

Compósitos SiC_f/SiC utilizados em sistemas de proteção térmica

(SiC_f/SiC composites for thermal protection systems)

M. Florian¹, L. E. Carvalho¹, K. Iha¹, M. L. A. Graça², C. A. A. Cairo²

¹Depto. de Engenharia Aeronáutica e Mecânica - ITA - CTA

Pça. Mal. Eduardo Gomes 50, S. José dos Campos, SP 12228-901

²Divisão de Materiais - Instituto de Aeronáutica e Espaço - CTA

Pça Mal. Eduardo Gomes, 50, S. José dos Campos, SP 12228-904

Resumo

Compósitos de carbetto de silício (SiC) reforçado com fibras de carbetto de silício (SiC_f) são materiais candidatos em potencial para utilização em sistemas de proteção térmica em altas temperaturas devido principalmente à boa condutividade térmica na direção da fibra e muito baixa condutividade térmica na direção transversal à fibra, alta dureza, estabilidade térmica e à corrosão por oxidação. O compósito SiC_f/SiC possui uma matriz de SiC reforçada com fibras contínuas policristalinas de SiC e é obtido por reações de conversão em altas temperaturas e atmosfera controlada, utilizando o compósito carbono/carbono como precursor. O processo de Reação Química em Vapor (CVR) foi utilizado para a fabricação de compósitos SiC_f/SiC com alta pureza na fase de SiC- β . O compósito precursor de carbono/carbono foi fabricado com fibra de carbono não estabilizada e matriz carbonosa derivada da resina fenólica na forma de carbono isotrópico. O compósito convertido exibiu uma densidade de 1,75 g/cm³, com 40% de porosidade aberta e resistência à flexão de 80 MPa medida por ensaio flexão em 4 pontos. A área específica medida pela técnica de BET é dependente da temperatura de conversão e das condições iniciais do precursor de carbono, podendo chegar a 18 m²/g.

Palavras-chave: compósito C/C, compósito SiC_f/SiC , caracterização, microestrutura, reação química em vapor (CVR).

Abstract

Composites based on silicon carbide are potential candidate materials for thermal protection systems mainly due to its good thermal conductivity in fiber direction and very low transversal thermal conductivity, high hardness, corrosion and thermal resistance. SiC_f/SiC composite presents a SiC matrix reinforced with SiC polycrystalline continuous fibers. The composite was obtained by conversion reactions at high temperature and controlled atmosphere from a carbon/carbon composite precursor. The CVR process was used to fabricate SiC_f/SiC composite with crystalline high-purity β -SiC from a carbon-carbon precursor fabricated with non-stabilized carbon fiber and carbon matrix derived from phenolic resin. The converted composite exhibited a bulk density of 1.75 g/cm³, 40% open porosity and flexural strength of 80 MPa measured by four-point bending testing. The total specific area of 18 m²/g was evaluated by BET technique.

Keywords: C/C composite, SiC_f/SiC composite, characterization, microstructure, chemical vapor reaction (CVR).

INTRODUÇÃO

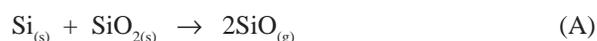
O carbetto de silício (SiC) tem sido extensivamente utilizado em várias aplicações, inclusive na área aeroespacial, como material estrutural por causa de suas características como excelentes propriedades mecânicas em alta temperatura, estabilidade térmica e química [1-3] e resistência à oxidação em atmosferas ricas em oxigênio e alta emissividade de calor (~ 0,95). Uma possibilidade de aplicação na área espacial está na composição de sistemas de proteção térmica de veículos orbitais recuperáveis. O carbetto de silício disposto na forma de um compósito bidirecional reforçado com fibras de SiC- β , possui alta condutividade térmica na direção das fibras (70 W/m.K) e uma baixa condutividade na direção transversal ao plano das fibras (15 W/m.K) [4].

Todos os sistemas de proteção térmica agem de forma a

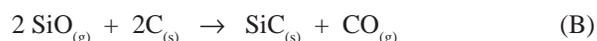
evitar dano causado pelo calor na estrutura, nos sensores e carga útil do veículo espacial. No caso do sistema que utiliza SiC_f/SiC o calor é dissipado pelo mecanismo conhecido como "resfriamento por radiação". Nesse caso o fluxo de calor é refletido de volta para o espaço pela alta emissividade de calor da camada externa do compósito SiC_f/SiC . Esse mecanismo é muito efetivo em órbita, uma vez que a taxa de transferência de calor é proporcional à emissividade e a diferença entre a temperatura do veículo e do espaço elevada à quarta potência [5]. Ainda, a alta condutividade térmica do SiC_f/SiC no plano das fibras, é responsável pela distribuição do calor por toda a calota da proteção, evitando o dano maior pela concentração de calor no ponto de estagnação e a baixa condutividade na direção transversal evita o aquecimento da parte interna do veículo.

As técnicas de processamento do compósito SiC_f/SiC como deposição por vapor químico (CVD) [6, 7], infiltração

química à vapor (CVI) [8, 9], impregnação de polímeros e pirólise (PIP) [10, 11], reação por sinterização (RS) [11], utilizam como pré-forma fibras de SiC do tipo Tyranno e Nicalon. Além do alto custo inicial das fibras, o processo de impregnação da matriz é demorado e caro. Neste trabalho são apresentados os resultados da obtenção de SiC_f/SiC pela técnica de CVR [12, 13]. A obtenção do compósito SiC_f/SiC pela técnica de CVR consiste na transformação do compósito carbono/carbono precursor em SiC, por meio de reações químicas que ocorrem entre o gás SiO, que é gerado por reações entre os componentes de pós-metálico e cerâmico, e o carbono do compósito precursor, por meio de reação sólido-gás [14]. A extensão da reação depende da temperatura e da quantidade de gás SiO gerado. A mistura Si + SiO₂ gera vapor de SiO como mostrado na equação A:



a pressão de vapor no equilíbrio é de 100 Pa ou maior em temperaturas acima de 1270 °C [14]. O gás de SiO formado reage com o carbono segundo a equação B:



A mistura utilizada na geração é composta por SiO₂ e Si metálico [12]. O gás de SiO que é altamente reativo, penetra no compósito C-C transformando tanto a matriz como as fibras em SiC altamente puro na fase de SiC-β.

A obtenção do compósito SiC_f/SiC está inserido no projeto de obtenção de materiais isolantes térmicos para utilização de veículos orbitais recuperáveis (Projeto SARA), desenvolvido no IAE-CTA.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matérias-primas

Os materiais utilizados na forma de pó ou como a mistura do pó cementante, no processo de conversão do compósito C/C em SiC_f/SiC foram: Si da Elektroschmeltzwerk Kempten GMBH, pureza 99,9% e tamanho médio de partícula 10 μm; SiO₂ produzido pela Mineração Jundu, pureza 99% e tamanho médio de partícula < 2 μm; fibra de carbono twill, T-10 EKHO, derivado do precursor poliácridonitrila, carbonizada; resina fenólica Resafen 8121, produzida pela Reichhold-Resana Ind. Quim S/A, utilizada como precursor da matriz de carbono.

Mistura dos pós cerâmicos

A mistura de pó 50% SiO₂ + 50% Si (%massa) foi realizada a seco em moinho planetário por 30 min e passado em peneira de 80 mesh para desaglomeração. Tanto a mistura cerâmica como os corpos de prova de C/C foram mantidos em estufa à 150 °C por 12 h para secagem.

Fabricação do compósito C/C

O compósito C/C foi preparado impregnando-se o tecido de carbono com a resina fenólica até completar a seqüência de 8 camadas. Em seguida, o laminado foi colocado em autoclave até a temperatura de 130 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min e pressão de 0,3 MPa para a cura da resina. O compósito foi carbonizado à 1000 °C em atmosfera de argônio, a uma razão de aquecimento de 20 °C/h.

Transformação do compósito C/C em SiC_f/SiC

A mistura cementante SiO₂/Si foi colocada em um cadinho de grafite e compactada manualmente. O compósito C/C a ser transformado foi colocado próximo da mistura de pós como é mostrado na Fig. 1.

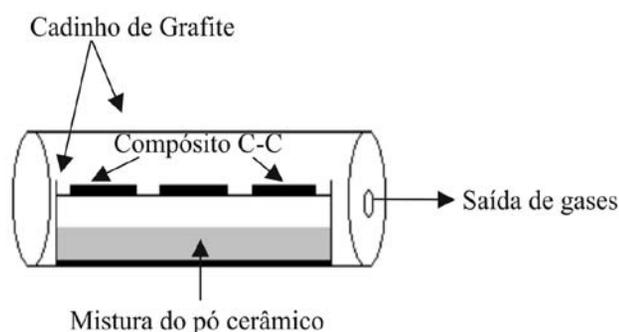


Figura 1: Desenho esquemático da transformação do C/C em SiC_f/SiC.
[Figure 1: Schematic representation of the transformation of C/C composite in SiC_f/SiC composite.]

Após a compactação do pó, o cadinho foi colocado em estufa para secagem à 200 °C por 12 h. O tratamento térmico foi realizado em forno resistivo em vácuo. A 1400 °C/3h com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Terminado o tratamento térmico, o compósito transformado foi limpo em ultra-som com acetona.

Caracterização do compósito

A microestrutura do compósito SiC_f/SiC, as observações da extensão de transformação, a interface entre a fibra e matriz foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura no equipamento LEO modelo 435 Vpi com EDS da Oxford modelo 7059 acoplado. A análise química do compósito transformado foi realizada por EDS (Energia Dispersiva de raios X). A identificação das fases presentes no compósito SiC_f/SiC foi realizada pelo método de difração de raios X, no aparelho Philips modelo X'pert PW 1830, utilizando radiação Cu-Kα e varrendo as amostras de 0 a 80° com velocidade de 1°/min. O método utilizado para a determinação da massa específica e porosidade aberta do compósito foi o de Arquimedes [15]. A resistência à flexão

foi determinada pelo ensaio de teste de flexão em 4 pontos com velocidade de 0,5 mm/min e razão vão/espessura de 15, utilizando máquina Instron 4301 com célula de carga 500 kN. A análise de área superficial (BET) foi determinada utilizando equipamento ASAP 2010 V5.02.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 2 mostra uma vista geral do compósito C-C antes da conversão, pode-se notar os feixes de fibras de carbono nas direções longitudinal e transversal e os vazios deixados após a carbonização do precursor da matriz carbonosa. Os vazios maiores estão localizados nos espaços entre os feixes de fibras e os vazios menores entre as fibras do mesmo feixe. A Fig. 3 mostra as fibras do compósito após a conversão em SiC- β . Observa-se que os aspectos microestruturais são mantidos após o tratamento térmico de conversão.

Pela diferença de coloração das microfotografias obtidas

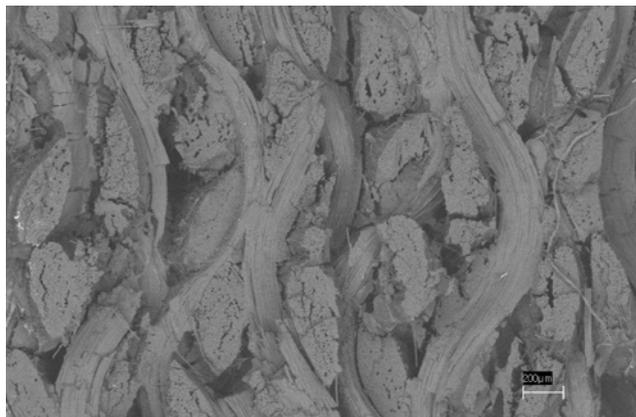


Figura 2: Micrografia da visão geral do compósito C/C após carbonização, obtida por MEV, no modo retroespalhado (BSE).

[Figure 2: General view by SEM/BSE of C/C composite after carbonization.]

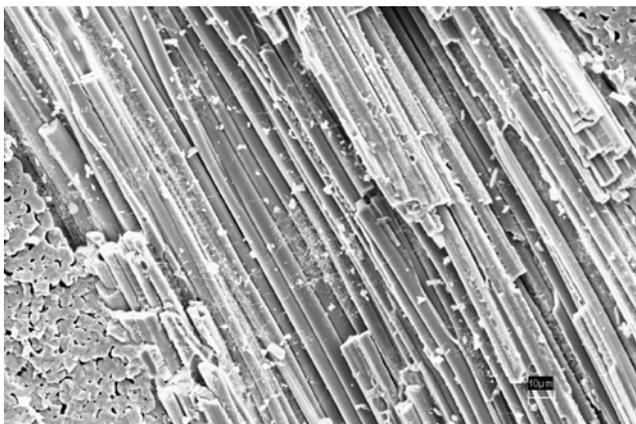


Figura 3: Micrografia do compósito transformado SiC_f/SiC pela mistura 50%SiO₂ + 50%Si tratado a 1400 °C/3 h, obtida por MEV, no modo retroespalhado (BSE).

[Figure 3: SEM/BSE micrographs of SiC_f/SiC composite transformed by the mixture of 50%SiO₂ + 50%Si treated at 1400 °C/3 h.]

no MEV no modo de elétrons retroespalhados, pode-se observar a extensão da reação (Fig. 3). O carbono se apresenta com a coloração cinza escura enquanto o SiC de coloração clara brilhante, devido as diferenças de peso atômico.

Na Fig. 4 é exibido o detalhe do compósito transformado, mostrando as fibras de SiC inseridas na matriz de SiC, já na Fig. 5 observa-se somente a fibra policristalina na fase SiC- β . Na análise de elementos por energia dispersiva de raios X, o compósito transformado apresenta somente os picos referentes aos elementos Si e C, como mostra a Fig. 6, com o elemento Si presente na totalidade da área analisada.

A observação feita por MEV é confirmada pelos difratogramas de raios X, Figs. 7 e 8.

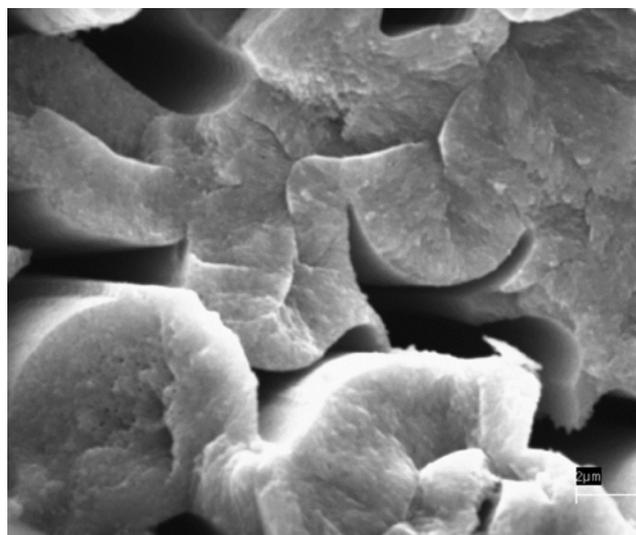


Figura 4: Detalhe do compósito SiC_f/SiC exibindo a fibra e a matriz de SiC.

[Figure 4: Detail of SiC_f/SiC exhibiting both SiC fiber and matrix.]

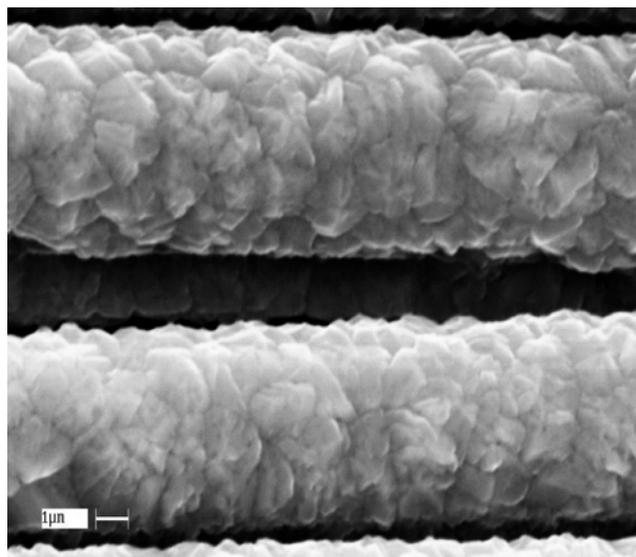


Figura 5: Fibra cristalina de SiC- β .
[Figure 5: β -SiC crystalline fiber.]

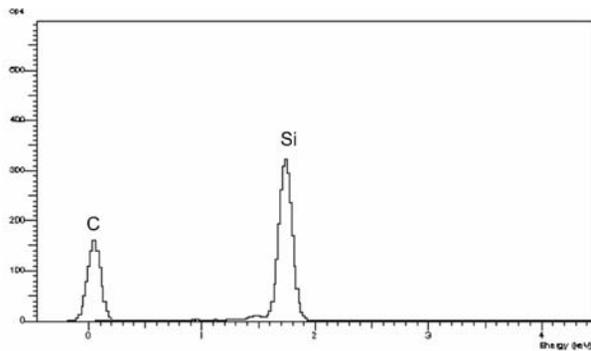


Figura 6: Análise do compósito transformado, mostrando a presença dos elementos Si e C.

[Figure 6: Analysis of transformed composite showing Si and C.]

Pelo difratograma da Fig. 7, é possível observar somente a fase grafite, com pico de intensidade 100% em 2θ igual a 26,5. Após tratamento térmico de conversão, não é observado a presença de nenhum pico de carbono, somente a presença da fase SiC- β (Fig. 8).

A massa específica aparente do compósito SiC_f/SiC, medida pelo método de Arquimedes, foi de 1,75 g/cm³ com porosidade aparente total de 40%. Como o compósito SiC_f/SiC foi obtido pela conversão do C/C, a porosidade aberta é igual a do precursor. Compósitos mais densos podem ser obtidos pela densificação do C/C antes da conversão. A porosidade medida está associada aos vazios entre os feixes de fibras indicadas na Fig. 2 e os vazios entre as fibras dentro de um mesmo feixe como pode ser visto na Fig. 4.

O valor de ruptura em flexão foi de 80 MPa. Os valores de massa específica aparente, porosidade aparente e resistência à flexão são comparados com aqueles materiais obtidos por outros métodos na Tabela I.

Considerando-se que o processo de obtenção do SiC_f/SiC é o da conversão do carbono em carbetto de silício por reação sólido-gás em altas temperaturas, o compósito obtido possui um arranjo microestrutural semelhante ao do precursor. A alta porosidade apresentada pelo SiC_f/SiC, obtido neste trabalho quando comparada com materiais da Tabela I pode ser trabalhada na etapa de impregnação das fibras de carbono durante a fabricação do compósito

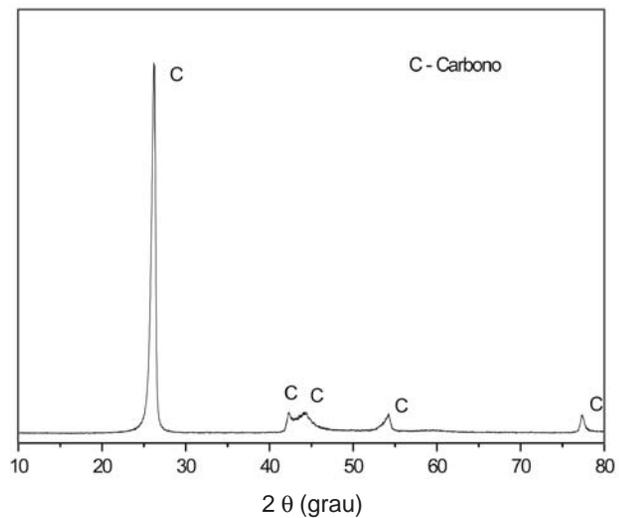


Figura 7: Difratograma de raios X do compósito C/C precursor carbonizado.

[Figure 7: X-ray diffraction pattern of carbonized C/C precursor composite.]

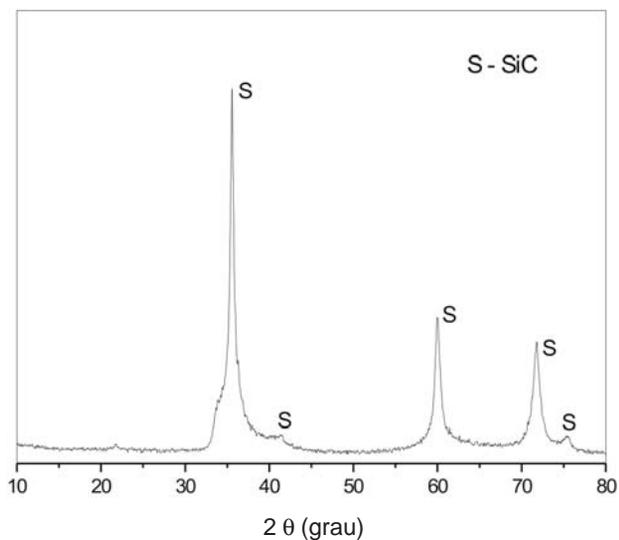


Figura 8: Difratograma de raios X do compósito transformado obtido pela mistura 50% SiO₂ + 50% Si tratado à 1600 °C/3 h.

[Figure 8: X-Ray diffraction pattern of transformed composite obtained by the mixture of 50% SiO₂ + 50% Si treated at 1600 °C/3 h.]

Tabela I - Comparação dos valores de massa específica, porosidade aberta e resistência à flexão para o compósito SiC_f/SiC.
[Table I - Values of specific weight, open porosity and four point bending stress for SiC_f/SiC composite.]

	CVR Reação Química via Vapor	PIP ^[5] Infiltração e Pirólise de Polímero	CVI ^[3] Infiltração Química via Vapor
Massa Específica (g/cm ³)	1,75	2,66	2,38-3,07
Porosidade Aberta (%)	40	0,8-1	10-20
Resistência à Flexão (MPa)	80	230-110	140-260
Resistência Específica	46	41-86	46-109

precursor. O número de impregnações sucessivas leva a uma maior densificação e preenchimento da porosidade advinda da contração da resina durante a etapa de carbonização para a obtenção da matriz carbonosa.

No entanto, para a aplicação como proteção térmica de veículos aeroespaciais, o peso é um fator relevante. A resistência específica, que é a razão entre a resistência mecânica pela massa específica do material, é uma medida essencial para a avaliação do potencial de uso dos materiais. Considerando-se esse parâmetro, o SiC_f/SiC , obtido por reações de conversão apresenta uma relação custo-benefício favorável frente aos materiais obtidos por outros métodos.

Considerando-se também que a porosidade, principalmente aquela relacionada aos vazios entre as fibras podem alterar as propriedades térmicas do material, atuando principalmente na diminuição da condutividade térmica na direção transversal aos planos das fibras, pode-se esperar um ganho em termos das propriedades de isolamento da camada protetora, enquanto que a condutividade na direção das fibras ao longo de todo o material, não é alterada pela porosidade.

A área específica total, aproximadamente $18,50 \text{ m}^2/\text{g}$, qualifica o material para uso em aplicações onde esta característica pode ser explorada, associada à estabilidade química e mecânica do compósito em altas temperaturas.

CONCLUSÕES

O compósito SiC_f/SiC pode ser obtido pela conversão de compósito C/C, por meio das reações químicas em altas temperaturas, envolvendo o gás reagente SiO como produto das reações entre $\text{SiO}_{2(s)}$ e Si metálico.

A microestrutura do compósito obtido é uma réplica do precursor de carbono. A transformação ocorre para produzir fibras policristalinas pura e matriz de SiC- β .

A resistência específica do compósito obtido, considerando-se o nível de porosidade em torno de 40%, que está relacionada em grande parte aos vazios entre as fibras individuais, com tamanhos de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ e a forma alongada destes vazios que acompanham toda a extensão das fibras permitem avaliar o compósito como um potencial candidato para o uso em

sistemas de proteção térmica para veículos de reentrada, onde são requeridas propriedades como alta resistência específica, baixo peso, e baixa condutividade térmica na direção transversal às fibras.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPESP (03/09435-8).

REFERÊNCIAS

- [1] M. Kotani, T. Inoue, A. Koyama, Y. Kaoh, K. Okamura, *Mater. Sci. Eng.* **A357** (2003) 376.
- [2] J. Schulte-Fischedick, A. Zern, J. Mayer; M. Rühle, M. Frieß, W. Krenkel, R. Kochendörfer, *Mater. Sci. Eng.* **A332** (2002) 146.
- [3] T. Yano, K. Budiyo, K. Yoshida, T. Iseki, *Fusion Eng. and Design* **41** (1998) 157.
- [4] W. Kowbel, C.A. Bruce, K.L. Tsou, K. Patel, J.C. Withers, G. E. Youngblood, *J. Nuclear Mater.* **283-287** (2000) 570.
- [5] J. D. Guthrie, B. Battat, B. K. Severin, *Materials Ease AMPTIAC* **11** (2000).
- [6] J. S. Lee, T. Yano, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 25.
- [7] L. Cheng, Y. Xu, L. Zhang, X. Yin, *Carbon* **37** (1999) 977.
- [8] H. Araki, N. Tetsuji, W. Yang, A. Hohyama, *J. Nuclear Mater.* **307-311** (2002) 1210.
- [9] Y. G. Roman, D. P. Stinton, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (1995) 343.
- [10] M. Kotani, A. Kohyama, Y. Katoh, *J. Nuclear Mater.* **289** (2001) 37.
- [11] M. Kotani, T. Inoue, A. Kohyama, Y. Katoh, K. Okamura, *Mater. Sci. Eng.* **A357** (2003) 376.
- [12] S. Ohsaki, D. H. Cho, H. Sano, Y. Uchiyama, K. Kobayashi, *Key Eng. Mater.* **159-160** (1999) 89.
- [13] M. Florian, Diss. Mestrado, ITA (2002).
- [14] U. Setiowati, S. Kimura, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997). 757.
- [15] Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water.