante da competição entre difusão e reações de

decomposição térmica do gás precursor de carbono. O entendimento e controle desses parâmetros é a chave para a efetiva aplicação na obtenção do compósito carbono-carbono. Os parâmetros como o tipo de substrato, a natureza do gás, a temperatura durante o processo, a pressão, o tempo de processo e o fluxo de gás de deposição influenciarão nas características finais da matriz, assim como na taxa, uniformidade e eficiência do processo (Thomas, 1993; McAllister et al, 1983).

Para mostrar a importância deste processo do CVI, a Tabela 2.5, mostra algumas abreviaturas correlacionados com a técnica de ativação usada no processo.

2.3.2.1 - Equipamentos para a Infiltração Química em Fase Gasosa

O aparato experimental para a realização do processo de infiltração química em fase gasosa, de uma maneira geral, é composto de três módulos principais, a) reator, b) forno e c) sistema de injeção e exaustão de gases constituídos por controladores de pressão, bomba de vácuo, misturador e purificador (Pardini, 1995; Carlsson, 1991).

Tabela 2.5 - Lista de abreviaturas ligadas ao processo CVD/CVI (Carlsson, 1991)

CVD	Chemical Vapor Deposition
CVI	Chemical Vapor Infiltration
TACVD	Thermally Activated Chemical Vapor Deposition
LACVD	Laser Assisted Chemical Vapor Deposition
PACVD	Plasma Activated Chemical Vapor Deposition
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
EBCVD	Electron Beam Induced Chemical Vapor Deposition
IBCVD	Ion Beam Induced Chemical Vapor Deposition
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
UHVCVD	Ultra High Vacuum Chemical Vapor Deposition
MOCVD	Metal-Organic Chemical Vapor Deposition

2.3.2.1.1 - Sistema de Gases

Para a matéria-prima gasosa, o sistema inclui reguladores de pressão, medidores e controladores de fluxo de massa gasosa, válvulas de interrupção e de alívio e filtros para a remoção de partículas sólidas indesejáveis nos gases além de um dessecador para eliminar a umidade dos gases.

Para as matérias-primas líquidas ou sólidas à temperatura ambiente, o

sistema deve utilizar um evaporador ou sublimador de modo que o material possa ser aquecido a uma certa temperatura para poder ser vaporizado. Um gás de arraste é então utilizado para transportar este material já na forma de vapor para o interior do forno. Para evitar que os reagentes condensem após a evaporação ou sublimação, os tubos para o forno são aquecidos.

Se as matérias-primas estiverem no estado sólido à temperatura ambiente e se for difícil evaporar ou se apresentar elevada toxidez, o gás pode ser gerado "in situ", a partir de reagentes básicos no interior do sistema distribuidor de gás e consumido logo em seguida (Carlsson, 1991).

2.3.2.1.2 - Fornos para Infiltração Gasosa

Existem basicamente dois tipos de reatores ou fornos para o processo de infiltração química em fase gasosa, CVI: forno de paredes frias e forno de paredes quentes (Nogueira, 1997, Carlsson, 1991).

No forno de parede fria [Figura 2.19], o substrato é aquecido pela passagem de uma corrente elétrica, isto é, o próprio substrato é aquecido (princípio da resistência elétrica) ou ainda é aquecido por indução magnética, já que o carbono é susceptível ao campo magnético. Neste caso, como a temperatura da parede está abaixo da do substrato, normalmente não ocorre deposição na parede. Evita-se também qualquer tipo de contaminação da reação vapor/parede.

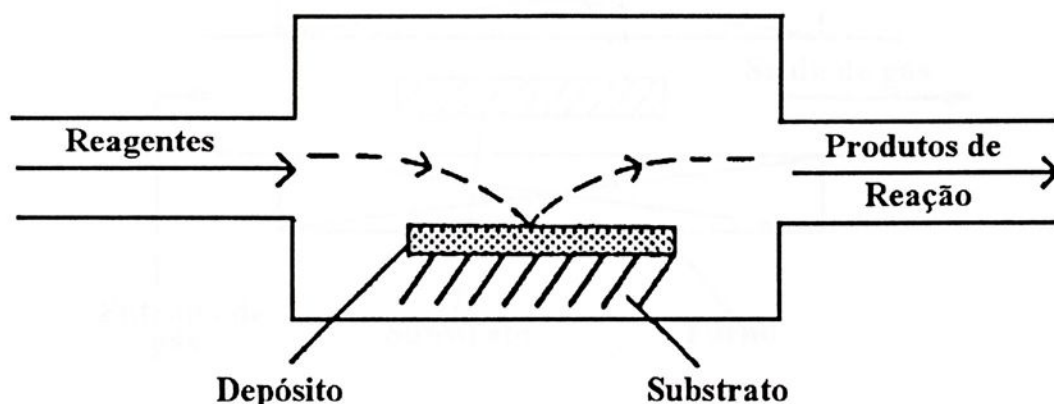


Figura 2.19 - Figura esquemática de um reator CVD de parede fria (Kotlensky, 1973).

No forno de parede quente [Figura 2.20], o tubo de material refratário que contém o substrato, é colocado num forno. Consequentemente, o substrato e a parede estão à mesma temperatura. Isto implica que a deposição ocorre não somente sobre o substrato mas também nas paredes, além de eventuais reações vapor/parede que podem ser prejudiciais durante a deposição.

Nesse tipo de reator, vários substratos podem ser processados simultaneamente sendo por isso o processo mais utilizado industrialmente na fixação da preforma de fibras de reforço e fabricação de freios,

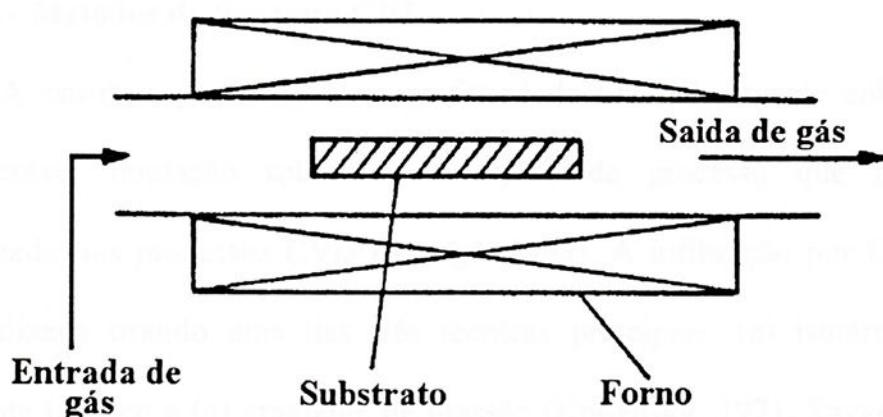


Figura 2.20 - Figura esquemática de um reator CVD de parede quente
(Kotlenski, 1973).

2.3.2.1.3 - Sistema de Exaustão dos Gases

O sistema de exaustão normalmente inclui uma bomba de vácuo, sistema de controle total da pressão e um lavador ou purificador de gases utilizados. A bomba de vácuo depende do processo a ser empregado. Se utilizar, os seguintes parâmetros devem ser observados: capacidade de bombeamento desejada, a faixa de pressão em que vai trabalhar, os gases a serem bombeados. O borbulhador ou lavador ou purificador deve ser utilizado para eliminar gases tóxicos, explosivos e corrosivos que são ou utilizados ou formados durante o processo CVI, antes de serem lançados na atmosfera. Em alguns casos, uma combinação de diferentes purificadores são empregados quando se deseja reduzir a níveis aceitáveis a concentração de certos gases venenosos.

2.3.2.2 - Métodos do Processo CVI

A estrutura porosa de uma preforma de fibra claramente coloca uma considerável limitação sobre as condições de processo que pode ser empregado nos processos CVD (Savage, 1993). A infiltração por CVI pode ser realizada usando uma das três técnicas principais: (a) isotérmica, (b) gradiente térmico e (c) gradiente de pressão (Kotlensky, 1971; Savage, 1993; Fisher, 1993; Kotlensky, 1973; Murdie et al, 1993; Murdie, 1997). Esses métodos, essencialmente térmicos, requerem longo tempo de processamento.

A técnica mais comum é trabalhar sob vácuo parcial com um fluxo de um gás hidrocarboneto, geralmente metano ou gás natural (>90% metano), à uma temperatura de 1100 °C. O sistema assim configurado produz uma deposição muito lenta de camada de carbono. A produção de compósito carbono-carbono pode então exigir diversos ciclos de impregnações que podem estender por semanas com intervalos para usinagem para remoção de camadas externas para desobstruir os poros.

2.3.2.2.1 - Método Isotérmico de Deposição Química em Fase Gasosa

No método isotérmico, uma preforma de fibras de carbono é colocada no interior de um reator que está inserido num forno de indução ou de resistência elétrica e aquecida uniformemente. Faz-se passar um gás hidrocarboneto a uma pressão relativamente baixa sobre a superfície do



substrato poroso aquecido. O gás hidrocarboneto difunde-se na estrutura e deposita carbono dentro dos poros (Kotlensky, 1971). Este método está representado esquematicamente na Figura 2.21. A faixa de temperatura de trabalho neste método é entre 950 e 1050 °C e uma pressão típica de 6 kPa (= 1 psi) e essas condições são mantidas constantes durante todo o processo de infiltração (Murdie et al, 1993; Murdie, 1997, Savage, 1993; Fisher, 1993). Nesse processo o carbono pirolítico deposita-se preferencialmente na superfície do substrato, fazendo com que haja uma mudança de porosidade aberta para fechada, dificultando sobremaneira o preenchimento dos poros mais internos. Por isso, torna-se necessário submeter a processos alternados de usinagem para remoção da crosta que forma na superfície do substrato e infiltração até que atinja um valor adequado de massa específica. A grande vantagem deste processo é que diversas peças podem ser infiltradas simultaneamente além de poderem ser de diversas geometrias (Koltensky 1971; McAllister et al, 1983; Murdie et al, 1993).

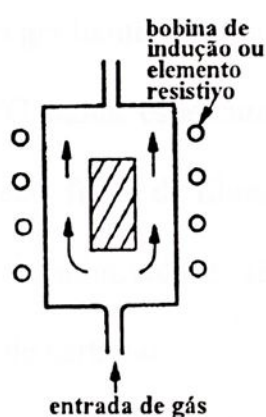


Figura 2.21 – Método isotérmico de deposição química em fase gasosa

(Kotlensky, 1973)

2.3.2.2.2 - Método de Gradiente Térmico de Deposição Química em Fase Gasosa

Este é um outro processo controlado por difusão. Neste processo a preforma está apoiada num mandril, geralmente grafite sólido (Fisher, 1993). Uma bobina indutiva aquece a superfície do mandril para uma temperatura de cerca de 1100 °C. A porção mais quente do substrato está em contato com o mandril, enquanto o outro lado está em contato com o gás é mais frio, pois a preforma é isolante térmico. Com isso está formado um gradiente térmico através da espessura do substrato. Este método está representado na Figura 2.22.

Dois fatores devem ser considerados: o primeiro, a preforma de fibras deve possuir baixa condutividade térmica para permitir que estabeleça um gradiente térmico. Em segundo lugar, um fluxo elevado deve ser usado (geralmente é usado uma mistura de metano e nitrogênio). Esses dois fatores asseguram que haja um amplo gradiente térmico através da preforma de fibras. Uma diferença de até 500 °C numa espessura de 10 mm já foi detectado (Kotlensky, 1971). Normalmente feltro de fibras de carbono são usados como substratos pois apresentam condutividade térmica bem menor do que estruturas trançadas de fibras de carbono.

Este processo tem vantagem sobre o processo isotérmico porque é relativamente mais rápido (em termos de alguns dias) e pode ser realizado a



pressão atmosférica (Fisher, 1993). Normalmente este processo utiliza aquecimento por indução do molde (susceptor) do componente e por isso não é facilmente utilizado para outros componentes uma vez que cada preforma deve ter seu próprio susceptor.

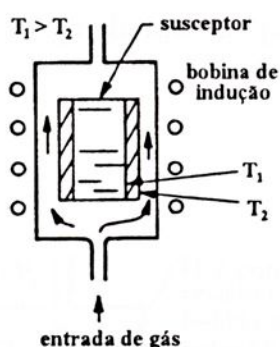


Figura 2.22 - Método de gradiente térmico de deposição química em fase gasosa (Kotlensky, 1973)

2.3.2.2.3 - Método de Gradiente de Pressão de Deposição Química em Fase Gasosa

Este processo de gradiente de pressão de deposição química em fase gasosa é uma variação do processo isotérmico no qual a parte interna da preforma de fibra de carbono fica isolada da câmara do forno na sua base (Murdie et al, 1993). A mistura do gás hidrocarboneto e do gás inerte é então injetado na cavidade interna sob pressão positiva em relação a câmara do forno. A diferença de pressão é que força a mistura de gases fluir através dos

poros do substrato, depositando carbono e, conseqüentemente, liberando o gás hidrogênio. Neste processo evita-se a formação de crosta superficial do substrato e facilita uniformidade de densificação. A Figura 2.23 mostra esquematicamente o processo de gradiente de pressão. A taxa de deposição é aparentemente proporcional ao gradiente de pressão através da preforma (Savage, 1993).

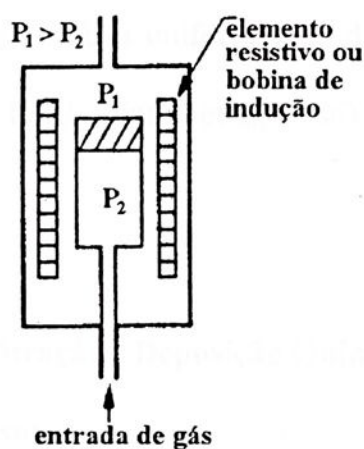


Figura 2.23 - Método de gradiente de pressão de deposição química em fase gasosa (Kotlensky, 1971)

2.3.2.2.4 - Método Pulsado de Deposição Química em Fase Gasosa

Este método é conhecido como uma variação especial do processo isotérmico e consiste de ciclos alternados de reações sob pressão atmosférica e sob vácuo enquanto o substrato é uniformemente aquecido (Shi, 1988; Stijak,

1988, Bourrat et al, 1994). Deposição em profundidade é esperada ocorrer por causa da freqüente eliminação dos produtos gasosos resultantes das reações, que tendem a diminuir a difusão dos reagentes para o superfície interna pela evacuação. Este processo pode induzir o processo de gradiente térmico entre o centro e a superfície da preforma causado pela constante introdução dos gases reagentes. Às vezes esse processo realmente é empregado como método de gradiente térmico e pulsado de deposição química em fase gasosa, reduzindo assim o tempo de infiltração e boa uniformidade do compósito assim obtido (Lacey, 1990; Gupte et al, 1990; Stinton et al, 1986).

2.3.2.2.5 - Método de Infiltração / Deposição Química em Fase Gasosa

Assistido a Plasma

O processo de infiltração / deposição química em fase gasosa de um substrato poroso de fibra de carbono, a uma temperatura acima de 1000 °C, tem sido o mais utilizado para a obtenção de compósito carbono-carbono. Com o objetivo de melhorar as condições experimentais e consequentemente a eficiência do processo, foi associado a ele o plasma reativo, dando origem ao processo denominado de infiltração/deposição química em fase gasosa assistido a plasma (Nogueira, 1997). É amplamente utilizado na indústria eletrônica para se obter deposições de filmes finos.



A utilização de descargas tipo “ glow” de baixa pressão permite promover reações químicas de ocorrência difícil, ou mesmo impossível, quando se empregam as técnicas convencionais. Uma das vantagens das reações assistidas por plasmas é que elas podem ocorrer a temperaturas inferiores às que ocorreriam utilizando somente o processo térmico.

2.3.2.3 - Deposição de Carbono no Processo CVD / CVI

Numa situação ideal, durante o processo de infiltração de carbono pirolítico em um substrato poroso, as espécies ativas portadoras de carbono penetram nos poros e preenchem gradativamente a estrutura porosa com a deposição de carbono de dentro para fora e então na superfície externa. Entretanto, o que normalmente ocorre é uma deposição mais rápida na superfície externa do substrato poroso do que dentro dos poros. Quando isso ocorre, o carbono depositado superficialmente impede o acesso aos poros mais internos e, conseqüentemente o seu preenchimento. Quando porém a taxa de deposição na superfície não é rápida, mas os poros são do tipo gargalo de garrafa, então o acesso aos poros mais internos serão também bloqueados. A Figura 2.24 mostra esquematicamente um poro do tipo gargalo de garrafa.

Vohler et al (1968), estudaram o crescimento de carbono pirolítico em sólidos porosos. O estudo foi realizado porque o grafite em reatores nucleares



é oxidado lenta e seletivamente pela refrigeração conduzindo-o para uma perda progressiva de resistência das barras de grafite. A aplicação de carbono pirolítico na superfície da barra de grafite para proteção contra ataque oxidante é amplamente utilizada. Entretanto, essa proteção superficial não é eficiente pois qualquer dano na camada de proteção permitirá a penetração de gás oxidante nos poros e gradualmente irá deteriorar o grafite. Para evitar que isso aconteça, é necessário depositar carbono pirolítico dentro dos poros. O tratamento teórico é baseado na analogia com oxidação heterogênea de grafites porosos com gases.

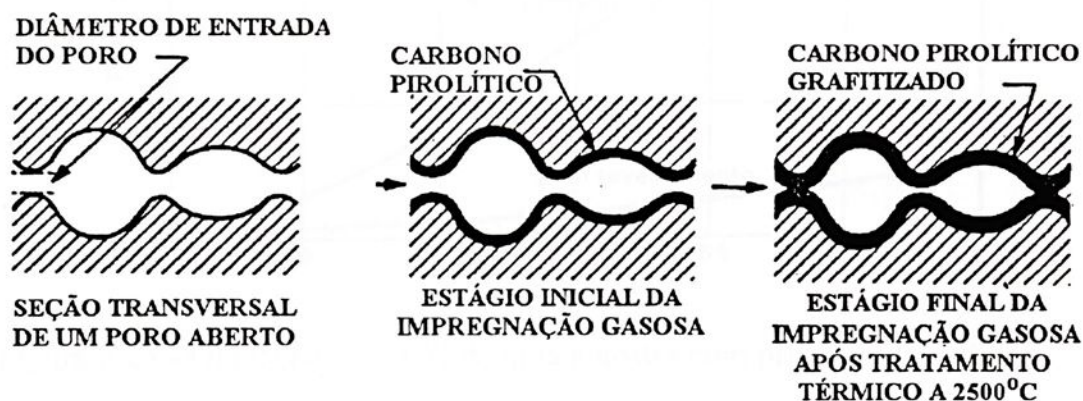


Figura 2.24 - Mecanismo de preenchimento e bloqueamento de poros

(Savage, 1993)

O gráfico apresentado na Figura 2.25 mostra o efeito da camada de carbono pirolítico como proteção (depositado à temperatura de 2000 °C e pressão de 20 kPa). A baixa taxa de oxidação do grafite com proteção de carbono pirolítico é devida a duas razões: (a) o carbono pirolítico tem uma baixa permeabilidade gasosa e por isso oferece menos condições de oxidação, (b) o carbono pirolítico consiste de cristalitos de carbono isto é, o eixo "c" (ver Figura 2.3) é orientado preferencialmente perpendicular à superfície e a taxa de oxidação dos cristais de grafite é bem menor na direção do eixo c do que na direção a.

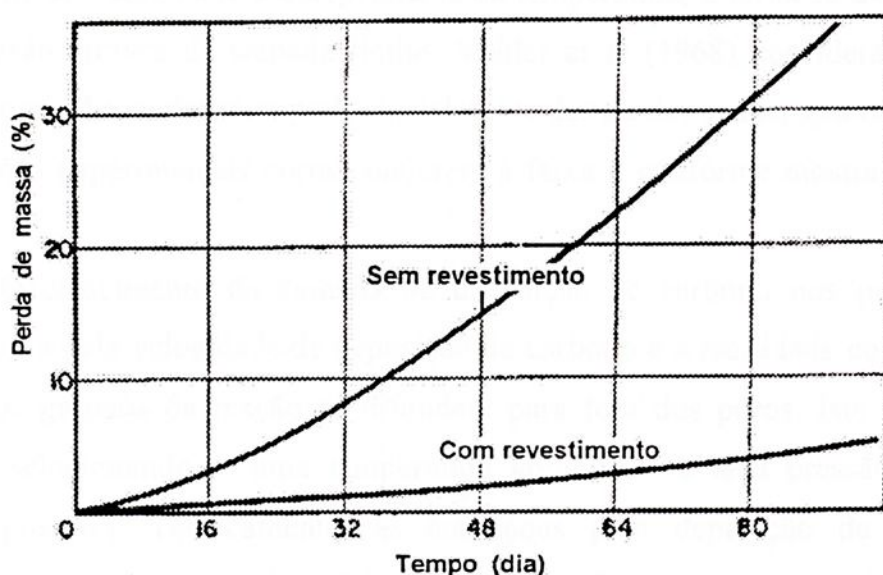


Figura 2.25 - Oxidação a 700 °C de uma amostra com proteção de carbono pirolítico e outro sem a proteção.

A Figura 2.26 mostra uma curva de Arrhenius, como foi apresentada por Hedden e Wickle (1957), que descreve as reações de gases com sólidos porosos, isto é, oxidação do grafite e deposição do carbono pirolítico sobre o grafite. A oxidação é dividida em três faixas: faixa I, região de baixa temperatura, os poros abertos do sólido de grafite são preenchidos com o gás oxidante em concentrações praticamente iguais, porque a velocidade de oxidação é consideravelmente mais lenta do que a velocidade de difusão. Se um dano ocorrer na camada de carbono pirolítico sobre o grafite sólido, e essa

camada for apenas superficial a proteção contra a oxidação nos poros não é mais eficiente. Por isso, para uma proteção eficiente em todos os poros as superfícies dos mesmos devem ser cobertos com carbono pirolítico. Em outras palavras a velocidade de oxidação é controlada pela reação química heterogênea na superfície do sólido. Com o aumento gradativo de temperatura e consequente aumento da velocidade de reação química, como na faixa II, a difusão através dos poros torna-se significativa e passa a influenciar a velocidade de oxidação. Na faixa III, isto é em temperaturas elevadas a constante de velocidade é independente da temperatura, e torna-se dependente da difusão através da camada limite. Vohler et al (1968) consideram que o carbono pirolítico deposita preferencialmente dentro dos poros, quanto mais as condições experimentais corresponderem à faixa I, conforme mostra a Figura 2.26.

O crescimento da camada de deposição de carbono nos poros será favorecido pela velocidade de deposição de carbono e a facilidade com que os produtos gasosos da reação se difundem para fora dos poros. Isto pode ser obtido selecionando-se uma temperatura apropriada e uma pressão a mais baixa possível. Teoricamente, as condições para deposição de carbono pirolítico nos poros seriam obtidas a velocidades extremamente baixas de deposição. Na prática, entretanto, as condições de trabalho semelhantes à faixa (a) da Figura 2.26 são adequadas para trabalhos de infiltração de carbono pirolítico.

Os parâmetros apresentados na Figura 2.26 são:

k_{ef}	taxa efetiva de conversão
T	temperatura
C_G	concentração do gás reativo
δ	espessura da camada de gás
η	fração do gás convertido dentro do sistema poroso

E_s energia de ativação determinada experimentalmente
 E energia real de ativação

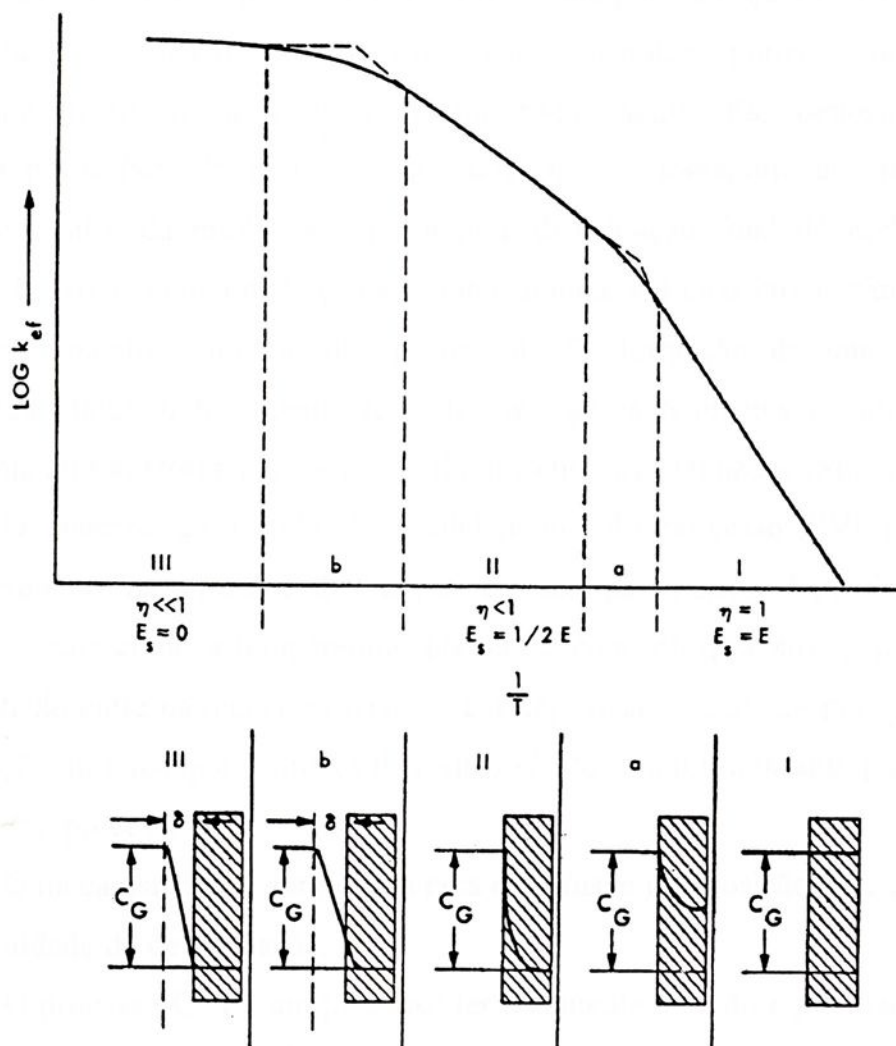


Figura 2.26 - Curva típica de Arrhenius para reações de gases com sólidos porosos como aplicados para infiltração (Shi, 1988; Vohler et al, 1968).

II.3.3 - Modelamento do Processo CVI

O processo CVI é um processo heterogêneo de várias etapas. A análise teórica da densificação por CVI de uma preforma porosa requer considerações de difusão e reações dos gases em substratos porosos ocorrendo simultaneamente com a deposição de um produto sólido. Este depósito sólido afeta a porosidade da preforma, que influencia o transporte dos reagentes gasosos dentro da preforma e portanto a distribuição final do carbono na matriz. O processo de infiltração será interrompido em duas circunstâncias: (1) o preenchimento completo dos poros, ou (2) formação de uma camada superficial impedindo a penetração de mais gases reagentes no interior da preforma ou transformando os poros abertos em poros fechados (Shi, 1988).

O sucesso do estudo do modelamento do processo CVI requer o conhecimento da cinética de reação e seus parâmetros dependentes do processo, tais como a temperatura, pressão e concentração dos reagentes. A competição entre os reagentes gasosos e a deposição, locais em poros abertos e a reação química que forma os depósitos sólidos é um importante ponto para entender o processo CVI.

O mecanismo que controlar a taxa de difusão e deposição determinará a uniformidade da densificação.

O processo CVI é um processo termicamente ativado e por isso, a taxa k da reação química envolvida neste processo varia com a temperatura de acordo com a relação de Arrhenius (Kotlensky, 1973; Shi, 1988):

$$k = k_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{equação 1}$$

onde: k = taxa da reação;
 k_0 = fator pré-exponencial;

E_a = energia de ativação (kcal / mol);

R = constante dos gases (1,97 cal / mole K) e

T = temperatura da reação (K)

Um estudo realizado por Tesner (1984), obteve a velocidade de formação do carbono pirolítico, na faixa de 267 Pa até 1,5 MPa (2 a 11265 torr) e comparou a sua equação com outros materiais que estão apresentados na Tabela 2.6

Para a difusão de uma preforma porosa, a primeira lei de Fick para o transporte das espécies ativas no estado estacionário (Shewmon, 1963; Carman, 1956), é expressa como:

$$J = -D_{ef} \frac{dc}{dz} \quad \text{equação 2}$$

onde: J = fluxo através da seção transversal da preforma (mole/s.m²), por unidade de tempo;

D_{ef} = difusividade efetiva (m²/s);

c = concentração do gás reagente (mol/m³); e

z = distancia na direção da espessura da preforma (m).

Para poros de diâmetros grandes, a difusividade é a normal do gás molecular D_o , que varia com a temperatura conforme $T^{1,5-1,8}$ e com a pressão total P . Se forem menores a tal ponto que são comparáveis ou menores que o caminho livre médio das moléculas gasosas, as colisões gás-gás não mais serão dominantes. Ao invés disso, as colisões gás-parede passam a ser mais importantes e com isso o modo de transporte por difusão passa a ser diferente. A difusividade de Knudsen D_k substitui a D na equação 02. O critério passa então a ser

Tabela 2.6 - Equações das constantes da velocidade de reação de primeira ordem para formação do carbono pirolítico (Tesner, 1984)

Hidrocarboneto	Limite de Temperatura (°C)	Equação
metano	650 - 1300	$8,0 \cdot 10^{-5} \exp(-272.000 / RT)$
etileno	500 - 700	$7,6 \cdot 10^{-7} \exp(-155.000 / RT)$
propileno	550 - 650	$4,0 \cdot 10^{-7} \exp(-151.000 / RT)$
butadieno	475 - 600	$7,5 \cdot 10^{-7} \exp(-142.000 / RT)$
benzeno	750 - 870	$3,0 \cdot 10^{-5} \exp(-230.000 / RT)$
tolueno	650 - 850	$9,9 \cdot 10^{-2} \exp(-243.000 / RT)$
xileno	600 - 750	$15,5 \cdot 10^{-2} \exp(-239.000 / RT)$
naftaleno	750 - 850	$6,6 \cdot 10^{-3} \exp(-222.000 / RT)$
antraceno	750 - 900	$19,4 \cdot 10^{-3} \exp(-218.000 / RT)$
acetileno	550 - 1100	$17,1 \cdot 10^{-7} \exp(-138.000 / RT)$

$$\frac{mfp}{d} \geq 10 \quad (\text{difusão de Knudsen}),$$

onde: mfp = caminho livre médio ("mean free path");

$$0,01 \leq \frac{mfp}{d} \leq 10 \quad (\text{difusão na região de transição}); \text{ e}$$

$$0,01 \geq \frac{mfp}{d} \quad (\text{difusão molecular})$$

Na região da transição onde ambos, difusão molecular (D_m), e a de Knudsen (D_k), contribuem para o processo de transporte, a difusividade efetiva pode ser expressa pela seguinte relação:

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K}$$

Um modelamento anterior do processo CVI foi conduzido assumindo uma reação química de primeira ordem e uma condição de pseudo estacionário num substrato poroso. Sob essas condições, as equações de equilíbrio das massas podem ser obtidas na forma de:

$$D \frac{d^2 C_z}{dz^2} - k C_z S = 0$$

com as condições limites

$$C_z = C_o \quad \text{para } z = \pm L; \text{ e}$$

$$\frac{dC_z}{dz} = 0 \quad \text{para } z = 0;$$

onde:

- z = coordenada na direção da espessura da preforma;
- C_z = concentração dos reagentes gasosos ao longo do eixo z ;
- k = constante da velocidade de reação de primeira ordem;
- S = área da superfície para deposição por unidade de volume; e
- $2L$ = espessura da preforma;

A solução para C_z pode então ser obtida:

$$\frac{C_z}{C_o} = \frac{\cosh(\phi_z)}{\cosh(\phi \frac{L}{2})},$$

onde ϕ é o módulo de Thiele que satisfaz à relação:

$$\phi^2 = \frac{kS}{D_{eff}}$$

O principal parâmetro nesta solução, que determina a uniformidade da deposição, é o módulo de Thiele (McAllister et al, 1991; Gupte, 1989). É um parâmetro geral que leva em consideração a cinética de reação (k) e o transporte (D_{eff}). Pequenos valores do módulo de Thiele ($\phi < 1$) conduzem a uma deposição uniforme ao longo da espessura do substrato. Este foi o primeiro modelo aplicado para analisar o processo CVI de carbono poroso, proposto por Bickerdike et al, (1962).

Outros trabalhos que usaram densificação de preformas fibrosas por CVI consideraram poros com estrutura cilíndrica e longa (Gupte, 1989; Tai, 1989; Rossignol et al, 1979). Desta análise pode-se tirar uma orientação para a seleção dos parâmetros de processamento por CVI. O resultado mostra que as condições favoráveis para CVI (pequenos valores de ϕ) são obtidos pela baixa velocidade de reação (pequenos valores de k) e transporte rápido das espécies de reação (valor grande de D_{eff}). Uma vez que este modelo não incorpora alterações geométricas das preformas, durante a densificação, é difícil conciliar o resultado do modelamento com a alteração da massa específica do compósito durante o processo CVI. Também, devido às limitações experimentais, a maioria dos pesquisadores não mede alterações dinâmicas do peso durante as experiências por CVI. Ao invés, apenas o peso final ganho após o CVI é medido. Portanto, os resultados do trabalho de modelamento tornam difícil de verificar.

Curier (1990) desenvolveu um modelo aplicando o conceito de "sobreposição" ("overlap"), também conhecido como teorema de Avrami, para deposição em fios longos de fibras. Desprezando o crescimento ao longo do comprimento da fibra, a mudança no volume envolvido pelo sistema de sobreposição V (por unidade de volume do espaço) está relacionado com a mudança no volume envolvido correspondente ao volume não sobreposto, determinado por:

$$\frac{dV}{dV_o} = 1 - V,$$

onde V_o é definido como sendo o volume total ocupados pelos cilindros não sobrepostos e o termo $(1-V)$ representa o volume fracional de vazios dentro do fios. Esta relação satisfaz aos requisitos físicos do sistema, ou representado matematicamente, ao longo das condições iniciais e de limites:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV_o}{dt} \quad (\text{quando } V = 0);$$

$$\frac{dV}{dt} = 0 \quad (\text{quando } V = 1);$$

$$\frac{dV_o}{dt} \text{ é finito quando } V = 1; \text{ e}$$

sendo $V - V_\alpha$ como $V_o - V_\alpha$ (sem sobreposição inicial)

V_α representa o volume inicial ocupado pelas fibras sem revestimento. A solução da equação anterior é:

$$V = 1 - (1 - V_\alpha) \exp [-(V_o - V_\alpha)]$$

Pela introdução da cinética química e impondo diferentes casos limites (controle puro das cinéticas químicas e a aproximação de pseudoequilíbrio), este modelo apresenta uma solução que demonstra a mudança da área superficial total disponível e o volume sólido de evolução durante o processo CVI. Essa relação pode estar ainda relacionada com a velocidade de mudança durante a densificação. A tendência da mudança da velocidade de CVI previsto pela relação está de acordo com a curva obtida experimentalmente (Shi, 1992).



CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho foram utilizados materiais de matriz e de reforço além dos gases para o processo de impregnação e deposição de carbono.

Foram obtidos substratos impregnados com resina fenólica, curados e carbonizados com diferentes tipos de reforço. As amostras foram submetidas ao mesmo ciclo de cura durante o processo de obtenção do compósito.

Todo o trabalho foi executado nos laboratórios da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial, órgão do Comando da Aeronáutica do Ministério da Defesa.

3.1 - Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram resina fenólica, feltro de fibras de carbono, tecidos de fibras de carbono e gases.

3.1.1 - Resina Fenólica

O polímero utilizado como precursor da matriz de carbono foi a resina fenólica líquida, com codificação Resafen 8121, fornecida pela RESANA Indústrias Químicas S.A., com as propriedades apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Características da resina fenólica Resafen 8121

Propriedades	
Viscosidade (cps)	300 - 450
Tolerância a água (%)	250 - 350
Cura a 121 °C no tubo (minutos)	32 - 38



3.1.2 - Feltro de Fibras de Carbono

Um dos materiais utilizados como reforço do compósito carbono-carbono foi o feltro de fibras de carbono.

O feltro é obtido pela cardagem e agulhamento de fibras picadas e mantas de poliacrilonitrila (PAN), fornecido pela firma Renner Produtos Têxteis S.A., cujas especificações são: a gramatura do feltro é de 850 g/m^2 com espessura de 6 mm e massa específica aparente de $0,06 \text{ g/cm}^3$. O feltro é oxidado em atmosfera de oxigênio a uma temperatura de 400°C . O feltro, então passa a ser chamado de PANOX (PAN oxidado). Posteriormente, o material é submetido a um tratamento térmico de carbonização a uma temperatura de 1000°C , cuja taxa de aquecimento é de 5°C/hora , em atmosfera inerte de argônio.

Os substratos de feltro de fibras de carbono eram cortados nas dimensões de 250 mm x 64 mm x 6 mm para acomodar no interior do forno tubular para a impregnação de carbono.

3.1.3 - Tecido de Fibras de Carbono.

Outros tipos de materiais utilizados como reforço do compósito foram os tecidos de fibras de carbono, tipos plano (PLAIN) e cetim (8HS), fornecidos pela firma HEXCEL Fabrics. O tecido tipo plano apresenta uma malha 1x1, isto é, um cabo da trama passa sobre um cabo da urdidura, conforme mostra a Figura 3.1. Enquanto no tecido cetim, um cabo da trama alterna 8 cabos da urdidura, conforme mostra a Figura 3.2.

As placas de tecidos impregnadas com resina fenólica tinham as dimensões de 260 mm x 200 mm e foram montadas em 8 camadas de 4 por 4 espelho, que posteriormente foram cortados em lâminas de 260 mm x 64 mm x 4,5 mm para as infiltrações.



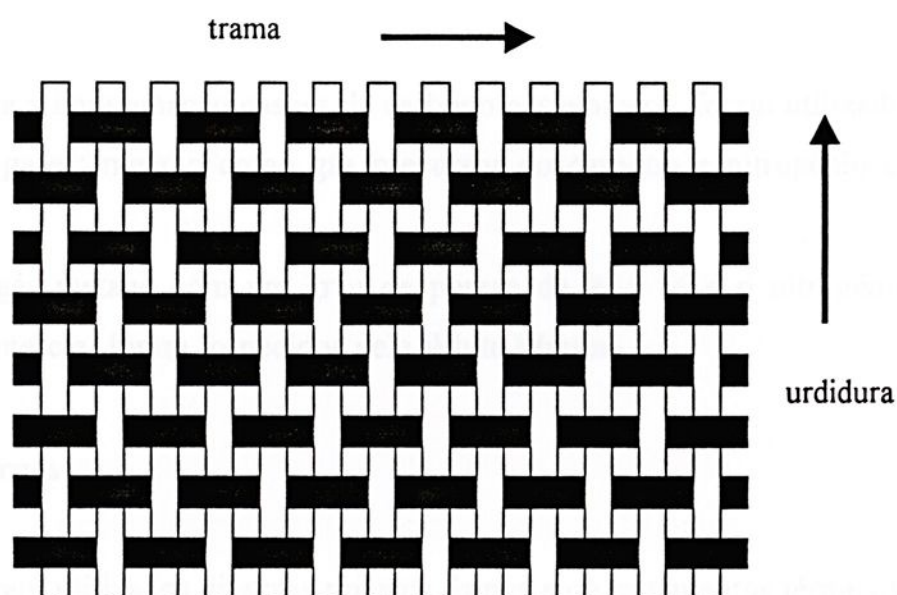


Figura 3.1 - Tecido plano

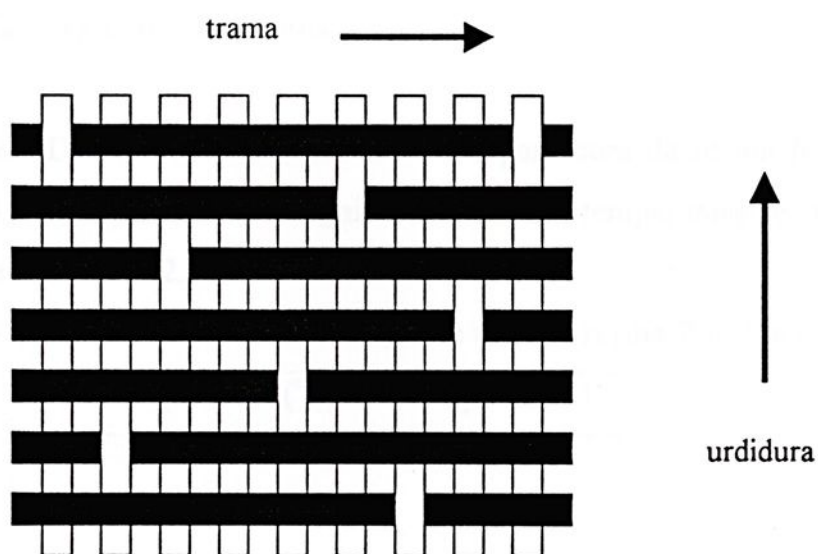


Figura 3.2 - Tecido cetim

3.1.4 - Gases

Para a impregnação gasosa de carbono nas amostras foram utilizados os seguintes gases: metano como gás precursor do carbono e nitrogênio como diluente.

O gás metano com um grau de pureza de 99,0 % e o nitrogênio de pureza comercial foram fornecidos pela White Martins

3.1.5 - Fornos

Foram utilizados diversos tipos de fornos para tratamentos térmicos dos materiais empregados como substratos, e um para impregnação gasosa de carbono.

3.1.5.1 - Mufla para Cura da Resina

A mufla EDG Con 1700 5P foi utilizada para cura da resina fenólica Resafen 8121, obedecendo ao seguinte ciclo de temperatura e tempo apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Ciclo de temperatura e tempo de cura da resina Resafen 8121

Temperatura (°C)	Tempo (hora)
60	1
90	1
100	1
110	1
120	1
150	1
180	1

3.1.5.2 - Forno de Carbonização

As amostras curadas eram então submetidas a tratamento térmico de carbonização em forno elétrico trifásico da Eletro Térmica Industrial ETIL Ltda., com Controle Microprocessador TH-90P.

3.1.5.3 - Forno de Impregnação e Deposição Gasosa de Carbono

É um forno elétrico tipo túnel de passagem inclinável, modelo FT-20, da EDG Equipamentos e Controles Ltda., com as seguintes características técnicas:

- sistema de aquecimento Kanthal, protegido por tubos de quartzo;
- bipartido;
- isolamento térmico em fibra cerâmica;
- temperatura máxima de trabalho 1300 °C;
- diâmetro de 90 mm;
- profundidade de 400 mm;
- controle Microprocessador modelo EDG CON - 5P, (5 rampas e 5 patamares); e
- termopares cromel-alumel tipo K com bainha de Inconel.

Um tubo de alumina com as dimensões 1200 mm de comprimento por 65 mm de diâmetro interno foi inserido neste forno para servir como a câmara onde será colocado o substrato de fibras de carbono completando o sistema de impregnação/deposição de carbono.



3.1.6 - Balanças

Para determinações das massas dos substratos antes e depois das impregnações foram utilizadas as seguintes balanças:

3.1.6.1 - Balança Eletrônica

Para determinação das massas dos substratos antes e depois das impregnações foi utilizada uma balança eletrônica da marca Mettler, modelo PC 4400, com precisão de 10^{-2} gramas

Esta mesma balança foi também usada para determinação da massa específica aparente dos substratos impregnados.

3.1.6.2 - Balança Analítica

Para as determinações das massas específicas depois das impregnações foi utilizada uma balança analítica eletrônica da marca Mettler, modelo H20T, com precisão de 10^{-5} gramas.

3.1.7 - Válvula Micrométrica

Para o controle fino da vazão do gás metano foi utilizada uma válvula micrométrica da White Martins.

3.1.8 - Dessecador de Gás

Para evitar que a umidade do gás penetre no sistema de impregnação foi utilizado um dessecador com sílica gel, colocado logo após o misturador dos gases nitrogênio e metano.



3.1.9 - Suporte do Substrato

Para apoiar o substrato na metade geométrica do tubo de alumina, zona quente do forno, foi projetada uma base de grafite com suporte de Super Khantal.

3.1.10 – Rotâmetros ou Fluxímetros

Diversos fluxos de vazão dos gases foram testados para se obter a combinação ideal das vazões dos gases nitrogênio e metano. Os rotâmetros utilizados foram “Tri-flat tube flowmeter” da Fischer and Porter Co. Esses rotâmetros são combinações de tubos trifaciais com esferas flutuadoras que dependem apenas do fluxo total e do gás. Para o gás metano foi utilizada esfera flutuadora de safira e um tubo FP1/16-20-G-5/36 e, para o nitrogênio, foi utilizada esfera flutuadora de vidro CD e tubo FP1/8-25-G-5/36.

3.1.11 – Defletor de Gases

Um defletor de gases foi utilizado com o intuito de minimizar a turbulência do fluxo gasoso que passa pela amostra ao longo do tubo de alumina.

3.1.12 – Misturador de Gases

Depois que os gases metano e nitrogênio passam pelos rotâmetros, eles são homogeneizados no misturador para então passar pelo dessecador para a retirada da umidade da mistura gasosa.



3.2 - Métodos Experimentais

A parte experimental deste trabalho foi dividida em diversas etapas que incluem o corte e preparação dos feltros e de tecidos de fibras de carbono, impregnação com resina fenólica, tratamento de cura, corte das placas nas dimensões dos substratos, impregnação dos substratos, corte dos substratos nas dimensões para embutimento para posterior análise microestrutural e determinação das massas específicas.

3.2.1 – Corte e Preparação de Substrato de Fibra de Carbono

Dois tipos de materiais foram utilizados como reforço do compósito carbono-carbono: feltro e tecidos de fibras de carbono. O feltro foi cortado com auxílio de estilete e régua de aço. No caso do tecido, utilizou-se a tesoura.

3.2.1.1 - Substrato de Feltro de Fibras de Carbono

A fibra de poliacrilonitrila é a fibra precursora daquela utilizada na confecção do feltro de fibra de carbono. O processo de obtenção do feltro já foi descrito no Capítulo 2.2.4.3 – Fibras de Carbono de PAN.

Os feltros de fibra de carbono foram cortados nas seguintes dimensões: 220 mm x 110 mm x 6 mm e impregnados por imersão em resina fenólica Resol 8121 durante um período de 24 horas. Decorrido este período os feltros foram colocados num suporte para que o excesso da resina escorresse. Um "sanduíche" de placas alternadas de alumínio e de feltro de fibra de carbono impregnado com resina fenólica numa moldura de cortiça foi montado, totalizando 5 de feltro e 6 de alumínio. A Figura 3.3 mostra o esquema de como essa montagem foi realizada. Como separador das placas de alumínio e moldura do feltro embebido em resina foram utilizadas tiras de cortiça



colocadas no formato de U. Para evitar que as placas de feltro aderissem nas placas de alumínio o desmoldante QZ 13 da Ciba Geigy foi pincelado e uma filme transparente "mailer" foi colocado entre o substrato e a placa de alumínio. Em todas as faces das placas de alumínio foi adotado esse procedimento. O sanduíche montado era então transferido para uma mufla para o tratamento de cura, obedecendo ao ciclo já descrito no item 3.1.5.1.

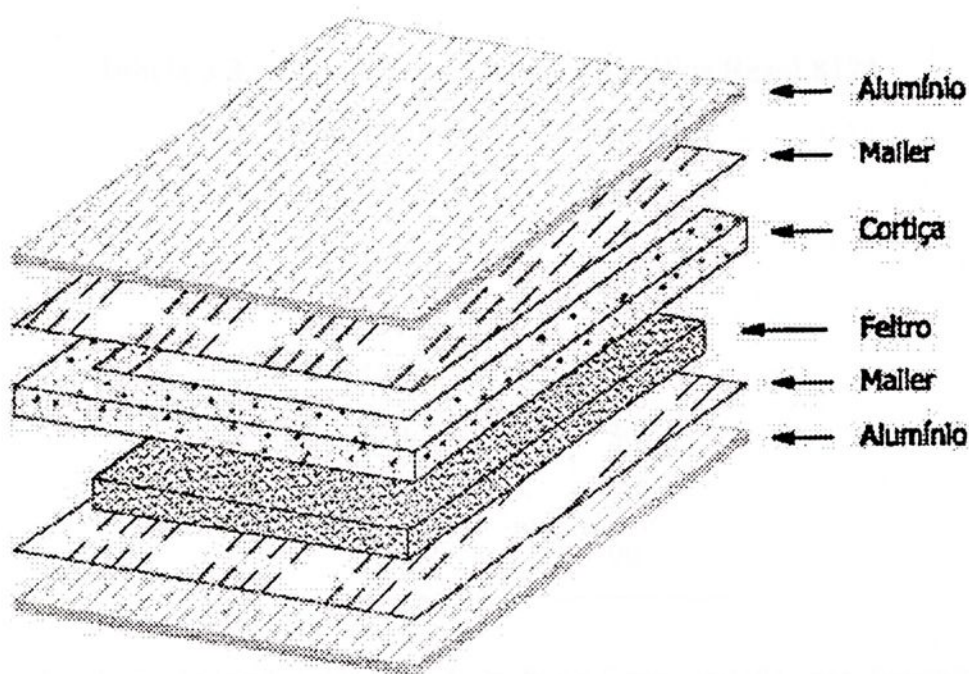


Figura 3.3 – Sanduíche de feltros e placas de alumínio.

Após o tratamento de cura, as placas de feltro de carbono impregnadas com resina fenólica, foram retiradas do sanduíche e transferidas para o forno Etil para o tratamento térmico de carbonização. A taxa de aquecimento utilizada para este tratamento foi de 20 °C/hora até atingir 1000 °C, sob atmosfera inerte de nitrogênio e o resfriamento foi natural.

As placas de feltro de fibras de carbono foram cortadas nas dimensões de 220 mm x 64 mm x 6 mm para servir como substrato para impregnação gasosa de carbono.

3.2.1.2 - Substrato de Tecido de Fibras de Carbono

Os tecidos de fibra de carbono, isto é, 8HS e Plain, foram cortados nas dimensões 250 mm x 200 mm. Os tecidos foram colocados de 4 em 4, em espelho, e então impregnados com resina fenólica Resol 8121, e carbonizados em autoclave sob uma pressão de 172 Pa. O ciclo de cura para ambos os tecidos obedeceu a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Ciclo de cura da resina fenólica Resol 8121

Temperatura(°C)	Tempo(min)
60	15
100	15
110	15
120	30
130	30
150	90
180	90

As placas de tecidos de fibras de carbono foram cortadas nas dimensões de 215 mm x 35 mm x 1,8 mm para o tecido Plano e 215 mm x 35 mm x 3,0 mm, para servir de substrato para impregnação gasosa de carbono.

3.2.2 – Impregnação Gasosa de Carbono.

A impregnação gasosa de carbono no substrato de fibras de carbono foi pelo processo isotérmico, utilizando o sistema apresentado na Figura 3.4, que está em detalhes representado esquematicamente na Figura 3.5.

O sistema utilizado na impregnação gasosa de carbono em substrato de

fibras de carbono é a princípio muito simples. Um cilindro de gás metano e outro de nitrogênio (1) estão representados na figura. O fluxo do gás metano é controlado por uma válvula micrométrica (2) para melhor controle da vazão, enquanto para o gás nitrogênio a válvula é a comum. Os gases têm as vazões controladas pelos fluxímetros (3) que utiliza o princípio do peso da esfera de safira de diâmetro 1,59 mm para o gás metano e de vidro CD de diâmetro 3,18 mm para o gás nitrogênio. Após passarem pelos fluxímetros, os gases vão para o misturador (4) onde os mesmos são misturados e homogeneizados para então seguirem para o secador (5) onde a mistura gasosa passa por sílica gel para ficar livre da umidade. A mistura gasosa, depois de tratada, entra então num tubo de alumina (6) que está colocado num forno túnel basculante de resistência elétrica (9). Dentro do tubo de alumina o gás ainda passa por um defletor (7) para então entrar na região quente do forno onde se encontra o substrato de fibras de carbono (8). Depois de passar pelo substrato, o que sobra da mistura gasosa sai para o borbulhador ou filtro (10) que contém água onde os elementos pesados ficam retidos e somente o gás é liberado para a atmosfera (11). No painel de controle (12) é feita a programação da taxa de aquecimento e o tempo de permanência na temperatura de 1050 °C.

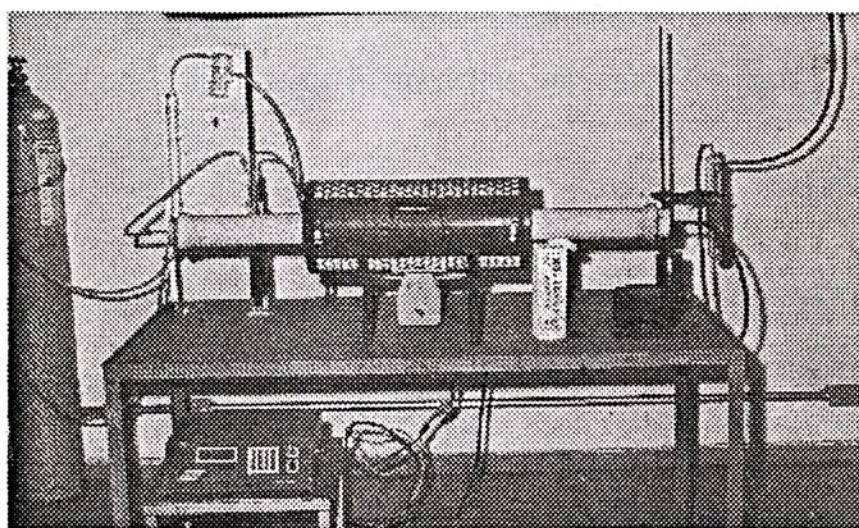


Figura 3.4 - Foto do sistema CVI utilizado neste trabalho.

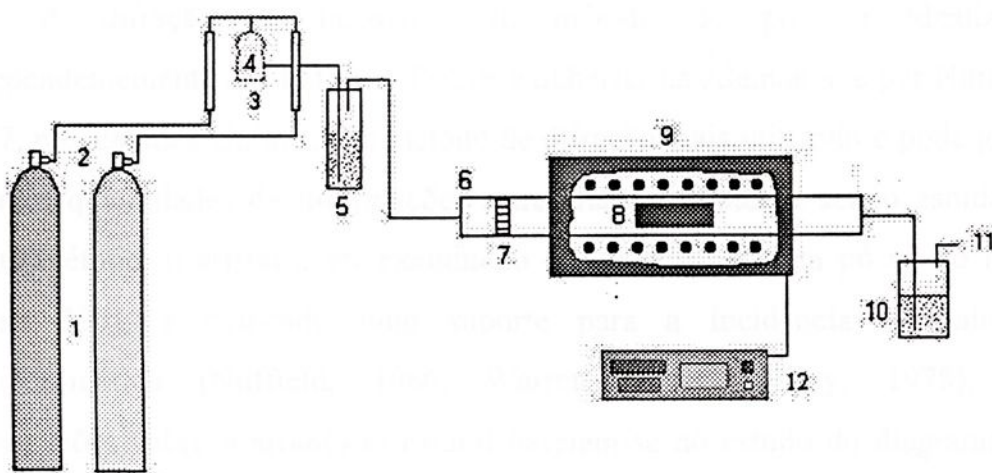


Figura 3.5 – Representação esquemática do sistema de infiltração gasosa de carbono

O substrato (8) é colocado sobre um apoio feito de uma base de grafite com suporte de fio Kanthal, resistente a temperaturas elevadas, mostrado na Figura 3.6.

Na fase inicial foram feitos experimentos de curta duração com o objetivo de testar o sistema montado para a impregnação gasosa de carbono. Posteriormente, o tempo total de impregnação foi para 48 horas em duas etapas de 24 horas. Mais tarde foram feitas impregnações com 96 horas em duas etapas de 48 horas.

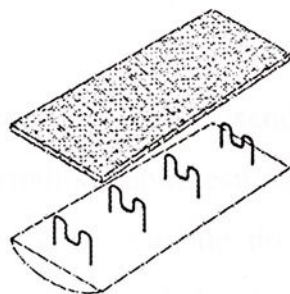


Figura 3.6 - Suporte de grafite para apoio de feltro

3.2.3 – Difração de Raios-X

A difração de raios-X pelo método do pó foi idealizada independentemente em 1916 por Debye e Scherrer na Alemanha e por Hull em 1917, nos Estados Unidos. É o método de difração mais utilizado e pode gerar grandes quantidades de informações estruturais do material sendo estudado. Neste método, o cristal a ser examinado é reduzido para um pó muito fino, [mesh 200], e colocado num suporte para a incidência de raios-X monocromático (Nuffield, 1966; Warren, 1969; Cullity, 1978). As informações sobre o arranjo estrutural baseiam-se no estudo do diagrama de difração produzida pela reflexão do feixe de raios-X incidente sobre a amostra. A técnica fornece uma medida da quantidade de material ordenado presente, e pode ser usada para dar indicação do tamanho dos cristalitos que compõem a estrutura ordenada (Savage, 1993).

Quando um feixe monocromático de raios-X é direcionado a um material cristalino, observa-se difração de raios-X em diversos ângulos com respeito ao feixe primário [Figura 3-7]. A relação entre o comprimento de onda do feixe de raios-X (λ), o ângulo de difração ($2\theta_{hkl}$) e a distância entre cada conjunto de planos atômicos do reticulado cristalino, d , é dado pela equação de Bragg*:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta_{hkl}, \quad \text{equação 1}$$

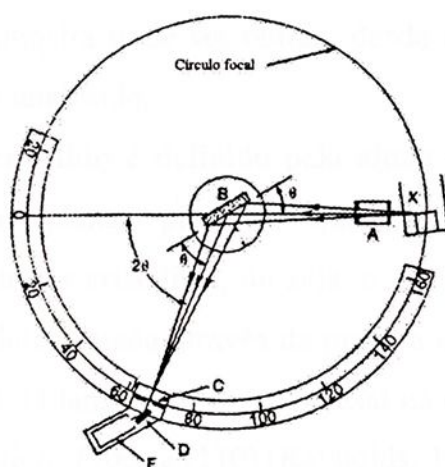
onde n é o número de ordem da difração. Usando esta equação, as distâncias interplanares do material cristalino sendo estudado podem ser calculadas. As distâncias interplanares dependem somente do arranjo atômico nas células unitárias do cristal enquanto as intensidades dos raios difratados são funções

* Esta lei foi proposta em 1912, por William Henry Bragg (pai, 1862-1942) e William Lawrence Bragg (filho, 1890-1971) (Shackelford, 1992)



da potência de difração e da posição dos átomos na célula unitária.

O diagrama de difração obtido representa o espalhamento sobre uma faixa de ângulos de espalhamento, 2θ . O diagrama pode ser considerado como “impressão digital”, pois cada estrutura cristalina tem, dentro dos limites, um diagrama de difração único que pode ser analisado em termos de picos de difração, suas posições e suas larguras.



A	colimador	D	saída do feixe monocromático
B	amostra	E	detector de raios-X
C	janela	X	fonte de raios-X

Figura 3-7 – Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X (Savage, 1993).

Os parâmetros mais frequentemente determinados por difração de raios-X em materiais carbonosos (Savage, 1993; Hutcheon, 1970), são:

$d_{(002)}$	distância interplanar [002];
L_c	altura de empilhamento; e
L_a	largura do empilhamento.

Da lei de Bragg, determina-se a distância interplanar (d_{002}):

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{002}} \quad \text{equação 2}$$

Para um trabalho mais preciso, utiliza-se um padrão na forma cristalina de um sal, que é adicionado junto ao pó em estudo para assim permitir uma calibração interna das posições e larguras dos picos, conseqüentemente permitindo correção de qualquer influência da máquina. Uma indicação do grau de desordem na amostra pode ser obtida, desde que o espalhamento do “background” possa ser analisado.

O tamanho do cristalito é definido pela altura do empilhamento e do segmento máximo dos planos paralelos que constituem esta estrutura. Portanto, a altura média dos cristalitos, ou seja, o seu tamanho na direção do eixo c , L_c , é em geral determinada através da medida da largura à meia altura dos picos (002) e (004). O tamanho do plano basal na direção do eixo a , L_a , é medido da largura dos picos (100) e (110) (Reynolds, 1968).

O tamanho aproximado do cristalito L_c pode ser calculado do alargamento β usando a equação de Scherrer (Marsh, 1989):

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta_{002} \cos \theta_{002}} \quad \text{equação 3}$$

onde k é a dimensão da célula, λ é o comprimento de onda do raios-X, θ é o ângulo de espalhamento e β é o alargamento devido à amostra. Este último parâmetro requer correção por causa do alargamento b do equipamento. Para isso, usa-se a seguinte equação:

$$\beta^2 = B^2 - b^2$$

de acordo com a Figura 3.8.

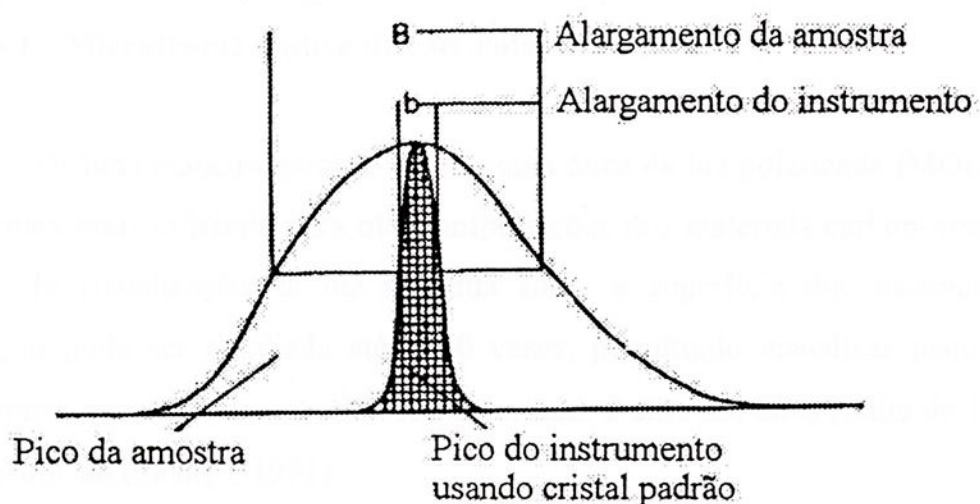


Figura 3.8 - A alargamento das linhas nas difrações de raios-X

Pode-se também utilizar a expressão:

$$\beta_{002} = \frac{\omega_{002}\pi}{180^\circ}$$

O tamanho do plano basal L_a , é normalmente determinado da largura da meia altura do pico (ω_{001}) usando a equação de Warren e Bodenstein (Donnet et al, 1990)

$$L_a = \frac{k\lambda}{\beta_{100} \cos \theta_{100}}, \quad \text{equação 4}$$

onde:

$$\beta_{001} = \frac{\omega_{001}\pi}{180^\circ}$$

3.2.4 - Técnicas de Análise Microestrutural

3.2.4.1 - Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

De uma maneira geral, a microscopia ótica de luz polarizada (MOLP) é a técnica mais utilizada para obter informações dos materiais carbonosos por meio da visualização da luz refletida sobre a superfície dos mesmos. A imagem pode ser ampliada até 1000 vezes, permitindo visualizar pequenas estruturas que normalmente não são detectadas a olho nu, até o limite de $1\ \mu\text{m}$ de resolução (Savage, 1993).

A Figura 3.9 mostra esquematicamente os principais componentes de um MOLP.

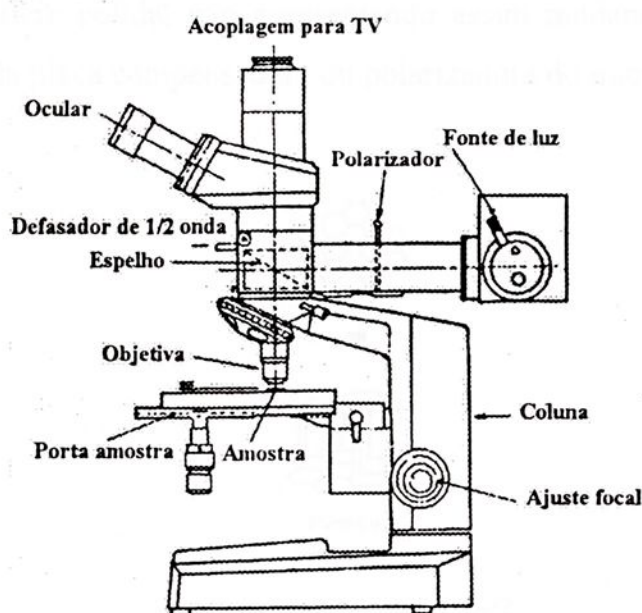


Figura 3.9 - Desenho esquemático dos componentes de um microscópio óptico de luz polarizada.

Alguns materiais têm a propriedade da birrefringência que é a habilidade de fazer passar a luz num determinado plano. Tais materiais são

chamados “anisotrópicos”, isto é, exibem diferentes propriedades ao longo dos eixos em direções diferentes.

A utilização da luz polarizada é para observar as cores produzidas pelas diferentes orientações das lamelas gráficas (Savage, 1993), representadas na Figura 3-10. É importante observar que utilizando a luz polarizada constata-se que o carbono possui uma série única de microestruturas dependentes sobretudo da orientação das lamelas.

As cores de interferências que normalmente caracterizam o carbono, são: amarelas, azuis e púrpura. As cores amarelas e azuis são indicativas das extremidades prismáticas expostas na superfície, sendo que a rotação da placa compensadora de 90° produz uma mudança da coloração amarela para azul e vice-versa. A coloração púrpura é indicativa do plano basal ou seja a superfície do plano da lamela de carbono está paralela ou perpendicular ao plano da superfície polida, não apresentando assim mudanças na coloração com a rotação da placa compensadora ou polarizadora do microscópio.

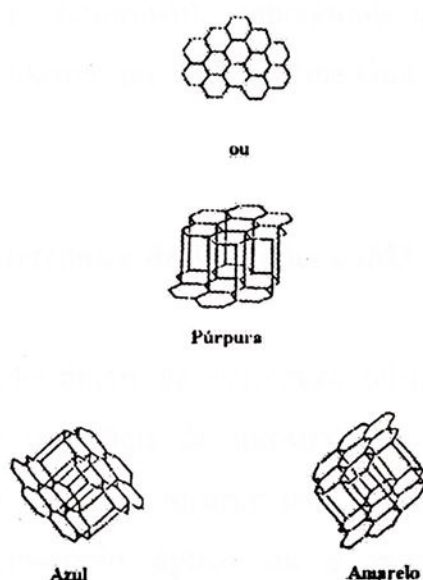


Figura 3.10 - Diferentes orientações das lamelas gráficas (Savage, 1993)

Os materiais não grafiticos, carbono vítreo e carbono turbostrático, onde o tamanho das regiões melhores ordenadas é menor do que o poder de resolução do microscópio ótico. Então, exibirão apenas a cor púrpura, característica do carbono isotrópico.

As amostras para exame por MOLP eram pré-selecionadas em intervalos iguais das placas e as faces selecionadas eram perpendiculares e paralelas ao fluxo dos gases. Uma vez selecionadas e cortadas devem ser preparadas convenientemente começando pelo embutimento a frio com resina poliéster em moldes de borracha. As faces de interesse sempre são perpendiculares e paralelas ao fluxo dos gases. O lixamento das amostras segue o procedimento normal do laboratório metalográfico, começando pelo lixa de granulação 200 passando pela 400 e finalizando com a 600 para obter uma superfície lisa e plana. O polimento foi realizado numa politriz com preparado de suspensão de alumina de granulação 1 μm para se obter uma superfície livre de riscos.

O primeiro microscópio a ser utilizado neste trabalho foi da marca Olympus modelo BH e, posteriormente empregou-se um da marca Leica DMR modelo 1750 da Leica Mikroskopie und Systeme GmbH.

3.2.4.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura utiliza o espalhamento dos elétrons secundários da superfície da amostra para revelar a topografia do material (Marsh, 1989). O MEV fornece uma profundidade de foco muito maior do que o microscópio óptico ou o microscópio eletrônico de transmissão, sendo amplamente utilizado para análise de superfícies fraturadas. A Figura 3.11 mostra esquematicamente o MEV.

O poder de resolução é 30 $\text{\AA}$, que é em torno de 300 vezes maior do que



o poder de resolução do microscópio óptico tradicional (Savage, 1993).

O MEV produz imagens ao fazer incidir um feixe de elétrons (proveniente do canhão de elétrons) sobre uma amostra após passar por uma coluna evacuada contendo lentes eletromagnéticas. Essas lentes servem para direcionar, acelerar e focalizar o feixe de elétrons. O feixe faz uma varredura sobre a amostra em sincronia com o feixe do tubo de raios catódicos, onde se observa a imagem. Os elétrons secundários espalhados inelásticamente são coletados pelo contador de cintilação e o sinal é então usado como modulador do brilho da imagem no tubo de raios catódicos. Diferenças nas emissões secundárias resultam em mudanças na topografia da superfície. Se elétrons retro-espalhados elasticamente são coletados, então uma imagem pode ser formada do contraste resultante das diferenças de composição sobre a superfície da amostra.

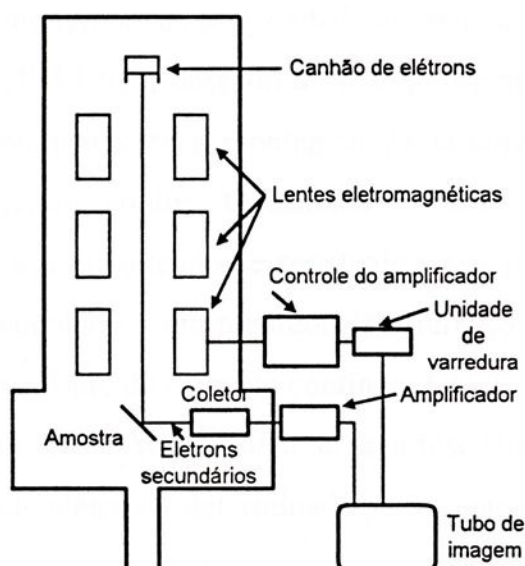


Figura 3.11 - Desenho esquemático dos componentes básicos de um MEV

Superfícies polidas das amostras de carbono revelam pouca informação como consequência da limitada topografia. Entretanto ao fazer um ataque químico com ácido crômico ou por bombardeio iônico pode revelar detalhes sobre a textura óptica da amostra.

3.2.4.2.1 - Preparação de amostras para Microscopia Eletrônica de

Varredura

A preparação da amostra para ser examinada no microscópio eletrônico de varredura é bastante simples, uma vez que o carbono é um material altamente condutor não requerendo nenhuma deposição de filme fino de material metálico para torná-lo condutora. As amostras podem ser simplesmente selecionadas, cortadas e fixadas sobre um porta-amostras de alumínio com uma cola condutora contendo prata metálica.

3.2.5 - Resistividade Elétrica

Por ser um material condutor o compósito carbono-carbono reforçado com fibras de carbono tem a sua propriedade elétrica analisada de acordo com a norma técnica ASTM C611, baseado no método de quatro pontos. A Figura 3.12 mostra esquematicamente a montagem do sistema de determinação da resistividade por quatro pontos. O sistema utilizado como porta-amostras permite a sua colocação mantendo-se constante a sua posição em relação aos eletrodos, estando acoplado a um medidor de diferença de potencial da Fluke modelo 8860A e uma fonte de corrente contínua, DC Precision Current Supply 2854 da Yokogawa Electric Works além de uma resistência padrão de 1 ohm.

A resistividade elétrica é determinada pela equação:

$$\rho_E = \frac{R_E A}{L} \quad \text{equação 5}$$

onde: ρ_E - resistividade elétrica ($\Omega \cdot m$);

R_E - resistência elétrica do material (Ω);

A - área da seção transversal (m^2); e

L - distância entre os eletrodos de medição (m).

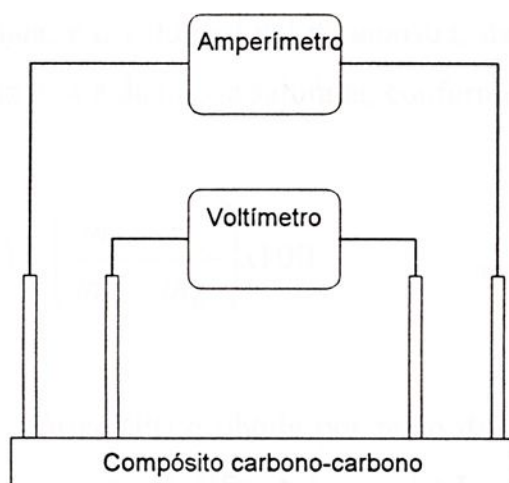


Figura 3.12 - Circuito esquematizado utilizado na determinação da resistividade elétrica pelo método de quatro pontos.

3.2.6 - Porosidade Aparente e Porosidade Calculada.

Porosidade aparente é o volume ocupado pelos poros do material e é avaliada pelo preenchimento desse volume por meio de um líquido. O resultado é um valor relativo e depende do método usado, do líquido escolhido. A norma técnica utilizada é a ASTM C 20.

Os corpos de prova foram preparados segundo a norma ASTM C 20, e foram determinadas a massa na condição seca (m_s) e das massas suspensas (m_{sp}) e saturada de água (m_{st}). A massa suspensa em água é obtida depois de ferver o corpo-de-prova por 2 horas, seguido de 12 horas de repouso. Adaptou-se um sistema com recipiente com água numa balança analítica com precisão de 10^{-4} gramas e uma haste para apoiar os corpos-de-prova. A massa do corpo-de-prova saturado com água é feita logo após retirar o excesso de água da superfície.

A porosidade aparente (P_a) é calculada a partir dos valores das três massas e corresponde ao percentual dado pelo quociente entre o volume de poros abertos, estabelecido pela diferença dos valores da massa seca e da

massa saturada de água, e o volume total da amostra, dado pela diferença dos valores da massa suspensa e da massa saturada, conforme a equação:

$$P_a (\%) = \left(\frac{m_{st} - m_s}{m_{st} - m_{sp}} \right) \times 100 \quad \text{equação 6}$$

A porosidade teórica (Pt) é obtida por meio da relação entre a massa específica aparente e a massa específica teórica cristalina utilizando a equação:

$$P_c (\%) = \left(1 - \frac{m_a}{m_r} \right) \times 100 \quad \text{equação 7}$$

onde: P_c porosidade calculada da amostra (%);
 m_e massa específica aparente (g/cm^3); e
 m_r massa específica real (g/cm^3).

3.2.7 - Massa Específica Aparente

A massa específica aparente é determinada utilizando-se a norma técnica ASTM C559.

Os corpos-de-prova foram limpos com água destilada e detergente, para eliminar qualquer resíduo de gordura, secos e, estufa a 110°C e resfriados em dessecador para então determinar a massa. As medições são feitas a temperatura de $25 \pm 5^\circ\text{C}$ numa balança analítica com precisão de 10^{-4} gramas e as dimensões foram determinadas utilizando-se um paquímetro com precisão de 10^{-2} mm. A massa específica aparente (ρ_a) é então determinada pelo quociente entre a massa determinada e o volume obtido pelas medições.

3.2.8 - Massa específica pelo método de afundamento-flutuação (Princípio de Arquimedes).

A massa específica real é determinada utilizando-se a norma ASTM C 729. O material a ser analisado deve ser pulverizado para mesh 200 e colocada em contato com líquidos de massa específica conhecida. O valor é determinado quando a amostra pulverizada flutua na região da altura média da coluna de líquido com uma determinada massa específica.

A preparação dos líquidos de massa específica conhecida foi realizada a partir dos solventes tetracloreto de carbono e dibromometano, em diferentes proporções. Após as misturas serem efetuadas e homogeneizadas, realizaram-se as leituras destas soluções de referência utilizando-se densímetros.



CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo de caracterização dos compósitos carbono-carbono, obtidos pelo processo de infiltração e deposição gasosa de carbono (CVI/CVD), baseou-se na verificação experimental das diversas proporções em volume dos gases N_2 e CH_4 e também no fluxo total da mistura gasosa que passou pela placa de feltro de fibras de carbono colocada na região quente do forno de tratamento à temperatura de 1050 °C.

4.1 – Estudo do Efeito da Proporção dos Gases N_2 e CH_4 .

Para o processo de impregnação gasosa de carbono para obtenção do compósito carbono-carbono foi escolhida uma série de proporções em fluxo dos gases N_2 , como diluente, e CH_4 como gás fonte de carbono. Foram adotados também dois fluxos totais, 1 L/min e 2 L/minuto. A Tabela 4.1 mostra as proporções e volumes adotados. A Tabela 4.2 apresenta as pressões parciais em diferentes proporções para os dois fluxos totais, sabendo que a pressão atmosférica local média é de 705,75 mm de Hg ou 940,7 mbar (informação obtida da Divisão de Ciências Atmosféricas do IAE - CTA). As equações utilizadas estão apresentadas no Anexo 1.

Tabela 4.1 - Fluxos totais dos gases N_2 e CH_4 e as proporções dos fluxos de gases utilizados.

Fluxo total (L/min)	Proporções de N_2 : CH_4				
1	12:1	10:1	8:1	6:1	4:1
2	12:1	10:1	8:1	6:1	4:1

Tabela 4.2 - Pressões parciais dos gases utilizados neste estudo.

Proporção de gases	Pressão parcial de nitrogênio (kPa)	Pressão parcial de metano (kPa)
12:1	7,14	85,70
10:1	8,44	84,40
8:1	10,32	82,52
6:1	13,26	79,58
4:1	18,57	74,27

As impregnações foram realizadas em placas de feltro de dimensões padronizadas para posterior facilidade de comparação dos resultados. Assim, cada placa apresentou as dimensões mostradas na Figura 4.1.

Essas dimensões foram adotadas devida às limitações do comprimento da zona quente do forno utilizado neste estudo e do diâmetro interno do tubo de sílica. As placas foram posicionadas sobre um suporte de tal maneira que as colocava na metade da altura diametral do tubo.

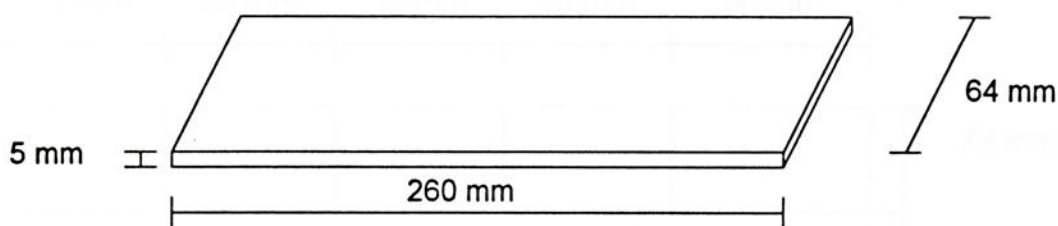


Figura 4.1 – Dimensões das placas de feltro para impregnações de carbono no processo CVI

Cada placa de feltro era submetida a um tratamento de impregnação e deposição por 48 horas em duas etapas, sendo que após as primeiras 24 horas o sistema era desativado para virar a placa de 180° no sentido do eixo do tubo e era então impregnado por mais 24 horas. A razão de realizar o experimento desta maneira foi para evitar que a infiltração/deposição ocorresse mais na segunda metade da placa do substrato como foi verificado em trabalhos anteriores (Coelho, 1994; Coelho 1992), utilizando um sistema semelhante ao do presente trabalho. No trabalho desenvolvido por Nogueira (1997) a posição da deposição ao longo do substrato é função da corrente elétrica aplicada na geração do plasma para aquecimento do sistema. Para baixa corrente elétrica a maior deposição ocorre na segunda metade do substrato. Entretanto, aumentando a corrente elétrica a deposição maior passa a ocorrer na primeira metade, isto é na entrada do gás. O aumento da corrente elétrica gera maior aquecimento no catodo. Consequentemente o reposicionamento do substrato resulta numa distribuição mais homogênea ao longo do mesmo, produzindo uma curva quase gaussiana de massa específica.

Depois de realizada a impregnação das placas de feltro, elas foram cortadas de acordo com o desenho apresentado na Figura 4.2, para posterior determinação das massas específicas aparentes e também para análise microestrutural.

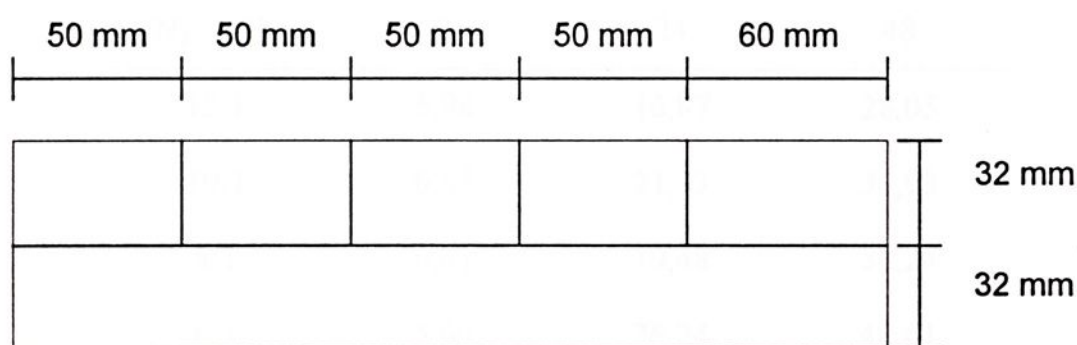


Figura 4.2 – Esquema de corte das placas de feltro após o processo de impregnação para a caracterização.

Os parâmetros considerados, isto é, proporções dos fluxos dos gases e fluxos totais produziram diversos dados que foram compilados na forma de tabelas. A série experimental inicia-se com fluxo total de 1 L/min e depois para 2 L/min, nas proporções mencionadas na Tabela 4.1.

4.1.1 - Fluxo Total de 1 L/min

Inicia-se com um fluxo total de 1 L/min utilizando as diferentes proporções dos gases N_2 e CH_4 como mostrou a Tabela 4.1. Impregnações, como já mencionado, foram realizadas em duas etapas de 24 horas cada, totalizando 48 horas.

A Tabela 4.3 apresenta as massas iniciais, e após 24 e 48 horas de tratamento nas diversas proporções de gases produzindo um fluxo total de $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{min}$.

Tabela 4.3 – Massa depositada para diferentes tempos de tratamentos nas diversas proporções de gases N_2 e CH_4 .

Proporção de gases $N_2 : CH_4$	Massa depositada (g)		
	Tempo de impregnação (h)		
	0	24	48
12:1	5,98	16,87	28,05
10:1	6,55	21,23	36,98
8:1	6,41	19,48	34,24
6:1	5,69	26,24	48,61
4:1	6,43	32,14	55,90

Para eliminar a diferença das massas iniciais, os percentuais de incremento de massa em relação as diversas proporções de gases estão apresentados na Tabela 4.4. Esta tabela foi montada determinando-se o percentual de aumento na massa após os tratamentos em relação à massa inicial. Com a Tabela 4.4, plotou-se um gráfico de percentual de incremento de massa em relação a massa inicial para as diversas proporções de gases nos dois intervalos de tempos de tratamentos, isto é, 24 e 48 horas, que está apresentada na Figura 4.3.

Tabela 4.4 - Percentual de incremento de massa em função da massa inicial para as diversas proporções de gases para os dois intervalos de tempo.

Proporção de gases $N_2 : CH_4$	Percentual de incremento de massa (%)	
	Tempo de impregnação (h)	
	24	48
12:1	282	469
10:1	324	565
8:1	304	534
6:1	461	854
4:1	500	869

A partir da Tabela 4.4, gerou-se outra tabela que é a variação da taxa de deposição em relação às várias proporções volumétricas de gases (Tabela 4.5).

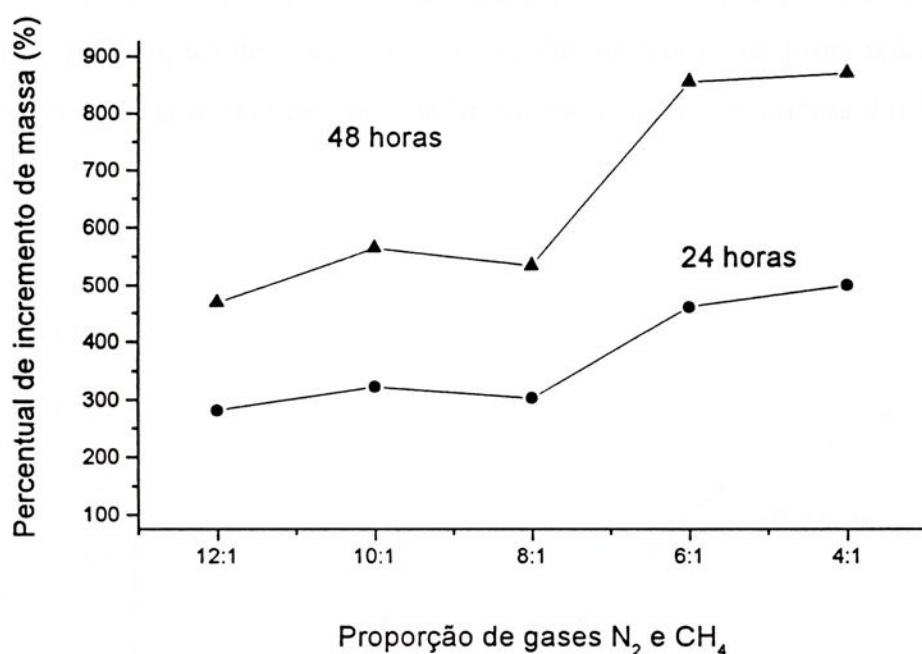


Figura 4.3 – Percentual de incremento de massa em relação à massa inicial para as várias proporções de gases nos dois intervalos de tempos de tratamento para o fluxo total de 1L/min.

Tabela 4.5 – Variação da taxa de deposição em relação massa inicial para as diferentes proporções de gases.

Proporção de gases $N_2 : CH_4$	Taxa de deposição (g/min)	
	Tempo de impregnação (h)	
	24	48
12:1	0,0076	0,0153
10:1	0,0102	0,0211
8:1	0,0091	0,0193
6:1	0,0143	0,0298
4:1	0,0179	0,0344

A Figura 4.4, apresenta a variação da taxa de deposição em relação a diferentes proporções de gases. Observa-se que os pontos da proporção de 8:1 de gases N_2 e CH_4 saíram bastante da linearidade em ambas curvas das Figuras 4.3 e 4.4.

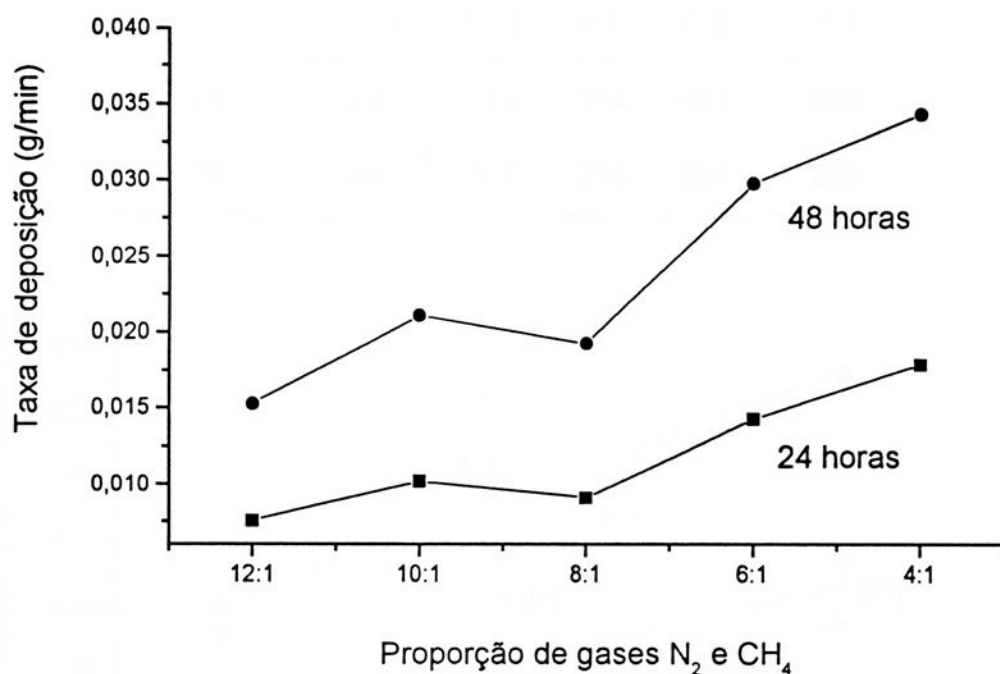


Figura 4.4 – Variação da taxa de deposição em relação a diferentes proporções de gases, para o fluxo total de 1 L/min.

Para cada proporção diferente de gases N_2 e CH_4 foi adotado o percentual de incremento de massa em função do tempo de impregnação. Esses valores estão apresentados na Tabela 4.6 e o gráfico correspondente na Figura 4.5.

Tabela 4.6 – Percentual de incremento de massa em função do tempo para as várias proporções de gases.

Tempo de impregnação (h)	Percentual de incremento de massa (%)				
	Proporções de gases N ₂ e CH ₄				
	12:1	10:1	8:1	6:1	4:1
24	282	324	304	461	500
48	469	565	534	854	869

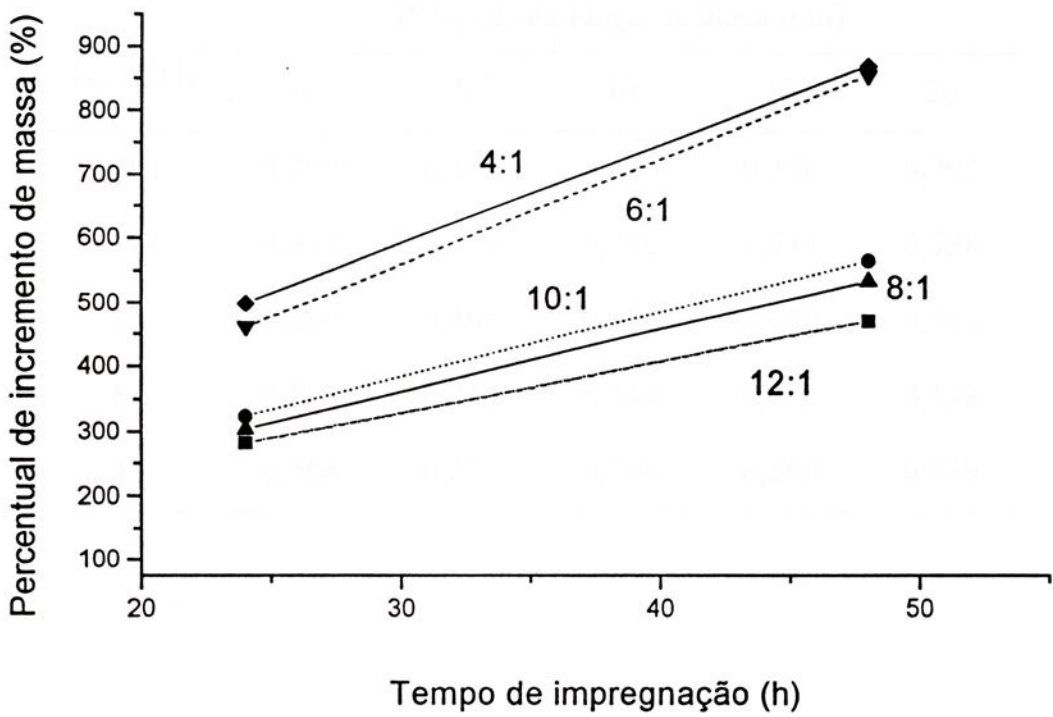


Figura 4.5 – Percentual de incremento de massa em função do tempo de impregnação para as diversas proporções de gases N₂ e CH₄.

Para uma análise mais detalhada, as placas impregnadas com carbono foram então cortadas conforme o esquema da Figura 4.2. Uma metade inteira foi cortada em amostras de aproximadamente 50 mm x 32 mm e a outra metade foi reservada para outras eventuais análises . Ao retalhar, obteve-se de

cada uma das placas 5 (cinco) amostras ao longo do comprimento da placa que foram caracterizadas e suas massas específicas aparentes foram determinadas. Os valores apresentados estão na Tabela 4.7.

Com os dados obtidos nesta série de experimentos foi plotado um gráfico da variação da massa específica ao longo da amostra [Figura 4.7].

Tabela 4.7 – Massa específica aparente nas diferentes posições e diferentes proporções de gases para o fluxo total de 1 L/min

Proporção	Massa específica aparente (g/cm ³)				
	Posições ao longo da placa (cm)				
N ₂ : CH ₄	0	5	10	15	20
12:1	0,300	0,412	0,420	0,396	0,295
10:1	0,347	0,476	0,558	0,517	0,338
8:1	0,380	0,465	0,471	0,430	0,362
6:1	0,503	0,711	0,748	0,728	0,528
4:1	0,568	0,652	0,708	0,666	0,539

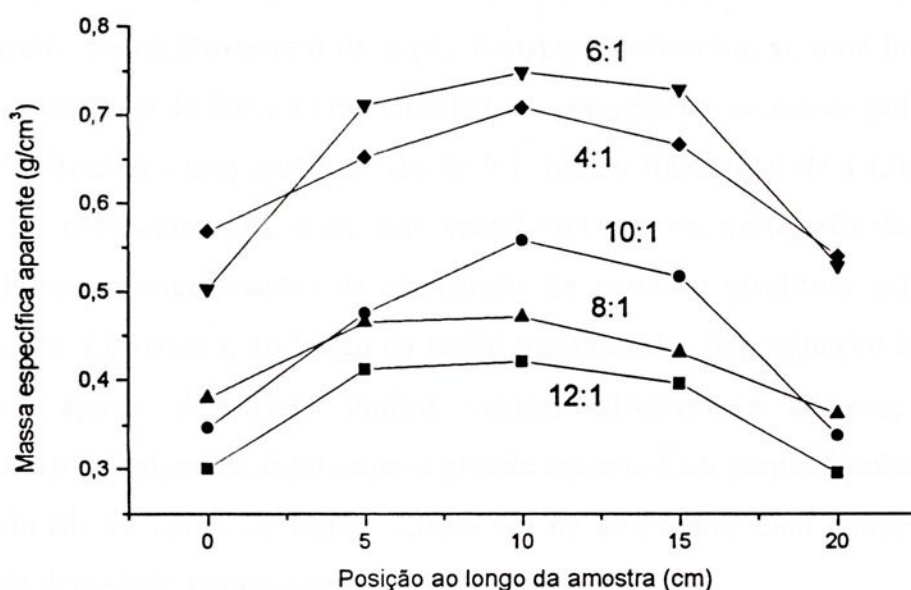


Figura 4.6 – Gráfico da variação da massa específica ao longo da amostra

As fotomicrografias apresentadas a seguir [Figura 4.7 a Figura 4.11] são das seções transversais, isto é, de uma superfície à outra da região central do substrato. Estas fotos foram obtidas por meio do microscópio óptico de luz polarizada (MOLP).

A Figura 4.7 mostra a seção transversal do compósito carbono reforçado com fibras de carbono, obtido pela impregnação de carbono pirolítico num substrato de feltro de fibras de carbono, pelo processo CVI isotérmico. A impregnação foi realizada em duas etapas de 24 horas cada, totalizando 48 horas. A proporção de gases utilizada neste caso, foi de 4:1 de N_2 e CH_4 , para o fluxo total de 1 L/min. Observando minuciosamente, as seções transversais das fibras de carbono impregnadas com carbono pirolítico da superfície e da região mais interna, observou-se que nas fibras mais internas (a) a deposição ocorreu com menos intensidade e que a deposição nas superfícies (b) foi bem mais intensa, provocando fechamento dos poros comunicantes próximos da superfície. Este bloqueio impede que maior quantidade de carbono pirolítico penetre no interior do compósito. O

compósito assim obtido apresentou maior deposição superficial e não em todo o substrato. Na região central da seção transversal observou-se uma bolha (c) que é proveniente de falha do embutimento da amostra em resina de poliéster.

Utilizando a proporção gasosa de 6:1, para o fluxo total de 1 L/min, foi obtido um compósito cuja seção transversal está na fotomicrografia da Figura 4.8. Algumas concentrações de deposição de carbono pirolítico (a) foram observadas. Entretanto, ao longo da seção transversal a impregnação foi mais uniforme apesar de existir muitos vazios. Observou-se algumas fibras paralelas (b) ao plano da figura mas a grande maioria é ou perpendicular (c) ou inclinada (d) ao plano da figura. Como era de se esperar uma concentração maior de deposição ocorreu nas superfícies (e).

Diluindo o gás fonte de carbono (CH_4) na proporção de 8:1, a impregnação começou a tornar menos intensa, apesar de mais homogênea de uma superfície à outra (a). Poucas concentrações de depósitos nas superfícies foram observadas (b), mas observa-se espalhadas no interior, como mostrada na Figura 4.9.

Na proporção de 10:1 de N_2 e CH_4 para um fluxo total de 1 L/min, a impregnação é ainda menos intensa, conforme observa-se na Figura 4.10. As concentrações de deposição de carbono pirolítico são mais reduzidas.

A Figura 4.11, é a fotomicrografia da seção transversal do substrato de feltro de fibras de carbono impregnado de carbono pirolítico por 48 horas, para um fluxo total de 1 L/min e a proporção de gases de 12:1 de N_2 e CH_4 . Constatou-se pouca deposição de carbono pirolítico nas fibras de carbono.

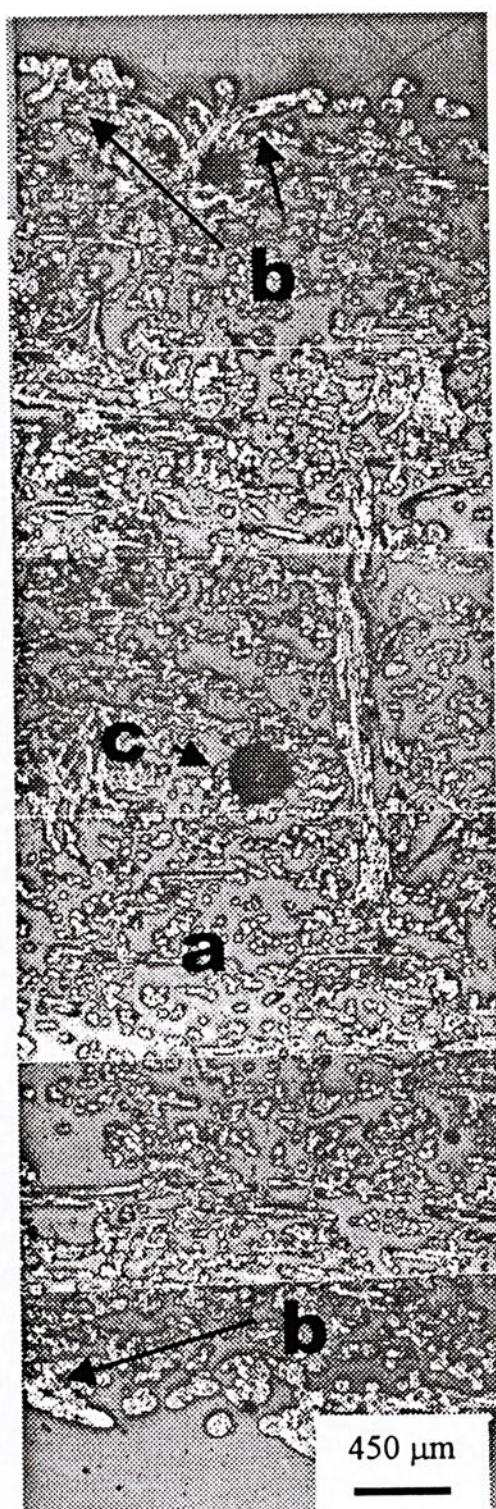


Figura 4. 7 - Seção transversal do compósito obtido pelo processo CVI durante 48 horas. Proporção de 4:1 de gases para o fluxo total de 1 L/min.

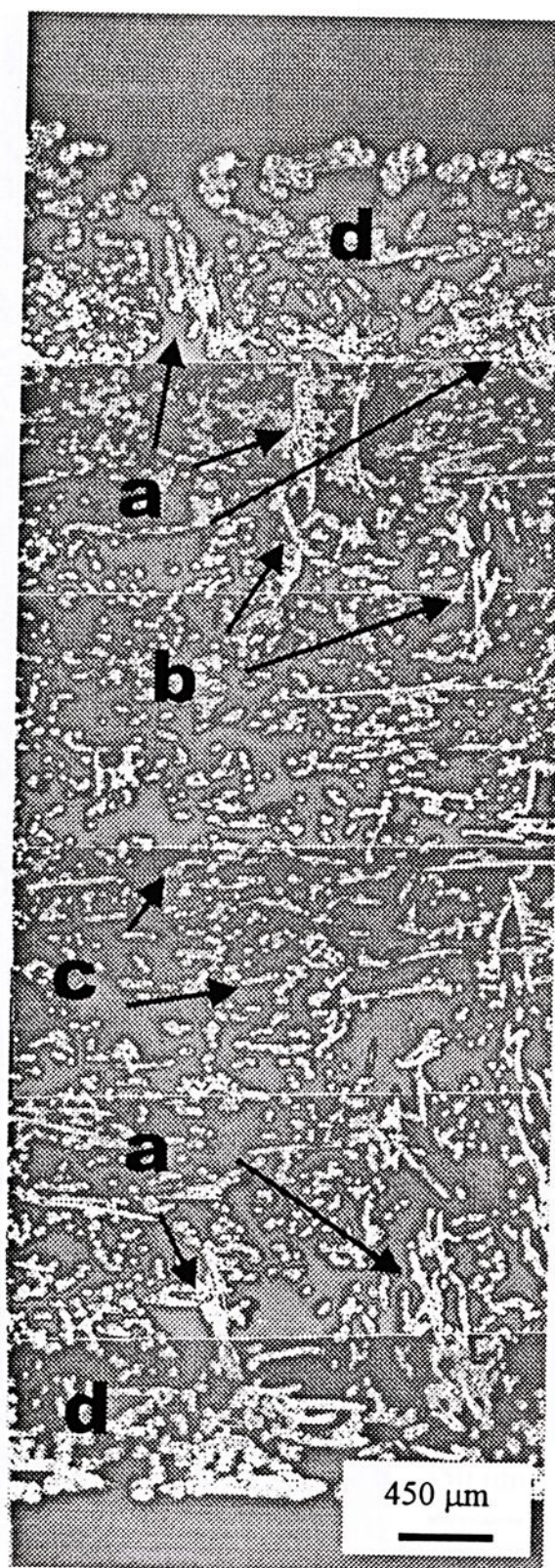


Figura 4.8 - Seção transversal do substrato de fibras de carbono impregnado por 48 horas com proporção de gases de 6:1, para um fluxo total de 1 L/min.

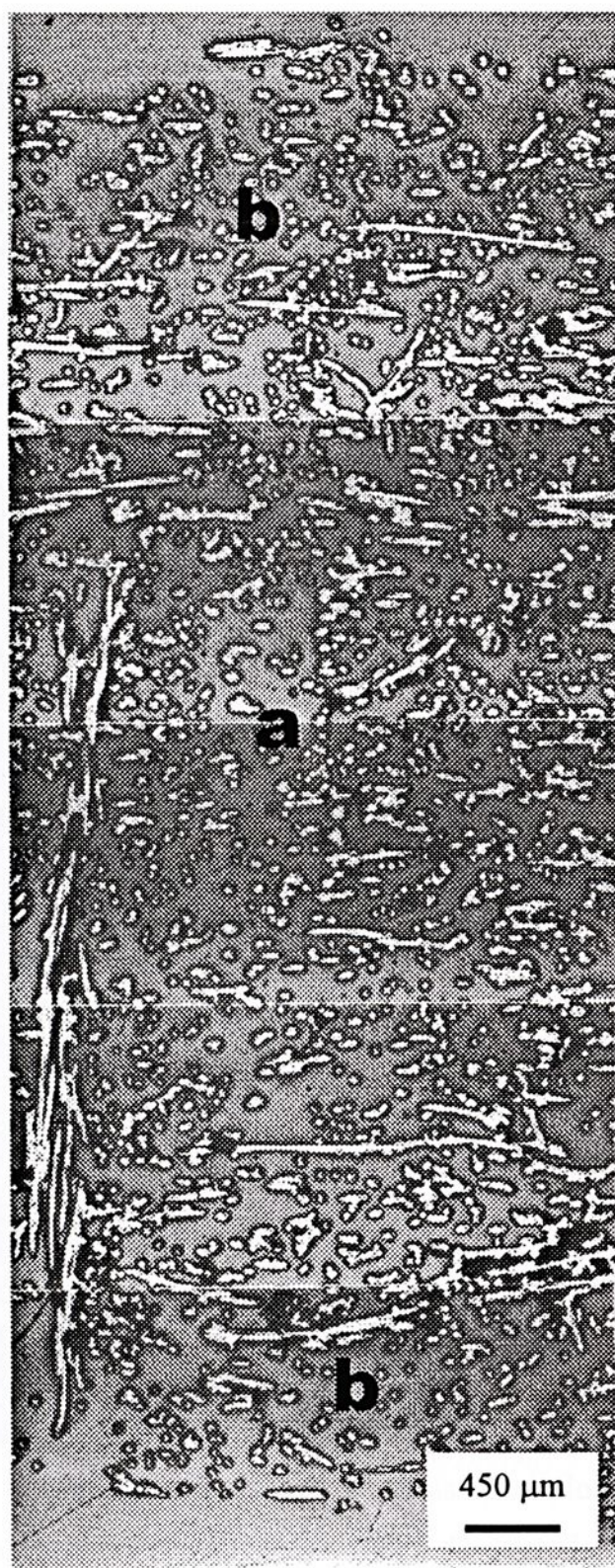


Figura 4. 9 - Seção transversal do compósito obtido utilizando proporção de gases de 8:1 de N_2 e CH_4 num fluxo total de 1 L/minuto.

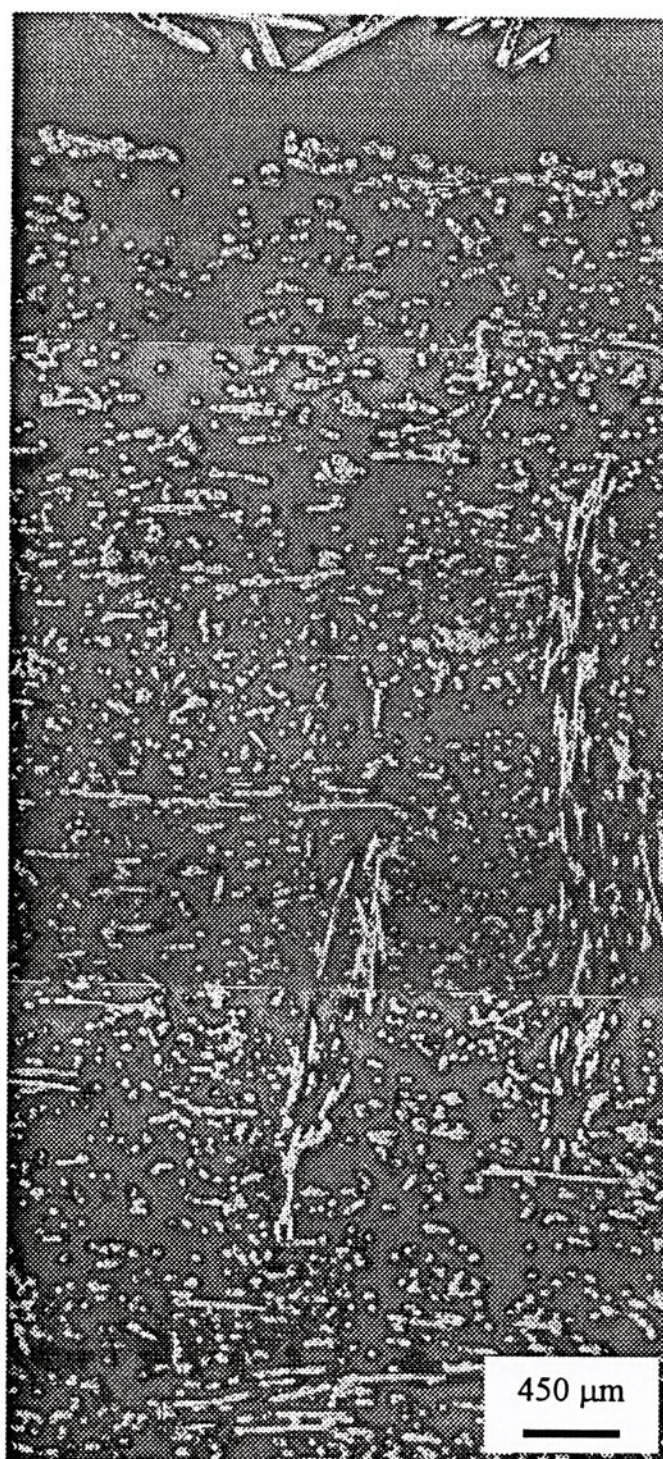


Figura 4. 10 - Fotomicrografia da seção transversal do compósito obtido utilizando proporção de gases de 10:1 de N_2 e CH_4 para o fluxo total de 1 L/min.

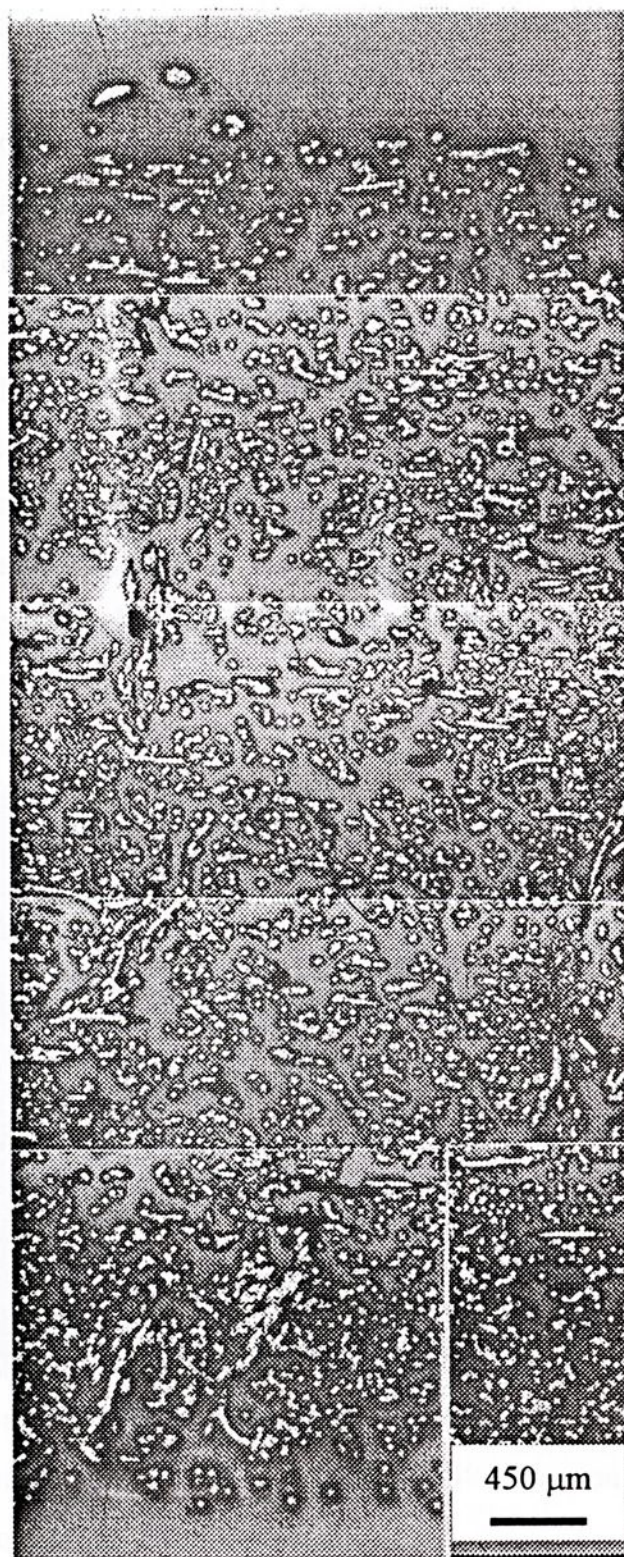


Figura 4. 11 - Fotomicrografia do compósito obtido utilizando-se proporções gasosas de 12:1 de N_2 e CH_4 , num fluxo volumétrico total de 1 L/minuto.

Utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi feita a fotomicrografia da Figura 4.12 de apenas quatro (4) fibras de carbono envolvidas com carbono pirolítico. Observando as duas fibras impregnadas do lado direito (A) pode-se até mesmo medir o diâmetro da fibra de carbono além da espessura da camada de deposição do carbono. Utilizando-se da marca de escala apresentada automaticamente na foto, pode-se dizer que a fibra de carbono tem 10 μm e que a camada de depósito tem espessura de 15 μm que foi depositada durante 48 horas, isso em termos de taxa de deposição é $4,42 \times 10^{-9}$ g/min. Utilizando-se de um microscópio óptico de luz polarizada foi feita a fotomicrografia da Figura 4.13. Em ambos os casos as micrografias revelam fibras de carbono circundadas pelo carbono pirolítico.

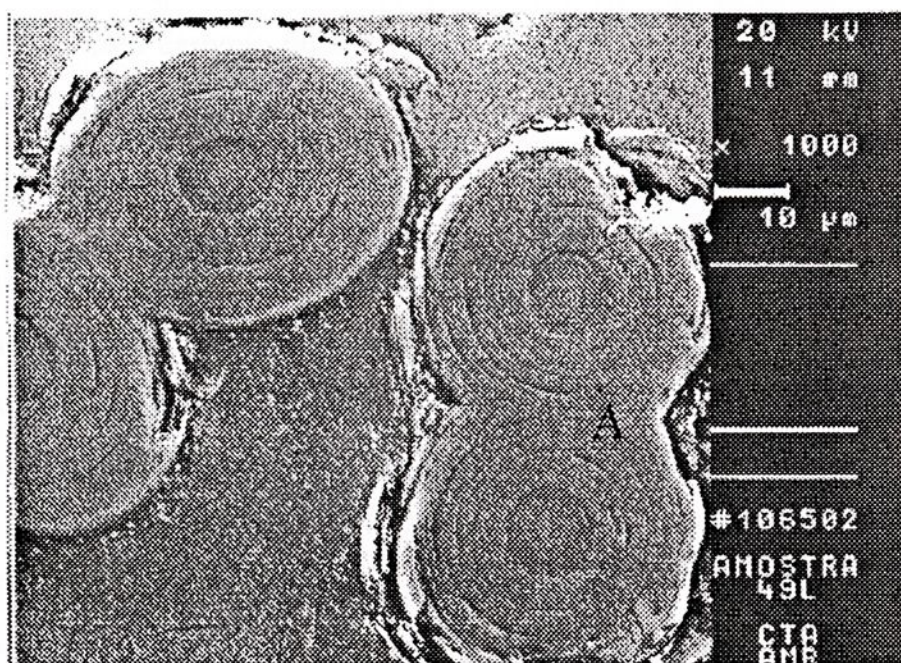


Figura 4.12 - Fotomicrografia de uma seção do substrato de feltro de fibras de carbono impregnada por carbono pirolítico por 48 horas, na proporção gasosa de 6:1 num fluxo total de 1 L/minuto

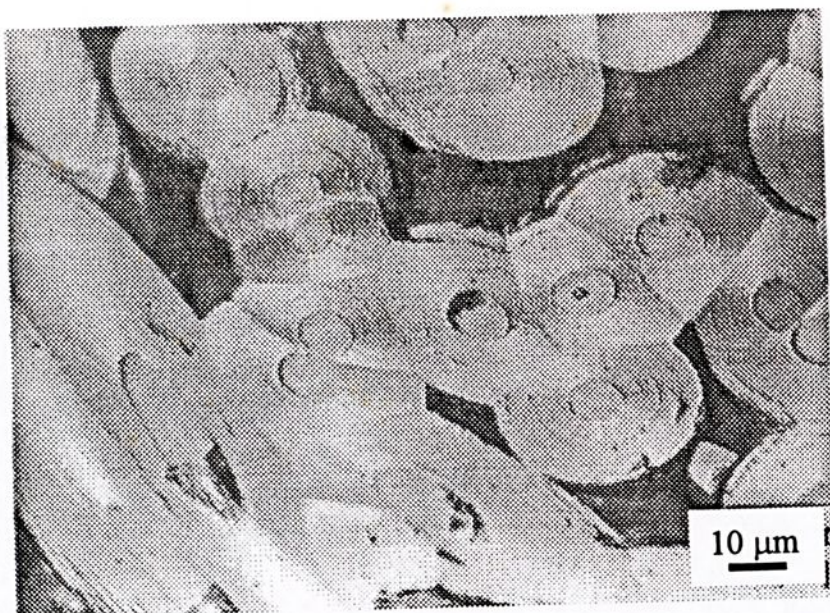


Figura 4.13 - Fotomicrografia obtida com microscópio óptico de luz polarizada da seção transversal do substrato de feltro de fibras de carbono impregnada com carbono pirolítico por 48 horas, na proporção gasosa de 6:1 num fluxo total de 1 L/minuto.

Com o objetivo de estudar a evolução na impregnação/deposição de carbono pirolítico nas fibras de carbono do substrato, foi feita uma seqüência de fotos começando com 6 horas de impregnação até 48 horas. A proporção utilizada de gases foi de 6:1, com o fluxo total de 1 L/min.

Utilizando filme colorido no microscópio óptico de luz polarizada, pode-se obter fotomicrografias das mesmas estruturas mas com evidências de que são constituídas de carbono pirolítico anisotrópico, como se pode observar nas fotomicrografias das Figuras 4.14 até 4.18. A variação das cores, item 3.2.4.1, é a maneira de determinar a anisotropia do carbono pirolítico depositado.

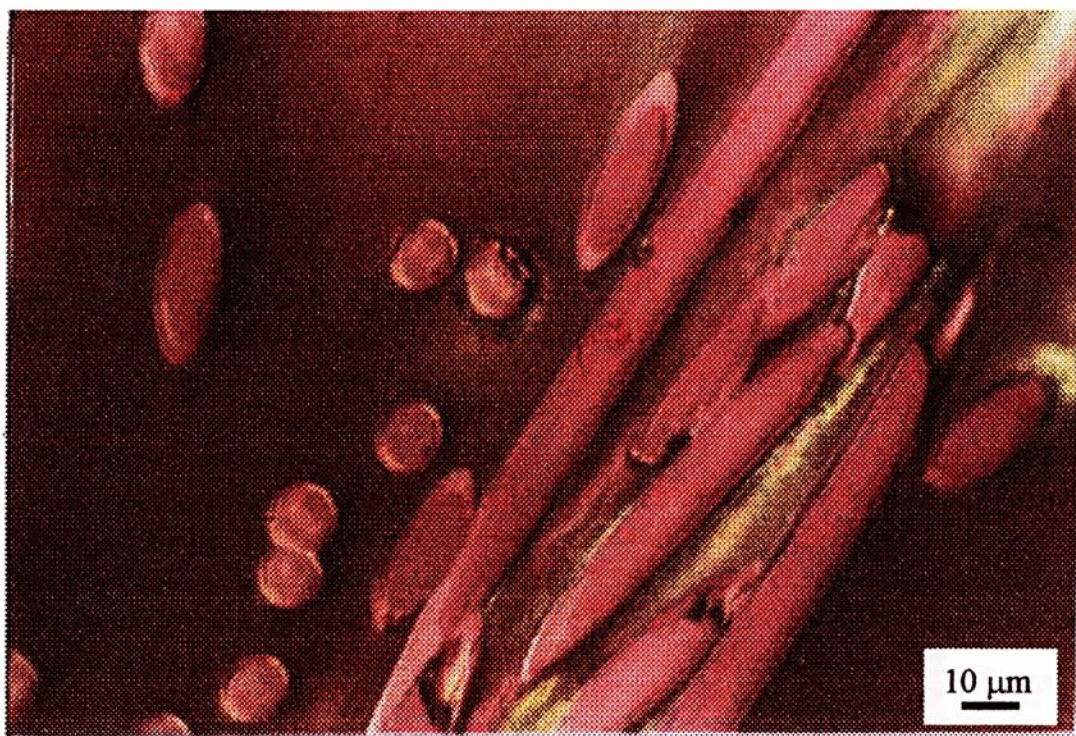


Figura 4.14 - Fotomicrografia de um substrato de feltro de fibras de carbono impregnado com carbono pirolítico por 6 horas.

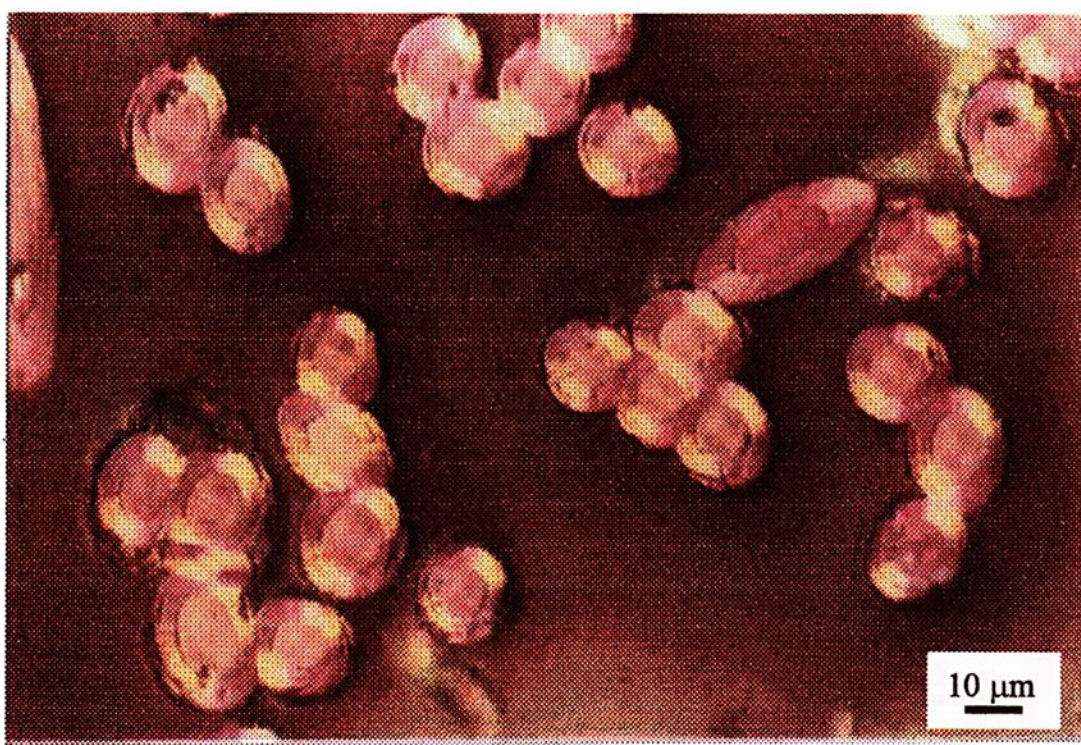


Figura 4.15 - Fotomicrografia de um substrato de feltro de fibras de carbono impregnado com carbono pirolítico por 12 horas.

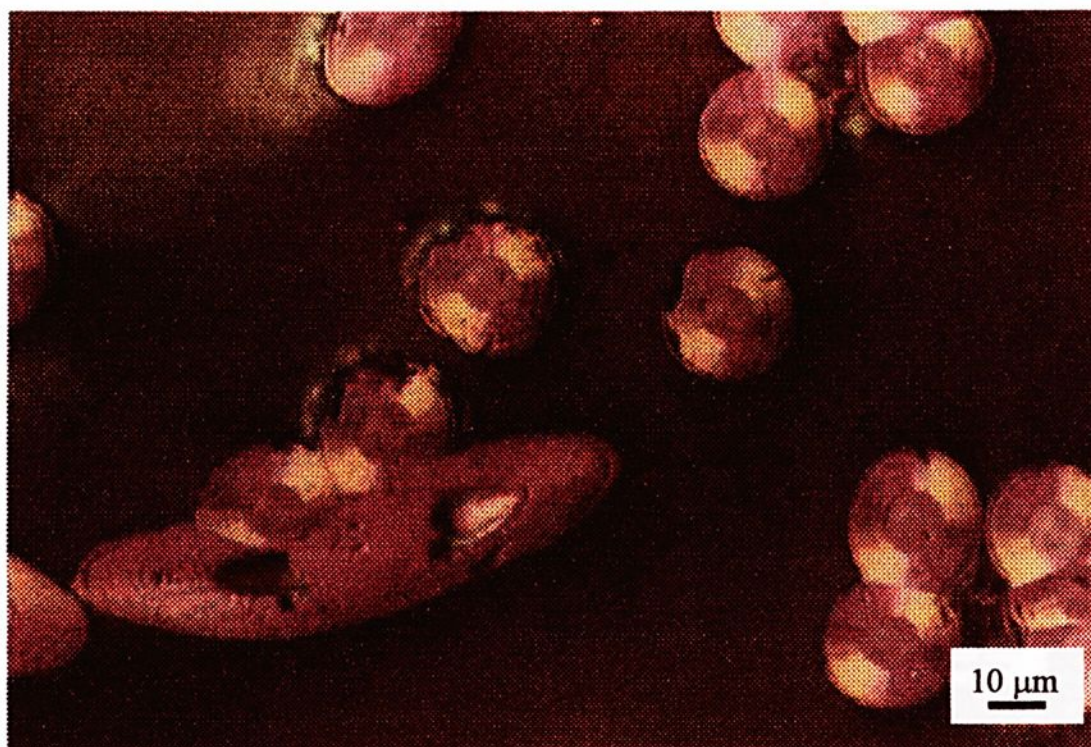


Figura 4.16 - Fotomicrografia do substrato de feltro de fibras de carbono impregnado por 24 horas na proporção de gases de 6:1 de N_2 e CH_4 para o fluxo total de 1 L/minuto.

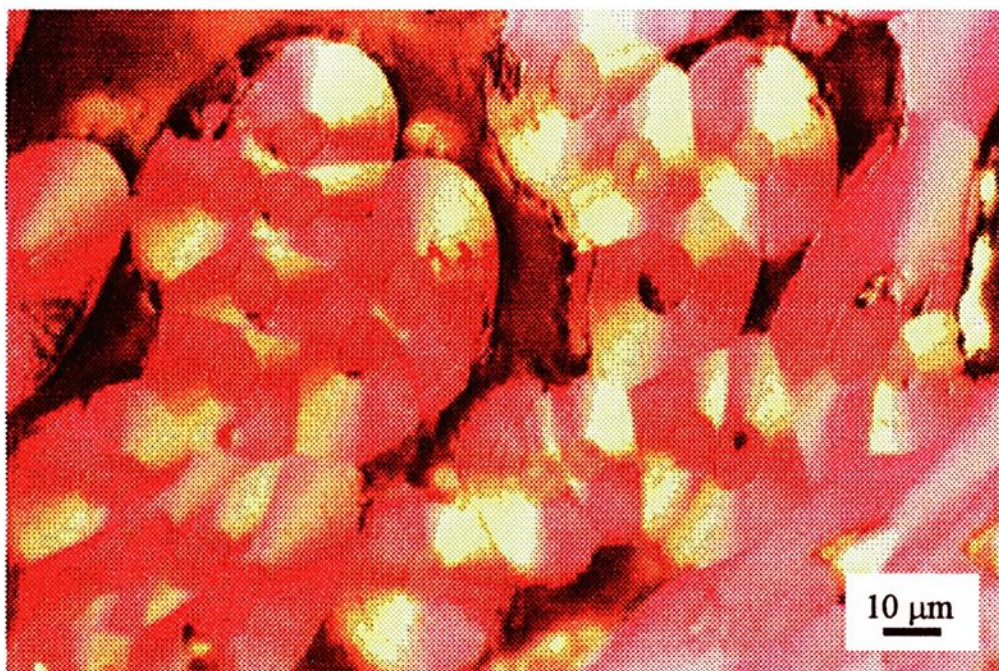


Figura 4.17 - Fotomicrografia do substrato de feltro de fibras de carbono impregnado por 48 horas na proporção de gases de 6:1 de N_2 e CH_4 para o fluxo total de 1 L/min.

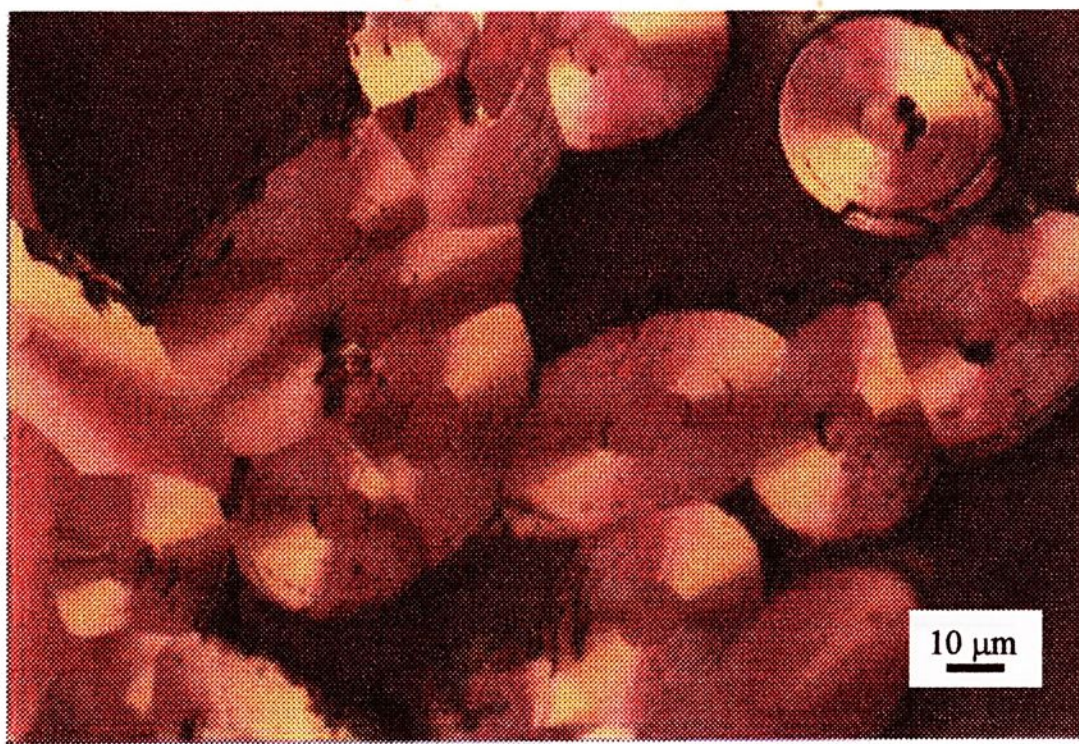


Figura 4.18 - Fotomicrografia do mesmo substrato que o anterior mas região diferente.

4.1.2 - Fluxo Total de 2 L/min

A segunda série de experimentos utilizou um fluxo total de 2 L/min nas várias proporções de gases N_2 e CH_4 . O resultado da impregnação/deposição de carbono pirolítico é apresentado na Tabela 4.8, na forma de massas iniciais e depois de 24 e 48 horas de tratamento.

Tabela 4.8 – Massa depositada em função dos diferentes tempos de tratamento nas diversas proporções de N_2 e CH_4 para o fluxo total de 2 L/min.

Proporção de gases $N_2 : CH_4$	Massa depositada (g)		
	Tempo de impregnação (h)		
	0	24	48
12:1	5,76	18,59	32,53
10:1	5,64	19,80	35,53
8:1	5,91	27,95	50,52
6:1	5,75	29,94	55,11
4:1	5,52	35,94	65,85

Para eliminar qualquer diferença das massas iniciais, uma tabela de percentual de aumento de massa em relação às diversas proporções de gases está apresentada na Tabela. 4.9. Desta tabela plotou-se, então um gráfico de percentual de incremento de massa em relação às diversas proporções volumétricas de gases no dois intervalos de tempos de tratamentos [Figura 4.19].

Tabela 4.9 – Percentual de incremento de massa em relação as várias proporções de gases, para o fluxo total de 2 L/min

Proporção de gases $N_2 : CH_4$	Percentual de incremento de massa (%)	
	Tempo de impregnação (h)	
	24	48
12:1	323	565
10:1	351	630
8:1	473	855
6:1	521	958
4:1	651	1193

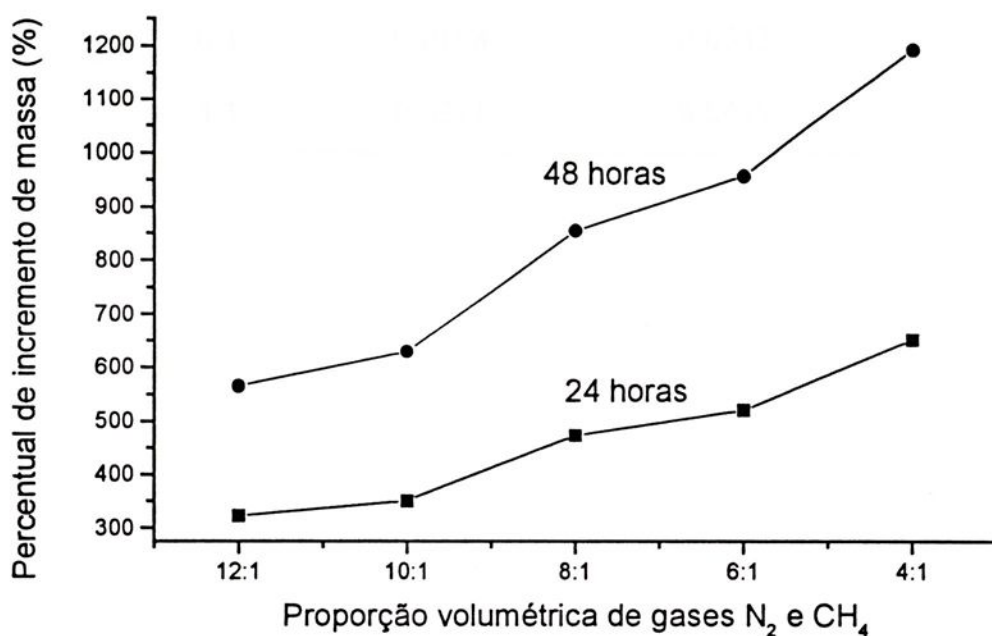


Figura 4. 19 – Gráfico do percentual de massa em relação a proporção de gases para os dois intervalos de tempos de tratamentos, para o fluxo total de 2 L/min.

A Tabela 4.10 apresenta a taxa de deposição de carbono pirolítico em relação às várias proporções volumétricas de gases N_2 e CH_4 . A Figura 4.20 é o gráfico da variação da taxa de deposição em relação a diferentes proporções de gases para um fluxo total de 2 L/min.

Tabela 4.10 – Variação da taxa de deposição em relação a diferentes proporções de gases para um fluxo total de 2 L/min.

Proporção de gases $N_2 : CH_4$	Taxa de deposição (g/min)	
	Tempo de impregnação (h)	
	24	48
12:1	0,0089	0,0186
10:1	0,0098	0,0208
8:1	0,0153	0,0310
6:1	0,0168	0,0343
4:1	0,0211	0,0419

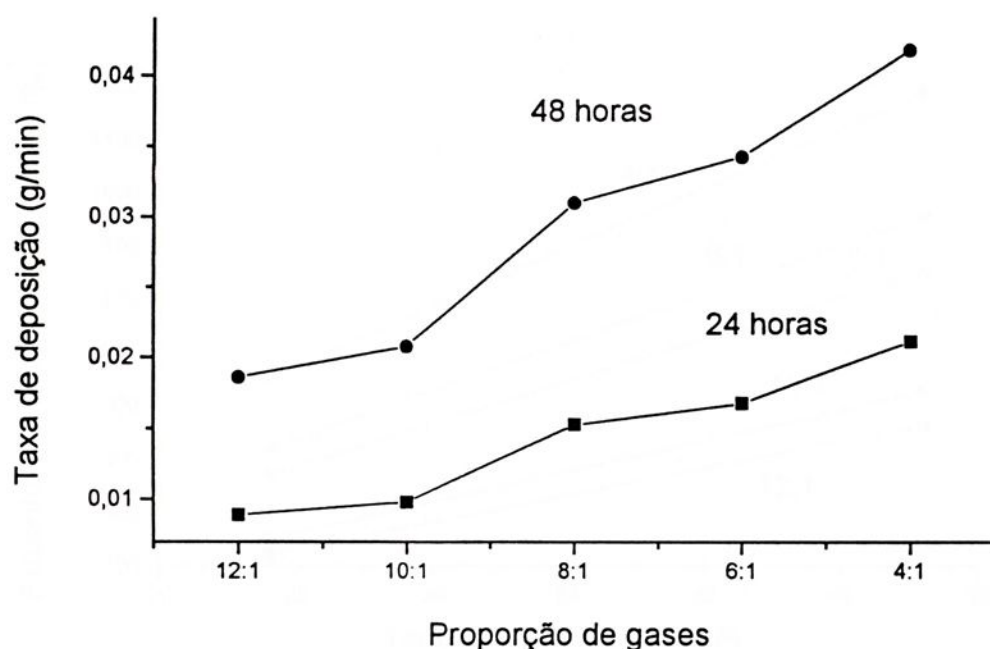


Figura 4.20 – Variação da taxa de deposição em relação a diferentes proporções de gases, para um fluxo total de 2 L/min.

Para as diferentes proporções de gases N_2 e CH_4 foi calculado o percentual de incremento de massa em função do tempo de impregnação. Esses valores estão apresentados na Tabela 4.11 e o gráfico correspondente, na Figura 4.21.

Tabela 4.11 – Percentual de incremento de massa em função do tempo para as várias proporções de gases.

Tempo de impregnação (h)	Percentual de incremento de massa (%)				
	Proporções de gases N_2 e CH_4				
	12:1	10:1	8:1	6:1	4:1
24	323	351	473	521	651
48	565	630	855	958	1193

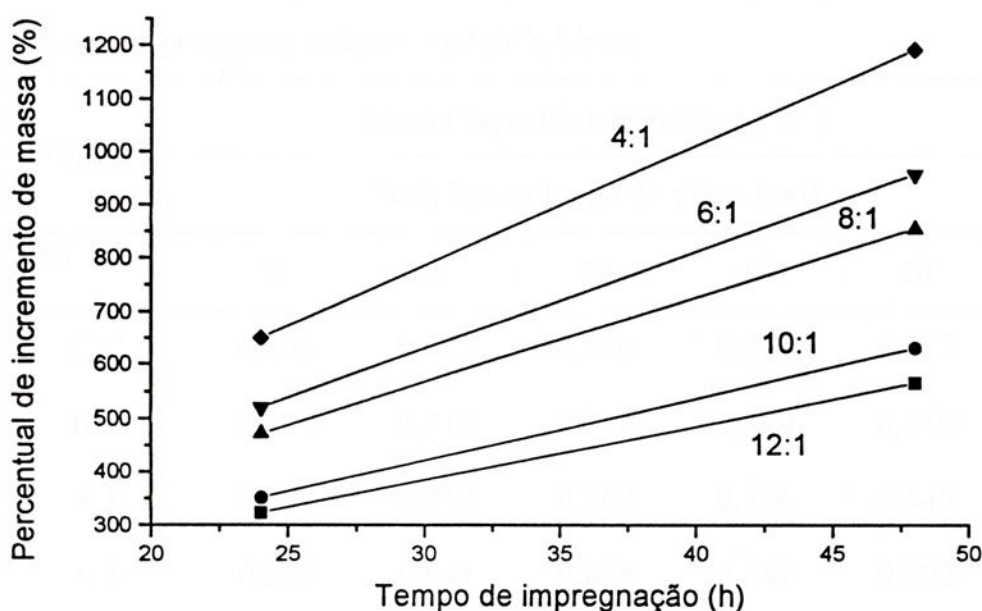


Figura 4.21 – Percentual de incremento de massa em função do tempo de impregnação para as diversas proporções de gases N_2 e CH_4 .

As placas de substratos foram retalhadas, conforme a Figura 4.2, para um estudo mais detalhado do efeito da vazão total de 2 L/min nas diversas proporções volumétricas de gases. Cinco amostras ao longo de cada placa foram caracterizadas e suas massas específicas aparentes foram determinadas e estão apresentadas na Tabela 4.12 e o gráfico correspondente, na Figura 4.22.

Tabela 4.12 – Massa específica aparente nas diferentes posições e diferentes proporções de gases para o fluxo total de 2 L/min

Proporção	Massa específica aparente (g/m ³)				
	Posições ao longo da placa (cm)				
N ₂ : CH ₄	0	5	10	15	20
12:1	0,308	0,473	0,530	0,468	0,327
10:1	0,328	0,513	0,546	0,589	0,349
8:1	0,502	0,757	0,762	0,756	0,545
6:1	0,563	0,841	0,895	0,848	0,602
4:1	0,649	0,936	1,036	0,938	0,661

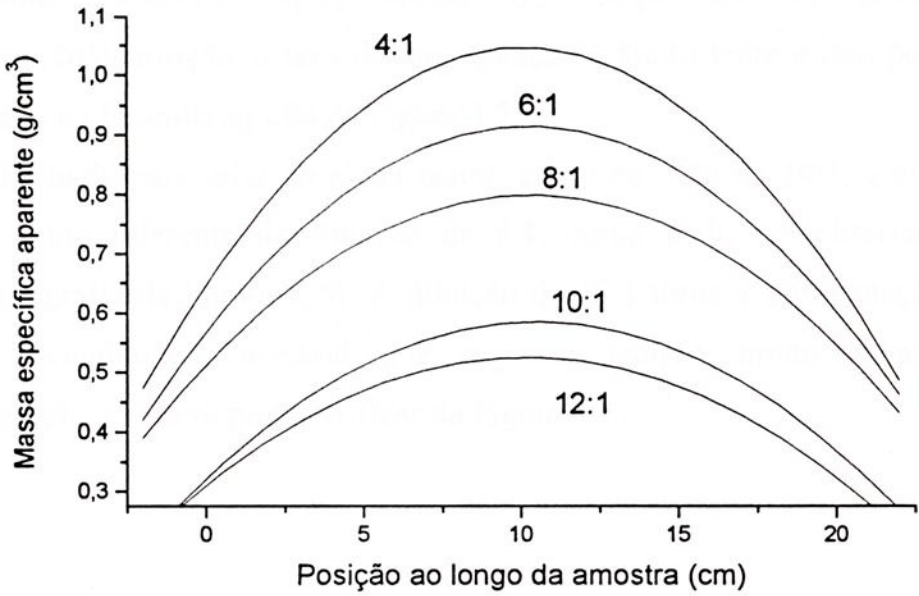


Figura 4.22 – Gráfico da variação da massa específica ao longo da amostra

O substrato impregnado por 48 horas com proporção gasosa de 4:1 de N_2 e CH_4 num fluxo total de 2 L/min foi cortado e analisado uma seção transversal sob microscópio óptico de luz polarizada e está apresentada na Figura 4.23. A elevada concentração de carbono nesta mistura rica em metano faz com que o processo de infiltração seja interrompida porque os poros comunicantes da superfície são bloqueados. Por isso, pode-se observar que na região central da seção transversal a taxa de impregnação é muito mais reduzida simplesmente observando e comparando os diâmetros das fibras das duas regiões (central e superficial).

A fotomicrografia apresentada na Figura 4.24, mostra uma impregnação e deposição mais uniforme ao longo da seção transversal. Neste caso tem-se a proporção de 6:1 de N_2 e CH_4 com volume total de 2 L/min. Observa-se também que há a tendência de bloqueio dos poros comunicantes da superfície, entretanto isso ocorre de uma maneira mais lenta.

Diluindo o metano na proporção de 8:1, com o mesmo volume total de 2 L/min, observa-se que, apesar do tempo de 48 horas de impregnação/deposição, a taxa de impregnação é muito lenta e isso pode ser observado na fotomicrografia da Figura 4.25.

Partindo para diluição ainda maior, como no caso de 10:1, a situação não é muito diferente da situação de 8:1, como pode ser observada na fotomicrografia da Figura 4.26. A diluição de 12:1 torna a impregnação, em termos econômicos, inviável por requerer tempos muito longos de impregnação, como se pode verificar na Figura 4.27.

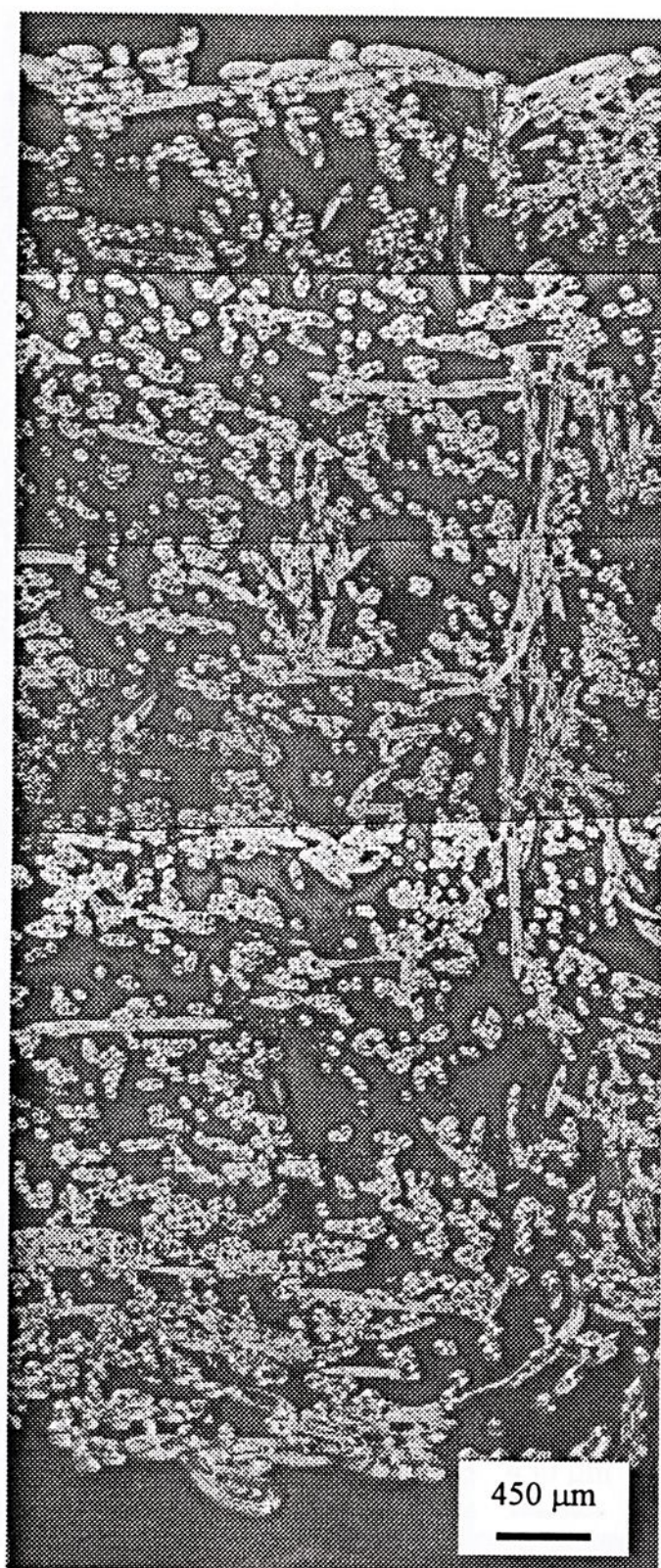


Figura 4.23 - Fotomicrografia da seção transversal do substrato impregnado por 48 horas na proporção de gases de 4:1 de N_2 e CH_4 num fluxo total de 2 L/min.

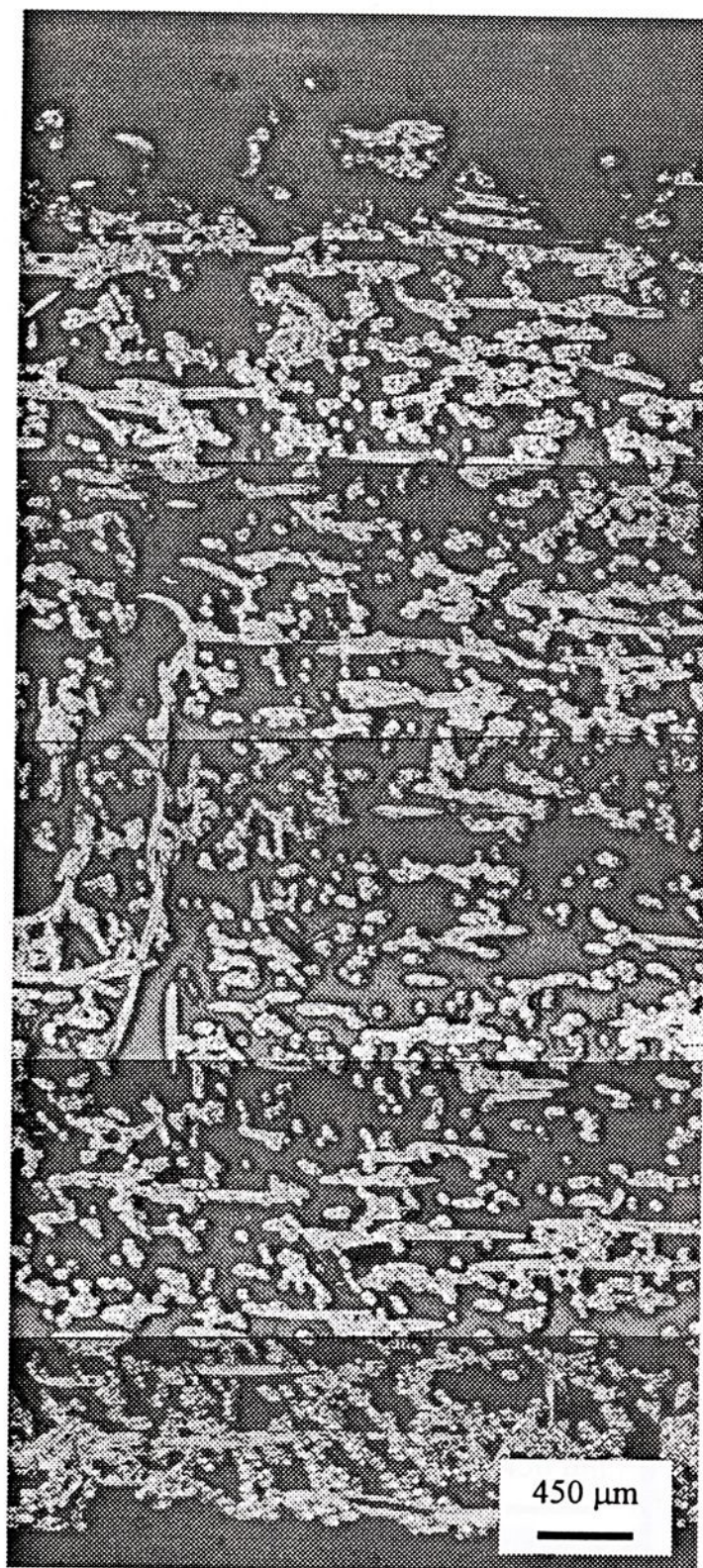


Figura 4.24 - Fotomicrografia da seção transversal do substrato impregnado por 48 horas na proporção de gases de 6:1 de N_2 e CH_4 num fluxo total de 2 L/min.

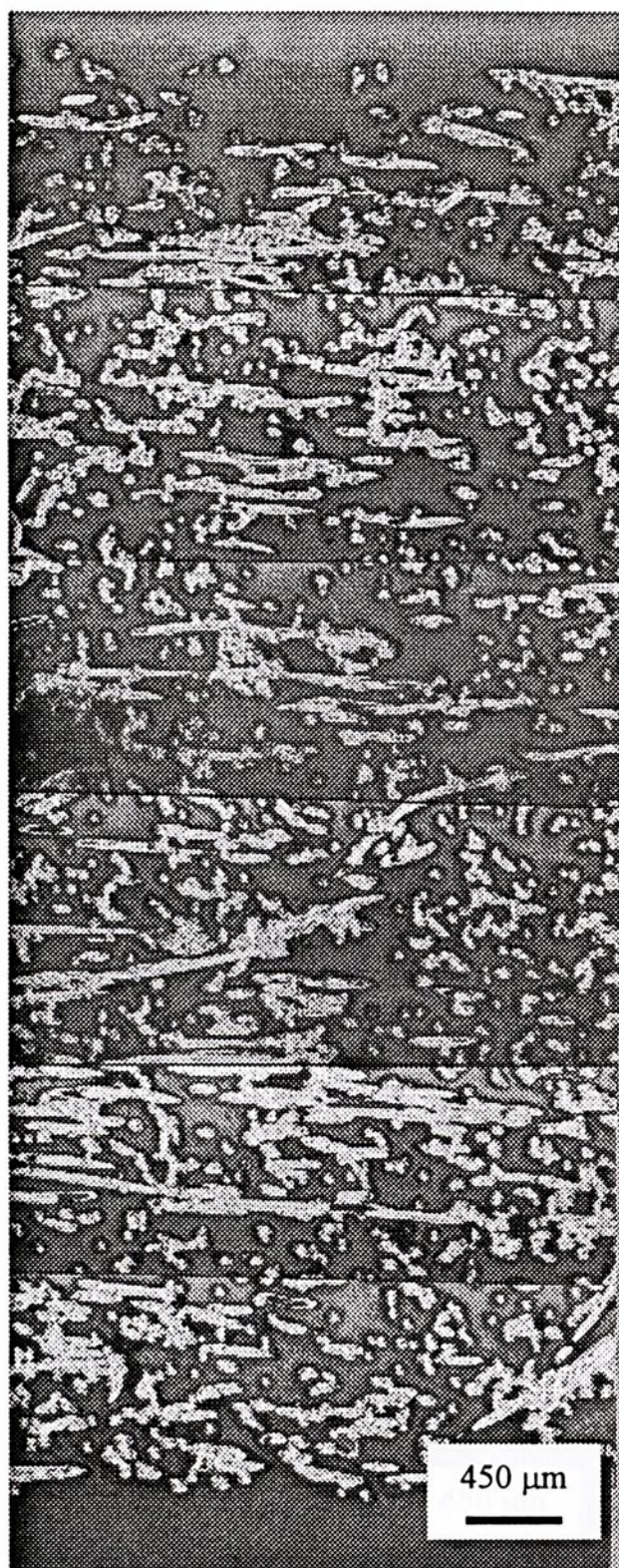


Figura 4.25 - Fotomicrografia da seção transversal do substrato impregnado por 48 horas na proporção de gases de 8:1 de N_2 e CH_4 num fluxo total de 2 L/min.

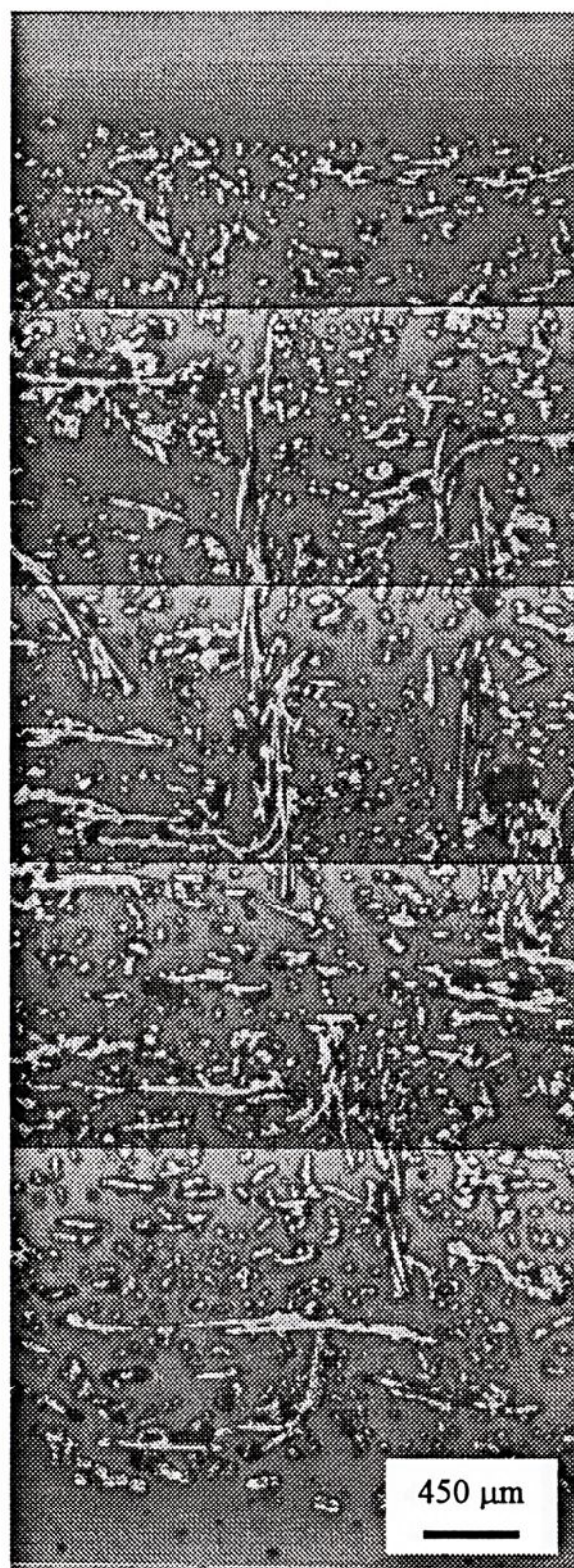


Figura 4.26 - Fotomicrografia da seção transversal do substrato impregnado por 48 horas na proporção de gases de 10:1 de N_2 e CH_4 num fluxo total de 2 L/min.

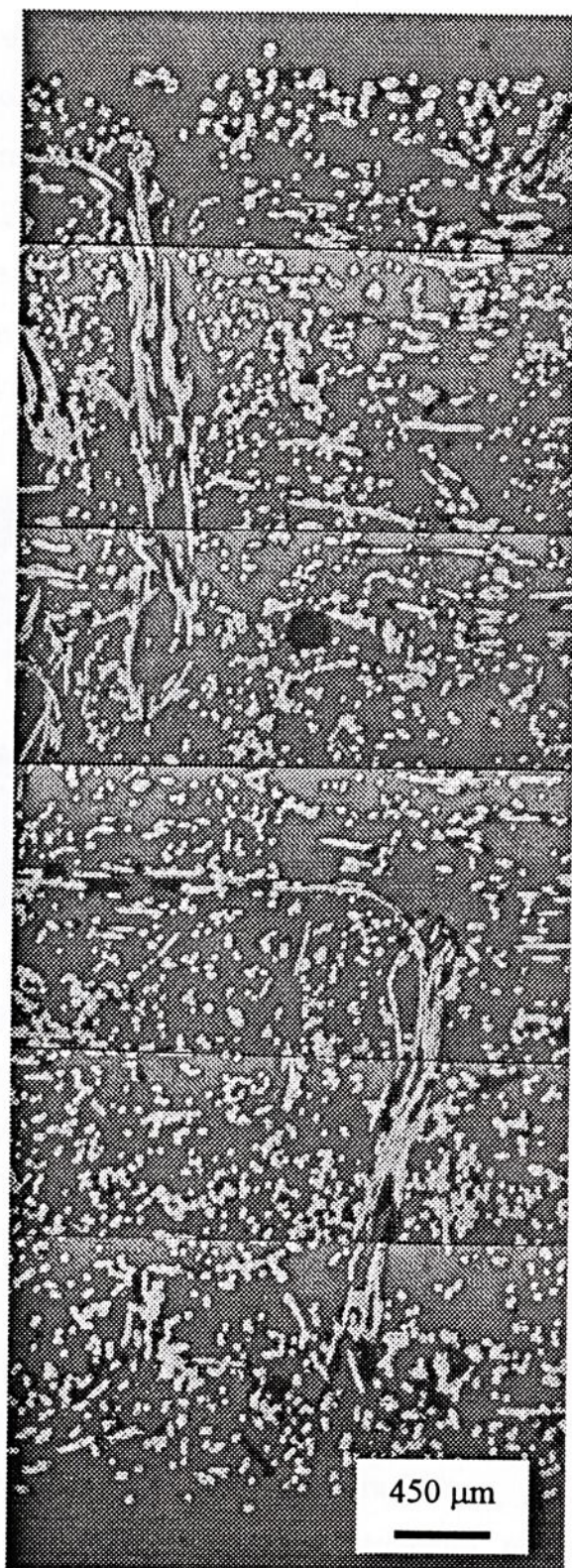


Figura 4.27 - Fotomicrografia da seção transversal do substrato impregnado por 48 horas na proporção de gases de 12:1 de N_2 e CH_4 num fluxo total de 2 L/min.

Utilizando um sistema digital de imagens acoplado ao microscópio óptico de luz polarizada no lugar de uma câmara fotográfica, outras microestruturas foram analisadas e fotografadas.

A Figura 4.28 é a fotomicrografia da região superficial do substrato de feltro de fibras de carbono submetido ao processo de impregnação com os gases N_2 e CH_4 na proporção de 4:1, para o fluxo total de 2 L/min num intervalo de tempo de 48 horas.

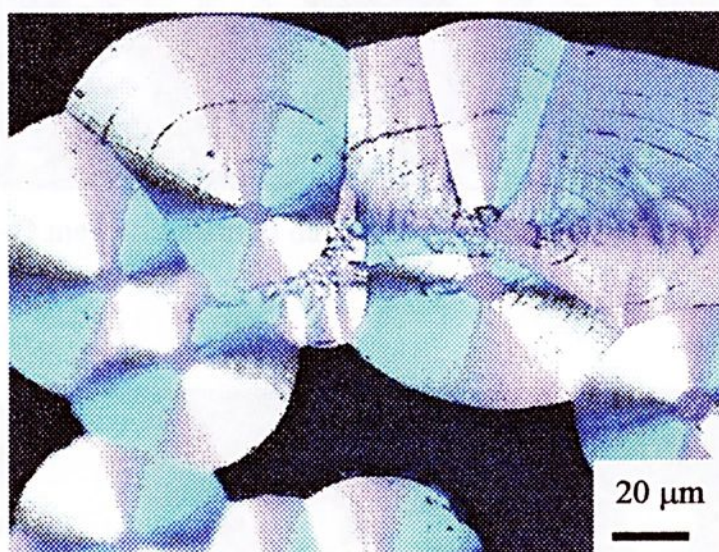


Figura 4.28 - Região superficial da seção transversal do substrato, com os gases na proporção de 4:1 para o fluxo total de 2 L/min.

Deslocando a amostra para a região central do substrato, isto é, na região da metade da espessura pode-se observar que a impregnação não ocorreu na intensidade que aconteceu na superfície. Isto pode ser verificado na Figura 4.29 que é o mesmo substrato da Figura 4.28.

Diluindo a mistura de metano em nitrogênio, ou melhor, passando a proporção para 6:1 de N_2 e CH_4 , pode-se observar que, ao longo da seção transversal do substrato, a impregnação e deposição tornam-se mais uniformes, [Figuras 4.30 e 4.31].

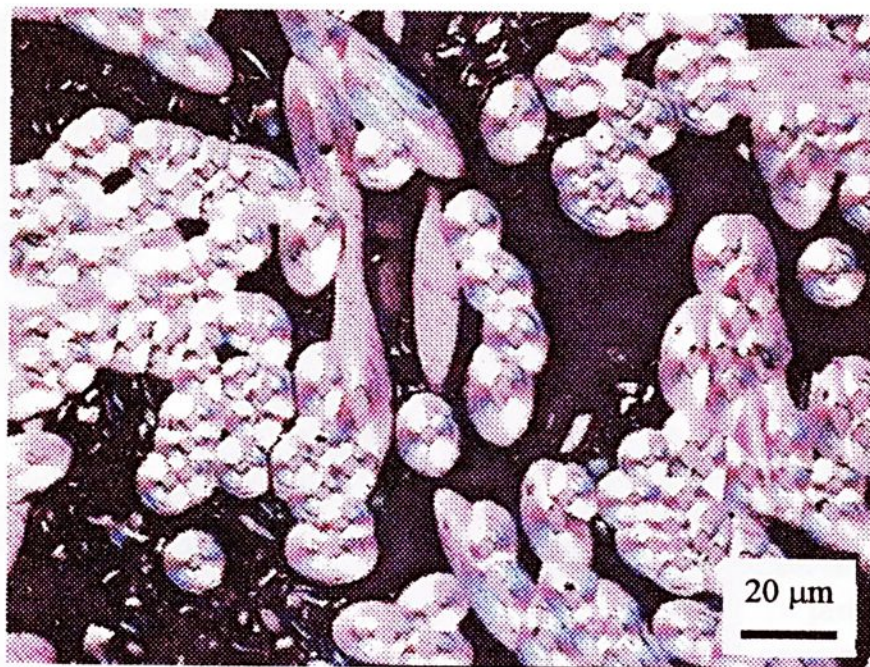


Figura 4.29 - O mesmo substrato da figura anterior, porém na região central da amostra.

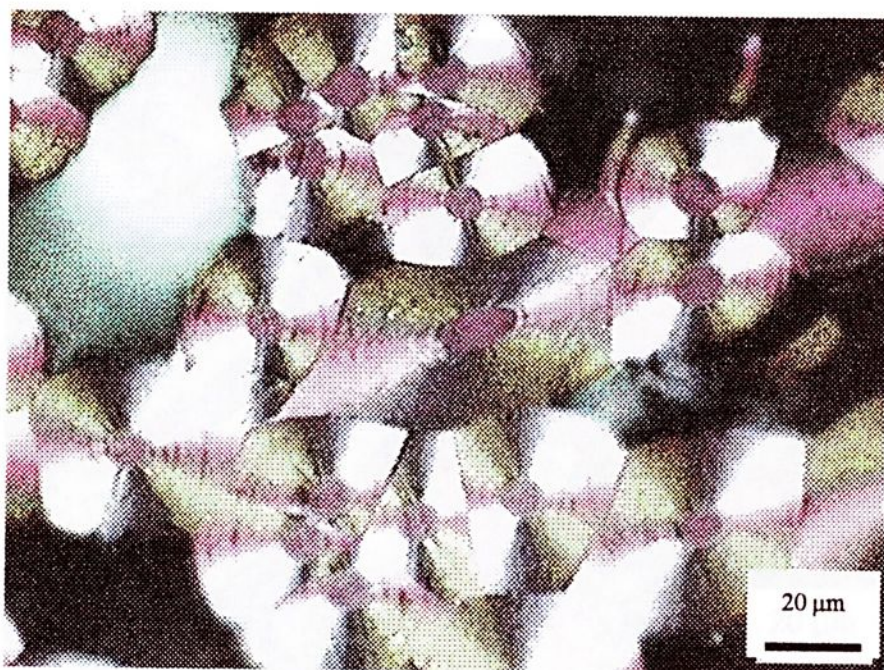


Figura 4.30 - Região da superfície da seção transversal do substrato impregnado por 48 horas com proporções de gases de 6:1 de N_2 e CH_4 .



Figura 4.31 - A fotomicrografia é do mesmo substrato da figura anterior porém na região central da amostra. Proporção gasosa de 6:1.



Figura 4.32 - Idem da figura anterior e na mesma região central da amostra. Proporção gasosa de 6:1 para o fluxo total de 2 L/min.

Diluindo ainda mais a mistura de gases de N_2 e CH_4 para proporção de 8:1 observa-se uma pequena diferença na intensidade de deposição do carbono pirolítico, [Figura 4.33 que é da região da superfície do substrato]. A Figura 4.34 apresenta a fotomicrografia da região do centro da seção transversal do substrato. Uma outra fotomicrografia da mesma região é apresentada na Figura 4.35.



Figura 4.33 - Fotomicrografia da região da superfície da seção transversal do substrato de fibras de carbono impregnado por 48 horas com os gases na proporção de 8:1, para um fluxo total de 2 L/min.

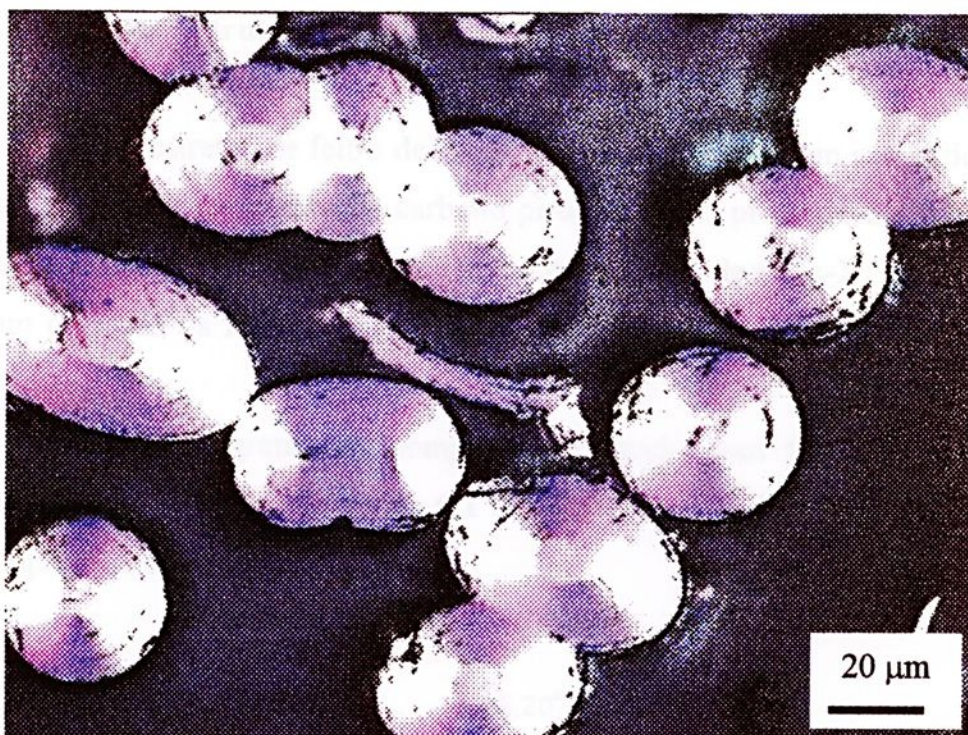


Figura 4.34 - Região central da seção transversal da mesma amostra da figura anterior. Proporção gasosa de 8:1 para o fluxo total de 2 L/min.

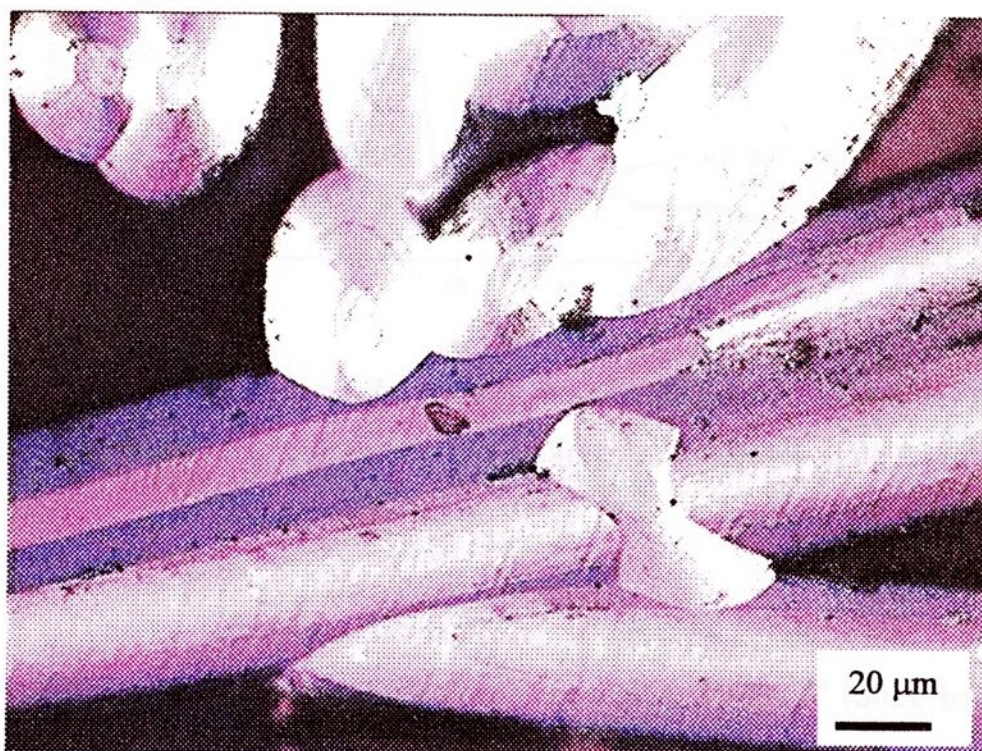


Figura 4.35 - Fotomicrografia da mesma região que a figura anterior, próxima à superfície.

4.1.3 - Análise Estrutural por Difração de Raios X

Os substratos de feltro de fibras de carbono, que foram submetidos ao tratamento de impregnação de carbono pirolítico pelo processo de infiltração gasosa, foram caracterizados pela técnica de difração de raios-X. As amostras foram retiradas da região central do substrato e preparados conforme o item 3.2.3.

Um difratograma do compósito reforçado com fibras de carbono utilizando a proporção gasosa de 6:1 de $N_2:CH_4$ para 2 L/min de fluxo total está apresentado na Figura 4.36.

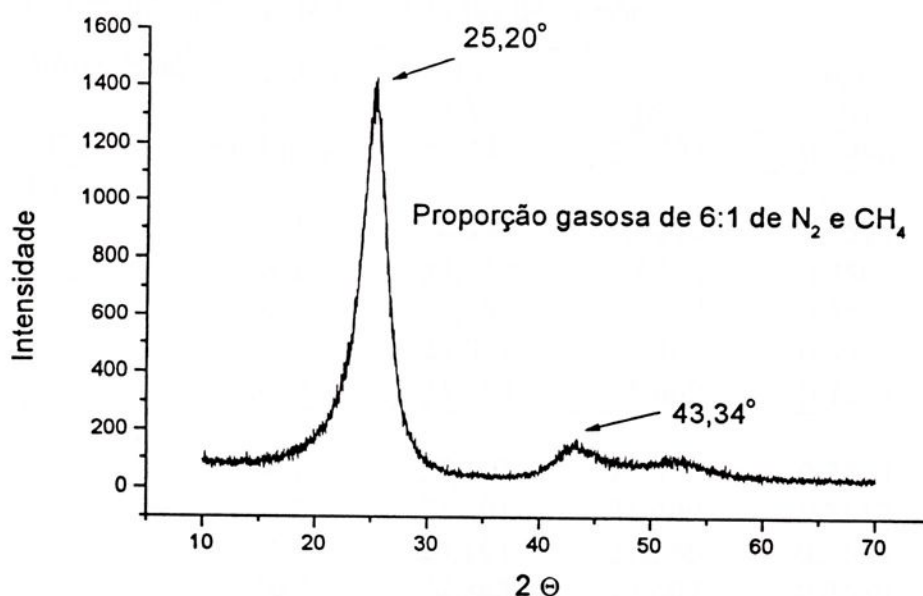


Figura 4.36 - Difratograma de raios-X do compósito de carbono reforçado com fibras de carbono impregnado por 48 horas com fluxo total de 2 L/min.

Pode-se observar nitidamente a presença de duas bandas características dos materiais carbonosos, na região 2θ de 25° (002), bastante evidente devido à elevada temperatura de impregnação, na região de 2θ de 42°

(001). A elevada temperatura de promove uma maior ordenação dos planos grafíticos na estrutura das fibras, evidenciado pelo pico.

Os difratogramas de raios-X de todos os compósitos de feltro de fibras de carbono forneceram os valores de L_c , d_{002} e L_a . A distância d_{002} é a distância interplanar, L_c é a altura do cristalito na direção normal ao eixo c e L_a é a largura do empilhamento. Esses valores foram calculados de acordo com as equações apresentadas no item 3.2.3. Difração de Raios-X, e estão apresentados na Tabela 4.13. Na mesma tabela também estão apresentados os valores para o carbono pirolítico.

Tabela 4.13 - Resultados das análises cristalográficas dos compósitos de carbono com substrato de feltro de fibras de carbono.

Fluxo total	Proporção (%)	L_c (Å)	L_a (Å)	d_{002} (Å)
Carbono	Pirolítico	50,346	25,603	0,3490
1 L/min				
	4:1	24,398	22,810	0,3524
	8:1	23,010	27,232	0,3507
	6:1	25,158	28,177	0,3531
	10:1	23,001	26,384	0,3533
	12:1	21,758	25,607	0,3533
2 L/min				
	4:1	25,161	27,426	0,3524
	6:1	24,401	26,420	0,3517
	8:1	25,161	27,266	0,3524
	10:1	22,363	25,607	0,3530
	12:1	21,761	26,399	0,3524

Com estes resultados podem ser plotados gráficos de distância interlaminar das camadas de carbono, como mostra a Figura 4.37, e da variação do tamanho do espaçamento das camadas de carbono para os dois diferentes fluxos toais, como mostra a Figura 4.38.

Da Figura 4.37, pode-se observar que existe uma tendência da distância interplanar d_{002} de aumentar com a diluição do gás metano, isto é, parece que maior concentração de carbono está forçando os planos a se



acomodar em mais do que quando da menor concentração de carbono na situação de maior diluição. Enquanto isso ocorre, o oposto é observado com o tamanho do espaçamento das camadas de carbono, isto é, quanto maior a diluição, menor é o tamanho do espaçamento Figura 4.38.

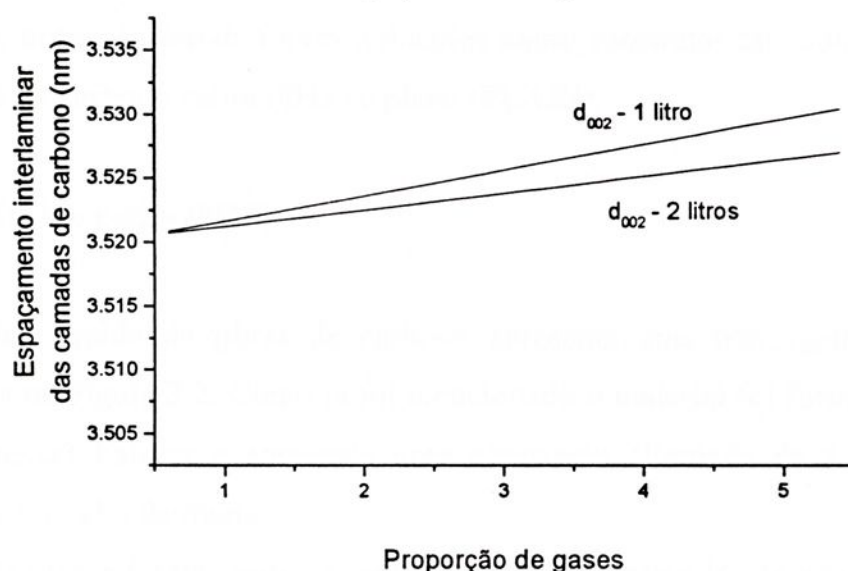


Figura 4.37 - Distancia interlaminar em função das proporções de gases utilizadas na impregnação do feltros de fibras de carbono.

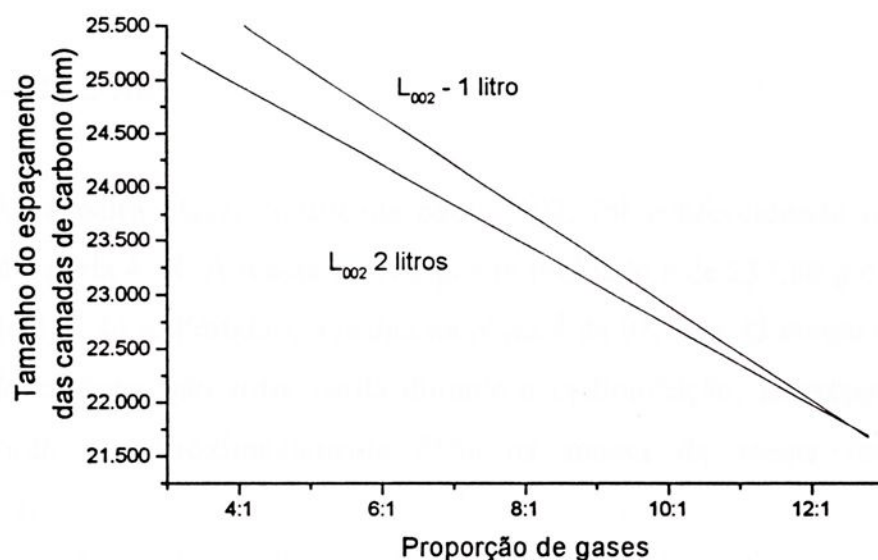


Figura 4.38 - Variação do tamanho do espaçamento das camadas de carbono para os dois diferentes fluxos totais, par os compósitos de feltro de fibras de carbono.

4.2 - Impregnação Gasosa de Carbono em Tecidos de Fibras de Carbono

Uma vez escolhida a melhor proporção volumétrica dos gases N_2 e CH_4 para impregnação gasosa de carbono em substratos de feltros de fibras de carbono, outros materiais foram utilizados como substratos tais como tecidos de fibras de carbono cetim (8HS) e plano (PLAIN).

4.2.1 - Tecido cetim (8HS)

Este tecido de fibras de carbono apresenta uma trançagem como a mostrada na Figura 3.2. Como já foi mencionado o material foi fornecido pela firma Hexcel Fabrics e apresenta uma trançagem alternada de 8 cabos da urdidura e 1 cabo da trama.

As placas foram confeccionadas com 8 (oito) camadas de tecidos, 4 x 4 espelho e codificadas como HXX, onde H é do tipo de tecido 8HS e XX é a numeração.

4.2.1.1 - Placa H02

A primeira placa, codificada como H02, foi confeccionada conforme mostra a Tabela 4.14. A massa do compósito moldado é de 251,80 g e a massa do tecido 156,34 g. Portanto, a resina na placa é de 95,46 g. O tecido cetim de fibras de carbono não sofre perda durante a carbonização, entretanto existe uma perda de aproximadamente 50% na massa da resina durante a carbonização.

Esta placa foi cortada em substratos de dimensões tais que coubessem no sistema de impregnação/deposição gasosa de carbono, isto é, 3,70 mm x 35,0 mm x 245,0 mm e as massas das placas antes e depois da carbonização estão apresentadas na Tabela 4.15. Os substratos foram então carbonizados



conforme foi descrito no item 3.1.3. Os substratos não carbonizados são considerados “moldados”, termo que será empregado doravante.

Tabela 4.14 - Confecção da placa H02 com a variação percentual das massas na condição de moldado e carbonizado da placa de tecido cetim.

Placa H02	Compósito	Tecido	Resina
Massa do compósito moldado (g)	251,80	156,34	95,46
% massa do compósito moldado	--	62,09	37,91
Massa do compósito carbonizado (g)	204,07	156,34	47,73
% massa do compósito carbonizado	--	76,61	27,50

Tabela 4.15 - Variação da massa após o tratamento de carbonização

Identificação	Massa (g)		Perda (%)
	antes	após	
H02 - 1	39,95	32,85	17,8
H02 - 2	40,46	33,01	18,4
H02 - 3	40,47	33,06	18,3
H02 - 4	41,32	33,12	19,8
H02 - 5	41,27	moldado	--
H02 - 6	41,41	moldado	--

Utilizando as massas específicas depois da carbonização das placas, obtém-se os seguintes valores do percentual em volume de fibras de carbono, de

carbono proveniente da resina carbonizada e de vazios presentes no substrato produzido e estão apresentados na Tabela 4. 16

Tabela 4.16 - Percentual de fibras, carbono e de vazios na Placa H02

% volume de fibras (%)	% volume de carbono (%)	Vazios (%)
45,1	18,9	36

4.2.1.1.1 - Placa H02 - 1

Desta série, a amostra H02-1 foi escolhida para a primeira série de impregnação/deposição de carbono neste tipo de tecido e a variação da massa está apresentada na Tabela 4.17. A Figura 4.39 mostra a variação da massa após diferentes tratamentos da amostra H02-1.

Tabela 4.17 - Variação da massa após tratamento de impregnação

Condição do compósito	Massa (g)
Moldado	39,95
Carbonizado	32,85
Tratamento de 48 horas	35,02
Tratamento de 96 horas	36,42

É importante mencionar que, após as primeiras 48 horas de tratamento de impregnação/deposição, o sistema foi desativado e o substrato foi então

reposicionado girando-o de 180° em torno do eixo transversal do tubo cilíndrico de sílica do forno.

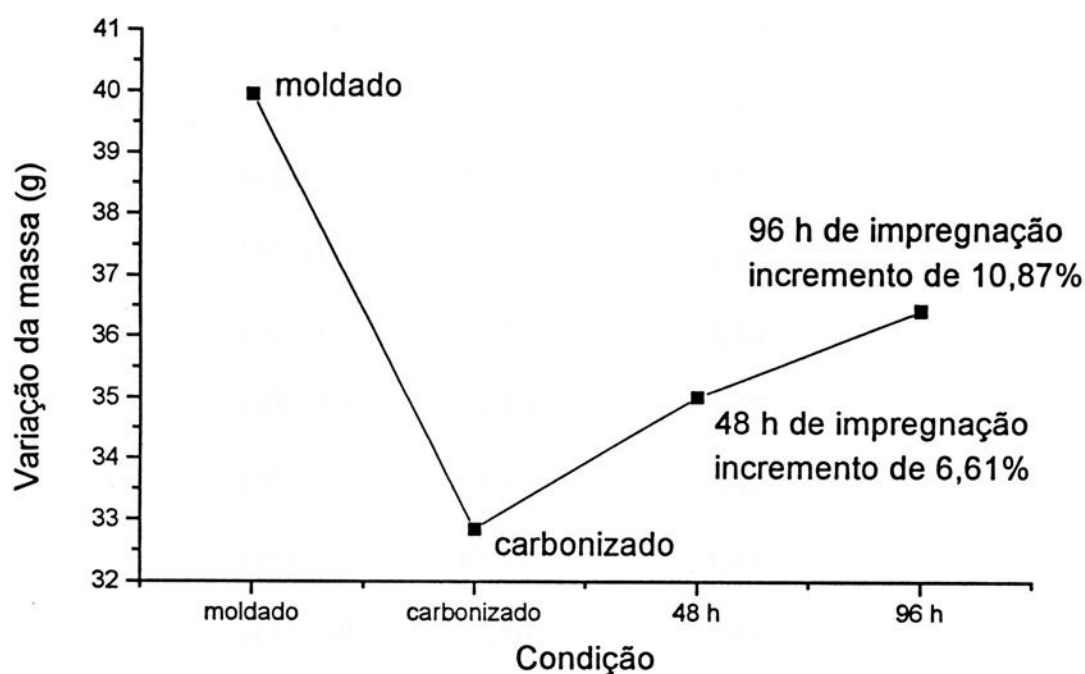


Figura 4.39 - Variação da massa para os diferentes processos de tratamento submetido na amostra H02-1.

Este substrato, H02-1, foi cortado em 11 (onze) amostras para determinação da massa específica aparente ao longo do comprimento do substrato.

A Tabela 4.18, mostra os valores da massa específica aparente e também a porosidade aparente. Com os dados obtidos nesta tabela foi traçado um gráfico para mostrar a relação porosidade e massa específica [Figura 4.40].

Tabela 4.18 - Valores da massa específica e porosidade aparente depois de 96 horas de impregnação gasosa de carbono.

Amostra	Porosidade aparente (%)	Massa específica aparente (g/cm ³)
H02-1-1	12,57	1,47
H02-1-2	15,73	1,42
H02-1-3	17,08	1,41
H02-1-4	15,34	1,44
H02-1-5	14,89	1,47
H02-1-6	14,95	1,42
H02-1-7	17,43	1,41
H02-1-8	17,10	1,43
H02-1-9	15,40	1,43
H02-1-10	16,78	1,42
H02-1-11	18,57	1,40

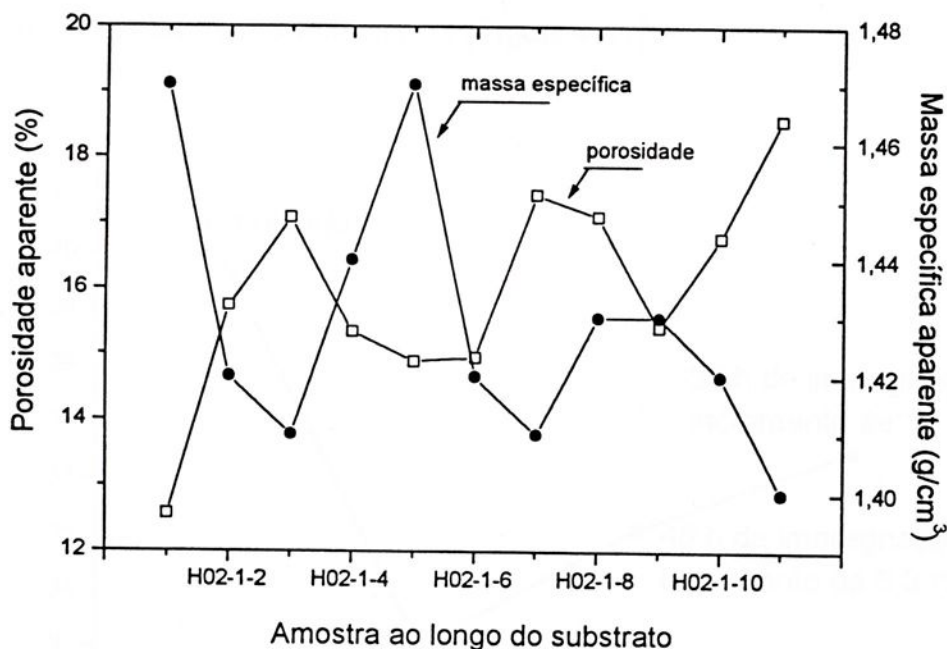


Figura 4.40 - Gráfico mostrando a relação porosidade e massa específica.

4.2.1.1.2 - Placa H02 - 2

A segunda placa a ser submetida ao tratamento de impregnação gasosa de carbono foi a H02 - 2 [Tabela 4.19].

Tabela 4.19 - Variação da massa após tratamento de impregnação da placa H02 - 2

Condição	Massa (g)
Moldado	40,46
Carbonizado	33,01
Tratamento de 48 horas	35,10
Tratamento de 96 horas	36,49

Com os dados obtidos, foi construído um gráfico da variação da massa em função dos diferentes tratamentos [Figura 4.41].

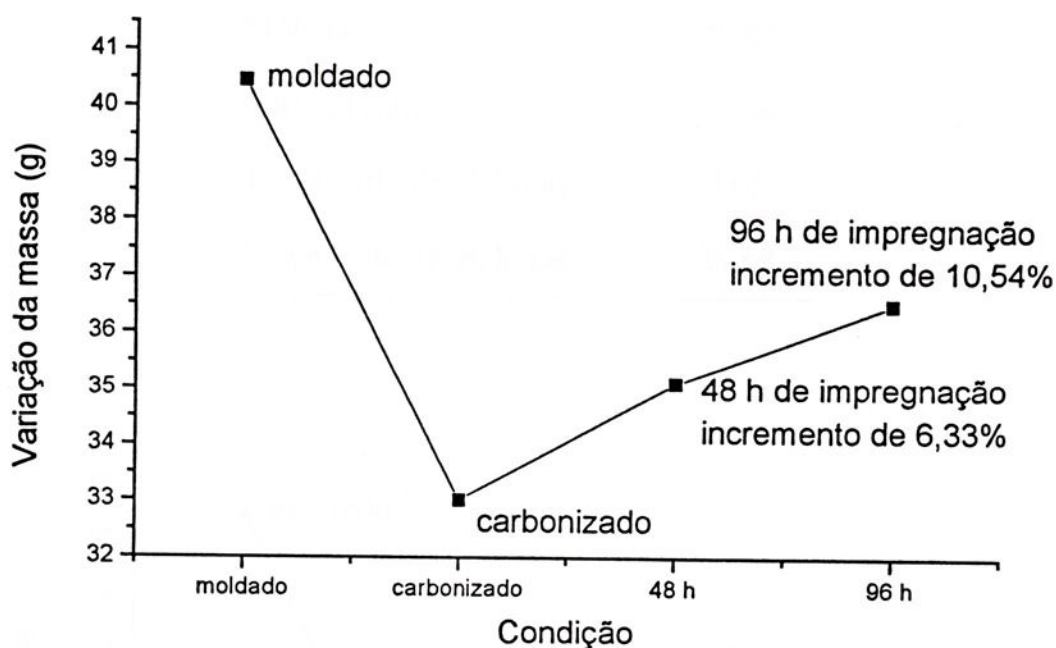


Figura 4.41 - Variação da massa em função dos diferentes tratamentos submetidos na amostra H02-2.

4.2.1.1.3 - Placa H02 - 3

A terceira placa a ser submetida ao tratamento de impregnação gasosa de carbono foi a H02 - 3, conforme mostra a Tabela 4.20.

Com os dados obtidos, um gráfico da variação da massa em função dos diferentes tratamentos foi construído e apresentado na Figura 4.42.

Tabela 4.20 - Variação da massa após tratamento de impregnação da placa H02 - 3

Condição	Massa (g)
Moldado	40,47
Carbonizado	33,06
Tratamento de 48 horas	34,5
Tratamento de 96 horas	36,68

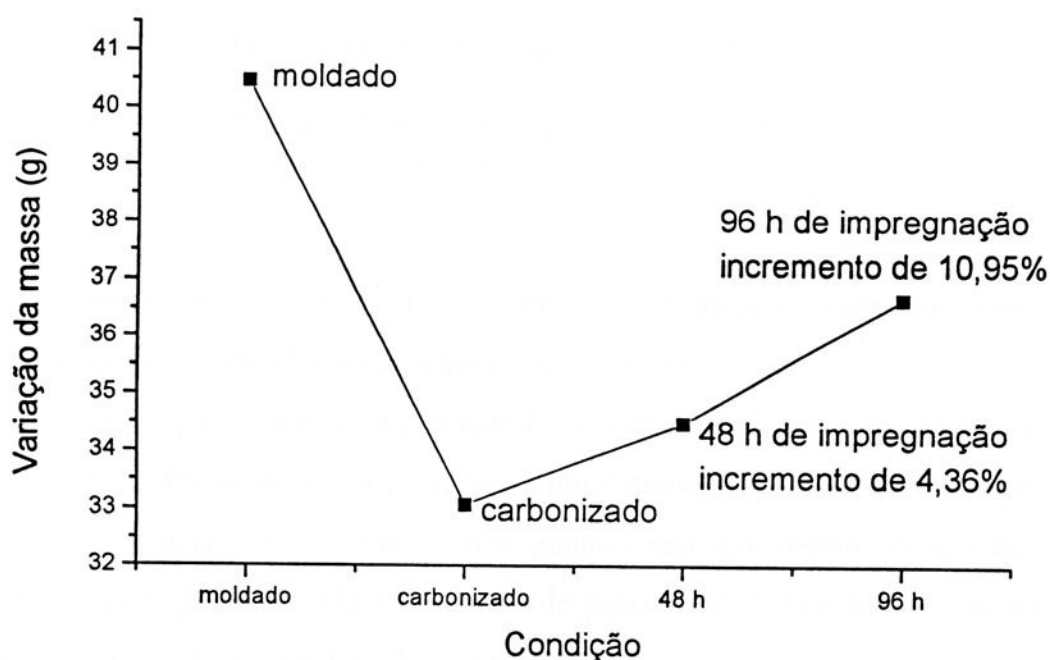


Figura 4.42 - Variação da massa para os diferentes tratamentos submetidos na amostra H02-3.

4.2.1.1.4 - Placa H02 - 4

A terceira placa a ser submetida ao tratamento de impregnação gasosa de carbono foi a H02 - 4, conforme mostra a Tabela 4.21.

Tabela 4.21 - Variação da massa após tratamento de impregnação da placa H02 - 4

Condição	Massa (g)
Moldado	41,32
Carbonizado	33,12
Tratamento de 48 horas	35,20
Tratamento de 96 horas	36,01

Com os dados obtidos, foi construído um gráfico da variação da massa em função dos diferentes tratamentos [Figura 4.43].

A variação da massa em relação às diversas condições estão reunidas na Tabela 4.22. Plotando todas as curvas num mesmo gráfico, observa-se que a variação da massa nas perdas e nos ganhos não apresentam discrepâncias significativas [Figura 4.44]. Em termos de percentual, a Tabela 4.23 mostra a variação de perda e do ganho de massa.

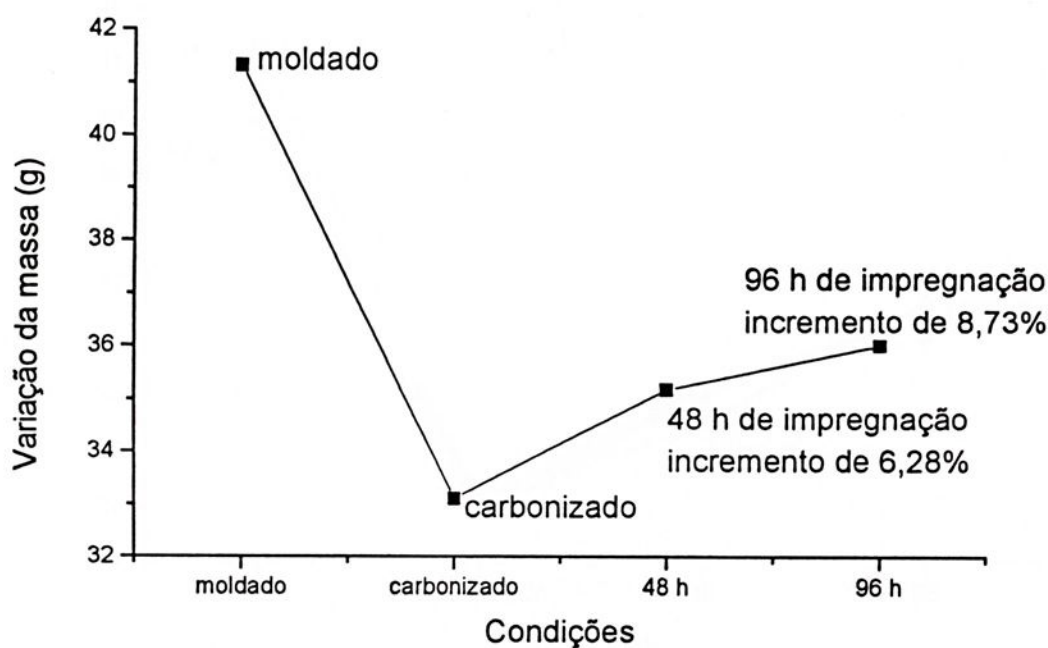


Figura 4.43 - Variação da massa em função dos diferentes tratamentos submetidos na amostra H02-4.

Tabela 4.22 - Variação da massa em função das diferentes condições submetidas nos substratos

Condição	Massa (g)			
	H02-1	H02-2	H02-3	H02-4
Moldado	39,95	40,56	40,47	41,32
Carbonizado	32,85	33,01	33,06	33,12
Tratamento de 48 horas	35,02	35,10	34,50	35,20
Tratamento de 96 horas	36,42	36,49	36,68	36,01

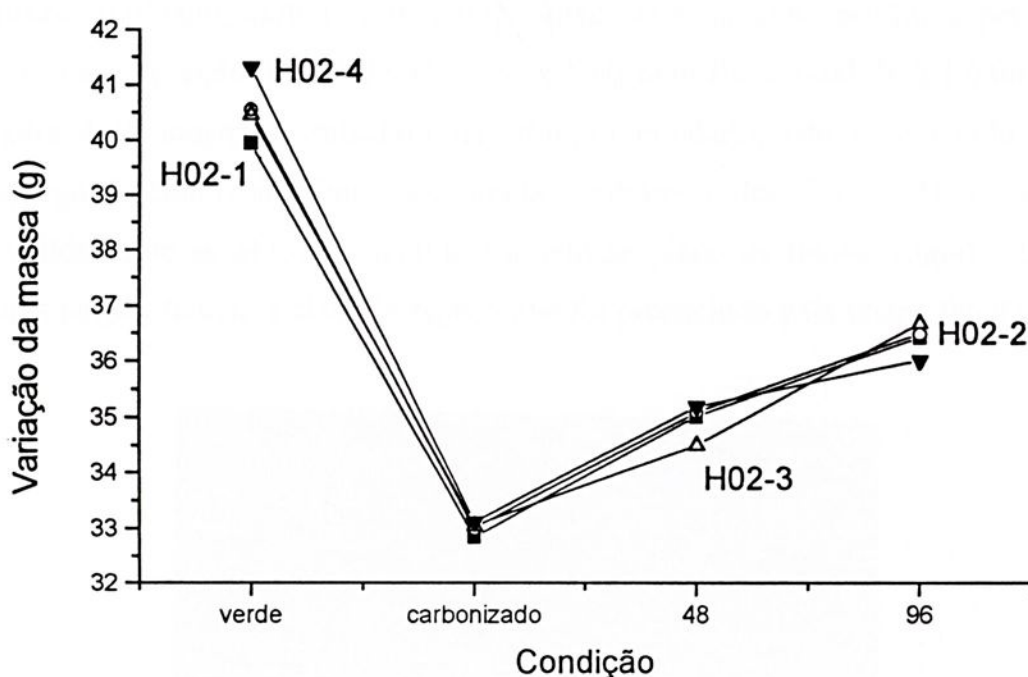


Figura 4.44 - Os quatro substratos da série H02 apresentados num gráfico da variação da massa em relação a condição do material.

Tabela 4.23 - Percentual de variação da massa para diferentes condições dos substratos H02-1 a H02-4

Condição	Percentual da variação (%)			
	H02-1	H02-2	H02-3	H02-4
Moldado	-1,54	-0,04	-0,26	1,84
Carbonizado	-0,48	0,00	0,15	0,33
Tratamento de 48 horas	0,19	0,41	-1,30	0,70
Tratamento de 96 horas	0,05	0,25	0,77	-1,07

Para acompanhar a evolução dos tratamentos sofridos pelos substratos de tecidos de fibras de carbono, foram feitas fotomicrografias de substratos na

situação moldado, carbonizado e impregnado com carbono pirolítico por 96 horas na proporção de 6:1 de gases N_2 e CH_4 com fluxo total de 2 L/min. A Figura 4.45 mostra o substrato na situação moldado, isto é, o tecido foi impregnado com resina fenólica e curada, conforme o item 3.1.5.1. Observam-se nitidamente as fibras no sentido paralelo ao plano da fotomicrografia e as fibras perpendiculares além de espaço que foi preenchido pela resina fenólica.

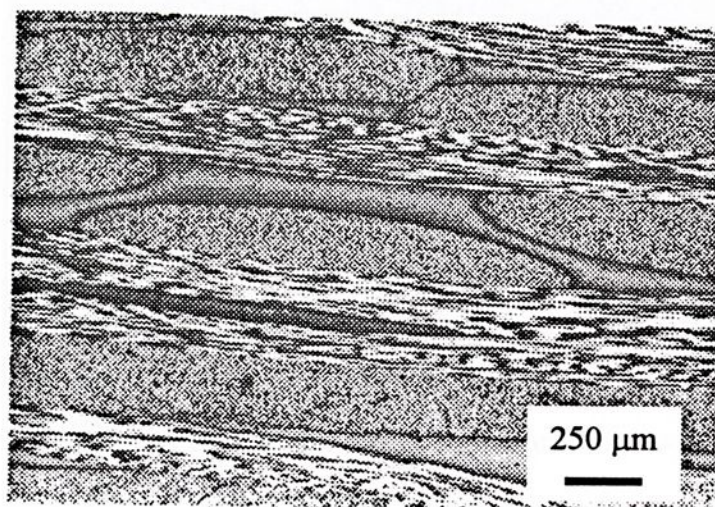


Figura 4.45 - Fotomicrografia do substrato de tecido 8HS impregnado com resina fenólica e curada, mostrando as fibras. MOLP.

Depois de impregnado, o substrato sofreu um tratamento de carbonização em atmosfera inerte utilizando o forno descrito no item 3.1.5.2. A Figura 4.46 é a fotomicrografia do substrato após esse tratamento, obtida com microscópio óptico de luz polarizada, que revela a presença de diversas trincas do feixe (Gao et al, 1994), indicadas pelas setas.

O substrato de tecido de fibras de carbono foi então submetido ao tratamento de impregnação por 96 horas em duas etapas de 48 horas cada. A impregnação do carbono pirolítico pode ser observado nas áreas de fraturas da matriz (indicadas pelas setas) conforme mostram as Figuras 4.47 e 4.48.

Utilizando o microscópio eletrônico de varredura foi feito um estudo analisando a superfície fraturada de um substrato após tratamento de 96 horas

de impregnação. A Figura 4.49 mostra a fotomicrografia da superfície fraturada revelando as fibras de carbono e a impregnação que ocorreu mais intensamente nos espaços vazios e menos entre as fibras, obtida num microscópio eletrônico de varredura.

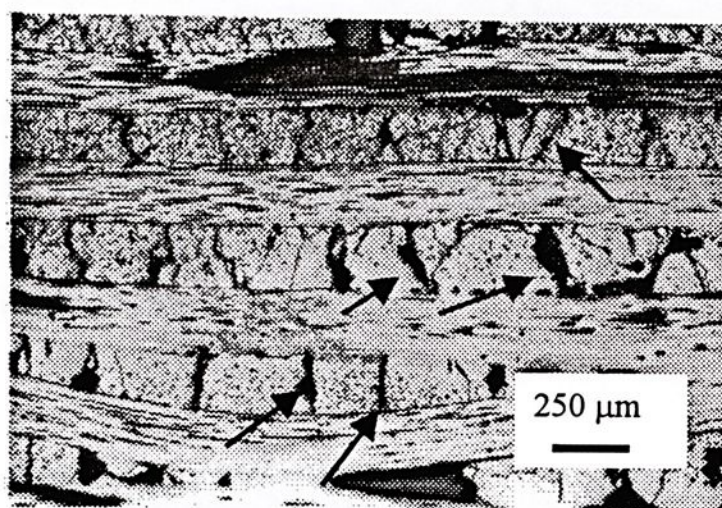


Figura 4.46 - Substrato de tecido de fibras de carbono 8HS após o tratamento de carbonização. MOLP

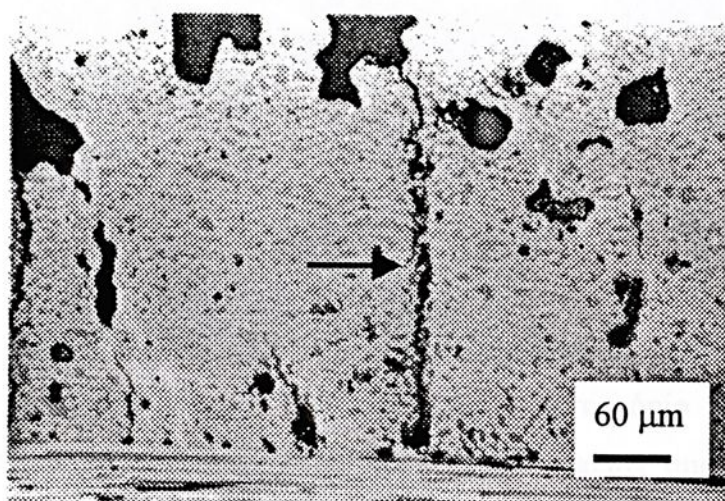


Figura 4.47 - Fotomicrografia do substrato de tecido 8HS após o tratamento de impregnação por 96 horas. MOLP

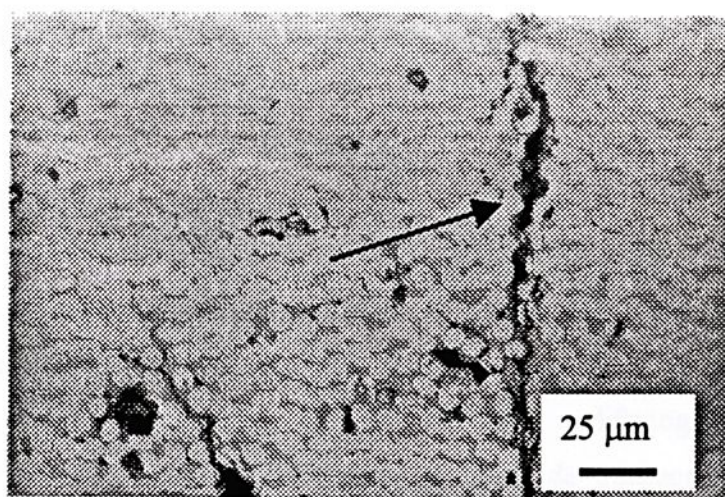


Figura 4.48 - Fotomicrografia do mesmo substrato que a figura anterior com um aumento maior. MOLP

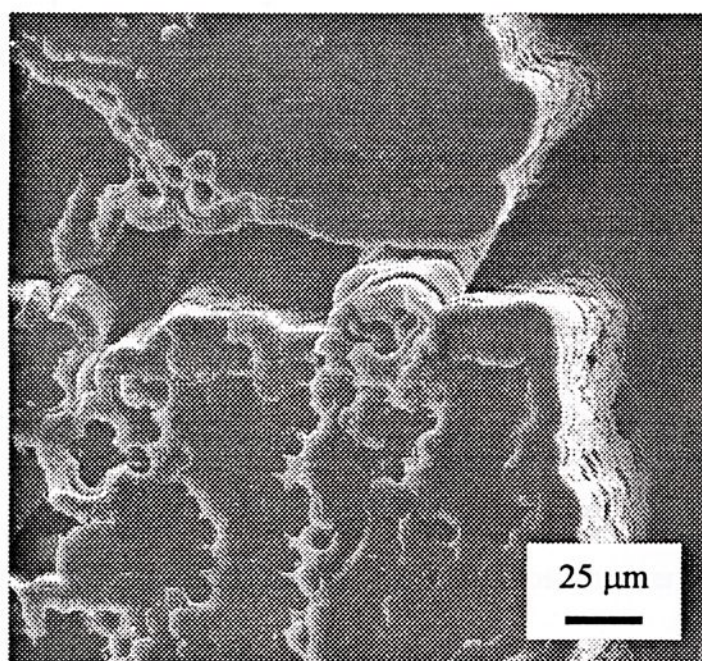


Figura 4.49 - Fotomicrografia obtida pelo microscópio eletrônico de varredura, revelando a impregnação nos espaços vazios que envolvem as fibras. MEV

4.2.1.2 - Análise de Difração de Raios-X do Compósito Reforçado com Tecido Cetim

O tecido cetim apresentou um comportamento já esperado. O tecido na condição de impregnado por resina fenólica, isto é moldado, apresentou apenas carbono das fibras de reforço; portanto, a intensidade de raios-X é menor comparando com os demais tratamentos. A carbonização do substrato, trouxe como consequência aumento no teor de carbono. Por isso, o difratograma mostra uma elevação na intensidade. Finalmente, após 96 horas de impregnação de carbono pirolítico era de se esperar uma aumento ainda maior na intensidade, e isso pode ser observado na Figura 4.50.

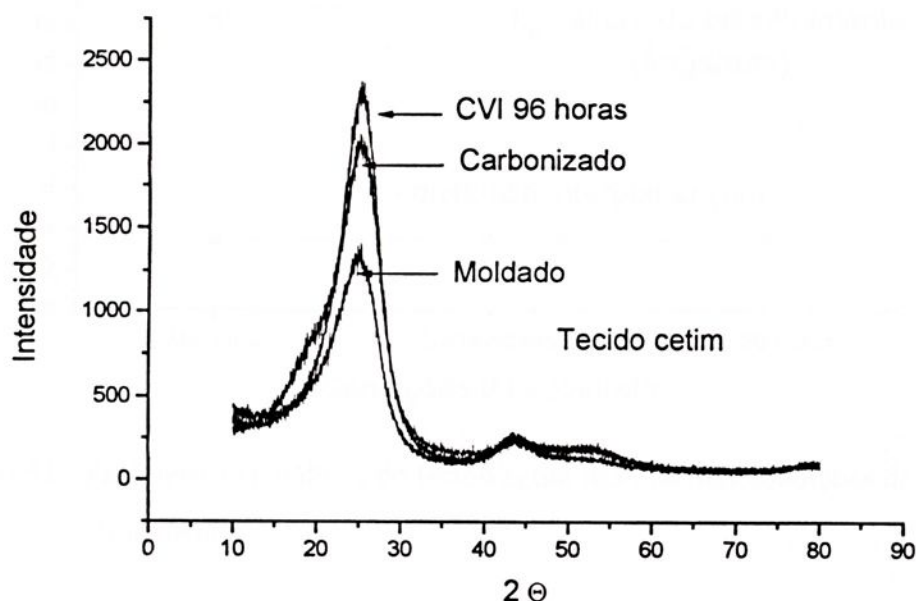


Figura 4.50 - Difratograma combinado dos substratos em diversas condições.

Dos difratogramas obtidos foi plotado um gráfico dos parâmetros cristalinos L_c , L_a e d , em função das condições de tratamentos em que foram submetidos os substratos, como mostra a Figura 4.518. Pode-se observar um ligeiro aumento nas dimensões de L_c e L_a com o tratamento. Um comportamento semelhante foi observado por Emmerich (1995), quando do estudo de cristalinidade em carbono. O mesmo justifica que na faixa de temperaturas entre 1000 e 1200 °C. Os cristalitos coalescem ao longo do eixo c (L_c) num processo termicamente ativado. Durante este

processo há uma superposição de duas camadas diferentes de carbono e a coalescência resulta num aumento da dimensão L_c . Já o comprimento L_a apresenta um comportamento semelhante, pois se trata de coalescência de cristalitos ao longo do eixo a, resultando em um aumento da dimensão L_a e, portanto, uma redução em número de cristalitos. As dimensões de L_a e L_c tornam-se bastante evidentes para temperaturas acima de 1500 °C.

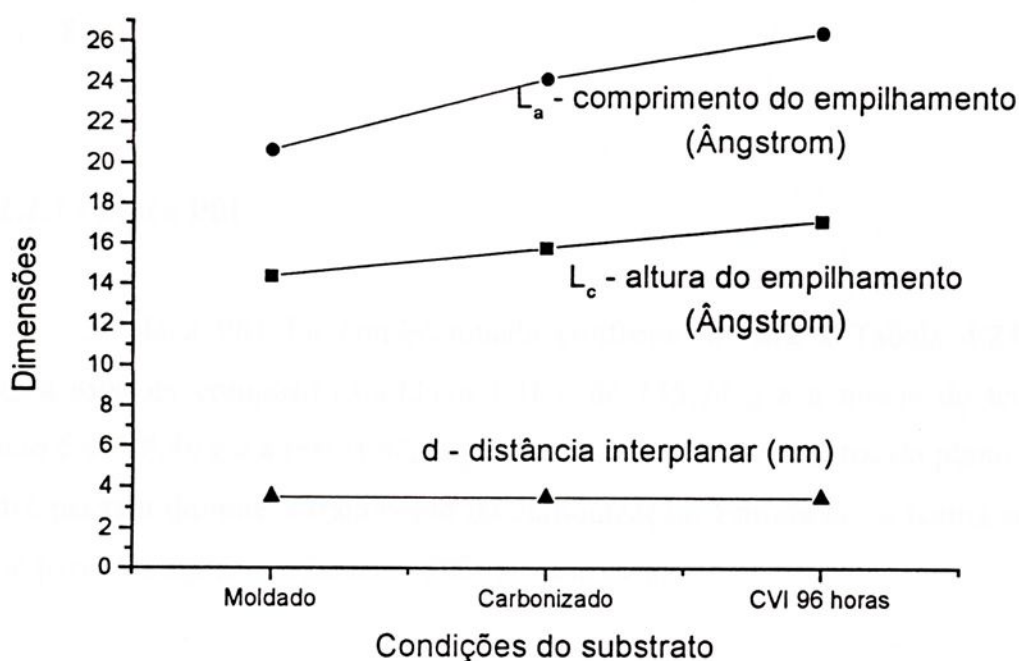


Figura 4.51 - Parâmetros cristalinos do tecido cetim nas diversas condições de tratamento.

4.2.2 - Tecido Plano

O tecido Plano de fibras de carbono possui a trançagem 1 x 1, isto é, 1 cabo da urdidura e 1 cabo da trama, conforme mostra a Figura 3. 1

Neste processo, as placas foram confeccionadas com 8 (oito) camadas de tecidos, 4 x 4 espelho e codificadas como PXX, onde P é o tipo de tecido Plano e XX é a numeração. As placas foram impregnadas com resina fenólica Resol 8121.

4.2.2.1 - Placa P01

A placa P01 foi confeccionada conforme mostra a Tabela 4.24. A massa total da compósito moldado P01 é de 155,74 g e a massa do tecido plano é de 88,46 g e a resina 67,28 g. As fibras de carbono do tecido plano não sofre perdam durante o tratamento de carbonização. Entretanto, a resina sofre uma perda de aproximadamente 50% no processo.

Tabela 4.24 - Parâmetros da placa P01

Placa P01	compósito	tecido	resina
Massa do compósito moldado (g)	155,74	88,46	67,28
% massa do compósito moldado		56,80	43,20
Massa do compósito carbonizado (g)	122,10	88,46	33,64
% massa do compósito carbonizado		72,45	27,55

A placa obtida foi seccionada em dimensões já descritas no item 4.2.1.1. As tiras foram caracterizadas para então submetê-las ao tratamento de

carbonização. As massas antes e depois do tratamento são apresentadas na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 - Variação da massa após o tratamento de carbonização das partes seccionadas da placa P01

Identificação	Massa (g)		Perda (%)
	antes	depois	
P01 - 1	20,59	14,89	27,7
P01 - 2	21,06	16,23	22,9
P01 - 3	18,95	15,54	18,0
P01 - 4	19,86	14,87	25,1
P01 - 5	20,84	16,41	21,3
P01 - 6	18,88	16,07	14,9
P01 - 7	20,08	15,70	21,8

Com as massas específicas aparentes das tiras, podem-se determinar o percentual em volume de fibras de carbono, do carbono proveniente da carbonização da resina fenólica e de vazios que estão presentes no compósito reforçado com tecido plano de fibras de carbono. Estes valores estão apresentados na Tabela 4.26.

Tabela 4.26 - Percentual de fibras, carbono e de vazios na placa P01

% volume de fibras (%)	% volume de carbono (%)	Vazios (%)
44,2	19,6	36,2

4.2.2.1.1 - Placa P01-1

O substrato P01-1 foi impregnado por 96 horas em duas etapas de 48 horas. A variação da massa está apresentada na Tabela 4.27. O gráfico da variação da massa em função das diferentes condições submetidas ao substrato está mostrado na Figura 4.52.

Tabela 4.27 - Variação da massa após tratamento de impregnação da placa P01-1

Condição	Massa (g)
Moldado	20,59
Carbonizado	14,89
Tratamento de 48 horas	16,60
Tratamento de 96 horas	17,07

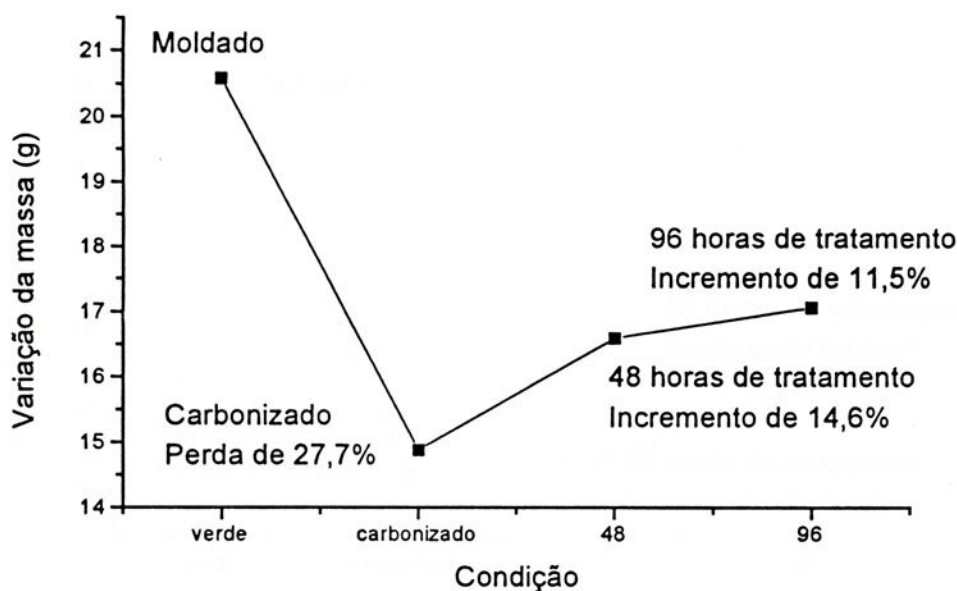


Figura 4.52 - Variação da massa para os diferentes processos de tratamento submetido na amostra P01-1.

4.2.2.1.2. - Placa P01-2

O substrato P01-2 também foi impregnado por 96 horas em duas etapas de 48 horas e a variação da massa está apresentada na Tabela 4.28. O gráfico da variação da massa em função das diferentes condições submetidas ao substrato está mostrado na Figura 4.53.

Tabela 4.28 - Variação da massa após impregnação na placa P01-2

Condição	Massa (g)	Variação (%)
moldado	21,06	
carbonizado	16,23	-22,9
tratamento de 48 horas	16,46	1,4
tratamento de 96 horas	17,34	6,8

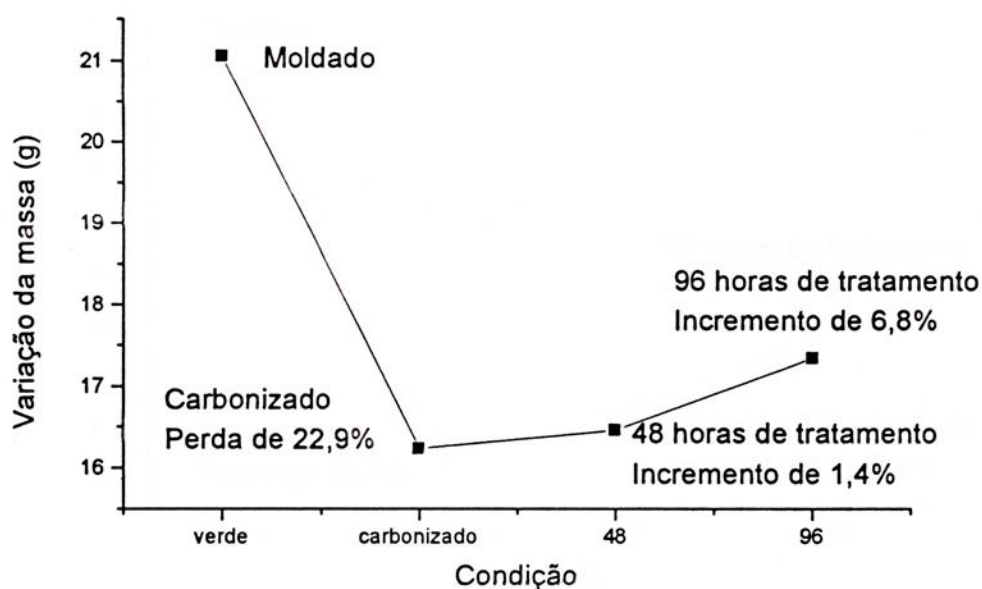


Figura 4.53 - Variação da massa para os diferentes processos de tratamento submetido na amostra P01-2.

4.2.2.1.3. - Placa P01-3

O substrato P01-3 também foi impregnado por 96 horas em duas etapas de 48 horas e a variação da massa está apresentada na Tabela 4.29. O gráfico da variação da massa em função das diferentes condições submetidas ao substrato está mostrado na Figura 4.54.

Tabela 4.29 - Variação da massa após impregnação na placa P01-3

Condição	Massa (g)	Variação (%)
moldado	18,95	
carbonizado	15,18	-19,9
tratamento de 48 horas	15,73	3,6
tratamento de 96 horas	16,45	8,4

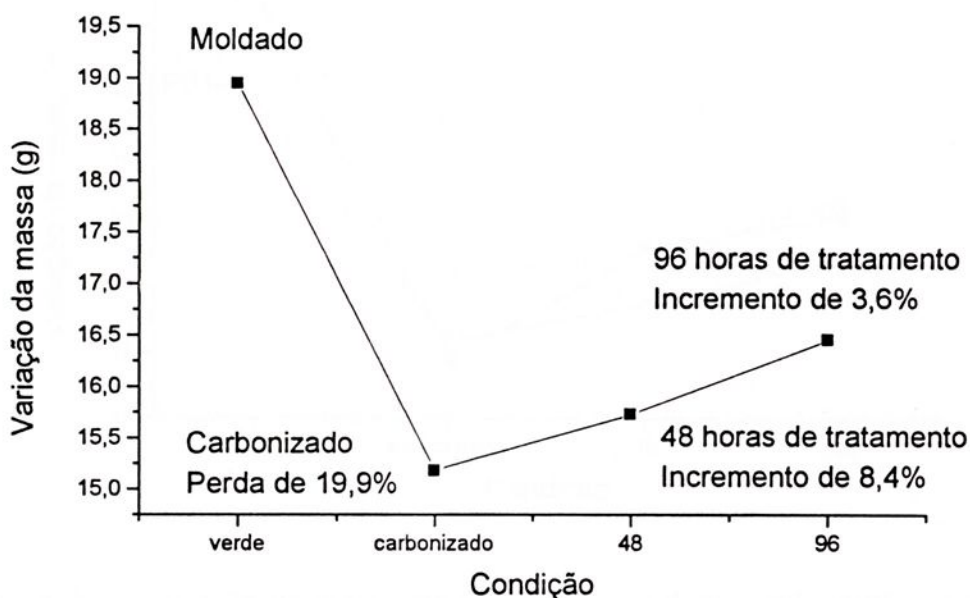


Figura 4.54 - Variação da massa para os diferentes processos de tratamento submetido na amostra P01-3.

No caso deste tipo de tecido plano, a variação da massa nas perdas e nos ganhos são sensivelmente diferentes como se pode observar na Figura 4.55.

O substrato de tecido plano de fibras de carbono no estado moldado, impregnado apenas com resina fenólica resol 8121, revela fibras paralelas e perpendiculares ao plano da imagem, alternadamente 1x1 [Figura 4.56]. Depois da carbonização, o feixe de fibras de carbono dividem-se em muitas trincas [Figura 4.57], (Gao et al, 1994). Com o substrato já carbonizado, o tratamento de impregnação foi realizado por 96 horas em duas etapas de 48 horas cada com proporção gasosa de 6:1 de N_2 e CH_4 com fluxo total de 2 L/min. A Figura 4.58 apresenta a fotomicrografia do mesmo substrato após o tratamento de impregnação. A Figura 4.59. é a mesma amostra da figura anterior, mas com uma ampliação maior, revelando a deposição na superfície da trinca do feixe, indicada pelas setas.

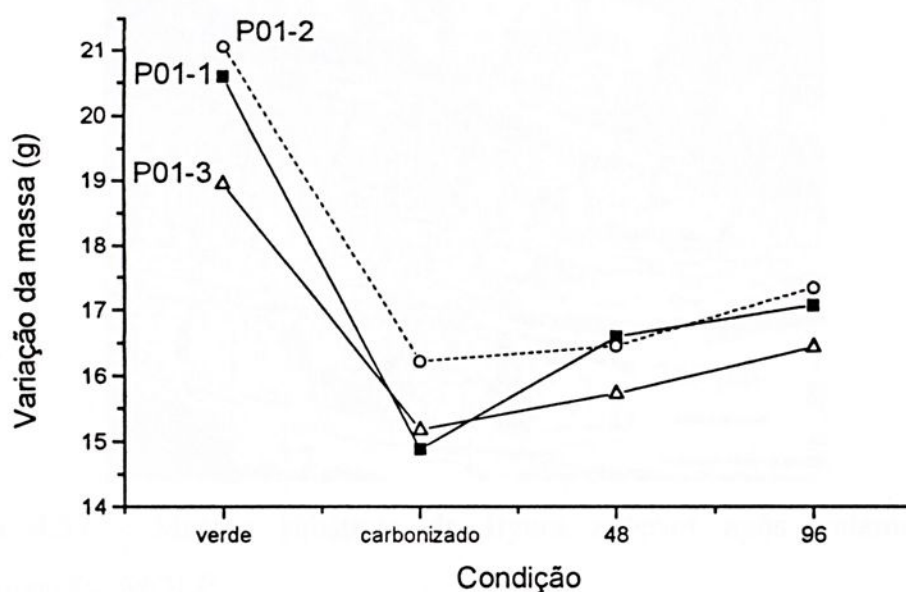


Figura 4.55 - Variação da massa em relação às condições submetidas aos três substratos.

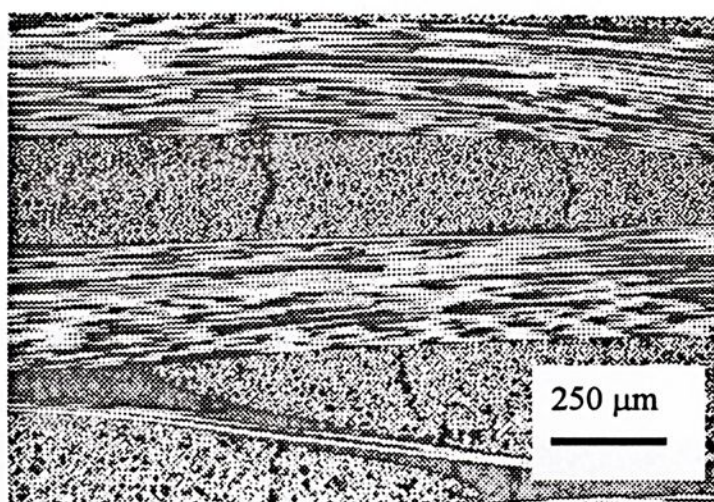


Figura 4.56 - Substrato de tecido plano de fibras de carbono, no estado moldado. MOLP

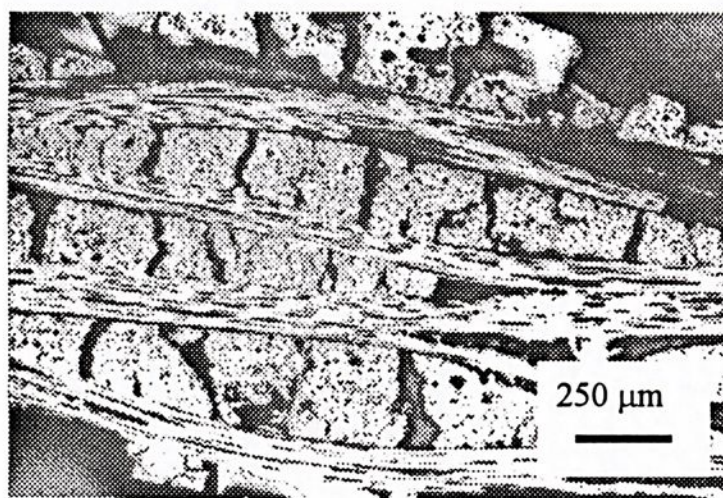


Figura 4.57 - Mesmo substrato da figura anterior após tratamento de carbonização. MOLP

Utilizando-se do microscópio eletrônico de varredura (MEV) outras fotomicrografias foram feitas como discutidas a seguir. A Figura 4.60 mostra uma superfície fraturada do substrato em questão revelando fibras de carbono

nos sentidos paralelo e perpendicular ao plano da imagem. Do mesmo substrato observa-se uma impregnação em torno das fibras nas regiões onde predominam vazios e não entre as fibras em si [Figura 4.61].

A Figura 4.62 é a mesma amostra da figura anterior mas com maior ampliação, revelando um detalhe da impregnação de carbono pirolítico nas fibras de carbono. A Figura 4.63 mostra em detalhes apenas uma fibra impregnada de carbono pirolítico. Estas fotomicrografias diferem daquelas apresentadas por Benzinger et al (1999)

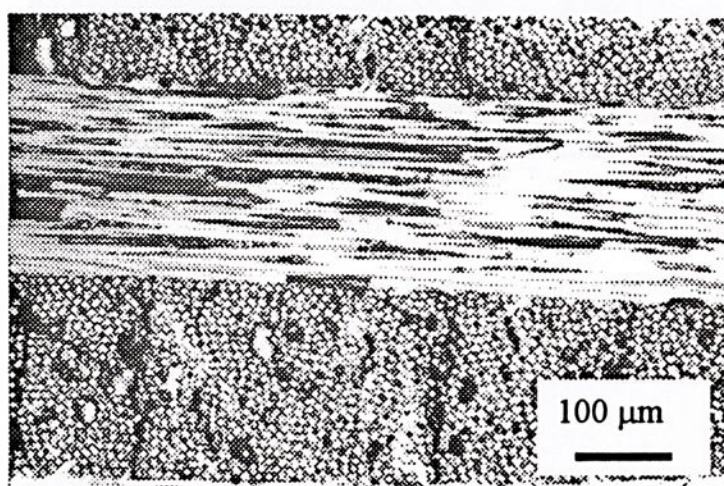


Figura 4.58 - Fotomicrografia do substrato de tecido Plain após tratamento de impregnação por 96 horas. MOLP

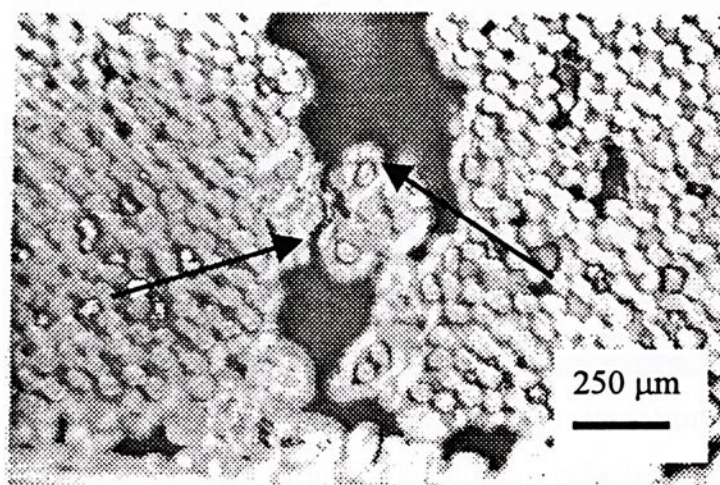


Figura 4.59 - Mesmo substrato da figura anterior mas com ampliação maior. MOLP

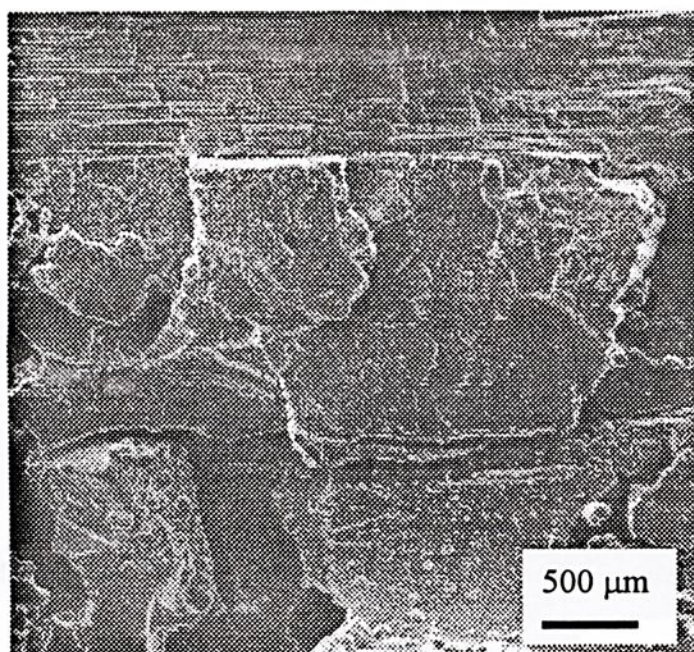


Figura 4.60 - Substrato de tecido plano após impregnação de carbono por 96 horas revelando fibras de carbono nas direções paralelas e perpendiculares ao plano da imagem. MEV

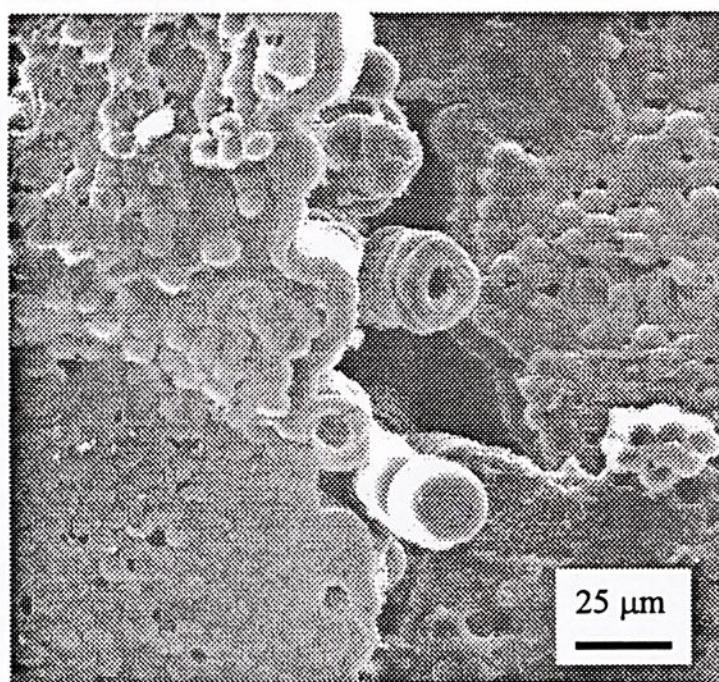


Figura 4.61 - Fotomicrografia do substrato após impregnação revelando deposição de carbono pirolítico, principalmente nas áreas onde existem vazios e não entre as fibras. MEV

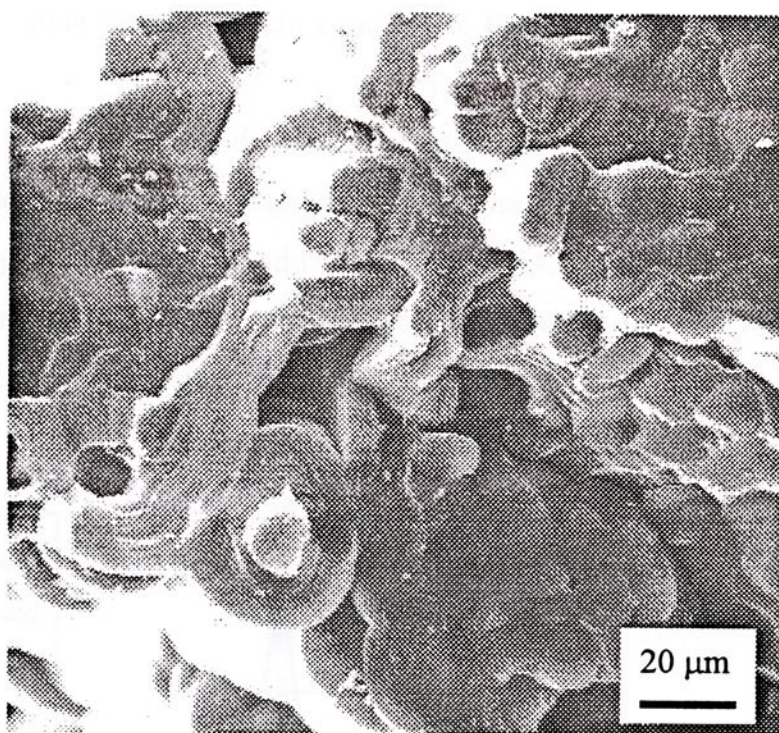


Figura 4.62 - Fotomicrografia do mesmo substrato da figura anterior mas com maior ampliação revelando em detalhes a impregnação de carbono nas fibras. MEV

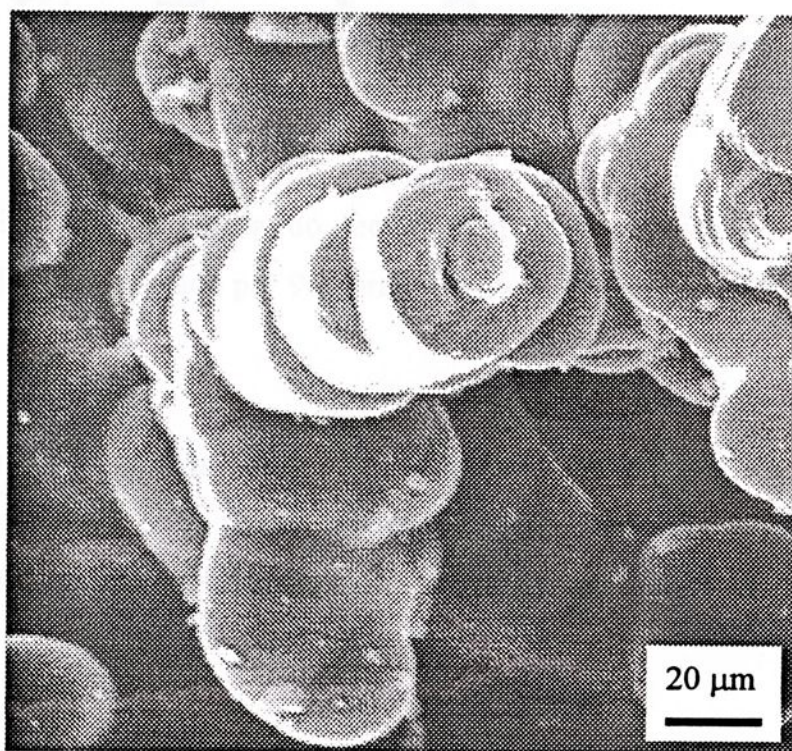


Figura 4.63 - Idem da figura anterior, revelando em detalhe uma fibra impregnada com carbono pirolítico. MEV

4.2.2.2 - Análise de Raios-X do Compósito Reforçado com Tecido Plano

Os difratogramas do tecido plano nas condições de moldado, carbonizado e após um tratamento de impregnação de 96 horas reunidos num só gráfico pode ser representado pela Figura 4.64. Dentro de uma margem de erros o primeiro pico é na região de 25° e o segundo pico na região de 43° , como era de se esperar para os materiais carbonosos.

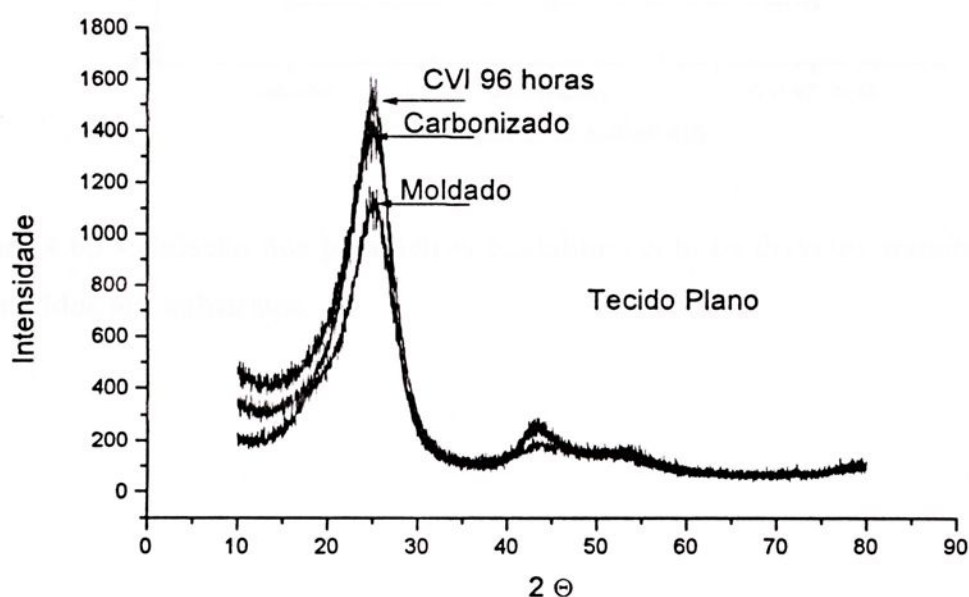


Figura 4.64 - Difratograma do tecido plano nas condições de moldado, carbonizado e impregnado por 96 horas com carbono pirolítico.

Dos difratogramas obtidos pode-se plotar um gráfico dos parâmetros cristalinos L_c , L_a e d em função das condições de tratamentos em que foram submetidos os substratos. Isso pode ser observado na Figura 4.65.

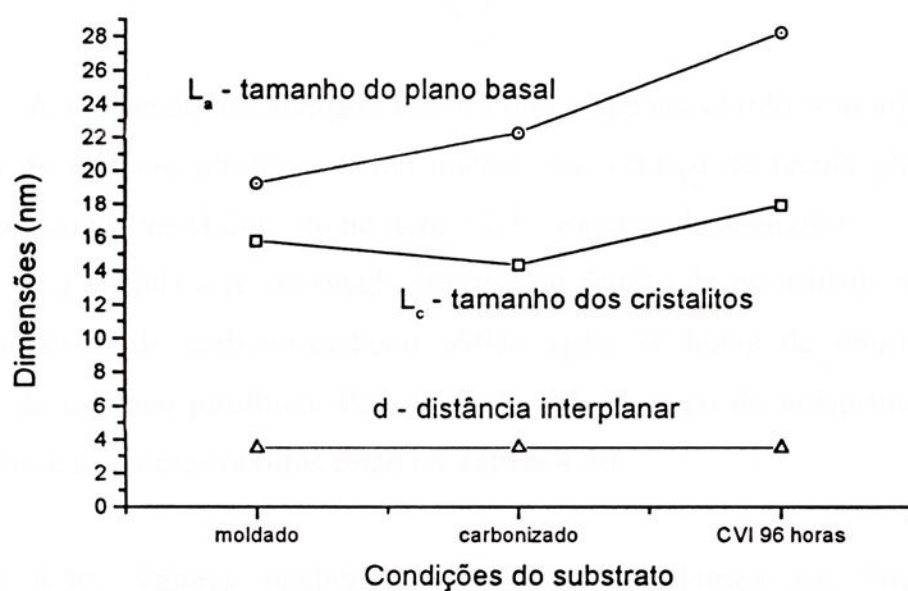


Figura 4.65 - Relação dos parâmetros cristalinos com os diversos tratamentos submetidos aos substratos.

4.3 - Resistividade Elétrica dos Compósitos.

A análise da resistividade elétrica do compósito obtido com infiltração gasosa de carbono pirolítico numa matriz com reforço de tecido plano, foi realizada conforme já descrito no item 3.2.5 - Resistividade elétrica.

Foi medida a resistividade elétrica em função da porosidade aparente do compósito de carbono-carbono obtido após 96 horas de impregnação gasosa de carbono pirolítico. Essa medição foi ao longo do comprimento do substrato e os valores obtidos estão na Tabela 4.30.

Tabela 4.30. Valores medidos de resistividade elétrica em função da porosidade aparente ao longo do comprimento do substrato.

Posição	Resistividade elétrica (Ω .cm)	Porosidade aparente (%)
1	0,0041	6,1
2	0,0040	5,9
3	0,0041	8,5
4	0,0044	13,1
5	0,0044	12,6
6	0,0044	7,2
7	0,0041	9,7
8	0,0043	9,7
9	0,0037	6,7
10	0,0052	10,0

Desses valores podemos plotar um gráfico de resistividade elétrica em função da porosidade [Figura 4.66].

Como era de se esperar, a resistividade elétrica aumenta com o aumento da porosidade no compósito, uma vez que a presença de poros num material condutor impede a passagem livre de corrente elétrica.

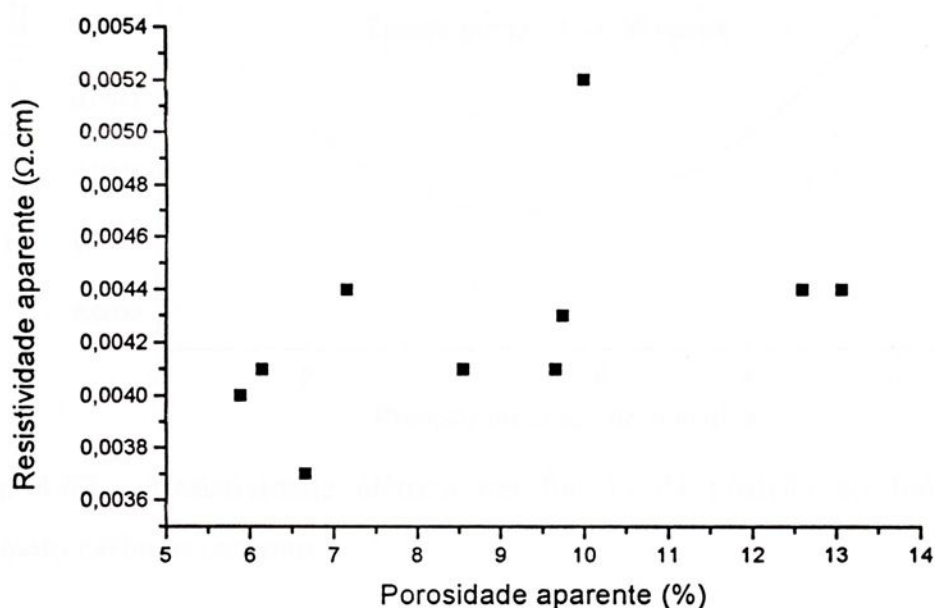


Figura 4.66 - Resistividade elétrica em função da porosidade aparente de um compósito carbono-carbono com reforço de tecido plano de fibras de carbono, após impregnação de carbono pirolítico durante 96 horas.

Analisando a resistividade elétrica em função da posição ao longo do compósito carbono-carbono, observa-se que a curva é uma parábola já que a maior deposição de carbono pirolítico ocorre na região central do substrato, isto é, na região da zona quente do forno, tornando o compósito mais condutor nessa região. A resistividade aumenta nos extremos onde a deposição de carbono pirolítico é menos intensa deixando muito poros ainda abertos e

conseqüentemente, dificultando a passagem de corrente elétrica. Essa situação pode ser observada na Figura 4.67.

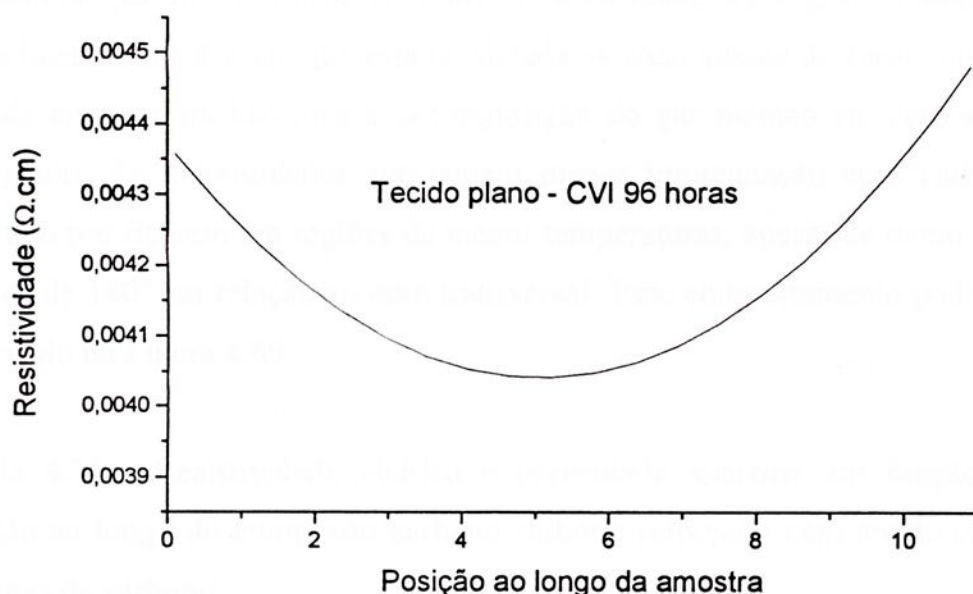


Figura 4.67 - Resistividade elétrica em função da posição ao longo do compósito carbono-carbono

O compósito reforçado com tecido cetim apresentou um comportamento semelhante ao do reforçado com tecido plano. A Tabela 4.31 apresenta os valores medidos da resistividade elétrica e da porosidade aparente em relação a posição ao longo do compósito carbono-carbono reforçado com tecido cetim de fibras de carbono impregnado com carbono pirolítico no durante o tempo de 96 horas no processo CVI.

A Figura 4.68 é o gráfico da resistividade elétrica em função da porosidade aparente do compósito carbono-carbono reforçado com tecido cetim de fibras de carbono impregnado com carbono pirolítico. Como era de se esperar o aumento da porosidade cria internamente obstáculos para a passagem de corrente elétrica provocando maior resistividade elétrica, pois a resistividade elétrica é diretamente proporcional à resistência elétrica.

A resistividade elétrica ao longo do comprimento do compósito gera uma curva parabólica, como já foi observado no compósito carbono-carbono reforçado com tecido plano de fibras de carbono, na Figura 4.67. A deposição de carbono pirolítico ocorre com maior intensidade na região central do comprimento do substrato que está localizada na zona quente do forno, onde a elevada temperatura favorece a decomposição do gás metano em carbono e hidrogênio. As extremidades apresentam menor impregnação com carbono pirolítico por ficarem em regiões de menor temperaturas, apesar de terem sido girados de 180° em relação ao eixo transversal. Esse comportamento pode ser observado na Figura 4.69.

Tabela 4.31 - Resistividade elétrica e porosidade aparente em função da posição ao longo do compósito carbono-carbono reforçado com tecido cetim de fibras de carbono

Posição	Resistividade elétrica	Porosidade aparente
	($\Omega \cdot \text{cm}$)	(%)
1	0,0152	9,9
2	0,0205	10,5
3	0,0187	7,9
4	0,0172	8,3
5	0,0175	10,7
6	0,0169	8,6
7	0,0179	10,3
8	0,0176	10,1
9	0,0177	10,3
10	0,0185	10,2
11	0,0220	10,2

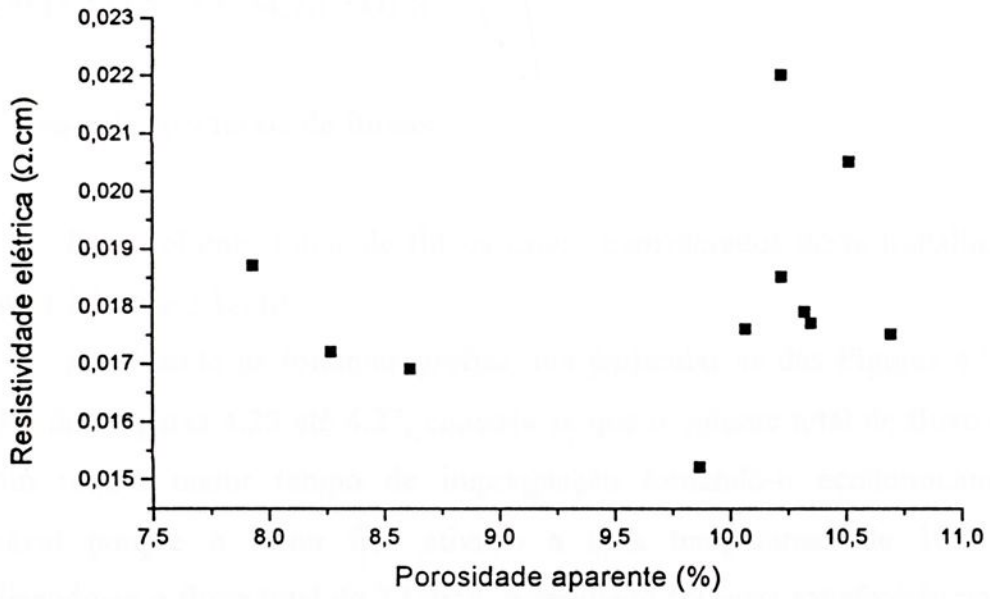


Figura 4.68 - Resistividade elétrica em função da porosidade. Compósito carbono-carbono reforçado com tecido cetim submetido a CVI por 96 horas.

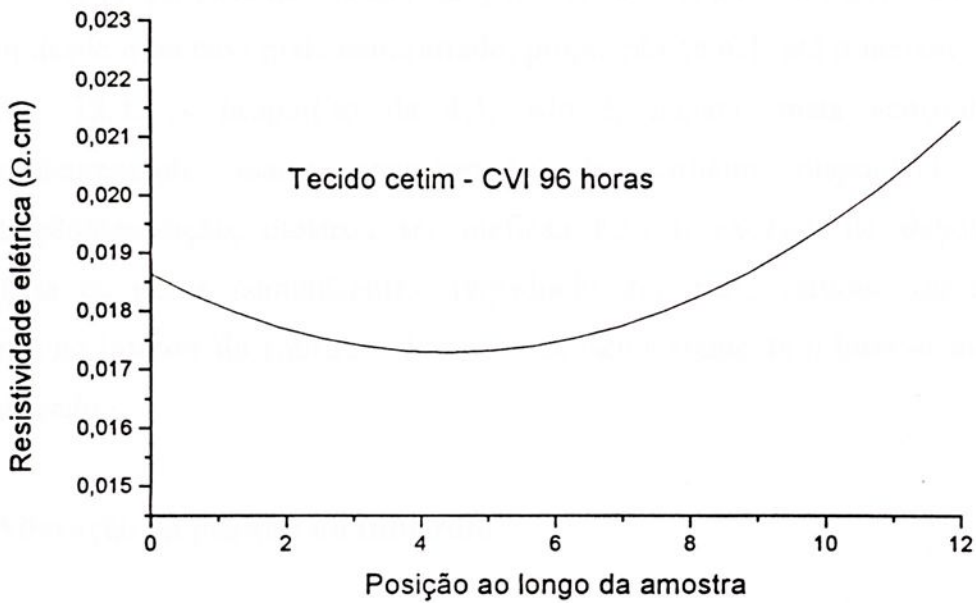


Figura 4.69 - Resistividade elétrica ao longo do comprimento do compósito

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

01 - Dos volumes totais de fluxos

Dois volumes totais de fluxos foram considerados neste trabalho, ou sejam 1 L/min e 2 L/min.

Analizando as fotomicrografias, em particular as das Figuras 4.7 até 4.11 e das Figuras 4.23 até 4.27, constata-se que o volume total de fluxo de 1 L/min requer maior tempo de impregnação tornando-o economicamente inviável porque o forno fica ativado a uma temperatura de 1050 °C. Utilizando-se o fluxo total de 2 L/min, o resultado foi mais satisfatório porque apresentou uma impregnação uniforme ao longo da seção transversal do substrato, dependendo das proporções de gases utilizadas.

02. Das proporções de gases N₂ (nitrogênio) e CH₄ (metano)

As proporções de volumes de gases N₂ e CH₄ adotadas neste trabalho foram desde o metano mais concentrado, proporção de 4:1, até o metano mais diluído, 12:1. A proporção de 4:1, isto é, metano mais concentrado conseqüentemente maior concentração de carbono disponível para infiltração/deposição, mostrou ser ineficaz pois o excesso de deposição bloqueia os poros comunicantes, impedindo que mais carbono pirolítico penetre no interior do substrato deixando conseqüentemente o interior menos densificado.

03. Alteração da posição do substrato

A interrupção dos experimentos para alterar a posição do substrato, girando-o de 180° em relação ao eixo transversal do tubo de alumina do forno



de CVI, proporcionou uma densificação mais uniforme ao longo do comprimento do compósito [Figuras IV.6 e IV.22]

04. Tempo de impregnação

O tempo de impregnação é um parâmetro que definitivamente influi no ganho de massa durante o processo, entretanto longos tempos não querem dizer melhor densificação por causa do fechamento do poros comunicantes próximos da superfície.

05. Resistividade elétrica em função da porosidade

A análise da resistividade elétrica dos compósitos obtidos com reforços de tecidos plano e cetim de fibras de carbono mostrou a direta dependência do percentual de porosidade presente nesses materiais.

06. Massa específica ao longo do comprimento

Analisando a massa específica ao longo do comprimento do compósito, obtido durante este estudo, ficou clara que a maior densificação ocorria na região central do mesmo por causa da região quente do forno, onde ocorre a reação de decomposição do metano.

07. Densificação nas extremidades

Mesmo utilizando a técnica de girar o substrato de 180° em torno do eixo transversal, a massa específica nas extremidades não se aproximava dos valores obtidos na região central, ficando normalmente com diferença máxima de em torno de 20%.

CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA OS TRABALHOS FUTUROS

01. Desenvolver um suporte mais eficiente para os substratos de tecido os mesmo para feltros de fibras de carbono, para mantê-los planos, isto é, desenvolver um sistema que fizesse com que os substratos ficassem em sanduíche entre duas placas de grafite.
02. Estudar temperaturas mais elevadas de impregnação, como por exemplo 1200, 1300 e até mesmo 1500 °C.
03. Fazer um estudo das propriedades mecânicas dos compósitos carbono-carbono analisando principalmente o processo de cisalhamento das camadas de tecidos.
04. Experimentar o processo de infiltração gasosa de carbono por meio da diferença de pressão, isto é, CVI por gradiente de pressão.
05. Estudar o efeito de outros gases hidrocarbonetos e diluentes.
06. Determinação da porosidade utilizando o método de imersão no mercúrio.



ANEXO 1

Cálculo das Pressões Parciais dos Gases

A pressão parcial de um gás em uma mistura gasosa é a pressão que esse gás exerceria se sozinho ocupasse todo o volume da mistura, à mesma temperatura da mistura (Fonseca, 1992).

Aplicando a Lei de Dalton, temos que a pressão total (P_{total}) de uma mistura gasosa é igual à soma das pressões parciais dos gases A, B, C, etc. que compõem a mistura, isto é:

$$P_{total} = p_A + p_B + p_C + \dots \quad \text{equação 1}$$

O sistema CVI, utilizou dois gases: N_2 e CH_4 , portanto pode-se simplificar as equações para:

$$\text{gás A} \quad p_A \cdot V = n_A \cdot R \cdot T \quad \text{equação 2}$$

$$\text{gás B} \quad p_B \cdot V = n_B \cdot R \cdot T \quad \text{equação 3}$$

$$\text{mistura (gás A + gás B):} \quad (p_A + p_B) \cdot V = (n_A + n_B) \cdot R \cdot T$$

ou

$$P_{total} \cdot V = n_{total} \cdot R \cdot T \quad \text{equação 4}$$

onde: n número de mols de moléculas do gás

R constante universal dos gases = $62,3 \text{ mm} \cdot \text{Hg} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K}$



T temperatura = 298 K

V volume em litro

P pressão atmosférica do CTA = 705,57 mm Hg

Dividindo as equações 2 e 3, respectivamente pela equação 4, temos:

$$\frac{P_A}{P_{total}} = \frac{n_A}{n_{total}} = x_A \quad \text{equação 2}$$

$$\frac{P_B}{P_{total}} = \frac{n_B}{n_{total}} = x_B \quad \text{equação 3}$$

Portanto,

$$P_A = x_A P_{total} \quad \text{equação 4}$$

$$P_B = x_B P_{total} \quad \text{equação 5}$$

ou aplicando para os gases N_2 e CH_4 , temos as pressões parciais do nitrogênio e do metano, considerando a pressão total a atmosférica local:

$$P_{N_2} = x_{N_2} P_{total} \quad \text{equação 6}$$

$$P_{CH_4} = x_{CH_4} P_{total} \quad \text{equação 7}$$

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- Allinger, 1978 ALLINGER, N. L., Química Orgânica, 2ª Edição, Rio de Janeiro, Guanabara 2, 1978.
- Alvergnat et al, 1996 ALVERGNAT, H., BONNAMY, S., HAMWI, A., BÉGUIN, F., Elaboration, Characterization and Structural Modifications of Catalytic Carbon Nanotubes, In: THE EUROPEAN CARBON CONFERENCE, Newcastle, UK, July 1996, p. 715-716.
- ASTM-C20 ASTM C 20, Apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water, Philadelphia, PA - American Society for Testing and Materials, p. 5-7, 1987.
- ASTM-C559 ASTM C 559, Standard test method for bulk density by physical measurements of manufactured carbon and graphite articles, Philadelphia, PA - American Society for Testing and Materials, p. 132-133, 1985.
- ASTM-C611 ASTM-C611, Standard test method for electrical resistivity of manufactured carbon and graphite article at room temperature, Philadelphia, PA - American Society for Testing and Materials, p. 165-167, 1984.
- ASTM-C729 ASTM-C729, Standard test method for density of glass by sink-float comparator, Philadelphia, PA - American Society for Testing and Materials, p. 220-224, 1984.
- Bacon, 1973 BACON, R., Carbon Fibers from Rayon Precursors, In: WALKER, P. L.; THROWER, P. A. (Ed.) Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker, Inc. N.Y., 1973, vol. 9, p. 1-102

- Benzinger et al, 1996 BENZINGER, W., BECKER, A., HUTTINGER, K.J., Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon: I. fundamental of kinetics and chemical reaction engineering, Carbon, v. 34, n. 8, p. 957-966, 1996.
- Benzinger et al, 1999 BENZINGER, W., HUTTINGER, K.J., Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon: VI. Mechanical and structural properties of infiltrated carbon fiber felt. Carbon, v.37, p.1311-1322, 1999
- Bickerdike, 1962 BICKERDIKE, R.L. In: CONFERENCE ON CARBON, 15, New York, Pergamon Press, 1962, p. 575, v. 1.
- Blank et al, 1996 BLANK, V. D., BUGA, S.G., DUBITSKY, G. A., BAGRAMOV, R.H., POPOV, M. Yu., PROCHOROV, V.M. Extremely low heat capacity of ultrahard C60 fullerite, other physical properties of superhard and ultrahard C60 fullerenes and their possible applications. In: THE EUROPEAN CARBON CONFERENCE Newcastle, UK, July 1996, p. 744-745.
- Bourrat, 1994 BOURRAT, X., DUPLE, P., PAILLER, R., Pulse chemical vapor deposition and infiltration of pyrocarbon in model pores with rectangular cross-sections. 2. Study of the infiltration. J. Mat. Sci. 29, v. 4, p. 1056-1066, Feb 15, 1994.
- Buckley, 1993a BUCKLEY, J. D., Carbon-carbon Overview, In: BUCKLEY, J. D; EDIE, D. D., (Ed.), Carbon-carbon materials and composites, New Jersey, Noyes Publications, 1993, p. 1-18, Chapter 1.
- Buckley, 1993b BUCKLEY, J. D., Carbon-carbon materials and composites using CVD and CVI processing (an

- overview), Proc. Int. Conf. Composite Materials, (ICCM-9), Composites Modeling and Processing, Ed. by A. Miravete, 1993.
- Carlsson, 1991 CARLSSON, J. O. Thermally activated chemical vapor deposition . In: D. S. RICKERBY, A. MATHEUS, In: Advanced Surface Coatings: a handbook of surface engineering. USA, Chapman and Hall, 1991, p. 162-193.
- Carman, 1956 CARMAN, P.G., Flow of gases through porous media, Academic Press Inc. Publishers, London, 1956.
- Chawla, 1987 CHAWLA, K.K., Composite Materials Science and Engineering, New York: Springer-Verlag, 1987
- Chawla, 1998a CHAWLA, K.K., Composite Materials Science and Engineering, New York: Springer-Verlag, 1998
- Chawla, 1998b CHAWLA, K.K. Fibrous Materials, Cambridge, University Press, 1998
- Clauser, 1973 CLAUSER, H.R., Advanced Composite Materials, Scientific American, July 1973, vol. 229, N° 1, p. 36-44.
- Coelho et al, 1992 COELHO, J.G.F., OTANI, C., Infiltração de carbono pirolítico em feltro de fibras de carbono., I Encontro Técnico Científico Carbono/Grafite, 4 a 6 de Novembro de 1992, Rio de Janeiro, Editado por L. Depine de Castro, 1992 e Organizado pelo Instituto de Projetos Especiais.
- Coelho et al, 1994 COELHO, J.G.F., PARDINI, L.C., Infiltração química de carbono em fase gasosa em preformas de fibras de carbono., 11° CBECIMAT, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de São Pedro, 11 - 14 de Dezembro de 1994.
- Cordero et al, CORDERO, T., THROWER, P.A., RADOVIC, L.R.,

- 1992 On the oxidation resistance of carbon-carbon composites obtained by chemical vapor infiltration of different carbon cloths, *Carbon*, v. 30, p. 365-374, 1992.
- Curier, 1990 CURIER, R., Overlap model for chemical vapor infiltration of fibrous yarns, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, 8, 1990, p. 2274 - 2280.
- Donnet, 1990 DONNET, J.B., e BANSAL, R.C., Carbon fibers, International Fiber Science and Technology Series, Marcel Dekker, Inc., New York e Basel, 1990.
- Downs et al, 1991 DOWNS, W.B., BAKER, R.T.K., Preserving carbon fiber strength during CVD of catalytic carbon filament, 20th Biennial Conference on Carbon, June 23 a 28, 1991, University of California, Santa Barbara, CA, USA, p. 318-319.
- Ebbesen, 1996 EBBESEN, T. W., Carbon Nanotubes, THE EUROPEAN CARBON CONFERENCE, Newcastle, UK, July 1996, p. 725-727.
- Edie, 1993 EDIE, D. D., DIEFENDORF, R. J., Carbon Fiber Manufacturing. In: BUCKLEY, J. D., EDIE, D. D., Carbon-carbon materials and composites, New Jersey, Noyes Publications, 1993, p. 19-39, Chapter 2
- Egashira, 1996 EGASHIRA, M., HOSHII, K., KORAI, Y., MOCHIDA, I., Formed Carbonization of Fullerene Related Compounds, In: THE EUROPEAN CARBON CONFERENCE, Newcastle, UK, July 1996, p. 674-675.
- Ehrburger et al, 1985 EHRBURGER, P.; DONNET, J.P., Carbon and graphite fiber. In: High Technology Fibers - Part A, Handbook of Fiber Science and Technology, v. III, M. Lewin; J. Preston (Ed.), 1985, p. 170-220.

- Emmerich, 1995 EMMERICH, F.G., Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons, *Carbon*, vol. 33, n. 12, p. 1709-1715, 1995
- Fisher, 1993 FISHER, R., Manufacturing considerations for carbon-carbon In: Essentials of Carbon-Carbon Composites, C. R. Thomas (Ed.) – The Royal Society of Chemistry, 1993.
- Fitzer, 1985 FITZER, E., Fibres for reinforcement of advanced composites In: Carbon Fibres and Their Composites, Fitzer, E. (Ed.), Springer-Verlag, United Nations Financing System for Science and Technology for Development (UNFSSTD), New York, 1985.
- Fitzer, 1987 FITZER, E., The Future of Carbon-Carbon Composites, *Carbon*, v. 25, n. 2, p. 163-190, 1987.
- Fonseca, 1992 FONSECA, M. R. M. Química Orgânica, Editora FTD S.A., São Paulo, 1992.
- Gao et al, 1991 GAO, F., PATRICK, J.W., WALKER, A., Densification in relation to the strength of carbon/carbon composites, 20th Biennial Conference on Carbon, June 23 a 28, 1991, University of California, Santa Barbara, CA, USA, p. 358-359.
- Gao et al, 1991 GAO, F., PATRICK, J.W., WALKER, A., Multiple CVD densification of PAN-based carbon-fibre reinforced carbon laminates, *Carbon*, vol. 32, n.7, p. 1215-1222, 1994.
- Gupte et al, 1989 GUPTE, S. M., TSAMOPOULOS, J. A., Densification of porous materials by chemical vapor infiltration, *J. Electrochem. Soc.* v. 136, v. 2, p. 555-561, 1989.
- Gupte et al, 1990 GUPTE, S. M. and TSAMOPOULOS, J. A. Forced-flow

- chemical vapor infiltration of porous ceramic materials, J. Electrochem. Soc. v. 137, v.11, p. 3675-3682, 1990.
- Hedden et al, 1957 HEDDEN, K. and WICKLE, E. In: Conference on Carbon, 3. New York: Pergamon Press, 1957, p. 249.
- Heggie et al, 1996 HEGGIE, M. I.; JUNGnickel, G.; LATHAM, C. D.; EGGEN, B. R.; BRIDDON, P. R.; JONES, R., Giant Fullerenes and Onions, THE EUROPEAN CARBON CONFERENCE, Newcastle, UK, July 1996, p. 672-673.
- Hexcel, 1997 Fabric Handbook, Hexcel Fabrics, 1997
- Heyd et al, 1996 HEYD, R., CHARLIER, A., MOUSSADDAR, R.; CHARLIER, M. F., Density of States Evaluation for Carbon Nanotubes, THE EUROPEAN CARBON CONFERENCE, Newcastle, UK, July 1996, p. 719-720.
- Hudson et al, 1968 HUDSON, J. L.; HEICKLEN, J., Theory of Carbon Formation in Vapor-Phase Pyrolysis - I. Constant Concentration of Active Species, Carbon, 1968. v. 6, p. 405-418.
- Hull, 1981 HULL, D., An introduction to composite materials. Cambridge University Press. Cambridge, 1981.
- IBM1, 2001 IBM Research, Carbon nanotubes, 20/03/2001 <http://www.research.ibm.com/nanoscience/nanotubes.html>
- IBM2, 2001 IBM Research, Carbon nanotubes, 20/03/2001 <http://www.research.ibm.com/topics/popups/serious/nano/html/nanotubes.html>
- Ismail et al, 1991 ISMAIL, M.K.I.; MAHOWALD, M. A., Deposition of Pyrolytic Carbon on a Microporous Carbon Substrate, Twentieth Biennial Conference on Carbon, June 23-28, 1991.

- Jachlewski et al, 1981 JACHLEWSKI, T.; DIEFENDORF, R. J., Chemical Vapor Deposition of Carbon Matrices, 15th Biennial Conf. on Carbon, Philadelphia, PA, 1981, p. 284-285.
- Johnson, 1989 JOHNSON, D. J. Carbon Fibres: manufacture, properties, structural and applications. In: Introduction to carbon science. Marsh, H. Butterworth & Co.(Published) Ltd. 1989 p. 197-228.
- Kaplan, 1962 KAPLAN, I., Física Nuclear, Aguilar, Madrid, 1962
- Kim et al, 1991 KIM, M. S., RODRIGUEZ, N.M., BAKER, R.T.K., Fundamental studies of catalyzed CVD processes, 20th Biennial Conference on Carbon, June 23 a 28, 1991, University of California, Santa Barbara, CA, USA, p. 504-505.
- Kotlensky, 1971 KOTLENSKY, W. V., A review of CVD carbon infiltration of porous substrates, SAMPE, 16th National Symposium and Exhibition, v. 16, Azusa, CA, 1971, p. 257 a 265.14.
- Kotlensky, 1973 KOTLENSKY, W. V., Deposition of pyrolytic carbon in porous solids, Chemistry and Physics of Carbon, 1973, v. 9, p. 173-262.
- Lacey, 1990 LACEY, W. J. Ceramic Matrix Composites CVI: Chemical vapor infiltration, In International Encyclopedia of Composites - v. I, Editor: Stuart M. Lee, VCH Publishers, New York, 1990, p. 318-332.
- Lee, 1989 LEE, S. M., Dictionary of Composite Materials Technology, Technomic Publishing Co. Inc., 1989.
- Lucas et al, 1990 LUCAS, P., MARCHAND, A., Pyrolytic carbon deposition from methane: na analytical approach to the chemical process, Carbon, v. 28, n. 1, p. 207-219, 1990.

- Mantell, 1968 MANTELL, C. L., Pyrolytic graphite, carbon and graphite handbook, Interscience Publishers, 1968, p. 162-170.
- Marsh, 1989 MARSH, H., Introduction to carbon science, Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., 1989.
- McAllister et al, 1983 MCALLISTER, L. E.; LASCHMAN, W. L., Multidirectional carbon-carbon composites. In: KELLY, A.; MILEIKO, S. T., (Ed.) Handbook of composites. Netherlands: Elsevier Science, 1983. p. 109-175. V. 4: Fabrication of composites.
- McAllister et al, 1991 MCALLISTER, P.; WOLF, E. E., Modeling of chemical vapor infiltration of carbon in porous carbon substrates, *Carbon*, v. 29, p. 387-396, 1991.
- Murdie et al, 1993 MURDIE, N., JU, C.P.; DON, J.; WRIGHT, M. A., Carbon-carbon matrix materials In: Carbon-Carbon Materials and Composites, BUCKLEY, J. D.; EDIE, D. D. (Ed.), Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, 1993.
- Murdie, 1997 MURDIE, N., Carbon fiber/carbon composites: production, properties and applications, In: Introduction to Carbon Technologies, MARSH, H.; HEINZ, E. A.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. (Ed.), Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones, 1997.
- Naslain et al, 1985 NASLAIN, R.; LANGLAIS, F., CVD-Processing of Ceramic-Ceramic Composite Materials, *Materials Science Research*, v. 20, Tailoring Multiphase and Composite Ceramics - TESSLER, R. E., MESSING, G. L., PANTANO, C. G.; NEWNHAM, R. E., (Ed.), Plenum Press, 1985.

- Ngai, 1990 NGAI, T., Carbon-carbon composites. In: International Encyclopedia of Composites, STUART, M. LEE (Ed.), v.1, 1990, p. 158-253
- Nogueira, 1977 NOGUEIRA, C. L., Estudo da obtenção do compósito carbono-carbono via processo assistido a plasma, São José dos Campos, 1997, Dissertação Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica - Materiais e Processos de Fabricação.
- Norwood, 1994 NORWOOD, L. S. Fiber reinforced polymers In: HOLOWAY, L. Handbook of polymers for engineers, 1st ed. Cambridge, Woodhead Publishing Ltd., 1944, p. 3-69.
- Nuffield, 1966 NUFFIELD, E. W., X-ray diffraction methods, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, 1966
- Otani, 1996 OTANI, S., Estudo da influência das características dos piches de alcatrão de hulha na obtenção de compósitos carbono/carbono, Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo, 1996.
- Palmer, 1963 PALMER, H. B., An Analysis of Carbon Deposition Kinetics in Isothermal Flow Systems, Carbon, 1963. v. 1, p. 55-64.
- Pardini, 1995 PARDINI, L. C., Processo de deposição/infiltração química em fase gasosa aplicado à manufatura de compósitos CRFC., São José dos Campos: CTA/IAE/AMR, 1995.
- Parmee, 1971 PARMEE, A. C. Carbon-fibre/carbon composites: some properties and potential applications in rocket motors. In: International Conference on Carbon Fibres, Their Composites and Applications. London, 1971, p. 1-6

- Pierson, 1968 PIERSON, H. O., Development and properties of pyrolytic carbon felt composites, Proc. of 14th Nat. SAMPE Symp, 1968
- Pierson, 1970 PIERSON, H. O., SMATAN, J.F., Carbon composites from wool felt substrates, Carbon Composites Technology Symposium, University of New Mexico, p. 487-505, 1970.
- Pierson, 1975 PIERSON, H. O., LIEBERMAN, M. L. , The chemical vapor deposition of carbon on carbon fibers, Carbon, v. 13, p. 159-166, 1975.
- Rand et al, 1994 RAND, B., TURPIN, M. Carbon fibres from pitch. In: Handbook of polymer-fibre composites. Jones, F. R. (Ed.), Published by Longman Scientific and Technical 1994 p. 34-37
- Reynolds, 1968 REYNOLDS, W. N., Physical Properties of Graphite, Elsevier Publishing Co., Ltd., Amsterdam, London, New York, 1968, p. 2
- Riggs, 1990 RIGGS, J.P. Carbon fibers In: International Encyclopedia of Composites, v. 1, STUART, S.M. (Ed.) VCH Publishers, 1990, p. 197-225.
- Rossignol et al, 1979 ROSSIGNOL, J. Y. , LANGLAIS, F.; NASLAIN, R., Proc. 7th Int. Conf. on CVD, Electrochem. Soc. Inc., 1979, p. 597-614.
- Ruben, 1967 RUBEN, S, Handbook of the elements. Howard W. Sams & Co., Inc. The Bobbs-Merrill Co., Inc. Indianapolis, Kansas City and New York, 1967
- age, 1993 Savage, G., Carbon-carbon composites. London: Chapman & Hall, 1993.
- Scuseria, 1996 SCUSERIA, G. E. Ab Initio Calculations of Fullerenes,

- Setton, 1996 Science, v. 271, 16 February 1996, p. 942-945
SETTON, R., Carbon Nanotubes - II. Cohesion and formation energy of cylindrical nanotubes, Carbon, v. 34, n. 1, p. 69-75, 1996
- Shewmon, 1963 SHEWMON, P.G., Diffusion in solids, McGraw-Hill, 1963.
- Shi, 1992 SHI, Y., CVI densification of carbon-carbon composites, Section 1 - Oxidation protection systems for carbon-carbon composites formed by chemical vapor deposition and plasma assisted chemical vapor deposition techniques, A Master of Science Thesis at Department of Mechanical Engineering and Energy Process, Materials Technology Center at Southern Illinois University at Carbondale, Carbondale, Illinois, USA, 1992.
- Stinton et al, 1988 STINTON, D.; P., BESMANN, T. M.; LOWDEN, R. A., Advanced ceramics by chemical vapor deposition techniques, Am. Ceram. Soc. Bull., v. 67, 2, 1988, p. 350-355.
- Stojak, 1988 STOJAK, J.L., Oxidation protection of carbon-carbon composites using pack cementation, Section 2 - Oxidation protection systems for carbon-carbon composites formed by chemical vapor deposition and plasma assisted chemical vapor deposition techniques, A Master of Science Thesis at Department of Mechanical Engineering and Energy Process, Materials Technology Center at Southern Illinois University at Carbondale, Carbondale, Illinois, USA, 1988.
- Tai et al, 1989 TAI, N.; CHOU, T., J. Am. Ceram. Soc. V. 72, 3, 1989, p. 414-420.

- Tesner TESNER, P. A., Kinetics of pyrolytic carbon formation, In: THROWER, P. A. (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, v. 19, 1984, Decker, p. 65-161
- Thomas, 1993 THOMAS, C.R., Overview - What are carbon-carbon composites and what do they offer ?. In: THOMAS, C.R., (Ed.) ESSENTIALS OF CARBON-CARBON COMPOSITES, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1993. p.1-36.
- Vohler et al, 1968 VOHLER, O.; REISER, P. L.; SPERK, E., Deposition of pyrolytic carbon in the pores of graphite bodies - I. Introduction to and results of deposition experiments using methane, Carbon, 1968. v. 6, p. 397-403.
- Warren, 1969 WARREN, B. E., X-ray diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, 1969
- Zhen-Ping et al, 1996 ZHEN-PING, Z.; YONG-DA, G., Structure of carbon caps and formation of fullerenes, Carbon, v. 34, n. 2, p. 173-178, 1996



