

Caracterização microestrutural de compósitos de fibras de carbono com matriz híbrida de Carbono/SiC

(C. F. A. Von Dollinger¹, J.C. Pazini², S.C. N. Alves³, L.C. Pardini¹)

(1) Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial – Instituto de Aeronáutica e Espaço – divisão de Materiais

(2) Universidade de São Paulo – Campus Lorena

(3) Universidade Federal de Itajubá

Praça Marechal do Ar Eduardo Gomes, 50. Vila das Acácias, São José dos Campos –SP. CEP 12228-904. Christian.dcta@gmail.com

RESUMO

No presente trabalho foram caracterizados compósitos de tecido de carbono impregnados com resina fenólica aditivada com proporções de Si de 5%, 10%, 15%, 20% em massa. Foi realizada a caracterização por microscopia óptica dos compósitos na condição moldada, carbonizada a 1000 °C e submetidos a tratamento térmico a 1600°C. A fração volumétrica de poros variou entre 33% e 41% para os compósitos carbonizados e submetidos a tratamento térmico a 1600°C, devido à liberação de voláteis, principalmente na fase de carbonização. Foram realizadas análises por MEV e difração de Raios-X para confirmar a formação de SiC após tratamento térmico a 1600°C . Os resultados obtidos indicaram que a impregnação dos tecidos de fibra de carbono por resina fenólica aditivada com Si foi efetiva na formação de SiC, principalmente nas interfaces do reforço e nas paredes dos poros. Os resultados mostraram que a formação do compósito de fibras de carbono com matriz híbrida Carbono/SiC é um método alternativo aos processos comerciais existentes: (infiltração química em fase gasosa e pirólise de polímeros (polissiloxanos)).

Palavras-chave: compósitos CRFC, SiC, fibras de carbono, DRX.

INTRODUÇÃO

Os compósitos de carbono reforçados com fibra de carbono (CFRC) consistem em fibras de carbono envolvidas por uma matriz carbonosa. Esses compósitos combinam as propriedades de compósitos reforçados com fibras, como elevada resistência específica, tenacidade, com as propriedades refratárias das cerâmicas

estruturais Uma das propriedades mais importantes é a retenção de propriedades mecânicas em elevadas temperaturas. ⁽¹⁻³⁾

A adição de carbetos de silício (SiC) aos compósitos CRFC produz uma classe de materiais com maior resistência à oxidação. Assim os compósitos CRFC/SiC são destinados as aplicações em escudo térmico, elementos de freios, componentes de empuxo vetorado, geração de energia, entre outras. Dentre esses usos, destaca-se a utilização em gargantas de tubeira de foguete a propelente sólido e câmaras de combustão de propelentes líquidos. As características que essas aplicações demandam são isolamento, baixa massa específica, desgaste controlado, dissipação térmica controlada e baixo coeficiente de expansão volumétrica ⁽¹⁻³⁾

O processamento dos compósitos CFRC/SiC pode ser realizado de várias maneiras: infiltração de silício fundido, infiltração química em fase vapor (CVI) a partir de organoclorosilanos, ou por infiltração de polímeros à base de silício em uma leito fibroso de fibras de carbono. Técnicas alternativas de processamento podem envolver o uso de fibras de carbono como fase de reforço e impregnação com silício em pó de granulometria apropriada com uma resina termorrígida líquida, de modo a promover a conversão *in situ*, em temperaturas > 1500 °C, da resina/Si em SiC ⁽²⁾.

No presente trabalho foram produzidos compósitos com tecidos de fibras de carbono com a matriz fenólica modificada com partículas de Si, em proporções de 5%, 10%, 15%, 20% em massa. Os compósitos foram caracterizados por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de Raios-X. Os resultados foram comparados tendo em vista a conversão do Si impregnado em SiC, após tratamento térmico a 1600°C.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foi utilizado tecido de fibra de carbono ex- PAN do tipo Plain 282 (Hexcel Co), resina CR-2830 tipo reslo (SI Group Crios Resinas S.A), silício em pó (grade AX 10) com pureza de 99.995%, (H.C. Starck GmbH & Co.KG) com 4 µm diâmetro médio de partícula.

Metodologia.

O tecido de fibras de carbono foi cortado com dimensões 11 cm x 11 cm. Foram utilizadas 50 camadas do tecido, a fim de se obter uma espessura de aproximadamente 15 mm. Para a impregnação preparou-se uma mistura homogênea de resina/Si. Utilizou-se 5 diferentes proporções para a mistura sendo elas 5, 10, 15 e 20% de silício em massa, em relação a massa total da mistura resina-silício.

Os compósitos foram submetidos a um processo de cura utilizando-se o método de moldagem por prensagem à vácuo⁽⁴⁾. Colocou-se a bolsa de vácuo contendo o compósito em uma prensa hidráulica térmica com pressão mínima de compactação. Utilizou-se o seguinte ciclo de cura 80°C por 15 minutos, 100°C por 15 minutos, 120°C por 15 minutos, 130°C por 15 minutos, 150°C por 1 hora, 180°C por 1 hora. O início da contagem do tempo de cada patamar foi após a estabilização de cada temperatura. Em seguida, realizou-se tratamento térmico neste lote de amostras em cadinho de grafite e preenchida com grãos de coque até 1600°C, com taxa de 4,2°C/min, permanecendo nessa temperatura por 30 min, e resfriada até a temperatura ambiente.

Foram preparados corpos de prova (CDP) para caracterização materialográfica, segundo preconiza a norma ASTM E3 ⁽⁵⁾. Amostras de cada compósito foram cortadas em disco diamantado e embutidos a frio, lixadas até lixa 600 grit. e polidas em diamante 1µm. A caracterização microestrutural qualitativa e quantitativa foi realizada com um microscópio óptico Zeiss AxioImager A2m com diferentes ampliações, em luz refletida e luz polarizada. Na análise quantitativa, a porosidade dos compósitos foi avaliada utilizando-se o software de domínio público ImageJ ⁽⁷⁾. Foi utilizada a seguinte sequência: captura, conversão em 8 bits, ajuste de contraste, segmentação e medição de porosidade ^(8,9) Exames complementares foram realizados por microscopia eletrônica de Varredura e difração de Raios-X.

RESULTADOS

Uma imagem representativa da microestrutura compósito CRFC/Si-resina, na condição moldada com a identificação dos microconstituintes observados é apresentada na Figura 1

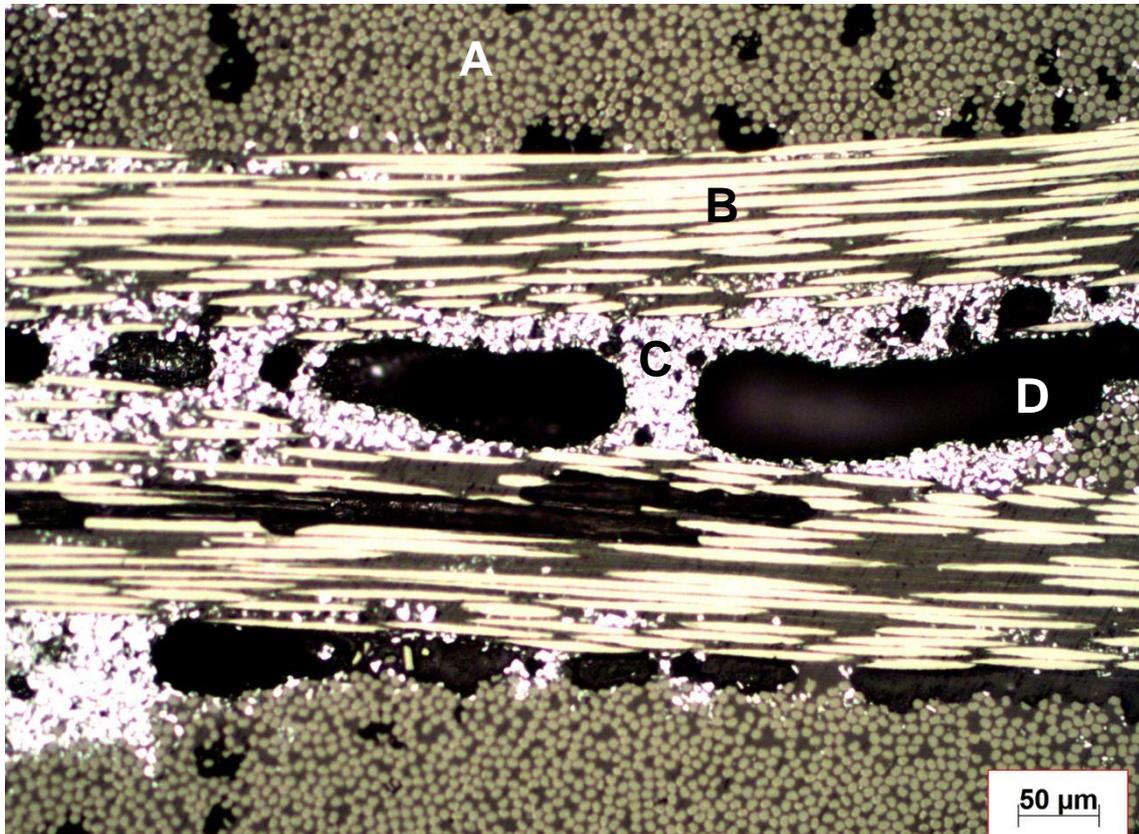
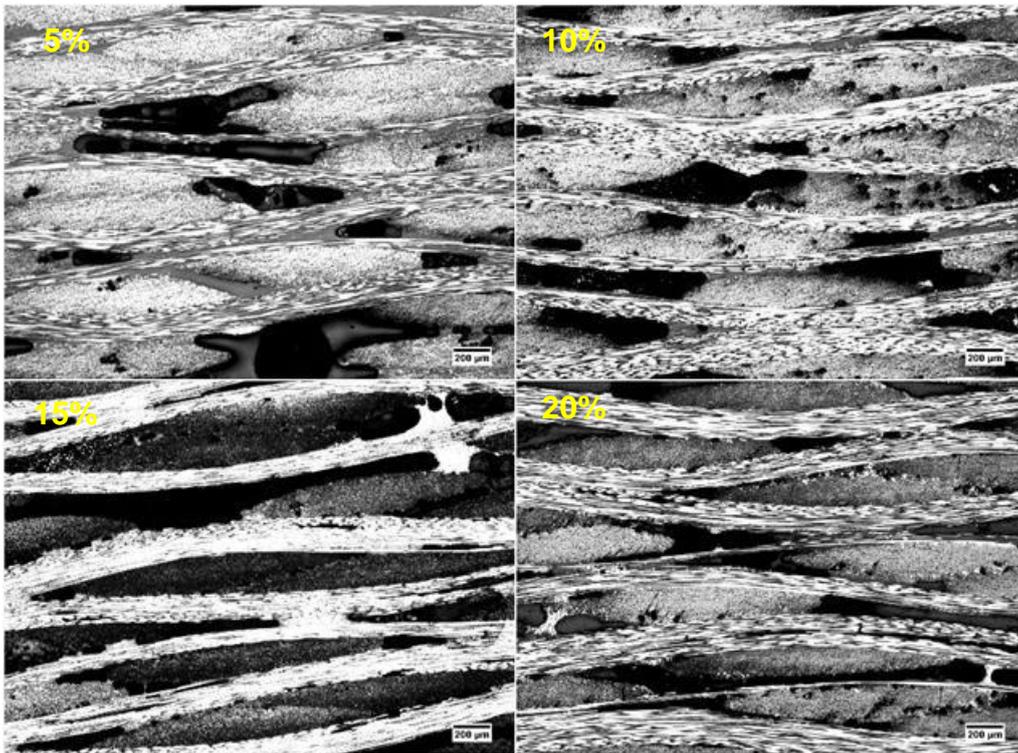
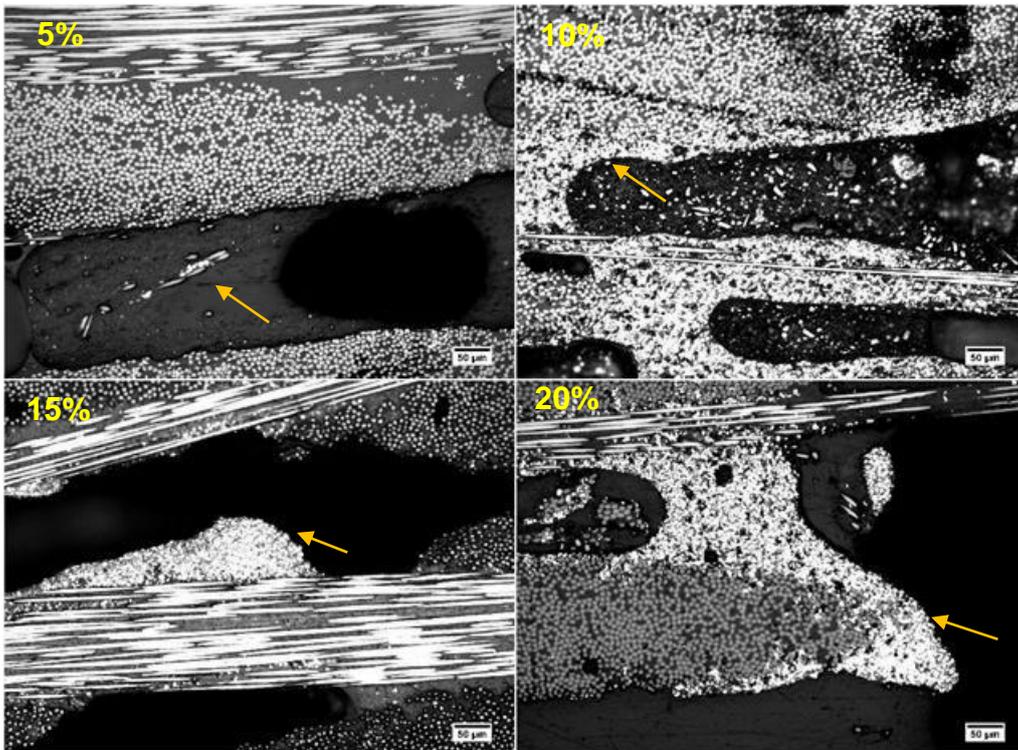


Figura 1. Imagem representativa do compósito na condição moldada com as respectivas identificações dos microconstituintes observados. (A) fibras de Carbono (urdume); (B) fibras de carbono (trama); (C) preenchimento parcial do poro por resina impregnada com Si; (D) poro não preenchido.

A Figura 2 (A) apresenta uma sequência de micrografias representativas obtidas com aumentos nominais de 50x para os compósitos impregnados com resina e diferentes porcentagens de Si. A Figura 2(B) apresenta outra sequência de micrografias representativas obtidas para os mesmos compósitos, com aumento nominal de 200x.



A – 50x



B – 200x

Figura 2. Micrografias representativas para os compósitos reforçados com diferentes porcentagens de Si, obtidas. As setas indicam regiões constituídas de resina fenólica impregnada com Si. (A) 50x. (B) 200x

Observa-se que o preenchimento ocorreu preferencialmente em posições adjacentes às fibras de carbono transversais. Esse fato pode ter sido causado pela aplicação de pressão na etapa de moldagem à vácuo. Observa-se na Figura 3 que à medida que se aumenta o teor de Si os poros maiores são preenchidos pela mistura resina/Si. Entretanto essa mistura apresenta poros menores.

A massa específica do compósito foi determinada pela relação entre sua massa medida e o volume calculado pelas suas dimensões externas. A porosidade teórica foi estimada por cálculos de micromecânica⁽⁴⁾. A título de comparação, a fração volumétrica de poros foi determinada por análise de imagens utilizando-se o software ImageJ⁽⁶⁾. Os resultados são apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Frações volumétricas de poros (FVp) medidas e calculadas em cada etapa do processamento dos compósitos

Fração Si na Matriz, massa	FVp (%)	Após moldagem	Após TT 1000°C	Após TT 1600°C
5%	calculada	19	30	33
	medida	18	33	36
10%	calculada	20	30	33
	medida	22	35	37
15%	calculada	21	32	40
	medida	23	40	47
20%	calculada	20	36	38
	medida	21	41	45

Nota-se que não houve diferenças significativas entre as porosidades medidas e calculadas para os compósitos após diferentes condições de processamento. Isso mostra que a adição de Si e posterior conversão em SiC não alterou significativamente a porosidade dos compósitos.

A técnica de microscopia óptica com luz polarizada foi utilizada para caracterizar a microestrutura dos compósitos após os tratamento térmicos a 1000°C (Figura 3)

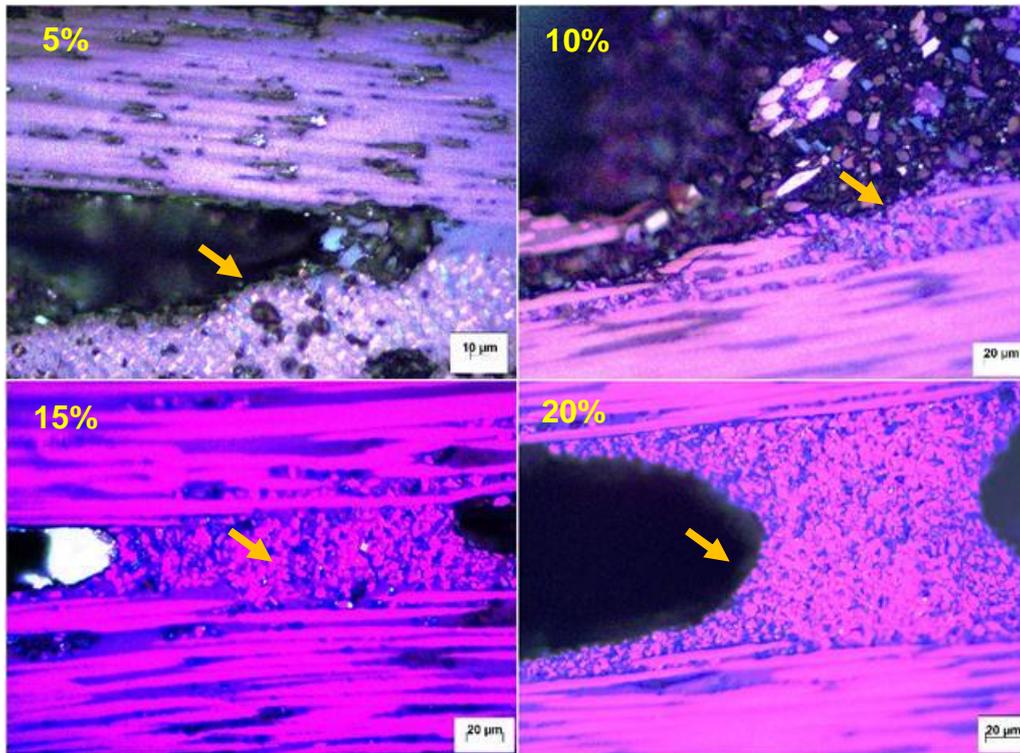


Figura 3 Micrografias com luz polarizada dos compósitos após tratamento térmico a 1000°C. Observa-se o as partículas de Si dispersas na matriz.

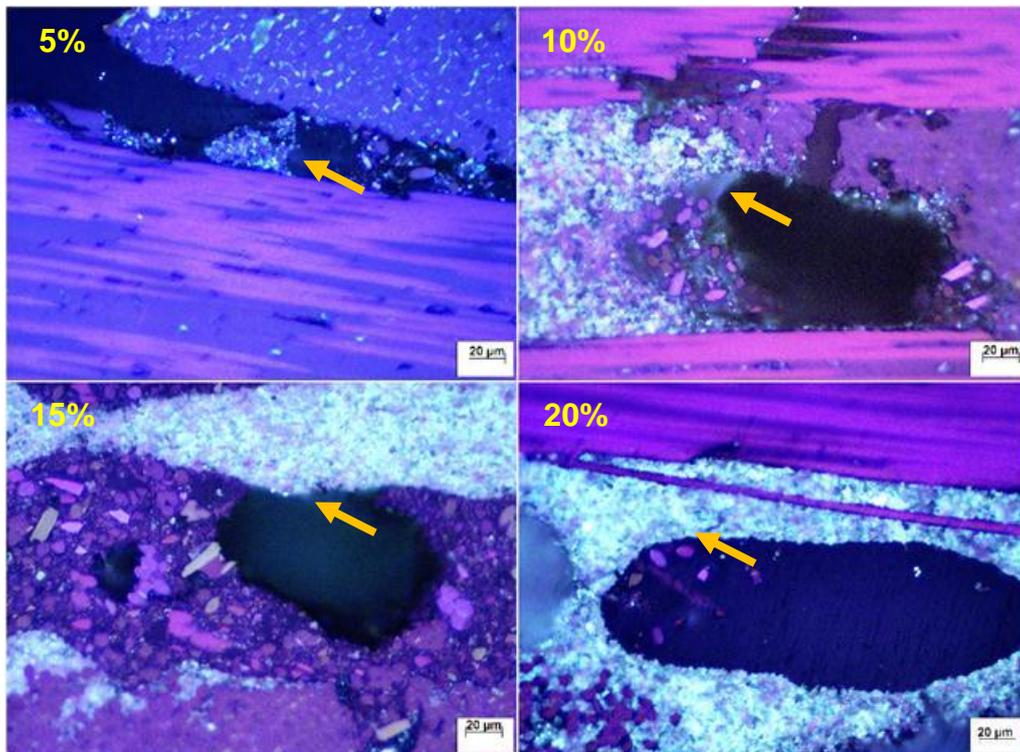


Figura 4. Micrografias com luz polarizada dos compósitos após tratamento térmico a 1600°C. Observa-se o os depósitos de SiC (setas).

Comparando-se as Figuras 3 e 4 nota-se as semelhanças nas morfologias dos depósitos de Si e SiC. Entretanto, na Figura 4 observa-se que as regiões mais claras possuem um aspecto difuso, semelhantemente a uma massa, sendo difícil distinguir partículas individuais.

Para elucidar esse aspecto, foram realizados exames por MEV em partículas de Si e em compósitos com 20% de Si impregnado, nas temperaturas de 25°C, 1000°C e 1600°C, como mostrado na figura 5.

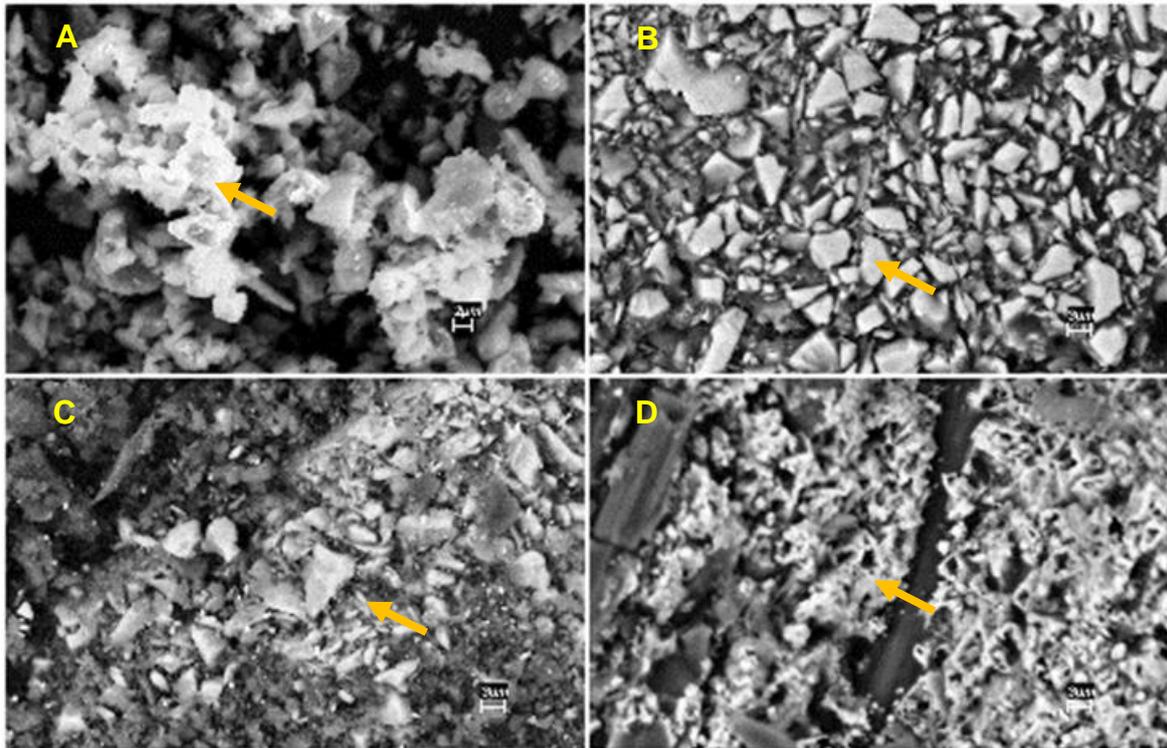


Figura 5. Micrografias obtidas por MEV. Nas áreas claras observam-se os aspectos morfológicos: (A) das partículas de Si; (B) do Si impregnado nos compósitos após moldagem; (C) do Si após tratamento de carbonização a 1000°C; (D) do carbetto de Si após tratamento térmico a 1600°C.

Nota-se a 1600°C o produto da reação do carbono vítreo da matriz do compósito com o Si impregnado, formando regiões com aglomeração de SiC onde não se distingue partículas individuais.

Para comprovar a conversão do Si em SiC foram realizados ensaios de difração de Raios-X numa amostra de compósito impregnado com 20% de Si em peso, nas temperaturas de 25°C, 1000°C e 1600°C, conforme mostrado na Figura 6.

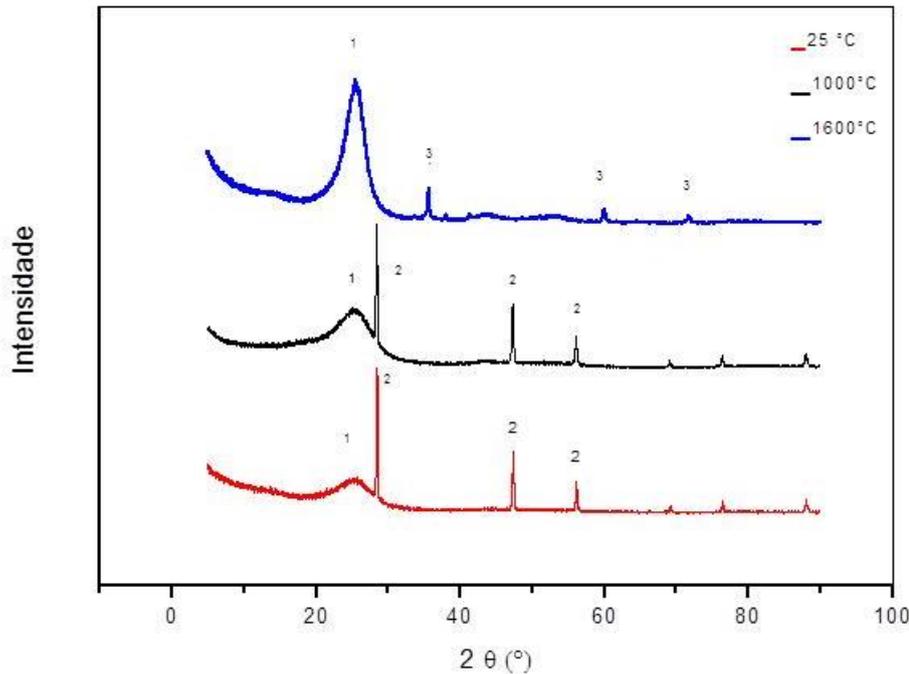


Figura 6. Difratogramas dos compósitos impregnados com resina fenólica e 20% em peso de Si em diferentes temperaturas⁽⁴⁾.

O pico identificado como (1) é característico do carbono, referente ao plano 002. Na temperatura de 25°C esse pico é largo e baixo, o que indica o caráter amorfo da matriz. A partir da temperatura de 1000 ° C observa-se um ordenamento da matriz, caracterizado pela formação de um pico mais definido. A 1600 ° C observa-se o estreitamento do pico de C e aumento da intensidade, o que é compatível com o aumento de cristalinidade (ordenamento) da matriz de carbono.

Quanto ao Si (2), observa-se que até 1000°C os picos característicos permanecem quase inalterados. Entretanto a 1600°C esses picos desaparecem. Os picos característicos do SiC (3), por outro lado, são observados a 1600° C. Isso indica que o Si impregnado reagiu com o carbono da matriz do compósito formando carbeto de silício.

CONCLUSÕES

- Foram obtidos compósitos com matriz híbrida de Carbono/SiC pela reação in situ de Si com o carbono de um compósito CRFC. Essa rota mostrou-se viável como um método alternativo aos processos comerciais existentes: (infiltração química em fase gasosa e pirólise de polímeros (polissiloxanos)).

- Repetidos ciclos de impregnação/conversão deverão ser utilizados para a obtenção de um compósito com massa específica e porosidade adequadas para aplicações aeroespaciais.

REFERÊNCIAS

- (1) FITZER, E., MANOCHA, L. M. Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites. Berlin: Springer-Verlag 1988. 343p.
- (2) SAVAGE, G. Carbon/Carbon composites. London,: Chapman & Hall, 1993.390p.
- (3) KRENKEL, W., BERNDT, F. C/C–SiC composites for space applications and advanced friction systems. Materials Science and Engineering: A. Volume 412, Issues 1–2, 5 December 2005, Pages 177–181
- (4) ALVES, S. C. N. ; FERREIRA, A. ; FERNANDES, J. S. ; SOUZA, M. A. M. ; PARDINI, L.C. . Impedance Spectroscopy of Carbon/SiC Composites. In: 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016, Águas de Lindóia. 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica. 2016. v. 1. p. 1-12
- (5) ASTM E3-11, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, www.astm.org
- (6) Schneider, C. A.; Rasband, W. S. & Eliceiri, K. W. (2012), "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis", Nature methods 9(7): 671-675, PMID 22930834 (on Google Scholar).
- (7) DOLLINGER, C. F. A. V. ; SOUZA, W. O. ; PARDINI, L.C. . Evaluation of porosity during pyrolysis of a carbon fiber/phenolic resin composites by optical microscopy. In: 2nd Brazilian Congress of Composite Materials, 2014, São José dos Campos-SP. v. 1. p. 1-6
- (8) SOUZA, W.O, GARCIA, K, ;VON DOLLINGER, C.F.A, PARDINI, L.C, Electrical Behavior of Carbon Fiber/Phenolic Composite during Pyrolysis. Materials Research, v. 18, p. 1209-1216, 2015.

Microstructural characterization of hibrid CFRP/SiC composites

Abstract

In presente work a hybrid matrix C-C/SiC composites were produced. Carbon fiber fabric was impregnated with phenolic resin mixed with powder Si in proportions of 5%, 10%, 15% e 20%wt. Optical microscopy under reflected light and polarized light were used in order to characterize samples in the as molded condition and after carbonization at 1000°C, and heat treatment 1600°C in order to react carbon and liquid silicon in order to form in situ SiC . The pore volume fraction ranges from 33% to 41% for composites after heat treatment at 1600°C due to volatiles released specially during carbonization process. Complementary analyses were done by Scanning Electron microscopy (SEM) and X-Ray diffraction to confirm in situ conversion of SiC. The results showed that the impregnation of a carbon fabric with phenolic resin added with silicon proved to be an alternative route to produce CFRP/SiC composites.

Key words: CFRC composites, SiC, carbon fibers, DRX.