



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS A BASE DE CARBONO APLICADOS A MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/INPE/CNPq)

Ariane Aparecida Teixeira de Souza (FATEC- SJC, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: ariane_apt@hotmail.com

Maurício Ribeiro Baldan (ETE/LABAS, Orientador)
E-mail: baldan@inpe.br

COLABORADORES

Miguel Angelo do Amaral Junior (ETE/LABAS)
E-mail: miguel.junior.mat@hotmail.com

Julho de 2017



Resumo

As fibras de carbono proveniente da poliacrilonitrila têxtil estudadas nas temperaturas de 1000°C, 1500°C e 2000°C em um forno de alta potência com atmosfera inerte. Os resultados dos espectros Raman e difratogramas de raios X mostrara uma diminuição de defeitos nas estruturas hexagonais do carbono, isso tanto no interior quanto no bulk das fibras com tratamentos térmicos mais elevados. Entretanto, apesar da diminuição dos defeitos na estrutura do material as análises de microscopia eletrônica de varredura não mostraram forte influência morfológica na superfície das amostras tratadas com temperaturas elevadas.



Sumário

1.0 Introdução.....	4
2.0 Metodologia.....	5
2.1 Produção do Material.....	5
2.1.1 Oxidação.....	5
2.1.2 Carbonização.....	6
2.1.3 Tratamento Térmico.....	6
2.2 Técnicas de Caracterização.....	9
2.2.1 Raman.....	9
2.2.2 Difratomia de Raios X.....	10
2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	11
3.0 Resultados.....	12
4.0 Conclusões.....	16
5.0 Trabalhos Futuros.....	16
6.0 Referências Bibliográficas.....	17



1.0 Introdução

As fibras de carbono (FC) são materiais com filamentos constituídos por mais de 90% de carbono e filamentos de 5 a 15 um de diâmetro com alto desempenho devido as suas excelentes propriedades mecânicas, físicas e químicas e também se destacam-se por sua baixa densidade, seu elevado modulo de elasticidade, sua resistência a espécies químicas em geral e sua alta condutividade elétricaⁱ

As FC podem ser obtidas por diversos precursores, entre eles estão, poliacrilonitrila (PAN), piche, piche mesofásico, piche isotrópico, rayon e entre outroⁱⁱ. A matéria prima que utilizamos foi a poliacrilonitrila (PAN), cujo precursor é um polímero, linear que contém grupo nitrila altamente polar pendurado na estrutura principal de carbono. Na prática, para obter uma FC através destes precursores, utiliza-se uma faixa de temperatura final que pode variar entre 600 e 2000°C. Além da temperatura final de carbonização da FC, outros tratamentos térmicos podem ser realizados após a carbonizaçãoⁱⁱⁱ.

Neste trabalho foi utilizado a matéria prima PAN têxtil para a produção das FC. Para isso a PAN passou por 2 processos: oxidação e carbonização. As FC foram produzidas da carbonização das fibras PAN pré-oxidadas. Após a obtenção das primeiras FC foi realizado um tratamento térmico com temperatura final de 1500 e 2000°C. Em seguida, as amostras foram caracterizadas estruturalmente pelas técnicas de espectroscopia Raman e difratometria de raios X (DRX) e morfológicamente pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.0 Metodologia

2.1 Produção do Material

Neste tópico serão detalhadas os procedimentos experimentais adotados para a produção da fibra de carbono através da matéria prima PAN têxtil. Após a obtenção das fibras de carbono serão realizados tratamentos térmicos em diferentes condições, a fim de obter uma variação morfológica e estrutural nas fibras de carbono.

2.1.1 Oxidação

A fibra PAN textil comercial 200ktex e 5dtex foi oxidada termicamente em uma escala laboratorial com forno regulado, visando a produção de fibras resistentes. O processo de oxidação foi realizado em duas etapas, a primeira em 200°C e a segunda a 300_C. O tempo total foi de 50 minutos para cada etapa. Depois disso, a PAN oxidada foi utilizada como matéria prima para a produção da FC tendo 200 g/m². Durante o processo de carbonização, a PAN oxidada perde aproximadamente cerca de 50% da sua massa e 10% do seu tamanho. O encolhimento é um parâmetro importante e deve ser controlado, porque um inadequado encolhimento resulta em propriedades mecânicas pobres fazendo com que a fibra não possa ser manuseada. Assim, para evitar este efeito, as amostras foram cortadas em pedaços de 0,7 X 0,25m e colocadas em um suporte especial que pode controlar o encolhimento das amostras em duas dimensões.

2.1.2 Carbonização

O conjunto de fibras foi introduzido em um forno elétrico. Ambas as extremidades do tubo de forno foram fechados por flanges, que permitem a inserção e a purga de processamento de gás para proporcionar uma situação atmosfera necessária para a carbonização e ativação. A carbonização foi realizada em atmosfera de argônio a uma temperatura final de 1000°C usando uma taxa de aquecimento de 30min. O processo do tempo em temperatura máxima foi de 20 minutos até completar o processo de carbonização. Depois de terminar o processo de carbonização, o forno foi desligado e mantido em atmosfera de argônio. Esta condição de atmosfera inerte foi mantida até a temperatura ambiente no interior do forno ser atingida.

2.1.3 Tratamento Térmico

Após a obtenção das fibras de carbono, foram realizados tratamentos térmicos nas amostras com temperatura final de trabalho de 1500°C e 2000°C. Para realizar o tratamento térmico foi necessário utilizar um forno elétrico modelo 1000-2560-FP24 (Figura 1).

Figura 1- Forno modelo 1000-2560-FP24 utilizado para o tratamento de fibras de carbono em alta temperatura.

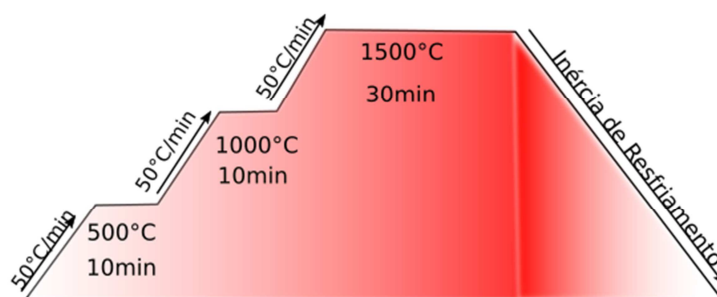


Inicialmente, as amostras de FC foram introduzidas dentro do forno e logo em seguida feitas o vácuo dentro da câmara para que não haja impurezas durante o tratamento térmico. Em seguida foi introduzido gás hélio dentro do forno a fim de garantir que as amostras só entraram em contato com uma atmosfera inerte. É importante ressaltar que em temperaturas acima de 1500°C não é possível utilizar o argônio, sendo necessário então a utilização de um gás mais nobre, como o hélio.

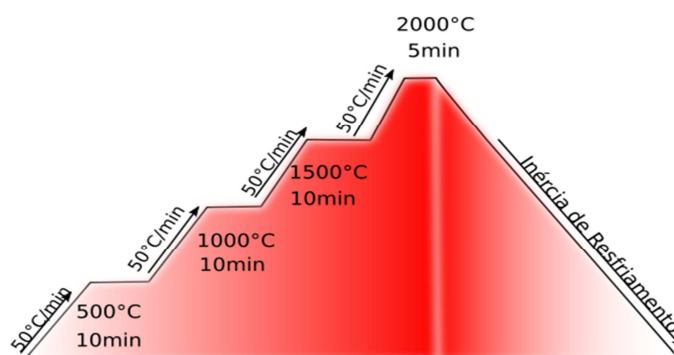
Nas Figuras (a) e (b) são mostrados o diagrama do tratamento realizado nas amostras. Para as amostras da Figura 2 (a), o forno sai da temperatura ambiente e chega a 500°C com uma rampa de 50°C/min e em seguida permanece nessa temperatura por 10min. Novamente, com uma rampa de 50°C/min, as fibras são expostas a uma temperatura final de 1000°C e permanecem por mais 10 minutos. No último seguimento, com a mesma

rampa, a amostras sofrem uma exposição a temperatura de 1500°C por cerca de 30min. Após o término, o forno é desligado automaticamente e inicia-se o processo de resfriamento. Na Figura 2 (b), a única diferença com relação ao processo anterior é que a temperatura final de trabalho chega a 2000°C, no entanto o tempo é reduzido para 5 min. Não foi possível manter o forno com temperatura de 2000°C por 30 minutos os equipamentos de resfriamento não suportam essa temperatura à longo prazo.

Figura 2 – Diagrama esquemático do tratamento térmico realizado com temperatura final de (a) 1500°C por 30 minutos e (b) 2000°C por 5 minutos.



(a)



(b)



2.2 Técnicas de Caracterização

Neste trabalho foram avaliadas as características estruturais e morfológicas dos materiais produzidos. Para as análises estruturais foram utilizadas duas técnicas, a espectroscopia Raman e a difratometria de raios X (DRX). A espectroscopia Raman foi empregada para analisar a estrutura da superfície do material, já o DRX para o bulk do material. Para avaliar a morfologia dos materiais produzidos foi usada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que permitiu identificar diferenças superficiais, tais como rugosidade.

2.2.1 Raman

A espectroscopia Raman trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente do incidente. A espectroscopia de espalhamento Raman é baseada no efeito Raman. O espalhamento Raman pode ser explicado como sendo uma colisão inelástica entre um fóton incidente e uma molécula em um determinado estado inicial de energia. O termo “inelástico” denota o fato de que o processo de espalhamento resulta no ganho ou na perda de energia pela molécula. Assim, as energias dos fótons espalhados são maiores ou menores em relação à energia dos fótons incidentes, através de incrementos quantizados (também chamados de deslocamento Raman) que correspondem às diferenças de energia entre níveis de energia inicial e final, seja eletrônico, vibracional, ou entre níveis rotacionais da molécula em um gás, em um líquido ou em um sólido. Os espectros foram obtidos usando um equipamento Micro Raman Sistema 2000

da Renishaw, do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE

2.2.2 Difratometria de Raios X

O fenômeno da difração de raios X (DRX) envolve a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. Em resumo, envolve a análise da diferença no caminho percorrido por raios difratados por diferentes planos adjacentes de uma estrutura cristalina. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material analisado, ou seja, da ordem de angstrom (Å). A incidência de raios X sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções; porém, a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos caracteriza a difração. A condição para obter uma interferência construtiva é dada pela lei de Bragg, segundo a qual, quando raios X encontram um material cristalino, são difratados pelos planos atômicos (ou iônicos) dentro do cristal. O ângulo de difração θ depende do comprimento de onda λ dos raios X e da distância d entre os planos de tal forma que as interferências construtivas, obedecem a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \qquad \text{Equação (1.0)}$$

Essa técnica analisa qualitativamente informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material, além de ser uma técnica não-destrutiva. É a técnica mais largamente usada para a caracterização de materiais cristalinos. Sendo assim, possível identificar as fases de um material



policristalino e determinar as quantidades relativas destas fases pelas das intensidades dos picos de difração bem como as orientações cristalográficas (índice de Miller).

Os materiais carbonosos possuem célula unitária do tipo hexagonal. Assim, para calcular os índices de Miller de capa pico foi utilizado o valor de d da Equação 1.0 como:

$$d = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{a^2}{h^2+kh+k^2} + \frac{c^2}{l^2}} \quad \text{Equação (2.0)}$$

Onde h , k e l os índices de Miller, já a e c são os parâmetros de rede da célula hexagonal. Para o carbono, onde a apresenta valor de $2,45\text{\AA}$ e c de $6,70\text{\AA}$.

2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

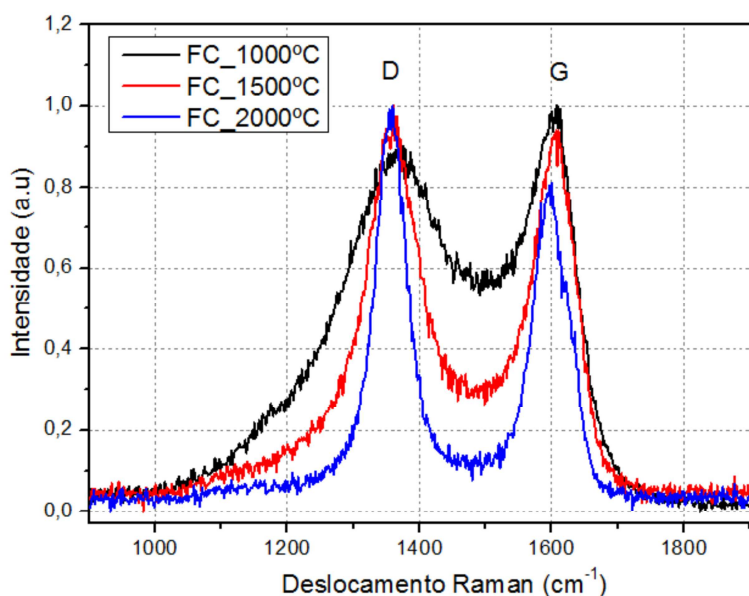
A principal função do microscópio de varredura eletrônico (MEV) é na produção de uma imagem de aparência tridimensional varrendo em linhas paralelas a superfície de uma amostra com um feixe muito fino de elétrons de energia variável, em geral de 10 a 50 keV. Assim, a forma e o tamanho dos acidentes topográficos na superfície de uma amostra sólida podem ser visualizados com uma resolução e riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançados em um microscópio óptico. É um instrumento muito versátil e usado comumente para análise microestrutural dos materiais, podendo também analisar a seção de corte transversal da amostra, permitindo verificar detalhes de contorno de grão, diferenciação de fases, trincas e interface. Este equipamento foi utilizado com o propósito de investigar a morfologia formada na estrutura das camadas de PS com a variação dos parâmetros experimentais.

Neste trabalho, utilizou-se um MEV modelo JEOL com capacidade de análise de energia dispersiva por raios X.

3.0 Resultados

De acordo com a Figura 4, as análises dos espectros Raman das amostras com diferentes condições térmicas sofreram significativa variação no seu espectro. Observou-se que à medida que a temperatura final de trabalho aumenta menos intenso se torna o pico G em relação ao D. Além disso, também foi observado que a largura a meia altura de ambos os espectros diminuía em função do aumento da temperatura.

Figura 4- espectroscopia Raman das amostras de FC com diferentes tratamentos térmicos.

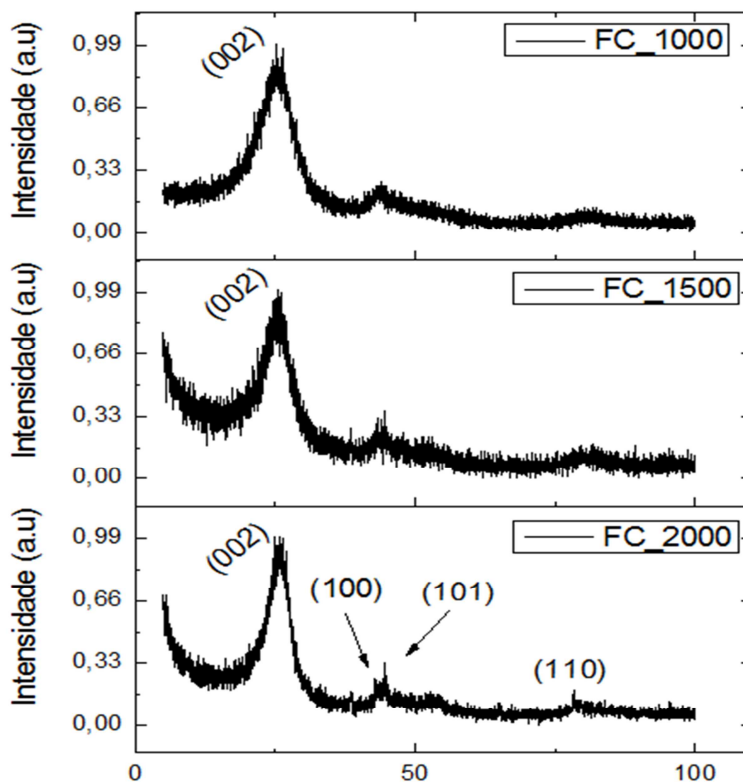


Esses resultados devem-se ao processo de carbonização em atmosfera inerte, que força a organização das estruturas hexagonais do carbono e elimina grupos oxidantes da superfície (oxigênio, nitrogênio, hidrogênio etc.). Deste

modo, quando mais estreito são as bandas D e G significa que menos tipos de defeitos contribuem para o aparecimento delas. Logo, como a espectroscopia Raman é uma técnica superfície, pode-se observar que o tratamento térmico teve influências estruturais na superfície do material.

Além disso, o tratamento térmico também mostrou influenciar estrutura mais profunda do material pela técnica de DRX a qual pode ser vista na Figura 5. Assim, também foi observado que com o aumento da temperatura final mais relevante se tornaram alguns planos cristalinos. Em ambos os tratamentos térmicos foi possível observar o plano (002) mais protuberante, no entanto para temperatura de trabalho final de 1500 e 2000°C também foi possível observar os planos (100) e (101) do carbono. Os picos também apresentaram um afinamento em comparação com a amostra com temperatura final de trabalho de 2000°C. Isso se dá pelo fato de que à medida que a temperatura de trabalho aumenta, mais grupos funcionais são retirados da superfície, exemplo, ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio, ocasionando assim em uma diminuição de “defeitos” na superfície da amostra.

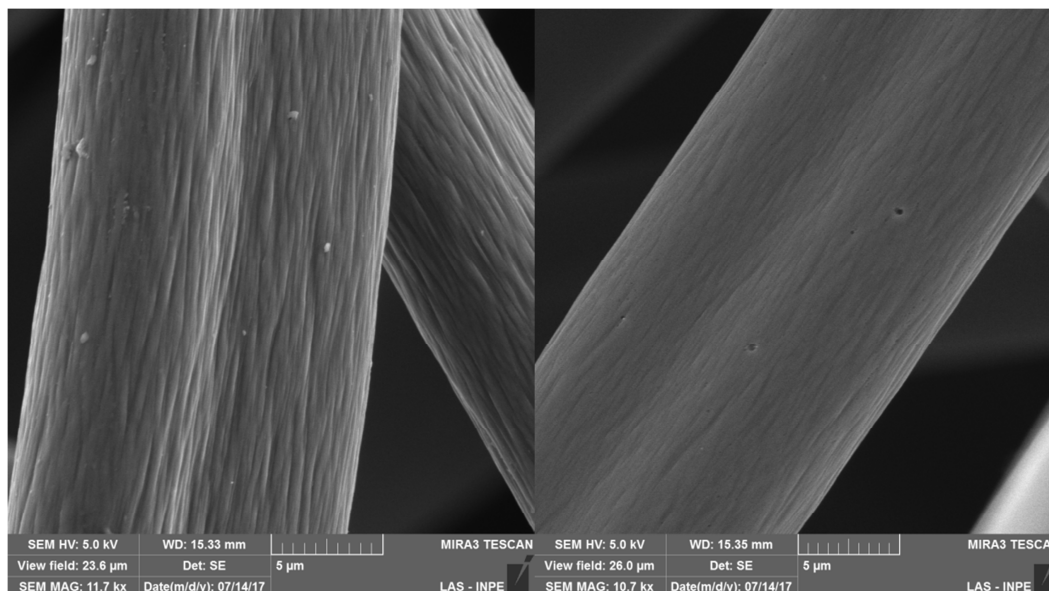
Figura 5- Difratoograma de raios X das FC amostras com fibra de carbono tratadas em 1000, 1500 e 2000°C



Apesar do tratamento térmico influenciar na estrutura do material, as imagens MEV mostram que não há variação morfológica significativa na superfície das amostras. Isso porque as amostras foram carbonizadas em atmosfera inerte, não havendo atmosfera que pudesse atacar as ligações carbono-carbono da superfície do material e assim retirar material da superfície, que produziriam poros.

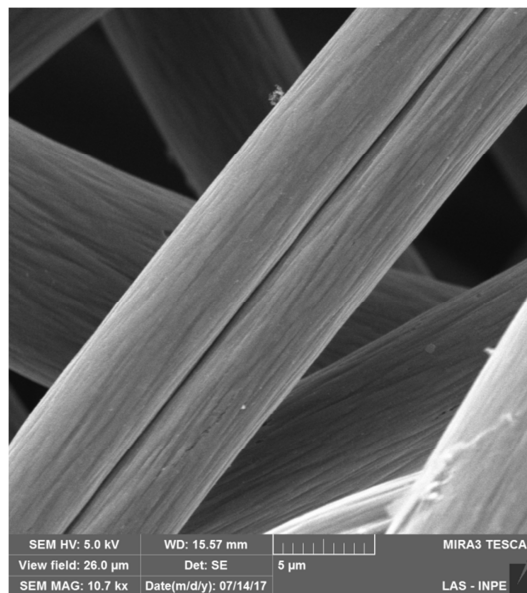


Figura 6- Imagens MEV com aumento aproximadamente 8000x para as amostras com tratamento térmico de (a) 1000°C, (b) 1500°C e (c) 2000°C.



(a)

(b)



(c)



4.0 Conclusões

Este trabalho apresentou importante contribuição para a influência do tratamento térmico nas fibras de carbono originadas da poliacrilonitrila têxtil. Através das imagens MEV, observou-se que não houve variação morfológica na superfície em função do aumento da temperatura de trabalho. No entanto, o mesmo não foi visto para as análises de caracterização estruturais. A combinação das análises estruturais Raman e DRX mostrou ser ótima para avaliar a influência do tratamento térmico na estrutura do material. Assim, com a espectroscopia Raman foi observado que com o aumento da temperatura final de trabalho menos tipos de defeitos eram observados pelos espectros Raman, o que permite concluir que a estrutura do material se torna menos amorfa. A mesma conclusão pode ser tirada dos espectros do DRX, só que com uma profundidade maior. O material se torna mais cristalino à medida que novos planos são observados nos espectros do DRX, o que está relacionado com a organização das estruturas hexagonais do carbono.

5.0 Trabalhos Futuros

A primeira etapa do trabalho foi concluída, que é a produção das fibras de carbono com diferentes tratamentos térmicos. Já a segunda será a produção de materiais absorvedores de radiação eletromagnética que sejam capazes de atenuar a radiação na faixa de frequência de 8-12GHz. Assim, os próximos estágios do trabalho serão pulverizar o material em diferentes particulados e utilizá-los com diferentes concentrações em matrizes de resina epóxi e parafina para averiguar a contribuição na atenuação da radiação eletromagnética.



6.0 Referências Bibliográficas

- ⁱ LUBIN, G. **Handbook of Composites**. — Ed Van Nostrand Reinhold, Nova York, 1982.
- ⁱⁱ LEE, J.; LEE, B.; KIM, B.; PARK, M.; LEE, D.; KUK, I.; CHUNG, H.; KANG, H.; LEE, H.; AHN, D. The effect of carbonization temperature of PAN fiber on the properties of activated carbon fiber composites. **Carbon**, Elsevier BV, v. 35, n. 10-11, p. 1479–1484, 1997.
- ⁱⁱⁱ HUA, Z.; YAO, G.; LIANG, L. Preparation and characterization of nickel-coated carbon fibers by electroplating. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 21, p. 324–330, 2011. [2](#), [14](#)