

## Otimização da mistura resina fenólica com silício para produção de peças de SiC.

(Optimization of phenolic resin and silicon mixture to produce SiC parts.)

B. F. de Moraes<sup>1</sup>; I. Regiani<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Aeronáutica

Praça Marechal Eduardo Gomes, 50 – São José dos Campos - SP  
inacior@ita.br

### Resumo

*O carbeto de silício é um importante material na tecnologia aeroespacial devido a sua única combinação de resistência, dureza e inércia química a alta temperatura. Peças de SiC podem ser feitas por quatro tecnologias diferentes, sinterização de pós, infiltração química por vapor (para fazer compósitos), pirólise de polímeros e infiltração reativa de silício metálico. Neste trabalho, um processo que envolve a pirólise de polímero com reação química foi estudada para desenvolver um método de produzir peças de SiC. Este método consiste na mistura de pó de silício metálico com resina fenólica-furfurilica, que foi pirolisada e então reagida a alta temperatura e vácuo. Diferentes composições de silício/resina foram feitas e os resultados registrados e analisados. Algumas composições não resultaram em peças íntegras, outras não reagiram completamente, mas algumas resultaram em peças íntegras, apesar de deformadas. Todas as peças eram porosas e feitas somente de SiC.*

*Palavras chave: material poroso, carbeto de silício, processamento*

### Abstract

*Silicon carbide is an important material in aerospace technology due to its unique combination of resistance, hardness and chemical inertia at high temperature. SiC pieces are made by three different technologies, powder sintering, chemical vapor infiltration (to make composites), polymer pyrolysis and melt silicon infiltration. In this work, a process with polymer pyrolysis and chemical reaction was studied to develop a method to produce SiC pieces. This method consists on a mixture of metal silicon powder with phenol-furfural resin, that was pyrolysed and then reacted at high temperature in vacuum. Different compositions of silicon/resin were done and results were recorded and analyzed. Some compositions give no integral piece, other did not react completely, but some result in integral pieces, although they were distorted. All pieces were porous and made only with SiC.*

*Keywords: porous materials, silicon carbide, processing*

## INTRODUÇÃO

Dentre os materiais aeroespaciais mais utilizados encontra-se o carbetto de silício, SiC, especialmente para freios, turbinas, motores foguete [1]. Um dos principais problemas da fabricação de peças de SiC é a fabricação que exige a sinterização a alta temperatura, acima dos 2000°C [2], infiltrações reativas com silício fundido [3] ou processos demorados como o CVI [4]. Atualmente a pirólise de polycarbossilanos, polímeros com estrutura de carbono e silício, é pesquisada e alguns casos usada, mas ela exige o uso de polímeros especiais de alto custo [4,5].

Este trabalho teve como objetivo verificar qual a proporção entre resina fenólica e silício metálico ideais para fabricação de peças de SiC. Para tanto preparou-se esponjas de carbono que contendo previamente pó de silício metálico, desta forma evita-se a necessidade de infiltração metálica ou a utilização de polycarbossilanos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento teve como reagentes o silício metálico em pó, a resina fenólica, e o ácido paratolueno sulfônico (APT). Inicialmente os materiais são pesados separadamente e então misturados. A mistura é primeiro da resina com o silício e finalmente o APT. A mistura é feita de forma mecânica até atingir a homogeneidade, então é vertida em molde de silicone para a cura da resina. A seguir a pirólise das peças é feita a 700°C por uma hora em atmosfera inerte. Finalmente as peças foram levadas a tratamento térmico a 1650°C e vácuo por 30 minutos. Em todas as etapas as peças foram analisadas pelo método de Arquimedes em etanol, por MEV, EDS e DRX. As composições das amostras feitas são mostradas na Tabela 1. A quantidade de carbono na amostra foi estimada por procedimento anterior no qual se verificou o rendimento de carbono da pirólise da resina fenólica em questão.

Tabela 1- Composição das amostras feitas.

Tipo	Proporção mássica C:Si	Proporção atômica C:Si
Proporção estequiométrica	3:7	1:1
Excesso de C	2:3	3:2
Excesso de Si	1:3	3:4

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a cura as peças foram submetidas a inspeção visual e avaliadas pelo método de Arquimedes. Os resultados estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Densidades das peças pelo método de Arquimedes em [g/cm<sup>3</sup>].

Amostra	Curada	Pirolisada	Reagida
Estequiométrica	1,38	1,54	1,72
Excesso de C	1,09	1,42	1,51
Excesso de Si	2,01	1,58	2,15

Os resultados da pirólise foram variados, geralmente as peças ficaram trincadas devido a formação de gases resultantes da pirólise da resina. Nas amostras com excesso de carbono as partículas de silício ficaram bem recobertas por pirocarbono como mostra a Figura 1. Nota-se que o pirocarbono faz uma estrutura ao redor das partículas ligando-as. As amostras com excesso de carbono mostram MEVs similares, porém com espaçamento maior entre as partículas de Si.

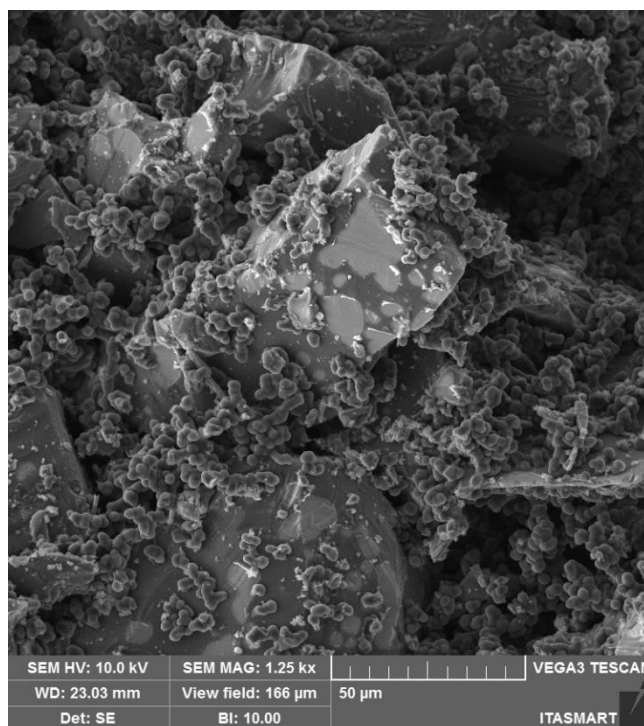


Figura 1 – Partícula de silício recoberto de pirocarbono em amostra estequiométrica.

A Figura 2 mostra uma amostra com excesso de Si, nela é possível notar a falta de uma estrutura de carbono que faz a ligação entre as partículas de Si, além delas estarem pouco recobertas de carbono. Em geral as peças com excesso de Si quebravam dentro do forno de pirólise, poucas mantiveram a integridade física.

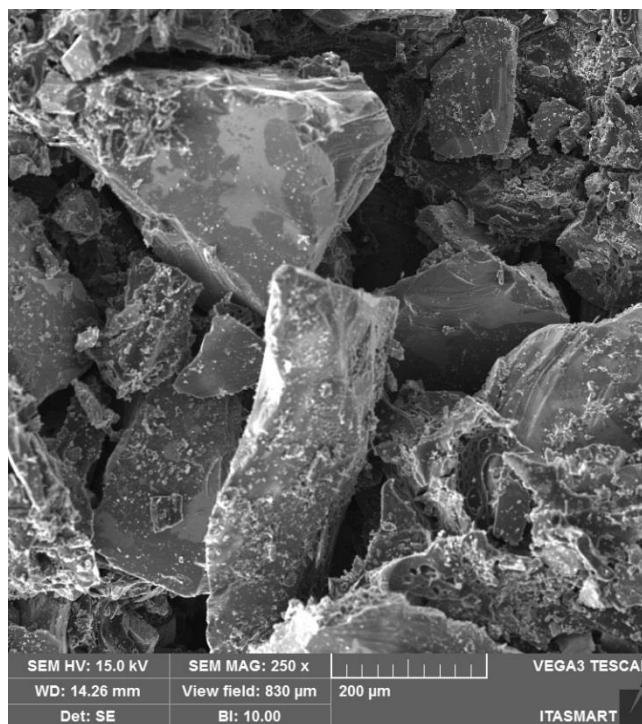


Figura 2 – Amostra com excesso de Si.

A Figura 3 mostra uma peça de equilíbrio estequiométrico após o tratamento térmico de reação. Nela é possível verificar uma estrutura totalmente cristalina cujo formato dos grãos é hexagonal de acordo com o cristal de SiC. A análise de EDS desta estrutura mostrou uma proporção Si/C de aproximadamente 1 em todos os pontos medidos. O DRX da peça é mostra o padrão do 3C-SiC, nos picos de 36°, 42°, 60° e 72°, do Si metálico nos picos de 29°, 56° e 70°, e o pico mais intenso é do grafite a 26°.

A peça com excesso de carbono apresentou uma estrutura porosa, porém o material é bifásico. A superfície da esponja, o interior dos poros, é feita de SiC, segundo as medições de EDS, mas o interior da estrutura da esponja é de carbono puro. Não foi observado regiões de Si puro, o que indica que todo Si reagiu com o C formando SiC, porém pela falta de Si sobrou C. A Figura 4 mostra esta peça.

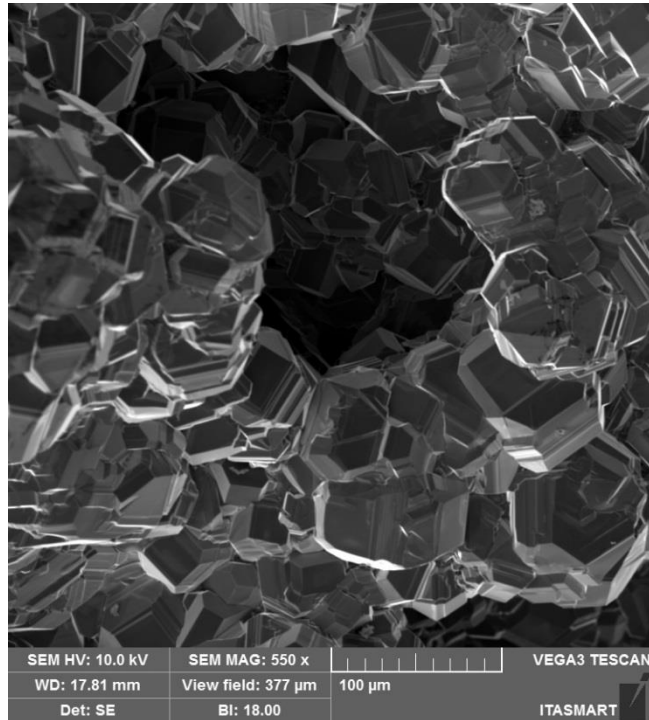


Figura 3 - Estrutura de SiC formada na amostra estequiométrica.

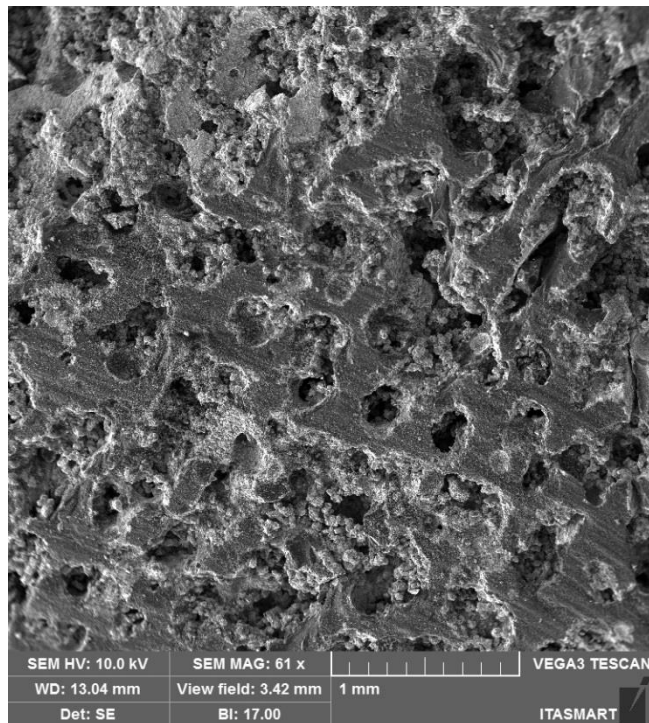


Figura 4 – Amostras com excesso de carbono após reação a alta temperatura.

As amostras com excesso de Si mostraram a ocorrência de reação entre Si e C formando SiC, mas neste caso há apenas partículas de SiC numa peça de Si metálico conforme mostrado na Figura 5 e confirmado por análise de EDS.

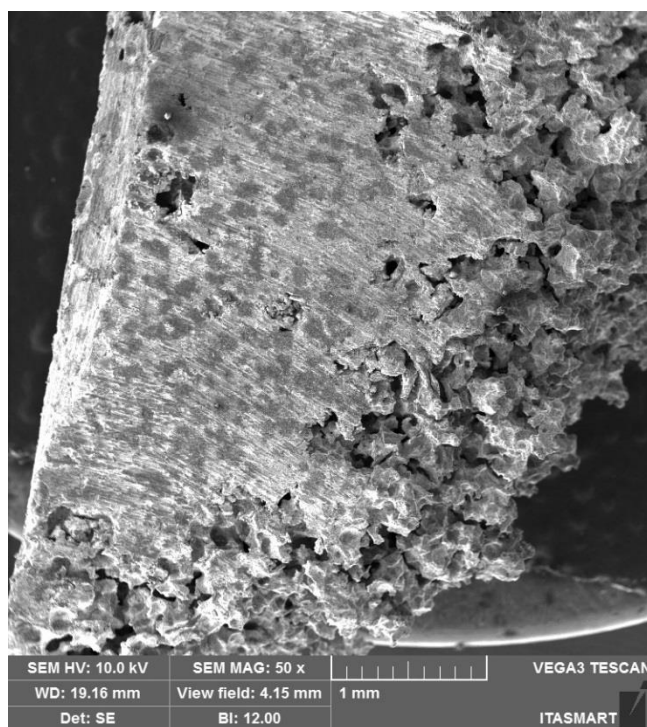


Figura 5 – Amostra feita com excesso de Si.

Quanto a proporção Si/C pode-se afirmar que a peça deve ter inicialmente a razão mais próxima possível da estequiométrica para se obter SiC. No caso do excesso de Si, a fusão do Si formou um líquido que ao resfriar transformou-se numa matriz metálica de um composto Si/SiC. No caso de excesso de C, resultou numa esponja de C com os seus poros recobertos internamente pelo SiC. Isto ocorre porque o Si fundiu e reagiu com a superfície da esponja de C, formando SiC, como era pouco Si a alma da estrutura da esponja continuou de C puro.

## CONCLUSÕES

Para confeccionar uma peça de SiC a partir de resina fenólica e Si é necessário que a proporção entre carbono pirolítico da resina e silício metálico deve ser muito próxima da estequiométrica. No entanto o resultado será uma peça porosa, com muitos poros fechados.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Comil Cover Sand Inc. pela doação de resina fenólica que possibilitou esta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- [1] VAN ROODE, M.; PRICE, J.; KIMMEL, J.; MIRIYALA, N.; LEROUX, D.; FAHME, A.; SMITH, K.. Ceramic Matrix Composite Combustor Liners: A Summary of Field Evaluations. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**. Vol. 129. p. 21-30, 2007.
- [2] REED, D.W.. Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design. Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
- [3] WILHELM, M.; KORNFELD, M.; WRUSS, W.. Development of SiC-Si Composites with Fine-grained SiC Microstructures. **Journal of the European Ceramic Society**. v.19, p.2155-2163, 1999.
- [4] KRENKEL, W.. Ceramic Matrix Composites - Fiber Reinforced Ceramics and their Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [5] BOUZATA, F.; GRAFFB, A.R.; LUCASA, R.; FOUCAUDA, S.. Preparation of C/SiC ceramics using a preceramic polycarbosilanesynthesized via hydrosilylation. **Journal of the European Ceramic Society**. V.36 p.2913–2921, 2016.