CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE MATERIAIS OBTIDOS POR COMPACTAÇÃO DE GRAFITE EXPANDIDA

V.C. Corcuera^{1*}; L.C. Pardini²; E.C. Garcia¹; A.C. Prado¹

¹ ITA, Engenharia Aeronáutica Mecânica, Praça Mal. Eduardo Gomes, 50, 12.228-900, São José dos Campos, SP ² CTA/IAE/AMR, Praça Mal. Eduardo Gomes, 50, 12.228-904, São José dos Campos, SP

Palavras-chave: Grafite expandida, condutividade térmica, densidade aparente.

RESUMO

A grande variedade de materiais derivados de carbono, incluindo a grafite expandida, é utilizada em muitas aplicações da ciência, tecnologia e indústria. Este tipo de grafite oriundo do floco de grafite natural cristalino possui a capacidade de conformação sem adição de qualquer tipo de ligante produzindo assim um material sólido e coeso com baixa densidade. No presente trabalho, placas de grafite foram produzidas por compactação de grafite expandida. A pressão aplicada determina a densidade aparente do material produzido. A caracterização de condutividade térmica do material resultante foi realizada e estudada. A placa de grafite com densidade aparente de 1,76 (g/cm^3) apresentou o maior valor de condutividade térmica, kxy = 338 (W/m.K) a 8,16°C a qual é comparável com a do cobre (~ 385 W/m.K a 25°C). Este material produzido a partir de grafite expandido pode ser utilizado em aplicações de condução de calor.

ABSTRACT

A wide variety of materials derived from carbon, including expanded graphite, are used in many applications of science, technology and industry. This type of graphite arises from the natural crystalline graphite has the capability of being shaped without binder addition and thus producing a solid and cohesive material of low density. In this study, graphite plates were produced by compression of expanded graphite. The pressure applied establishes the bulk density of the material produced. The characterization of thermal conductivity of the material produced was performed and studied. The graphite plate with bulk density of 1.76 (g/cm^3) presented the highest thermal conductivity, kxy = 338 (W/m.K) at 8.16°C which is comparable with that of copper (~ 385 W/m.K a 25°C). This material made from expanded graphite can be used in applications of heat conduction.

1. INTRODUÇÃO

A grande variedade de materiais derivados de carbono em todas as suas formas, incluindo a grafite expandida, é utilizada em muitas aplicações da ciência, tecnologia e nas mais diversas áreas da indústria. Esse segmento industrial do carbono é dos mais importantes e pujantes considerando que nos últimos trinta anos três das mais importantes descobertas no campo de materiais estão relacionadas ao mesmo, quais sejam as fibras de carbono, a síntese de diamantes à baixa pressão e as moléculas de fulereno [1].

A estrutura cristalina ideal da grafite é composta por uma série de planos basais dispostos em camadas empilhados no sentido paralelo ao eixo cristalográfico principal, eixo z representado esquematicamente na figura 1, em que a estrutura atômica é formada de ligações duplas do tipo sp².



Figura 1 - Representação da estrutura cristalina hexagonal de um monocristal de grafite

Dentro de cada camada planar, o átomo de carbono está ligado aos outros três vizinhos através de l ligação sigma (σ) e l ligação pi (π) formando uma série contínua de hexágonos na qual pode ser considerada essencialmente como uma molécula bidimensional infinita. A primeira ligação é covalente (ligação σ) tem comprimento de 0,141 nm e alta energia de ligação (524 kJ/mol). O quarto elétron de valência hibridizado é justaposto com o outro elétron deslocalizado do plano adjacente por uma ligação muito mais fraca de van der Waals, que é uma ligação secundária decorrente da polarização estrutural, com energia de ligação π [1].

A estrutura cristalina da grafite natural torna possível a este material uma combinação única de propriedades, mostradas na Tabela 1.

^{*} valerie.corcuera@dss.inpe.br

Massa específica	2,26 g/cm ³ (300K, 1atm)		
Condutividade elétrica			
no plano xy	$5.10^{+6} \Omega {\rm m}^{-1} {\rm a} 25^{\circ} {\rm C}$		
na direção z	$5.10^{+3} \Omega { m m}^{-1} { m a} 25^{\circ}{ m C}$		
Condutividade térmica			
no plano xy	400 W/m.K a 25°C		
na direção z	2,2 W/m.K a 25°C		
Coeficiente de expansão térmica			
no plano xy	1.10 ⁻⁶ /°C a 400°C		
na direção z	28.10 ⁻⁶ /°C a 400°C		
Resistência a choques térmicos	115 W/mm a 25°C		
	3000 °C em atmosfera inerte		
Resistencia a anas temperaturas	400 °C em atmosfera oxidante		
Módulo de Young			
no plano xy	$C_{11} = 1060 \text{ GPa}$		
na direção z	$C_{33} = 36,5 \text{ GPa}$		
Sistema cristalino	Hexagonal		
Devêmentare de vede	$a_0 = 0,246 \text{ nm}$		
Parametros de rede	$c_0 = 0,671 \text{ nm}$		
Cor	preto metálico		
Ponto de sublimação (1º ponto triplo - 1atm)	4000 K		
Ponto de fusão (2º ponto triplo – 100 atm)	4200 K		

Tabela 1 – Propriedades físicas do cristal de grafite relativos à estrutura cristalina da Figura 1 [1]

A grafite natural é a forma cristalina do carbono que ocorre naturalmente. Esse material é oriundo do metamorfismo do carbono orgânico ou de rochas carbonatadas, e encontra-se disseminada em quartzitos ricos de sílica metamorfoseado, gnaisses e mármores. Os minérios de grafite são extraídos em minas a céu aberto e em depósitos subterrâneos [2]. A grafite é naturalmente flotável e partículas grosseiras de 1 mm podem ser flotadas em um pH médio ligeiramente alcalino [3]. Grafite de alta pureza com teores de carbono acima de 95% são obtidos por meio de operações adicionais de purificação, em geral, processos químicos de lixiviação concentrado com fortes ácidos ou álcalis. A lixiviação pode ser feita utilizando o ácido hidrofluorídrico para remover as impurezas silicatadas e ácido hidroclórico na remoção dos carbonatos [4].

Átomos ou pequenas moléculas podem ser intercalados entre as camadas dos planos basais da estrutura da grafite. Esse produto intercalado é conhecido como sal de expansão ou composto intercalado de grafite (CIG), ou ainda, grafite expansível que tem a forma de flocos, conforme mostra a Figura 2. As moléculas intercaladas são, na maioria dos casos, constituídas de compostos de enxofre ou nitrogênio. Sob ação de calor, as camadas são separadas por termólise, tomando a forma de uma "sanfona", conforme mostra a Figura 3, onde os flocos de CIG se expandem produzindo assim a grafite expandida (GE). Dependendo do tipo de CIG, a expansão pode se iniciar em temperaturas tão baixas quanto 150°C. Em condições de expansão livre, o volume final do GE pode atingir várias centenas de vezes o volume inicial do CIG. As características do CIG, isto é, a temperatura de início e a capacidade de expansão, são determinadas basicamente pela qualidade de intercalação, ou seja, o número de camadas dos planos basais que são intercaladas, e pelo agente de intercalação.[5].



Figura 2 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura MEV de flocos de grafite natural [6]

O tratamento térmico para expansão do CIG é realizado normalmente na faixa de 600 °C a 1200 °C para a produção de GE, Fgura 3. O aquecimento por aplicação direta de calor geralmente requer uma quantidade significativa de energia, especialmente no caso da produção em larga escala, e a expansão do CIG, resulta no GE com volume equivalente a 100 – 700% do volume original do CIG [7]. Além disso, o uso de métodos de expansão baseados em radiofreqüência ou microondas são capazes de realizar aquecimento de um volume maior de material em menor tempo a um custo mais baixo [8]. O GE é utilizado como agente isolante na fundição de aço, material de cobertura quente ou pó exotérmico para cobrir lingotes, retardante de chama em espuma de alta resistência em móveis e colchões [9]. O GE possui propriedades físico-químicas que se assemelham as da grafite natural, devido à similaridade de microestrutura, e é a matéria-prima básica para obtenção de produtos moldados por compactação.



Figura 3 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura MEV de partícula de grafite expandido GE [6]

A tecnologia de compactação e moldagem de GE desenvolveu nas últimas décadas um mercado industrial importante, complexo e diversificado de forma que o produto final é utilizado em aplicações mecânicas, elétricas e aeroespaciais. A classificação dessas aplicações é resultado direto das propriedades intrínsecas dos materiais fabricados e sua geometria final confeccionada. Algumas propriedades, entre muitas, que definem essas aplicações que podemos citar são: teor de C (pureza - %C), massa específica, porosidade e condutividade térmica.

Particularmente, selos de vedação e gaxetas são produtos de GE utilizados em aplicações mecânicas tem como propriedade intrínsecas a massa específica de ~1,0 g/cm³, teor de carbono superior a 95% e condutividade térmica ~260 W/m⁰C a 25°C. Por outro lado, eletrodos de grafite obtidos de GE fazem parte de um dos componentes para célula combustível, do tipo Membrana de Troca de Prótons (PEM) e as propriedades do material mínimas exigidas para esta aplicação prescrevem uma massa específica de ~1,5 g/cm³ e teor de carbono superior a 99% [7]. Já para aplicações aeroespaciais como escudos térmicos de reentrada atmosférica e tubeiras de foguete, exige-se massa específica maior que ~1,75 g/cm³ [1].

O GE pode ser compactado ou comprimido para formar peças moldadas geralmente como chapa fina ou estruturas laminadas grossas, designadas como folha de grafite flexível, também chamada de Grafoil. O material nesse formato é especialmente útil para a fabricação de juntas e vedações utilizada na indústria automobilística, trocadores de calor e outros produtos [3].

As lâminas de grafite flexível são materiais impermeáveis a gases e líquidos, resistentes a fogo, e permanecem resilientes em uma ampla faixa de temperatura (-200 a $+1650^{\circ}$ C) e de

pressões. Além disso, são inertes ao ataque de produtos químicos por longos períodos de tempo. As lâminas de grafite flexível podem ser processadas por calandragem, injetadas ou moldadas por meio de moldes na forma de fitas [9].

Por outro lado, a massa específica aparente de um GE moldado pode variar consideravelmente, dependendo basicamente da matéria-prima utilizada e do processo de fabricação. Valores encontrados em literatura citam a faixa de 1,1 - 2,0 g/cm³, correspondendo a uma porosidade aberta de 10 - 50%. O tamanho das partículas (granulometria) pode ter um efeito considerável sobre as propriedades do GE moldado. A redução do tamanho das partículas (granulometria) acarreta um aumento substancial na massa específica aparente e, consequentemente, uma redução da porosidade. As propriedades mecânicas tendem a aumentar, por outro lado e de forma negativa, o coeficiente de expansão térmica aumenta o que pode levar a uma redução da resistência ao choque térmico [1].

O grau de orientação dos grãos varia de acordo com o tipo de técnica de processamento utilizado para a produção de GE moldado (extrusão, moldagem por compressão uniaxial e moldagem isostática) e tem um efeito considerável sobre as propriedades. O processo de extrusão, por exemplo, tende a alinhar as partículas na direção do fluxo de extrusão e o GE extrudado resultante apresenta uma anisotropia pronunciada, particularmente nas resistências à flexão e compressão e nas propriedades elétricas. O processo de prensagem isostática, por outro lado, resulta em um material que é muito mais uniforme e consideravelmente mais resistente. Em geral, no processo de moldagem de GE por compressão uniaxial deve-se considerar o atrito das paredes do molde e o embolo da prensa, e o efeito de borda do embolo podem causar a heterogeneidade na massa específica e consequentemente nas demais propriedades do material, inclusive a presença de linhas de fluxo e laminações no produto final pode ocorrer [1].

Para materiais compactados de GE, a massa específica aparente, d, de um material compactado pode ser calculada pela divisão da massa do material compactado, em gramas, pelo volume (cm³) do material compactado [10]. A massa específica de um material compactado e a sua porosidade, P, está relacionada pela Equação 1 [11]:

$$P = 1 - \frac{d}{d_M} \tag{1}$$

onde:

 $P \rightarrow$ porosidade, adimensional;

 $d \rightarrow$ massa específica aparente do material, g/cm³;

 $d_M \rightarrow$ massa específica máxima do material compactado, $d_M = 2,26 \text{ g/cm}^3$.

A fração em volume e o limiar de percolação podem ser determinados pelas Equações 2 e 3 [12]:

$$\phi = \frac{d}{d_M} \tag{2}$$

$$\phi_c = \frac{d_0}{d_M} \tag{3}$$

onde:

 $\emptyset \rightarrow$ fração de volume do material;

 $Ø_c \rightarrow$ fração de volume crítica do material;

 $d_0 \rightarrow$ massa específica do GE sem compactação, g/cm³;

Uma importante propriedade intrínseca dos materiais é a condutividade térmica a qual expressa a capacidade de um determinado material conduzir calor. A condutividade térmica equivale à taxa de calor Q transmitida ao longo de uma superfície x, numa direção normal à superfície de área A, devido a uma variação de temperatura ΔT , sob condições de estado fixo (regime permanente) e quando a transferência de calor é dependente apenas da variação de temperatura.

A condução de calor em sólidos se processa por dois mecanismos principais: a) por "ondas de energia" originada das interações moleculares, conhecidas como "ondas de rede" ou fônons; b) por movimento livre de elétrons, presente em metais e semicondutores. Esses dois mecanismos são afetados por varias outras componentes tais como forças moleculares, imperfeições, contornos de grão, e processos de espalhamento [13].

Em um sistema térmico, as taxas de troca de calor por condução são calculadas através da equação de condução de Fourier, descrita pela Equação 4:

$$q = -k \cdot A \cdot \nabla T \tag{4}$$

onde:

 $q \rightarrow$ taxa de calor, W;

 $A \rightarrow$ área da seção transversal, m²;

 $k \rightarrow$ condutividade térmica do material, W/m.K;

 $\nabla T \rightarrow$ gradiente de temperatura, °C/m

Para a condução de calor unidimensional, em regime permanente, podemos obter a condutividade térmica do material a partir da equação de condução de Fourier, descrita pela Equação 5:

$$q = -kA\frac{\partial T}{\partial x} \tag{5}$$

onde:

 $q \rightarrow$ taxa de calor, W;

 $\overline{A} \rightarrow$ área da seção transversal, m²; $k \rightarrow$ condutividade térmica do material, W/m.K; $\partial T/\partial x = \Delta T/\Delta x \rightarrow$ gradiente de temperatura, °C/m.

A taxa de calor aplicada, Equação 6, a qual corresponde a potencia elétrica fornecida ou imposta sobre um corpo de prova é determinada pela equação 6:

$$q = U \cdot I \tag{6}$$

onde:

 $q \rightarrow$ taxa de calor, W;

 $U \rightarrow$ diferença de potencial ou tensão elétrica, V;

 $I \rightarrow$ corrente elétrica, A;

A condutividade térmica definida pela Equação 4, é usualmente determinada experimentalmente. Seus valores, para sólidos, podem variar muito, dependendo do material ser um bom condutor de calor, como os metais, ou um isolante térmico como o asbesto [14].

Medidas de condutividade térmicas têm sido extensamente realizadas por diferentes técnicas experimentais. O "Thermophysical Properties Research Center (TPRC) Data Books" (1963) lista aproximadamente 800 referências sobre medições de condutividade térmica em sólidos, das quais, cerca de 600, empregam essencialmente fluxo de calor linear. Apesar do número elevado de trabalhos nesta área, a discrepância de resultados, para esta propriedade, é grande devido aos vários métodos utilizados de medida [14, 15].

A condutividade térmica (k), no caso de condução de calor unidimensional e em regime permanente, é então resultado da taxa de calor em uma determinada direção (x) e da área da seção transversal divido pelo gradiente de temperatura nessa direção. Em materiais carbonosos, isto ocorre essencialmente por vibração da rede cristalina, fônons, e é representada pela equação de Debye, Equação 7 [1]:

$$k = gC_p \nu L_f \tag{7}$$

onde:

 $k \rightarrow$ condutividade térmica do material;

- $g \rightarrow$ multiplicador geométrico (constante);
- $C_P \rightarrow$ calor específico por unidade de volume do cristal;

 $v \rightarrow$ velocidade de propagação das oscilações elásticas provocando a transferência de energia térmica (fônon);

 $L_f \rightarrow$ comprimento médio do caminho livre para o espalhamento das oscilações elásticas;

Em processos de condução de calor em materiais policristalinos, as ondas ou fônons (quantum de energia térmica) podem ser espalhados pelos contornos dos cristalitos, defeitos da rede cristalina, e por outros fônons. Particularmente, a estrutura anisotrópica do cristal de grafita influencia drasticamente as propriedades térmicas quando esses materiais são utilizados em processos térmicos. Na grafita, o espalhamento de fônons quase não ocorre na direção do plano basal, e assim, o caminho livre médio dos fônons (L_f) tem valor significativo e a condutividade térmica tem valor elevado nas direções xy (Figura 1). No entanto, na direção perpendicular ao plano basal (direção z da Figura 1), a condutividade térmica é aproximadamente 200 vezes menor que nas direções xy.

A condutividade térmica de um cristal de grafite tem sido reportada na literatura com valores tão elevados quanto 4180 W/m⁰C, nas direções xy da Figura 1, para grafite pirolítico com tratamentos térmicos sob tensão altamente cristalino. Entretanto, o valor médio para grafites pirolíticos comerciais é consideravelmente menor (~ 390 W/m. °C no plano xy e 2 W/m.°C na direção z a 25°C). Este valor é ainda um valor elevado, e a grafite, na direção do plano basal, pode ser considerado um bom condutor térmico comparável a metais e cerâmicas, como a prata (~ 420 W/m C a 25°C), o cobre (~ 385 W/m °C a 25°C), o alumínio (~ 237 W/m °C a 25°C) e a alumina (~ 25 W/m °C a 25°C). Na direção perpendicular ao plano basal, a condutividade térmica da grafite é de aproximadamente 2,0 W/m°C e, nesta direção, a grafite é um bom isolante térmico, comparável a muitos polímeros [1].

A condutividade térmica de grafite diminui com o aumento da temperatura. Na Equação 7 (equação de Debye), a condutividade térmica (k) é diretamente proporcional ao caminho livre médio dos fônons (L_f), que por sua vez é inversamente proporcional à temperatura. Esse fenômeno é devido ao aumento da amplitude da vibração dos átomos de carbono termicamente excitados e o caminho livre médio passa a ser o fator preponderante acima de temperatura ambiente, compensando mais do que o aumento do calor específico, C_P [1].

Bonnissel e colaboradores [16] propuseram um modelo que considera o efeito de anisotropia e porosidade, P, na condutividade térmica de GE, sendo representado pela Equação 8:

$$k = k_s \left(1 - 3\frac{P}{2+P} \right) \tag{8}$$

onde:

 $k \rightarrow$ condutividade térmica do material, W/m.K;

 $k_S \rightarrow$ condutividade térmica da fase sólida, W/m.K;

 $P \rightarrow$ porosidade, adimensional.

O valor de k_s depende da orientação das camadas de grafite. A anisotropia do material se intensifica com a intensidade da pressão aplicada durante o processo de compactação do material devido ao alinhamento preferencial das lâminas e camadas de grafite. Assim, pode se determinar a condutividade térmica no plano, k_{xy} , e no eixo z, k_z , pelas Equações 9 e 10:

$$k_{xy} = \left[k_{Mz} \left(1 - f(\theta) \right) + k_{Mxy} f(\theta) \right] \frac{d}{d_M}$$
(9)

$$k_{z} = \left[k_{Mz}f(\theta) + k_{Mxy}\left(1 - f(\theta)\right)\right]\frac{d}{d_{M}}$$
(10)

onde:

 $k_{xy} \in k_z \rightarrow$ condutividade térmica no plano xy e no eixo z, W/m.K;

 $k_M \rightarrow$ condutividade térmica do material totalmente

compactado, $k_{Mxy} = 400 \text{ e } k_{Mz} = 2,2 \text{ W/m.K};$

 $d \rightarrow$ massa específica aparente do material, g/cm³;

- $d_M \rightarrow$ massa específica máxima do material, $d_M = 2,26$ g/cm³;
- $f(\theta) \rightarrow e'$ a função de ponderação com as propriedades seguintes:

para $d < d_2$, $(d_2 = 0, 4 \text{ g/cm3})$, $f(\theta) = 0,5$ (amostra totalmente isotrópica).

para $d > d_2$, $f(\theta)$ aumenta com d entre 0,5 a 1 (amostra anisotrópica).

A interpretação física de θ corresponde ao ângulo médio de rotação do plano basal dos cristais de grafite. Verifica-se que para d = d₂ o valor de θ é $\pi/4$, e o material é totalmente isotrópico. Para d = d_M, na intensidade de compressão

máxima, $\theta = \pi/2$, ou seja, o plano basal dos cristais de grafite estão orientados perpendicularmente à direção de compressão do material. O ângulo θ está relacionado à massa específica (d) por meio da Equação 11:

$$\theta = \frac{\pi}{4} \left(2 - \frac{d_M - d}{d_M - d_2} \right) \tag{11}$$

Em termos de condutividade, a massa específica crítica do material, d_c , corresponde à conectividade limiar, a qual é menor que a massa específica aparente do GE não compactado e existe um mínimo de pontos de contato entre as partículas. Acima de d_c , a teoria de percolação prediz que o coeficiente de condutividade térmica obedece à proporção estabelecida na Equação 12 [17]:

$$k \propto \left(d - d_c\right)^{\xi}, \, \mathrm{d} - \mathrm{d_c}$$
 (12)

onde:

 $k \rightarrow$ condutividade térmica do material;

 $\xi \rightarrow$ expoente;

 $d_c \rightarrow$ massa específica crítica do GE compactado, g/cm³;

O expoente ξ pode ser experimentalmente determinado através do coeficiente de inclinação da reta obtido pelo gráfico de log k_{xy} (W/m.K) em função de log d, (g/cm³). A Equação 13 é uma aproximação da Equação 11 para valores pequenos de d_c, sendo, portanto uma maneira prática de se determinar o comportamento da condutividade térmica em função da massa específica conforme a equação 13 [18].

$$k \propto (d)^{\xi}$$
, $d - d_c$ (13)

O presente trabalho visa a caracterização térmica de placas de grafite obtidas por compactação de grafite natural esfolheado ou expandido (GE). Diferentes pressões foram aplicadas à mesma quantidade de massa de GE resultando em placas de grafite com massa específica aparente e espessuras diferentes, que vão afetar diretamente os resultados obtidos de condutividade térmica das mesmas. As aplicações de materiais a base de grafite são delineadas em função de suas propriedades resultantes e para isto ambas as propriedades, densidade e condutividade térmica, se tornam necessárias serem conhecidas.

2. MATERIAIS E METODOLOGIA

2.1 Materiais

Os materiais utilizados no presente trabalho foram fornecidos pela empresa Nacional de Grafite Ltda. No processo de beneficiamento de minérios de grafite na empresa são utilizados estágios sucessivos de moagem e flotação, os quais resultam em um produto com teor de carbono máximo de 90%. Posteriores operações de britagem e moagem resultam em flocos de grafite natural com uma vasta distribuição granulométrica. Um processo químico de purificação após o processo de beneficiamento ainda é necessário para a produção de flocos de grafite natural com teor de carbono maior que 90% e máximo em torno de 99,9%, nessa etapa do processo utiliza-se a lixiviação química [19]. Na fase seguinte, os flocos de grafite natural purificados passam pelas etapas de lavagem, filtragem e secagem. Finalmente, esse produto é submetido aos estágios de peneiramento e moagem, em moinhos de martelo ou a jato, para adequação da granulometria às exigências do mercado.

A Nacional de Grafite utiliza o processo de intercalação eletroquímico, baseado na reação entre a grafite natural e H_2SO_4 98%/massa como um eletrólito e intercalante. Os CGIs- H_2SO_4 são lavados com água a 25°C, secos a 60°C por 12 horas e submetidos a tratamento térmico (choque térmico) durante 30 segundos [20] a 1000°C na presença de ar, para produzir o GE. No presente trabalho a grafite expansível intercalado é definida como CGI.

O material fornecido pela Nacional de Grafite para confecção das placas de grafite tem especificação 95200-110, e apresenta teor de carbono de 97,16%/massa, teor de impurezas 2,84%/massa, massa específica de 6,71 kg/m³, tamanho de partícula 75 mm com mínimo de 70%, e índice de expansão de 120 cm³/g.

A quantidade ou traços das impurezas inorgânicas do GE estão listadas na Tabela 2 conforme informações do fornecedor. A Tabela 2 mostra o teor de impurezas em porcentagem por milhão e em porcentagem em massa de impurezas informadas pelo fabricante.

Tabela 2. Valores típicos em ppm e em % em peso das
impurezas encontrados no pó de GE 95200-100, segundo
informações da NGL

Teor de impurezas		Teor de impurezas		
_	(ppm)	(% em peso)		
Al	5430	0,54300		
Ba	34	0,00340		
Ca	320	0,032000		
Cu	42	0,00420		
Fe	1060	0,10600		
Si	7920	0,7920		
Ti	78	0,00780		
Cr	38	0,00380		
Со	<0,2	<0,0002		
Cd	<0,1	<0,00001		
Мо	15	0,00150		
S	N.D.*	0,10		

*N.D. = não disponível pelo fabricante.

A quantidade ou traços das impurezas inorgânicas contidas nas amostras de GE utilizadas no trabalho foram medidas por meio de Plasma Acoplado Indutivo (PAI) e espectroscopia (BAIRD, Plasma Spectrovac) como um método de espectrometria atômica, conforme informações do fabricante. O pó de GE foi primeiramente queimado e o elemento C foi analisado por perda ao fogo, as cinzas, impurezas inorgânicas, foram então levados para o plasma quente para análise de resíduos incombustíveis. Analisadores de enxofre (LECO, CR12 e SC32) foram utilizados para medir a quantidade de enxofre no pó de GE. O índice de expansão mínimo do GE determinado pelo fabricante foi calculado por meio de um método padrão de propriedade da empresa que se baseia em procedimento disponível em literatura [21], [22] e [23]:

- 1) O pó de GE é resfriado, apos tratamento térmico, à temperatura ambiente em um forno de secagem.
- 1 grama do pó de GE previamente pesado é despejado através de um funil e recebido em um cilindro graduado de 4 cm de diâmetro. a distância de queda livre foi mantida a 40 cm.
- 3) A altura da coluna de pó é medida.
- O índice de expansão de GE é calculado a partir da massa em gramas e do volume da coluna de pó em cm³ ou ml. O índice de expansão é dado em ml/g.

Os elementos em maior quantidade e de maior importância no pó de grafite expansível ou composto de intercalação de grafite são C, S e O. A grande quantidade de enxofre (0,10% em peso, 1000 ppm) encontrada no GE revela que o pó de grafite foi pré-tratado com ácido sulfúrico. Um dos métodos de intercalação de grafite utiliza ácido sulfúrico [24] e outras pequenas quantidades de vários metais são provenientes de cinzas contidas no pó de grafite [25]. Os traços metálicos presentes são devido a materiais argilosos. O restante das impurezas é considerado como compostos orgânicos adsorvidos e água, a qual foi introduzida entre os planos basais dos cristalitos de grafite durante o processo de intercalação.

A área superficial específica das amostras de GE 95200-110 foi determinada por adsorção de nitrogênio utilizando a equação Brunauer-Emmett-Teller (BET) e apresentou uma área superficial de S_{BET} 68,79 m²/g. As medidas foram executadas no equipamento Nova-1200 Ver. 6.01 (Quantachrome Corporation). As amostras foram secas a 200°C por 2 horas e desgaseificadas (vácuo) antes de cada análise. Experimentos foram realizados em triplicata. Os resultados acima determinados pelo Laboratório de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE). Os valores medidos estão coerentes com os valores já publicados em literatura pelo próprio fornecedor [19], [26].

2.2 Preparação das Placas de Grafite

As placas de grafite foram fabricadas por compactação uniaxial de GE. O pó de GE pode ser compactado em matrizes de aço temperado, onde, pressionado por um êmbolo onde ocorre o entrelaçamento das partículas, produzindo um material sólido coeso sem adição de ligante, na espessura e massa específica desejadas, conforme mostra a Figura 5.

O molde utilizado tem formato quadrado e uma área útil de 100 mm x 100 mm. Para a compactação foi utilizada uma prensa hidráulica de 200 toneladas fabricante Rio Negro. As prensagens foram realizadas em Laboratório da Usina de Explosivos da Divisão de Sistemas de Defesa (ASD-X) do IAE/CTA.



Figura 5 – Representação esquemática do processo de prensagem ao longo do eixo de compactação com o molde

A determinação da massa específica aparente dos corpos-deprova das placas de GE foi baseada no método ASTM C559-90 de 2005 [10]. A porosidade e fração de volume dos materiais obtidos foram calculadas por meio das Equações 1 e 2.

2.3 Medidas de Condutividade Térmica

A determinação da condutividade térmica foi efetuada segundo método descrito por Garcia [14]. As amostras de grafite foram confeccionadas por compactação unidirecional de GE 95200-110, conforme descrito anteriormente e cortadas em fitas de forma de forma que fosse possível a sua inserção dentro do equipamento para análise. Os corpos de prova utilizados possuíam dimensões de 10 cm x 2,5 cm (comprimento x largura) e espessura variável conforme apresentado na Tabela 4.

O corpo de prova possui furos centrados de 1 mm de diâmetro para fixação dos termopares igualmente espaçados, com 10 mm entre centros dos furos, sendo cinco termopares sobre o eixo x.

O termopar sobre o eixo x na posição da origem é comum para os três eixos, x,y e z; assim, tem-se um total de cinco termopares fixados no corpo de prova e cinco pontos de medição sobre o eixo x.

O método experimental desenvolvido consiste na realização de ensaios em uma câmara termovácuo, Figura 6, em um determinado corpo de prova. Esta câmara foi desenvolvida por Garcia (1987) para medição da condutividade térmica de materiais.

Nesta câmara de alto-vácuo a convecção térmica pode ser desprezada. As paredes internas foram revestidas por superisolantes (Multilayer Insulation – MLI), Figura 7, e assim a troca de calor pela superfície do espécime também pode ser desprezada. Internamente foram instalados uma fonte de calor (dissipação elétrica em uma película aquecedora) e um sumidouro (bloco de alumínio refrigerado

por um sistema de refrigeração por compressão de vapor). O corpo de prova, então, foi instalado entre a fonte de calor e o sumidouro. Por meio de termopares as variações de temperatura no corpo de prova puderam ser obtidas no eixo x.



Figura 6 – Vista frontal da câmara termovácuo (a) e vista posterior da câmara termovácuo (b). Detalhe das interfaces para o sistema de bombeamento e de aquisição de dados de temperatura e vácuo



Figura 7 – Blindagem de superisolante térmico "Multilayer Insulation –MLI" de 15 camadas

A taxa de calor aplicada ou potência elétrica fornecida com corrente contínua através da película aquecedora foi calculada por meio da Equação 6. As leituras diretas da tensão elétrica e da intensidade da corrente elétrica foram feitos através do voltímetro e do amperímetro respectivamente. Esses valores eram observados e anotados, a cada série de medidas de temperatura. Como a convecção e radiação de calor podem ser desprezadas, o fluxo de calor unidimensional foi então obtido. Conhecendo o fluxo de calor, as variações e gradientes de temperatura, e por meio da Equação 5, obtém-se a condutividade térmica, k_{xy}.

A película aquecedora foi montada na face superior do plano x-y do corpo de prova com o formato retangular. Um filme de alumínio de baixíssima emissividade térmica foi colocado sobre a película para evitar perdas por radiação. Juntamente com o ambiente de alto vácuo esta configuração garantia que a potência elétrica dissipada na película era absorvida pelo material ensaiado. Os termopares foram dispostos sobre o corpo de prova ao longo do sentido longitudinal x, o qual

fica coincidente com o eixo vertical da câmara de vácuo (alinhado também com o eixo do sumidouro). A face inferior do plano y-z foi acoplada termicamente com graxa térmica com o sumidouro. As faces restantes ficavam desacopladas termicamente pelo alto vácuo e pela blindagem do superisolante térmico. Dessa forma tinha-se a face superior do plano x-y do retângulo com troca de calor (uma com a película e a outra com o sumidouro) e as demais faces adiabáticas.

Para o desenvolvimento do trabalho foi utilizado uma série de instrumentos, de materiais, e equipamentos que serão descritos detalhadamente a seguir: Aquecedor de película: Fabricante Minco, modelo HK5163R157L12, tamanho 25,4 x 25,4 mm, resistência 52,3 ohms, potência 5 W a 28 V. Medidor de temperatura: termômetro digital, fabricante Yokogawa, modelo YEM TYPE 2575, resolução 0,1°C, acuracidade -0,5° na faixa de -100 a 230 °C, termopar junção tipo T (cobre e constantan). Fonte de alimentação elétrica: Fabricante Hawlett Packard, modelo: Harrison 6200-B-DC, tensão 0 ~ 10 V, corrente 0 ~2 A, resolução 1,5 mV; 2,5 mA. Voltímetro: Fabricante Ferrari, modelo DT-830B Digital Multimeter, resolução 10 mV na faixa de 0 a 20V, acuracidade 1% DC.V. Amperímetro: Fabricante Ferrari, modelo DT-830B Digital Multimeter, resolução 10 mA na faixa de 0 a 10A, acuracidade 1,8% DC.A. Câmara de vácuo: Material: aço carbono 1025, com espessura de 11mm, dimensão 0,15 m x 0,13 m x 0,50 m (comprimento, largura e altura), volume útil 4,5 litros. Sistema de vácuo: Bomba mecânica de duplo estágio, fabricante EDWARDS, modelo E28M8, deslocamento 11,4 m3/h, último vácuo 2,5 x 10⁻⁴ mbar. Bomba de difusão térmica, fabricante EDWARDS, modelo Diffstak MK2-100/300, deslocamento 280 l/s, último vácuo 3 x 10⁻⁸ mbar. Medidor de vácuo: fabricante EDWARDS, modelo Digital Controler 1105, indicador e controlador de vácuo, capacidade 02 sensor Pirani e 01 sensor Penning. Sensores de vácuo: Fabricante EDWARDS, tipo Pirani, modelo PRM10, faixa de medição de 200 a 10⁻³ mbar, tipo Penning, modelo CP25-K, faixa de medição de 10⁻² a 10⁻⁷ mbar. Superisolante térmico: 15 camadas de kapiton perfurados, metalizados, espaçados por reticulado de naylon preso por fita adesiva de kapiton. Sumidouro: circuito de refrigeração formado por um compressor alternativo de 1 hp; um condensador a ar forçado por ventilador de micromotor de 1/40 cv; um capilar de 0,32 mm de orifício no comprimento de 1250 mm; um evaporador de tubo de cobre de 1/4" de comprimento 900 mm com formato de espiral que envolve a base do sumidouro no interior da câmara de vácuo.

A figura 8 ilustra um esquema do equipamento experimental constituído por um sistema de medição dotado de uma fonte de calor e uma fonte fria entre os quais são posicionados os corpos de prova de calor montados em uma câmara de vácuo e um sistema de bombeamento.

Para a medida de vácuo foi adotado os seguintes métodos: Primeiro foi ligado à bomba mecânica até a obtenção do vácuo de 10⁻¹ mbar. Depois de certificado que o vácuo atingiu este valor, foi ligada a passagem de água, de arrefecimento da bomba de vácuo difusora antes do seu ligamento. A partir de então esta bomba difusora foi ligada para a obtenção do alto-vácuo (pressão menor que 10⁻⁴ mbar). Nesse nível de vácuo a convecção de calor pode ser totalmente desprezada, garantindo ainda mais o fluxo de calor unidimensional [14]. As bombas de vácuo permaneceram em operação durante todo o tempo do ensaio. Os valores de medidas das temperaturas são utilizados nos cálculos para encontrar os gradientes de temperatura. Essas medidas tiveram início após o nível de vácuo na câmara de vácuo ter atingido valores satisfatórios, a fonte de alimentação do aquecedor de película ter sido ajustada e o sistema de refrigeração do sumidouro ter sido ligado. E, principalmente, todos os valores das grandezas terem sido estabilizados. A estabilidade foi monitorada através das observações dos transientes para a garantia da convergência, para estabelecimento do regime permanente. Para este experimento foi notado que um período de duas horas era suficiente para atingir o regime permanente.

A análise de condutividade térmica foi conduzida na bancada de teste (Câmara termovácuo), atualmente localizada no Laboratório de Máquinas Hidráulicas do Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

2.4 Análise de Incerteza dos Resultados de Condutividade Térmica

A incerteza total de cada variável é composta pela combinação das incertezas sistemáticas (oriundas dos desvios físicos nos sistemas de medição) com aleatórias segundo Coleman e Steele (1999) relata sobre este assunto.

Uma vez obtidas as incertezas totais de cada variável (ditas, incertezas primárias) é possível propagá-las para o resultado final. Ou seja, se o resultado $r = r(a_1, a_2, a_3...a_n)$, a partir das incertezas totais já apuradas das variáveis $a_1, a_2, a_3...a_n$ é possível obter a incerteza total para o resultado "r". As incertezas das variáveis devem ser obtidas, todas elas, no mesmo nível de confiança. Este trabalho adotou-se o nível de 95% (ou 20:1). Kline e McClintock (1953) descreve este método de propagação de incerteza das variáveis para um dado resultado final.

$$W_r = \sqrt{\left(\frac{\partial r}{\partial a_1}\right)^2 \cdot W_{a_1}^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial a_2}\right)^2 \cdot W_{a_2}^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial a_3}\right)^2 \cdot W_{a_3}^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial a_n}\right)^2 \cdot W_{a_n}^2}$$
(14)

Assim, a condutividade térmica pode ser escrita em função de quatro variáveis de acordo com a Equação 15:

$$k_{xy} = k_{xy} (U, I, \nabla T, A)$$
⁽¹⁵⁾

A incerteza do resultado da condutividade térmica pode ser calculada pela Equação 16:

$$W_{k_{xy}} = \sqrt{\left(\frac{\partial k_{xy}}{\partial U}\right)^2 \cdot W_U^2 + \left(\frac{\partial k_{xy}}{\partial I}\right)^2 \cdot W_I^2 + \left(\frac{\partial k_{xy}}{\partial \nabla T}\right)^2 \cdot W_{\nabla T}^2 + \left(\frac{\partial k_{xy}}{\partial A}\right)^2 \cdot W_A^2}$$
(16)



- 6 Amperímetro
- 7 Voltímetro
- 8 Fonte de alimentação elétrica

- 14 Dispositivo de fixação
- Aquecedor de película 15

Figura 8 - Vista esquemática do equipamento experimental

onde:

$$\frac{\partial k_{xy}}{\partial (U)} = \frac{I}{A \cdot \nabla T} \tag{17}$$

$$\frac{\partial k_{xy}}{\partial (L)} = \frac{U}{A \cdot \nabla T} \tag{18}$$

$$\frac{\partial k_{xy}}{\partial (\nabla T)} = \frac{U \cdot I}{A \cdot (\nabla T)^2}$$
(19)

$$\frac{\partial k_{xy}}{\partial (A)} = \frac{U \cdot I}{A^2 \cdot \nabla T}$$
(20)

Para a condução de calor unidimensional, em regime permanente, o gradiente de temperatura obedece a Equação 21:

$$\nabla T = \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\Delta T}{\Delta x}$$
(21)

A incerteza aleatória de cada variável segue a formulação do desvio padrão estatístico:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} \left(x_i - \overline{x}\right)^2} \qquad (22)$$

onde \overline{x} é a média de amostra $(x_1, x_2, x_3...x_N)$ e N é o tamanho da amostra.

Para uma confiabilidade de 95% são usados dois desvios padrões para o valor da incerteza. Estes são somados as incertezas dadas pelo fabricante de cada equipamento ou quando estas não são fornecidas, considera-se então a metade do menor divisor da escala de medida do equipamento para obter finalmente a incerteza total de cada variável.

A equação para a linha é: y = mx + b ou y = m1x1 + m2x2 + ... + b (se existirem vários intervalos de valores x). O valor y dependente é uma função dos valores x independentes. Os valores m são coeficientes que correspondem a cada valor x, e b é um valor constante. Observe que y, x e m podem ser vetores.

A precisão da linha calculada por este método depende do grau de dispersão dos dados. Quanto mais lineares forem os dados, mais preciso será o modelo de calculo. O método dos mínimos quadrados é utilizado para determinar o ajuste perfeito dos dados. Os cálculos para m e b serão feitos com base nas seguintes fórmulas:

$$m = \frac{\sum_{i=1}^{N} \left(x_i - \overline{x} \right) \cdot \left(y_i - \overline{y} \right)}{\sum_{i=1}^{N} \left(x_i - \overline{x} \right)^2}$$
(23)

$$b = \overline{y} - m \overline{x} \tag{24}$$

onde \overline{x} e \overline{y} são as médias de amostra $(x_1, x_2, x_3...x_N)$ e $(y_1, y_2, y_3...y_N)$ respectivamente e N é o tamanho da amostra.

O valor do quadrado do coeficiente de correlação, R^2 , pode ser interpretado como a proporção da variância em y que pode ser atribuída à variância em x. A equação para o coeficiente de correlação do momento do produto Pearson, R^2 , é dada pela Equação 25.

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{N} \left(x_{i} - \overline{x} \right) \cdot \left(y_{i} - \overline{y} \right)}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N} \left(x_{i} - \overline{x} \right)^{2} \cdot \sum_{i=1}^{N} \left(y_{i} - \overline{y} \right)^{2}}}$$
(25)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Variação da densidade das amostras com a pressão aplicada

As diversas massas específicas das amostras confeccionadas por prensagem, conforme descrito no item 2.2 estão descritas na Tabela 3, bem como a variação da pressão aplicada sobre o pó de GE.

Nas placas de grafite foram necessárias 2 prensagens com o mesmo valor de carga mecânica uniaxialmente aplicada para desfazer as laminações encontradas ao longo da espessura das amostras. Este tipo de defeito no material pode ocorrer devido ao tipo de processo de fabricação por prensagem uniaxial realizado nas amostras conforme já relatado em literatura [1].

Tabela 3 – Massa específica, porosidade, fração em volume e pressão aplicada na matriz de compactação das placas de grafite, obtidas a partir de GE 95200-110

Espessura da placa (mm)	Massa Específica (g/cm³)	Porosidade	Fração em volume de grafite	Pressão na matriz P _M (Pa)*	Média P _M (Pa)*
3,67	1,35	0,40	0,60	$8,43.10^{+6}$ $5,03.10^{+7}$	2,94.10 ⁺⁷
3,08	1,61	0,29	0,71	$5,03.10^{+7}$ $5,03.10^{+7}$	5,03.10 ⁺⁷
2,81	1,76	0,22	0,78	$1,01.10^{+8}$ $1,01.10^{+8}$	1,01.10+8

*1 $Pa = N/m^2$.

A massa específica aparente, d, das amostras de grafite aumenta com o aumento de carga mecânica uniaxialmente aplicada sobre a superfície destas amostras. A deformação plástica das partículas de GE também aumenta com o aumento de carga mecânica. A maior pressão ($P_M = 1,01 \text{ x}$ 10^{+8} Pa) aplicada resultou na fabricação da amostra de maior massa específica (1,76 g/cm³).

No processo de compactação de GE e obtenção das placas de grafite determina as propriedades da mesma, onde predomina o alinhamento preferencial das camadas de grafeno perpendicular à direção de compressão, o que torna a superfície da amostra com um aspecto liso e de brilho metálico.

Observa-se que os resultados de pressão aplicada se encontram dentro das faixas de valores, para estes materiais, comumente fornecida na literatura [27]. O aumento da massa específica das placas de grafite em função do aumento de carga mecânica externa ao longo de um eixo (compressão uniaxial) pode ser observado no gráfico da Figura 10. O comportamento da pressão aplicada em função da massa específica aparente de GE compactado pode ser ajustado por uma função linear conforme a Equação 26 disponível em literatura [28]:

$$P_M = a_P + b_P d \tag{26}$$

onde: $P_M \rightarrow$ pressão aplicada na matriz, MPa;

- d → massa específica aparente do material compactado, kg/m³;
- $a_P e b_P \rightarrow \text{coeficientes}$ (dado empírico).



Figura 10 – Pressão média aplicada na matriz de compactação das placas de grafite

No gráfico da Figura 10 é descrita a equação linear obtida para as amostras elaboradas a partir da grafite 95200-110 e determinado os coeficientes da equação acima citada, $a_P =$ 0,1642 e $b_P =$ - 198. A linearidade ($R^2 < 0,9000$) deste gráfico revela que os valores determinados para as constantes $a_P e b_P$ ainda não expressam valores que indicam uma tendência estabelecida, com o número de amostras analisadas.

Embora foram determinadas apenas 3 valores de pressão aplicada em função da massa específica aparente das amostras produzidas para o GE 95200-110, o modelo anterior torna possível e previsível o comportamento da massa específica aparente de uma placa fabricada por compactação de GE em função da pressão aplicada.

3.2 Condutividade Térmica de placas de grafite

Os gráficos da Figura 11 apresentam o gradiente térmico, $\Delta T/\Delta x$, obtido após atingir o regime permanente, para as diferentes taxas de calor, q, aplicadas sobre as amostras de grafite com massa específicas de 1,76, 1,61 e 1,35 g/cm³. As perdas de calor por radiação e convecção podem ser consideradas desprezíveis para as diferentes taxas de calor aplicadas.

A tabela 4 mostra os valores das condutividades térmicas, k_{xy} , para cada placa de grafite de massa específicas

diferentes. Esta tabela apresenta o resultado das condutividades térmicas médias obtidas para cada amostra medidas na direção x, ou seja, ao longo do plano xy.

Os cálculos da análise de incerteza dos resultados de condutividade térmica foram feitos conforme formulação matemática descrita no item 2.4. A Tabela 4 apresenta as incertezas dos gradientes de temperatura e dos coeficientes de condutividades k_{xy} para as tensões nominais de 4V e 6V. Os cálculos das incertezas dos gradientes de temperaturas e dos coeficientes de condutividades k_{xy} foram realizados conforme a Equação 16.



Figura 11 – Variação dos gradientes térmicos para cada taxa de calor aplicada na direção x

O objetivo central da análise de incerteza foi obter as incertezas totais para as condutividades k_{xy} . Estas foram provindas das incertezas Primárias, sistemáticas e aleatórias combinadas das variáveis, todas com nível de confiança de

95%. Tais incertezas, que uma vez propagadas segundo o método de Kline e McClintock (1953), resultaram nas incertezas totais Wk_{xy} para as condutividades k_{xy} .

 Tabela 4 - Condutividade térmica, k _{xv} , medida na direção x (Figura 1) das placas de grafite					
Massa específica	Porosidade	Temperatura	k _{xy}	Média k _{xy}	
 (g/cm ³)	(%)	(° C)	(W/m.K)	(W/m.K)	
1,76	0,22	8,16	337,96	220 62 + 5 25	
		-2,67	323,28	$550,02 \pm 5,55$	
1,61	0,29	5,87	307,56	307,66 ± 6,42	
		-3,15	307,77		
 1,35	0,40	19,41	280,61	$280,\!61 \pm 7,\!74$	

Para cada taxa de calor imposta sobre a amostra, um valor de condutividade térmica, com base na Equação 5 foi calculado. Diferentes níveis de temperatura média no corpo de prova resultaram para cada taxa de calor imposta e, portanto diferentes valores de condutividade térmica foram obtidos em função de cada nível da temperatura. O gráfico da Figura 12 apresenta essas variações para as três amostras.



Figura 12 - Condutividade térmica no plano xy, k_{xy}, em função da temperatura média das placas de grafite

Os resultados se encontram dentro das faixas de valores, para estes materiais, comumente fornecidos em literatura [16]. Para um cristal de grafite o valor da condutividade térmica, k_{xy} , é de 400 W/m.K [1].

Como duas direções podem ser consideradas no GE compacto: perpendicular (x) e paralela (z) ao eixo de prensagem, durante a compactação do GE a orientação do plano basal no cristal de grafite produz uma anisotropia local no material. A condutividade térmica, k_{xy} , de uma placa de GE compactado aumenta com o aumento da massa específica aparente, portanto é fato que a condutividade térmica de uma placa de grafite porosa depende apenas do teor de carbono ou volume de poros [22] e da orientação das camadas de grafeno. Este comportamento da condutividade térmica, k_{xy} , se deve ao efeito em concorrência de 2 processos: o alinhamento preferencial das camadas de grafeno perpendicular à direção de compressão, o que torna

a transferência de calor ao longo do plano xy possível, e da redução da porosidade, a qual é acompanhada por um aumento da condutividade térmica.

A placa de grafite de maior massa específica (d = 1,76 g/cm³) e menor porosidade apresentou valor médio de condutividade térmica elevado para o plano xy sendo apenas um pouco inferior ao valor do cobre.



Figura 13 – Condutividade térmica para o plano xy, k_{xy}, em função da massa específica aparente das placas de grafite em coordenadas logarítmicas

O gráfico da Figura 13 reflete o comportamento das condutividades térmicas, k_{xy} , medidas em função da massa específica aparente de GE compactado e observa se que este comportamento pode ser descrito por uma função exponencial com o expoente igual a 0,60. Para a obtenção de um expoente que expresse a realidade deste comportamento é necessário no mínimo 5 valores de k_{xy} , portanto os valores de k_{xy} das 3 amostras acima descritos não são suficientes para estabelecer uma proporcionalidade entre o coeficiente de condutividade térmica e massa específica de GE compactado conforme informado por Celzard [18]. A proporcionalidade proposta por Celzard tem expoente igual a 1,5 conforme Equação 27:

$$k \propto d^{1,5} \tag{27}$$

O modelo anterior construído a partir de dados experimentais torna possível a previsão do comportamento da dependência da condutividade térmica com a densidade de uma placa fabricada por compactação de GE.

O valor da condutividade térmica foi calculado com base no modelo proposto por Bonnissel [16], Equações 9, 10 e 11, para as amostras de grafite com massas específicas diferentes entre si para o plano xy, k_{xy} , e no eixo z, k_z . Os valores estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Condutividade térmica te	orica calculada para o	plano xy, k _{xy} , e no eixo z	z, k, das placas de grafite
		F	-, - <u>2</u> F 8

Massa específica	Porosidade	Θ	$f(\theta)$	k _{xy}	kz
(g/cm^3)				(W/m.K)	(W/m.K)
1,76	0,22	1,36	0,96	298	15
1,61	0,29	1,30	0,93	264	22
1,35	0,40	1,19	0,86	206	35

Os valores teóricos de kxy da tabela 5 determinados por meio de equações correspondem a valores inferiores a aqueles encontrados de forma experimental, o que sugere que as amostras de grafite possuam uma massa específica maior do que a massa específica aparente obtida para as diferentes amostras. Vale ainda ressaltar que para a determinação destes valores foram utilizados os parâmetros correspondentes a um único cristal de grafite de $k_{xy} = 400$ e k_z = 2,2 W/m.K os quais variam de referência para referência, como por exemplo $k_{xy} = 750 \text{ e } k_z = 4,7 \text{ W/m.K},$ de acordo com Bonnissel [16].

4. CONCLUSÕES

Os valores experimentais encontrados de pressão aplicada sobre GE compactado estão em concordância com aqueles informados em literatura. O aumento da pressão aplicada sobre a matriz de compactação de GE resulta em um aumento proporcional da densidade aparente das placas de grafite confeccionadas conforme pode ser visto nos valores relatados anteriormente.

Os ensaios realizados assim como o modelo semi-empírico para a condutividade térmica produziram resultados equivalentes aos citados na literatura. O elevado coeficiente de condutividade térmica da amostra de GE compactado (kxy = 331 W/m.K), com massa específica de 1,76 g/cm³, se deve ao grande número de contatos de GE por unidade área superficial, o qual é definido pela orientação preferencial crescente de flocos de GE perpendicular ao eixo de compressão. Este grande número de contatos de GE torna eficiente o transporte de fônons através do plano basal da rede cristalina dos cristalitos de grafite e evidencia o alto grau de ordenamento das camadas de grafeno nesta amostra. A amostra de GE compactado com densidade aparente de 1,35 (g/cm³) é a amostra que possui maior porosidade, 40%, e conseqüentemente apresentou o menor valor de condutividade térmica, $k_{xy} = 281$ (W/m.K). Este fato revela que o caminho livre significativo para ao espalhamento da onda (fônon) é maior devido à porosidade da amostra e o menor grau de ordenamento das camadas de grafeno quando comparado com a amostra de maior densidade aparente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Nacional de Grafite Ltda. pelo fornecimento de amostra de grafite expandido em pó, à empresa Tecnolite (TPT e TCM) pela matriz de prensagem da grafite em pó, ao laboratório de Usina de Explosivos ASD-X/IAE/CTA pela utilização de sua prensa hidráulica e toda colaboração referente à compactação de grafite expandida.

REFERÊNCIAS

- 1. PIERSON, H.O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications. William Andrew Publishing/Noyes, 2004.
- 2. OLSON, D.W. Graphite. **U.S. Geological Survey Minerals Yearbook**, 2009. In: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/graphite/my b1-2009-graph.pdf (acessado em Junho de 2011).
- DUMONT, M. Graphite. Canadian Minerals Yearbook, 2007. In: http://www.nrcan.gc.ca/mms-smm/busi-indu/cmyamc/content/2007/29.pdf (acessado em Junho de 2011).
- TAYLOR JR., H.A. Graphite. In Industrial minerals and rocks, 7th Edition. Edition,Kogel, J. M., Trivedi, N. C., Barker, J. M. and Krukowski, S. T. (Seniors Editors), Society of Mining and Metallurgy, and Exploration Inc. Littleton, Colorado, 2006.
- GUCKERT, W. et al. Materiais de construção de gesso tendo maiores condutividade térmica e atenuação de blindagem. BR n. PI 060305-5, 4 ago. 2006, 20 mar. 2007.
- BAUER, T. et al. PCM-graphite composites for high temperature thermal energy storage. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMAL ENERGY STORAGE, 10, 2006, Pomona. Proceedings... New Jersey: Richard Stockton College of New Jersey, 2006.
- 7. DRZAL, L.T.; FUKUSHIMA, H. Expanded graphite and products therefrom. US Pat.7,550,529, 27 Feb. 2006, 23 June 2009.
- 8. KWON, Y. B. et al. **Method for producing expanded** graphite. US Pat. 6,306,264, 29 July 1999, 23 Out. 2001.
- 9. HARBEN, P. W. **The Industrial Minerals HandyBook**: A Guide to Markets, Specifications and Prices. 4th edition. Surrey, U.K., Industrial Minerals Information, 2002.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C 559-90: Standard test method for bulk density by physical measurements of manufactured carbon and graphite articles. Philadelphia, 2005.

- 11. VOVCHENKO, L. L.; MATZUI, L. YU.; KULICHENKO, A. Inorganic Materials, 43 (2007) 597.
- 12. CELZARD, A. et al. Carbon 40 (2002) 2801.
- GARCIA, E. C.; CARAJILESCOV, P. Medida experimental de condutividade térmica de sólidos e resistência térmica de contato. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA. 1987, Florianópolis. Anais... Florianópolis: COBEM, 1987. p. 263-266.
- 14. GARCIA, E. C. Desenvolvimento de um aparato experimental para medidas de condutividade térmica de materiais sólidos e de resistência térmica de contato. 104f. 1987. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- 15. FURUSHO, C. et al. Aperfeiçoamento de uma câmara experimental para determinação de condutâncias térmicas. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS-GRADUAÇÃO DO ITA, 11., 2005, São José dos Campos. Anais eletrônicos... São José dos Campos: ITA, 2005. p. 1-6.
- BONNISSEL, M.; LUO, L.; TONDEUR, D. Carbon 39 (2001) 2151.
- 17. AFANASOV, M. et al. Inorganic Materials 45 (2009) 486.
- 18. CELZARD, A.; MARÊCHÉ J. F.; FURDIN, G. Journal of *Physics: Condensed Matter* 15 (2003) 7213.

- VIEIRA F, CISNEROS I, ROSA NG, TRINDADE, G. M., MOHALLEM, N. D. S. *Carbon* 44 (2006) 2590.
- VIEIRA F, CISNEROS I, SANSIVIERO, M. T. C., MIRANDA, A. M., ROSA, N.G., LIMA, U. B., MOHALLEM, N. D. S., Journal of Physics and Chemistry of Solids 67 (2006) 1208.
- 21. HAN, J. H. et al. Carbon 36 (1998) 1801.
- 22. LI, J.; LI J.H. Mater. Lett. 62 (2008) 2047.
- 23. XING, H. W.; LANG, L.; JIN, X.Z.; JING, L.S.; QUAN, G.G. *Materials Letters* 64 (2010) 1007.
- 24. KANG F., ZHENG Y.-P., WANG H.-N., NISHI Y. E INAGAKI M. Carbon 40 (2002) 1575.
- RAHMAN M., KHANNA R., SAHAJWALLA V., O'KANE P. ISIJ Int. 49 (2009) 329.
- 26. VIEIRA, F.; CISNEROS, I.; MOHALLEM N. D. S. Properties of expanded graphite produced from Brazilian natural crystalline graphite. In: CARBON CONFERENCE, 2004, Providence. **Proceeding...** Rhode Island: The American Carbon Society, 2004.
- VOVCHENKO, L. L.; MATZUI, L.; ZHURAVKOV A.; SAMCHUK A. Journal of Physics and Chemistry of Solids 67 (2006) 1168.
- NIKITIN, YU. A., CHERNYSH I. G., PYATKOVSKII M. L., NOVIKOV E. P., *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 35 (1996) 98.