



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE PROTEÇÃO
ANTIOXIDANTE PARA O COMPÓSITO
CARBONO-CARBONO**

CARLOS ALBERTO ALVES CAIRO

Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani

São Paulo

1998

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada a Universidade de São Paulo

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE PROTEÇÃO ANTIOXIDANTE
PARA O COMPÓSITO CARBONO-CARBONO

CARLOS ALBERTO ALVES CAIRO



Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do grau de Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear-Materiais

Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani

SÃO PAULO
1998

Num grão de areia ver o mundo
Na flor silvestre a celeste amplidão
Segura o infinito em sua mão
E a eternidade num segundo.

William Blake

2011

2012

2013

2014

2015

2016

2017

À Ingrid e ao Bruno

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Carlos Bressiani, pela orientação sempre segura, pelo apoio em todos os momentos e pelo incentivo que apenas os verdadeiros Mestres conseguem dar.

Ao Centro Técnico Aeroespacial, na pessoa do Maj. Eng. Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva, Chefe da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço, pelo apoio amigo e por ter proporcionado as condições para a realização deste trabalho.

Ao IPEN por ter proporcionado todas as condições para realização do curso.

À Capes, pelo fornecimento da bolsa de estudos.

Ao Eng. Mário Lima A. Graça, pela participação e contribuição nas análises por microscopia eletrônica de varredura.

À Dra. Vera Lúcia Lourenço, à Eng. Eunice Aparecida Campos e a técnica Margarete Ferreira Prata Azevedo da Divisão Química do Instituto de Aeronáutica e Espaço, pelo auxílio na realização das análises térmicas.

À Profa. Dra. Marisa Spirandelli Crespi e ao Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro do Departamento de Química Analítica da Unesp - Araraquara, pela execução das análises termogravimétricas.

Ao Dr. José Augusto do INPE, pelas análises de porosimetria de mercúrio.

Ao Dr. Antônio Paschoal Del'Arco Junior, ao José Carlos Troni, ao Dario Sumizo Yamagishi e ao Ricardo Diniz, da Seção de Materiais Especiais da Divisão de Materiais pela ajuda na confecção dos compósitos, no preparo dos corpos de prova e na densificação dos compósitos por CVI.

Ao Eng. Cesar Luis Belinatti, ao Edevaldo Faria Diniz, ao José Luis de Oliveira, ao Geraldo Pereira de Castro da Seção de Materiais Metálicos da Divisão de Materiais, pela colaboração na realização dos ensaios de cementação.

À Dra. Mirabel Cerqueira Rezende e ao Dr. Luis Cláudio Pardini, pelas discussões enriquecedoras.

À Profa. Dra. Vera Maria Costa, pela leitura comentada do texto.

À Ingrid, em cujo olhar azul sempre se refletiram a vontade e o empenho para que tudo acontecesse.

Aos meus pais Francisco e Irene, pelo esforço para que os meus sonhos jamais encontrassem empecilhos na sua concretização.

Ao Bruno, resultado da nossa mais perfeita parceria com Deus.

Ao Cláudio e ao Marco, companheiros de aventuras juvenis e suporte moral das realizações de um pesquisador.

A Deus.

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE PROTEÇÃO ANTIOXIDANTE PARA O COMPÓSITO CARBONO -CARBONO

Carlos Alberto Alves Cairo

RESUMO

O uso do compósito carbono reforçado com fibras de carbono (CRFC) em aplicações de altas temperaturas e atmosfera oxidante provou-se viável pela aplicação de um sistema de proteção contra a oxidação. O presente trabalho objetivou estudar a eficiência da proteção de um sistema constituído da adição de inibidores da oxidação na matriz do compósito seguido de um recobrimento cerâmico com gradiente funcional, cujo constituinte principal é o SiC.

Partículas formadoras de vidro foram incorporadas ao compósito na etapa de impregnação da pré-forma de fibras de carbono, misturadas à resina precursora da matriz carbonosa. As propriedades físicas das partículas e sua capacidade de formar um vidro de baixa viscosidade, tanto quanto as diferenças de reatividade entre fibras e matriz são determinantes na inibição do compósito em temperaturas intermediárias (600-1000°C). A temperatura de início de oxidação do CRFC é 150°C maior e a perda de peso total em 1000°C é menor quando o compósito fabricado com fibras estabilizadas em altas temperaturas é inibido com boro elementar. A tensão de ruptura e o parâmetro de Weibull são melhorados em 30 e 90%, respectivamente, no compósito fabricado com fibras mais reativas e inibido com boro.

O recobrimento de SiC, com aumento da concentração de B₄C no sentido das camadas internas, próximas à superfície do CRFC, e com a fase Al₈B₄C₇ disperso na matriz de SiC fornece uma excelente proteção em temperaturas intermediárias, pelo selamento das trincas inerentes ao recobrimento com vidros de boro e borosilicatos, provenientes da oxidação das fases de boro e da reação do vidro de boro com o silício do SiC. O vidro formado preenche as trincas no sentido do interior para a superfície externa do recobrimento. Em altas temperaturas a proteção é prejudicada pela evaporação do vidro de boro.

DEVELOPMENT OF AN ANTIOXIDANT PROTECTION SYSTEM FOR CARBON CARBON COMPOSITES

Carlos Alberto Alves Cairo

ABSTRACT

The use of carbon fibers reinforced carbon composite (CFRC) in high temperatures and oxidizing atmosphere proved to be feasible through the application of a protective system against oxidation. The present work aimed the study of efficiency of oxidation protection systems made by the addition of oxidation inhibitors to the composite matrix followed by a ceramic coating with compositional gradient with SiC as main component.

Glass forming particles were incorporated to the composite during the impregnation of carbon fiber preform, mixed to the carbon matrix precursor resin. The particles physical properties and their capability to form a low viscosity glass as well as the differences of reactivity between fibers and matrix are determinant in the inhibition of the composite at intermediate temperatures (600 - 1000°C). The CFRC onset oxidation temperature is 150°C higher and the total weight loss at 1000 °C is lower when the composite made with high temperature stabilized fibers is inhibited with elemental boron. The strength and the Weibull parameter are enhanced by 30 and 90%, respectively, in the composite made with more reactive fibers and matrix inhibited by boron addition.

SiC coating, with the increase of the B₄C concentration in the inner layers next to the composite surface and with the Al₈B₄C₇ dispersed on the SiC matrix provide an excellent protection at intermediate temperatures by sealing the cracks inherent to the coating with borate glasses and borosilicates, from the oxidation of the boron phases and reaction of boron glass with the silicon, from SiC. The glass formed fills in the cracks, from the inner to the surface layer. At high temperatures the protection is damaged by the boron glass evaporation.

SUMÁRIO

	Página
AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
SUMÁRIO	v
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 - O compósito carbono - carbono	3
2.1.1 - Métodos de fabricação do CRFC	5
2.1.2 - Pré-formas de fibras de carbono	5
2.1.3 - Matrizes de precursores líquidos	8
2.1.4 - Matrizes de precursores gasosos	10
2.2 - Propriedades e Aplicações do CRFC	12
2.2.1 - Propriedades mecânicas	12
2.2.2 - Propriedades térmicas e elétricas	15
2.2.3 - Propriedades químicas	16
2.2.4 - Aplicações	16
2.3 - Oxidação do compósito CRFC	18
2.3.1 - Efeito da oxidação nas propriedades mecânicas do CRFC	26
2.4 - Princípios da proteção antioxidante do compósito CRFC	28
2.4.1 - Proteção interna (Inibidores da oxidação)	31
2.4.1.1 - Método do precursor líquido	32
2.4.1.2 - Modificação química da matriz	33
2.4.1.3 - Deposição química via vapor (CVD)	34
2.4.2 - Efeito dos inibidores nas propriedades mecânicas do CRFC	35
2.4.3 - Proteção externa (Recobrimento)	36
2.4.3.1 - Recobrimento à base de SiC e Si ₃ N ₄	38
2.4.3.2 - Recobrimentos com gradiente composicional	39
2.4.3.3 - Formação do recobrimento por reação química via vapor ou cementação	42

SUMÁRIO

	Página
AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
SUMÁRIO	v
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 - O compósito carbono - carbono	3
2.1.1 - Métodos de fabricação do CRFC	5
2.1.2 - Pré-formas de fibras de carbono	5
2.1.3 - Matrizes de precursores líquidos	8
2.1.4 - Matrizes de precursores gasosos	10
2.2 - Propriedades e Aplicações do CRFC	12
2.2.1 - Propriedades mecânicas	12
2.2.2 - Propriedades térmicas e elétricas	15
2.2.3 - Propriedades químicas	16
2.2.4 - Aplicações	16
2.3 - Oxidação do compósito CRFC	18
2.3.1 - Efeito da oxidação nas propriedades mecânicas do CRFC	26
2.4 - Princípios da proteção antioxidante do compósito CRFC	28
2.4.1 - Proteção interna (Inibidores da oxidação)	31
2.4.1.1 - Método do precursor líquido	32
2.4.1.2 - Modificação química da matriz	33
2.4.1.3 - Deposição química via vapor (CVD)	34
2.4.2 - Efeito dos inibidores nas propriedades mecânicas do CRFC	35
2.4.3 - Proteção externa (Recobrimento)	36
2.4.3.1 - Recobrimento à base de SiC e Si ₃ N ₄	38
2.4.3.2 - Recobrimentos com gradiente composicional	39
2.4.3.3 - Formação do recobrimento por reação química via vapor ou cementação	42

3 - MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 - Matérias primas	45
3.1.1 - Fibras de carbono	45
3.1.2 - Resina fenólica	47
3.1.3 - Compósito CRFC comercial	49
3.1.4 - Pós cerâmicos	49
3.2 - Fabricação do compósito CRFC 2D	54
3.3 - Adição de partículas inibidoras da oxidação	55
3.4 - Formação do recobrimento cerâmico	55
3.5 - Caracterização microestrutural por microscopia ótica	57
3.6 - Caracterização microestrutural por MEV	59
3.7 - Determinação das fases presentes no recobrimento	59
3.8 - Análises termogravimétricas	59
3.9 - Determinação da massa específica aparente	61
3.10 - Ensaio de flexão em três pontos	62
3.10.1 - Módulo de resistência à flexão	62
3.10.2 - O parâmetro de Weibull	65
3.11 - Porosimetria de mercúrio	66
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1 - Análise microestrutural	67
4.2 - Comportamento à oxidação do compósito sem proteção antioxidante	75
4.3 - Oxidação do compósito com matriz inibida	77
4.3.1 - Influência da adição de B_2O_3 e outros materiais cerâmicos	77
4.3.2 - Sistema de inibidores contendo boro elementar e B_4C	82
4.4 - Propriedades mecânicas em função da adição de inibidores da oxidação	90
4.5 - Caracterização da Camada de Recobrimento obtida por Cementação	98
4.5.1 - Composição 60% SiC + 30% Si + 10% Al_2O_3	98
4.5.2 - Composição 30% ZrB_2 + 30% B + 10% Al_2O_3	103
4.5.3 - Composição 30% ZrB_2 + 30% SiC + 30% Si + 10% Al_2O_3	105
4.5.4 - Composição 40% ZrB_2 + 50% SiC + 10% Al_2O_3	108
4.6 - Comportamento à oxidação do CRFC recoberto	112
4.6.1 - Recobrimento aplicado ao compósito com matriz inibida	129
4.7 - Considerações finais	132
5 - CONCLUSÕES	134
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 - Fluxograma geral do processo de fabricação do CRFC ⁽⁴⁾ .	6
Figura 2.2 - Arranjos das pré-formas de fibras de carbono ⁽⁶⁵⁾ .	7
Figura 2.3 - Densificação pelo processo de impregnação com resina e prensagem isostática a quente ⁽⁴⁾ .	10
Figura 2.4 - Mecanismos de preenchimento e bloqueio dos poros na impregnação líquida e por CVD ⁽²⁾ .	12
Figura 2.5 - Propriedades em flexão em função da temperatura de ensaio para o CRFC unidirecional ⁽⁴⁾ .	14
Figura 2.6 - Oxidação do compósito CRFC HTT 2800 °C em ar ⁽⁸⁾ .	18
Figura 2.7 - Efeito da temperatura de tratamento térmico do compósito na oxidação do CRFC ⁽⁸⁾ .	19
Figura 2.8 - Representação das três zonas de mudanças na taxa de reação do carbono poroso com a temperatura ⁽¹⁰⁾ .	22
Figura 2.9 - Comportamento a oxidação isotérmica de CRFC em ar a 650 °C ⁽¹³⁾ .	23
Figura 2.10 - Oxidação do CRFC e o efeito do fluxo de ar na taxa de oxidação a 800°C ⁽⁶⁷⁾ .	25
Figura 2.11 - Efeito da oxidação em ar a 600 °C na resistência a flexão do CRFC 2D ⁽⁵⁹⁾ .	27
Figura 2.12 - Imagem por microscopia ótica da ruptura de CRFC bidirecional no ensaio de flexão em 3 pontos (relação vão/espessura = 19:1). (a) falha por delaminação do compósito antes da oxidação e (b) trincas atravessando os feixes de fibras após oxidação do compósito em ar a 600°C até perda de peso de 5%.	27
Figura 2.13 - Considerações para o projeto de proteção anti-oxidante do CRFC.	28
Figura 2.14 - Comparação das características de expansão térmica de alguns materiais refratários ⁽¹⁵⁾ .	29
Figura 2.15 - Comportamento do sistema de proteção anti-oxidante ⁽¹⁶⁾ .	30
Figura 2.16 - Oxidação dos refratários cerâmicos ⁽¹⁶⁾ .	31
Figura 2.17 - Aspecto do depósito de óxido de boro no substrato de carbono antes do tratamento ⁽²⁷⁾ .	33
Figura 2.18 - Vidro de boro formado no compósito pela oxidação do inibidor ⁽⁴⁾ .	34
Figura 2.19 - Microestrutura do compósito com matriz de SiC obtida por CVI ⁽³⁶⁾ .	35
Figura 3.1 - Geometria estrutural do tecido twill(a) e satin 4HS(b) ⁽⁶⁵⁾ .	46
Figura 3.2 - Difratoograma de raios-x dos tecidos de fibra de carbono.	47
Figura 3.3 - Análise termogravimétrica da resina Resafen 8121 curada.	48
Figura 3.4 - Variação da viscosidade da resina Resafen 8121 em função da temperatura.	48
Figura 3.5 - Micrografias dos pós obtidas por MEV.	53
Figura 3.6 - Ciclo de cura recomendado para resina Resafen 8121.	54
Figura 3.7 - Desenho esquemático da montagem do cadinho para a cementação.	56

Figura 3.8 - Interferência de cores obtidas por microscopia ótica de luz polarizada em materiais carbonosos ⁽⁵⁶⁾ .	58
Figura 3.9 - Montagem do sistema para a análise termogravimétrica.	60
Figura 3.10 - Relação entre o módulo E_f e a razão vão/espessura para o CRFC.	63
Figura 3.11 - Determinação do valor da flecha (D) no instante da falha.	64
Figura 3.12 - Detalhe do dispositivo utilizado no ensaio de flexão em 3 pontos.	64
Figura 4.1 – Fotomicrografia do compósito CC_U (a) obtida por microscopia ótica e (b) obtida por microscopia ótica com luz polarizada, mostrando a natureza isotrópica da matriz carbonosa (coloração rosa)	70
Figura 4.2 – Fotomicrografia do compósito CC_T (a) obtida por microscopia ótica e (b) obtida por microscopi ótica com luz polarizada, mostrando pequenos pontos entre aas fibras com matriz anisotrópica causada pela grafitização sob tensão (coloração amarela).	71
Figura 4.3 – Fotomicrografia do compósito CC_K (a) obtida por microscopia ótica e (b) obtida por microscopia ótica com luz polarizada, mostrando regiões com anisotropia ótica da matriz oriunda da mistura resina + piche (cor amarela).	72
Figura 4.4 - Aspectos da adesão entre fibra e matriz do compósito CC_T (a) e CC_U (b).	73
Figura 4.5 - Difratoograma de raios-X dos compósitos CRFC 2D.	74
Figura 4.6 - Perda de peso por oxidação do compósito CRFC sem proteção antioxidante.	76
Figura 4.7 - Efeito da quantidade de B_2O_3 na perda de massa do CC_U por oxidação.	79
Figura 4.8 - Efeito das partículas cerâmicas na perda de massa do CRFC na oxidação.	80
Figura 4.9 - Efeito da adição de cerâmicos na perda de massa do CC_U por oxidação.	81
Figura 4.10 - Perda de massa por oxidação do CC_T inibido com sistemas contendo boro amorfo.	83
Figura 4.11 - Perda de massa por oxidação do compósito CC_U modificado com B_2O_3 e boro.	83
Figura 4.12 - Perda de massa por oxidação dos compósitos CC_U e CC_T modificados com boro	84
Figura 4.13 - Variação de massa por oxidação dos compostos de boro.	84
Figura 4.14 - Microestrutura do compósito CC_U após a oxidação a 1000°C com perda de massa de 13%, (a) CC_U / adit. e (b) CC_U 10 B.	87
Figura 4.15 - Microestrutura do compósito CC_T 10 B após oxidação a 1000°C com perda de massa de 15%. (a) formação do vidro a partir da matriz (b) fibras protegidas pelo filme de vidro.	88
Figura 4.16 - Mapeamento de silício na seção transversal do compósito CC_U 5BO5SC.	89
Figura 4.17 - Volume cumulativo total em função do raio do poro medido por porosimetria de mercúrio (a), e distribuição do volume em função de faixas de tamanho de poro (b).	92
Figura 4.18 - Direção do corte dos corpos de prova em relação às características do tecido de fibras de carbono.	93
Figura 4.19 - Curva tensão x deformação do compósito CC_U obtida pelo ensaio de flexão em três pontos.	96
Figura 4.20 – Distribuição das partículas de inibidores da oxidação (cor branca) no	

compósito CC _U . (a) distribuição uniforme do boro elementar no CC _U 10B e (b) concentração excessiva do B ₂ O ₃ entre as camadas do tecido de fibras no CC _U 10BO, provocando a delaminação.	97
Figura 4.21 - Micrografias do compósito CC _K obtidas por MEV. (a) Vista geral da seção transversal do compósito protegido com SiC, (b) morfologia das partículas de SiC, na superfície, (c) detalhe do aglomerado com partículas na forma de placas e (d) detalhe da superfície do poro recoberta com β SiC	100
Figura 4.22 - Difratoograma de raios-X mostrando as fases formadas no recobrimento obtido pela mistura 60% SiC + 30% Si + 10% Al ₂ O ₃ , em função da profundidade da camada, com variações de 50 μm entre as regiões analisadas.	101
Figura 4.23 - Micrografias do compósito CC _U obtidas por Mev. (a) Detalhe dos grãos de silício na superfície, (b) fibras transformadas na superfície, (c) detalhe da fibra e matriz transformadas e (d) Espectrograma da superfície obtida por EDS.	102
Figura 4.24 - Vista geral da camada de recobrimento obtido com a mistura 30% ZrB ₂ + 30% SiC + 30% B + 10% Al ₂ O ₃ .	103
Figura 4.25 - Difratoograma de raios-X mostrando as fases formadas no recobrimento obtido pela mistura 30% ZrB ₂ + 30% SiC + 30% B + 10% Al ₂ O ₃ , em função da profundidade da camada, com variações de 20 μm entre as regiões analisadas.	104
Figura 4.26 - (a) Vista geral da seção do compósito protegido, (b) detalhe da camada próxima à superfície do compósito, (c) detalhe da camada intermediária e (d) detalhe da camada na superfície externa do recobrimento.	106
Figura 4.27 - Difratoograma de raios-X mostrando as fases formadas no recobrimento obtido pela mistura 30% ZrB ₂ + 30% SiC + 30% Si + 10% Al ₂ O ₃ , em função da profundidade da camada, com variações de 100 μm entre as regiões analisadas.	107
Figura 4.28 - Seção transversal da camada de recobrimento (a), espectrogramas obtidos por EDS nas regiões identificadas pelos números (1) substrato carbono-carbono, (2) SiC e (3) Partículas de B ₄ C.	109
Figura 4.29 - espectrogramas da camada de SiC obtidos em diferentes pontos ao longo da espessura.	110
Figura 4.30 - Seção transversal do compósito C _k recoberto, mostrando aspectos da profundidade da camada convertida.	110
Figura 4.31 - Difratoogramas de raios-X mostrando as fases formadas no recobrimento obtido pela mistura 40% ZrB ₂ + 50%SiC + 10% Al ₂ O ₃ , em função da profundidade da camada, com variações de 50 μm entre as regiões analisadas.	119
Figura 4.32 - Perda de massa por oxidação do compósito recoberto, em 1200 °C/3h, com taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar sintético seco de 100 ml/min.	113
Figura 4.33 - Perda de massa por oxidação do compósito recoberto, em 800 °C/3h, com taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar sintético seco de 100 ml/min..	115
Figura 4.34 - Perda de massa do compósito C _k protegido em função do tempo, nas diversas temperaturas.	118
Figura 4.35 - Perda de massa do grafite protegido em função do tempo, nas diversas temperaturas.	118
Figura 4.36 - Difratoogramas de raios-X mostrando as fases presentes na superfície do recobrimento após a oxidação nas temperaturas de 600, 800, 1100 e 1300°C.	119
Figura 4.37 - Trincas na superfície do recobrimento seladas com vidro após a	

oxidação por 3 horas na temperatura de 1100 °C	120
Figura 4.38 - Seção transversal do revestimento após a oxidação a 1100 °C por 3 horas.	120
Figura 4.39 - Seção transversal do compósito oxidado a 1100 °C, apresentando uma extensiva corrosão por oxidação abaixo da camada de proteção.	121
Figura 4.40 - Superfície do compósito revestido, oxidado a 1300 °C por 3 horas.	121
Figura 4.41 - Detalhe da camada oxidada com a formação de SiO ₂ protegendo a trinca.	122
Figura 4.42 - Detalhe da camada de revestimento do grafite com formação de SiO ₂ na superfície e vidro nos poros após oxidação a 1100°C por 4 horas.	122
Figura 4.43 - Seção transversal do compósito CK 416 oxidado em 800°C/3h. (a) região de trinca selada com extensiva formação de placas de B ₂ O ₃ , (b) Espectrograma obtido por EDS do vidro perto da superfície do substrato e (c) Espectrograma obtido por EDS do vidro formado na região próxima à superfície externa do revestimento.	123
Figura 4.44 - Perda de massa em função do tipo de revestimento aplicado em grafite e ao carbono-carbono usado em disco de freio, oxidados a 1100°C com taxa de aquecimento de 10°C/min.	124
Figura 4.45 - Variação de massa do compósito e do grafite revestidos submetido ao choque térmico a 1100°C.	127
Figura 4.46 - Variação de massa do compósito e do grafite revestidos, submetidos ao choque térmico em diferentes temperaturas.	127
Figura 4.47 - Superfície do compósito Ck 416 após 16 ciclos térmicos na temperatura de 1100°C.	128
Figura 4. 48 - Seção transversal do compósito densificado por CVI revestido com a camada de proteção antioxidante.	130
Figura 4.49 - Perda de massa em isoterma a 600°C com fluxo de ar sintético de 100 ml/min..	131
Figura 4.50 - Perda de massa do compósito revestido CC _T com matriz inibida durante o aquecimento com taxa de 10°C/min e patamar de 3 horas a 1100°C com fluxo de ar sintético de 100ml/min.	131

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
<i>Tabela 2.1</i> - Efeito da orientação do feixe de fibras na resistência à tração do CRFC ⁽⁶⁴⁾ .	4
<i>Tabela 2.2</i> - Classificação das pré-formas de fibras de carbono ⁽⁶⁵⁾	6
<i>Tabela 2.3</i> - Propriedades mecânicas típicas do CRFC unidirecional ⁽⁴⁾ .	14
<i>Tabela 2.4</i> - Índices de resistência ao choque térmico ⁽⁴⁾ .	16
<i>Tabela 2.5</i> - Variação da área específica do CRFC com a temperatura de tratamento térmico após oxidação ⁽⁶⁹⁾ .	25
<i>Tabela 3.1</i> - Características físicas e químicas dos pós utilizados.	50
<i>Tabela 3.2</i> - Composições de partículas inibidoras adicionadas ao CRFC.	56
<i>Tabela 3.3</i> - Composições do pó utilizadas na cementação.	57
<i>Tabela 4.1</i> - Medidas Massa Específica e Porosidade obtidas pelo método de Arquimedes ⁽⁵⁸⁾ .	74
<i>Tabela 4.2</i> - Características do compósito CRFC oxidado ao ar.	76
<i>Tabela 4.3</i> - Características da oxidação do CC _U inibido com B ₂ O ₃ .	80
<i>Tabela 4.4</i> - Características da oxidação do CC _U inibido com B ₂ O ₃ + cerâmicos.	81
<i>Tabela 4.5</i> - Características do compósito CC _T e CC _U oxidados ao ar a 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C/min.	86
<i>Tabela 4.6</i> - Propriedades mecânicas medidas pelo ensaio de flexão em 3 pontos do compósito de matriz inibida.	95
<i>Tabela 4.7</i> - Identificação das amostras com recobrimento cerâmico	113

1 - INTRODUÇÃO

Os materiais carbonosos estruturais na forma de uma matriz carbonosa reforçada com fibras de carbono, compósito CRFC, têm merecido uma atenção especial por parte dos pesquisadores na última década. O potencial de uso destes materiais têm sido identificado não somente nas futuras gerações de aeronaves militares, nos sistemas de mísseis avançados e nos veículos espaciais hipersônicos mas, também, como um promissor substituto do asbesto em sistemas de freio de alta dissipação de energia. Mais recentemente, estudos têm demonstrado a possibilidade de seu uso em turbinas a gás.

A utilização do CRFC está baseada na sua alta resistência específica, na excelente tenacidade à fratura, na resistência ao choque térmico e na manutenção de suas propriedades mecânicas em temperaturas acima de 2000°C, situação na qual a maioria dos materiais cerâmicos e metálicos não podem ser utilizados. Apesar das excelentes propriedades que o qualificam como um material estrutural por excelência, o compósito oxida em temperaturas acima de 400°C resultando em perda acentuada de suas características mecânicas. Como todas as aplicações reconhecidas para este material envolvem um extenso período de operação em ambiente oxidante, o desenvolvimento de uma proteção antioxidante torna-se crucial para a exploração de todo o seu potencial.

Os sistemas de proteção atualmente estudados são baseados no recobrimento da superfície do compósito com uma camada de cerâmico refratário de silício cuja oxidação promove a formação de um óxido aderente *in situ* que atua como uma barreira à difusão do oxigênio para o interior do compósito.

Dois principais problemas estão associados a esta técnica: a formação de trincas devido às tensões desenvolvidas pela diferença de expansão térmica entre o material do recobrimento e o substrato de carbono, com a conseqüente falha na proteção em temperaturas abaixo de 1000 °C, causada pela penetração do oxigênio pelo caminho livre das trincas, e a necessidade de aplicação de selantes vítreos sobre a superfície do recobrimento de modo a vencer a deficiência de proteção em temperaturas nas quais o vidro de sílica não possui a fluidez necessária para fluir e selar as trincas.

A proposta deste trabalho é a obtenção de um compósito CRFC bidirecional com um sistema de proteção que consiste na inibição da matriz carbonosa combinada com um recobrimento de carvão de silício com gradiente funcional. Com a aplicação deste sistema busca-se a proteção do compósito em baixas temperaturas pela ação dos inibidores, o

aumento da proteção em temperaturas intermediárias pela presença de fases ricas em boro no recobrimento de SiC, cujo produto da oxidação é um vidro de baixa viscosidade que flui para preencher as trincas e poros inerentes ao recobrimento e, em altas temperaturas, pela formação de um filme fino de vidro de SiO₂.

A inibição da matriz foi obtida pela incorporação de pós cerâmicos formadores de vidro juntamente com a resina durante o processo de impregnação do tecido de fibras de carbono.

Par a formação do recobrimento com gradiente funcional, obtido pela variação gradativa da composição da camada, foi utilizada a técnica de cementação, que consiste na conversão do carbono pela reação química deste com os gases provenientes das reações entre os componentes de uma mistura de pós cementantes, em altas temperaturas. O sistema SiC-Al₂O₃-ZrB₂ foi utilizado na função de pós cementantes.

O ZrB₂ foi introduzido como fonte de boro na tentativa de obtenção de uma camada com gradiente de composição entre o SiC e outras fases contendo boro, consistindo no aspecto original deste trabalho.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - O compósito carbono-carbono

O carbono como um sólido é a única substância que pode ser fabricada de modo a exibir a maior e mais controversa variedade de diferentes estruturas e propriedades. Alguns podem ser extremamente resistentes, duros e rígidos, enquanto outras formas apresentam-se moles e dúcteis. Muitos carbonos são porosos, exibindo uma grande área específica, enquanto outros, são impermeáveis a líquidos e gases. Estas variações são resultado dos efeitos estruturais tais como: número de defeitos, geometria e quantidade de fases com modificações na ordem cristalina.

Na forma de cristais hexagonais, comumente chamado de grafite policristalino, é encontrado em uma grande diversidade de usos industriais. A aplicação deste material está baseada numa combinação atrativa de propriedades que o grafite oferece. Por causa da boa condutividade elétrica, encontra uso como eletrodos em processos de eletro refinamento e escova para motores elétricos, como trocadores de calor devido a sua alta condutividade térmica, no processo metalúrgico de fundição por sua inércia química e alta resistência em altas temperaturas, entre outras. Apesar de uma extensa lista de aplicações potenciais, o grafite sofre sérias restrições para a utilização como material estrutural devido à sua fragilidade mecânica.

A resistência à tração típica do grafite policristalino é da ordem de 35 MPa comparado com 135 MPa para um metal frágil (ferro fundido). A 2500 °C, a resistência à tração do grafite, no entanto, aumenta para 55 MPa, situação na qual a maioria dos metais encontram-se fundidos; o mesmo acontece com a resistência à compressão que aumenta de 90 MPa na temperatura ambiente para 180 MPa a 2500 °C. Desta forma, para se fazer uso das propriedades deste material em altas temperaturas, são necessárias estruturas maciças capazes de suportar as solicitações mecânicas, o que significa uma desvantagem especialmente no que diz respeito ao uso aeroespacial, onde existe uma limitação de peso dos componentes e materiais de baixa densidade são priorizados.

O compósito carbono reforçado com fibras de carbono (CRFC) possui as propriedades dos grafites monolíticos, tais como: a alta resistência ao choque térmico e a retenção das propriedades mecânicas em altas temperaturas, em ambientes não oxidantes, aliadas a alta resistência mecânica obtida pelo reforço das fibras⁽¹⁾. O CRFC pode ser

definido como um material de engenharia composto por uma matriz de carbono ou grafitica reforçada com material de reforço de carbono ou grafitico^(1,2).

O carbono monolítico pode ser extremamente frágil enquanto o CRFC pode exibir alta tenacidade e pseudo plasticidade⁽³⁾. A resistência mecânica e rigidez do CRFC são dominadas pelas fibras e alguns valores representativos da resistência à tração para diferentes arranjos das fibras na arquitetura do compósito são mostrados na tabela 2.1.

Neste sentido o CRFC pode ser classificado numa faixa intermediária dos materiais, entre os grafites sintéticos e polímeros reforçados com fibras de carbono e exibe propriedades características e tecnologia de fabricação derivada de cada um destes grupos.

Tabela 2.1 - Efeito da orientação do feixe de fibras na resistência à tração do CRFC⁽⁶⁺⁾.

CRFC	Resistência à tração (MPa)		
	X	Y	Z
Unidirecional (UD) fibras na direção x	770	25	25
Bidirecional (2D) fibras no plano x-y	330	330	25
Ortogonal (3D) razão dos tamanhos dos feixes de fibras, x:y:z = 2:2:3	175	175	250

2.1.1 - Métodos de fabricação do CRFC

O método de fabricação clássico dos materiais carbonosos é similar ao utilizado no processamento cerâmico. Partículas de carbono puro (carbono primário) são combinadas com um ligante temporário. Este ligante atua como precursor do carbono secundário que se forma durante o tratamento de carbonização. Como resultado, obtém-se um material constituído exclusivamente por carbono em duas fases distintas: o carbono primário, também chamado de carbono de enchimento, envolvido pelo carbono secundário que funciona como um ligante das partículas do primeiro. No caso do compósito carbono-carbono, as fibras de carbono são utilizadas como carbono primário, dispostas numa distribuição espacial chamada de pré-forma⁽²⁾.

Dois métodos distintos são utilizados para formar a matriz (carbono secundário) do compósito CRFC. O primeiro é baseado na impregnação das fibras com um material carbonáceo líquido que é subsequentemente convertido em carbono residual via tratamento térmico em atmosfera inerte. No segundo método, as fibras de carbono são primeiramente aquecidas em atmosfera inerte e então expostas a compostos orgânicos gasosos, usualmente hidrocarbonetos que se decompõe para depositar uma camada de carbono pirolítico na superfície das fibras (método CVD). A figura 2.1 mostra esquematicamente o procedimento de fabricação do compósito, evidenciando os dois métodos⁽²⁾.

2.1.2 - Pré-formas de fibras de carbono

As pré-formas são constituídas de diferentes arranjos estruturais de fibras e formam o esqueleto do compósito ou substrato a ser impregnado para a obtenção do CRFC.

Estes arranjos estruturais podem ser classificados em quatro sistemas de reforço, baseados na arquitetura, integridade, linearidade e continuidade da estrutura, que são: discreto, linear, laminar e integrado⁽⁶⁵⁾. As diferentes características das pré-formas segundo esta classificação são apresentadas na tabela 2.2.

As pré-formas do tipo I, apresentam-se na forma de fibras de carbono curtas ou picadas resultando numa arquitetura que não apresenta continuidade. O arranjo das fibras é geralmente aleatório. Os feltros de carbono são exemplos típicos de pré-formas do tipo I.

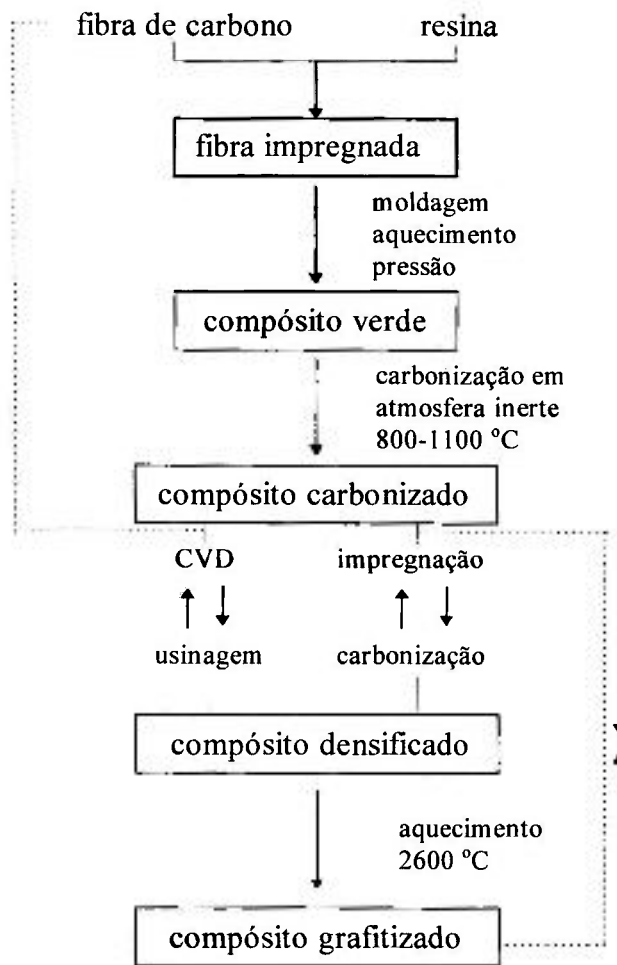


Figura 2.1 - Fluxograma geral do processo de fabricação do CRFC⁽⁴⁾.

Tabela 2.2 - Classificação das pré-formas de fibras de carbono⁽⁶⁵⁾.

Tipos	Sistema de reforço	Tipos de FC	Comprimento da FC	Orientação da FC	Entrelaçamento da FC
I	Discreto	fibra picada	descontínuo	não controlado	nenhum
II	Linear	fio	contínuo	linear	nenhum
III	Laminar	tecido simples	contínuo	planar	planar
IV	Integrado	tecido	contínuo	3D	3D

O tipo II é constituído de fibras numa arquitetura de distribuição unidirecional de filamentos contínuos (0°). Neste tipo de estrutura, a eficiência da transferência de propriedades da fibra está relacionada com a continuidade linear das mesmas. Apresenta, no entanto, o inconveniente da baixa resistência ao cisalhamento interlaminar devido à inexistência de entrelaçamento entre as camadas.

O sistema de fibras distribuídas em camadas, tipo III, apresenta problemas quanto a resistência ao cisalhamento interlaminar, da mesma forma como acontece com o arranjo do tipo II. Neste tipo de arquitetura, o carbono da matriz se torna responsável pela transmissão dos esforços entre as camadas.

O tipo IV consiste de uma estrutura integrada, com fibras orientadas em vários planos e direções. Os filamentos contínuos são entrelaçados, tricotados ou trançados, compondo uma rede tridimensional 3D. Este tipo de estrutura apresenta o reforço adicional na terceira direção, que elimina problemas de delaminação do compósito.

Exemplos destes arranjos de fibras de carbono utilizados como pré-formas do tipo II, III e IV são ilustrados na figura 2.2⁽⁶⁵⁾.

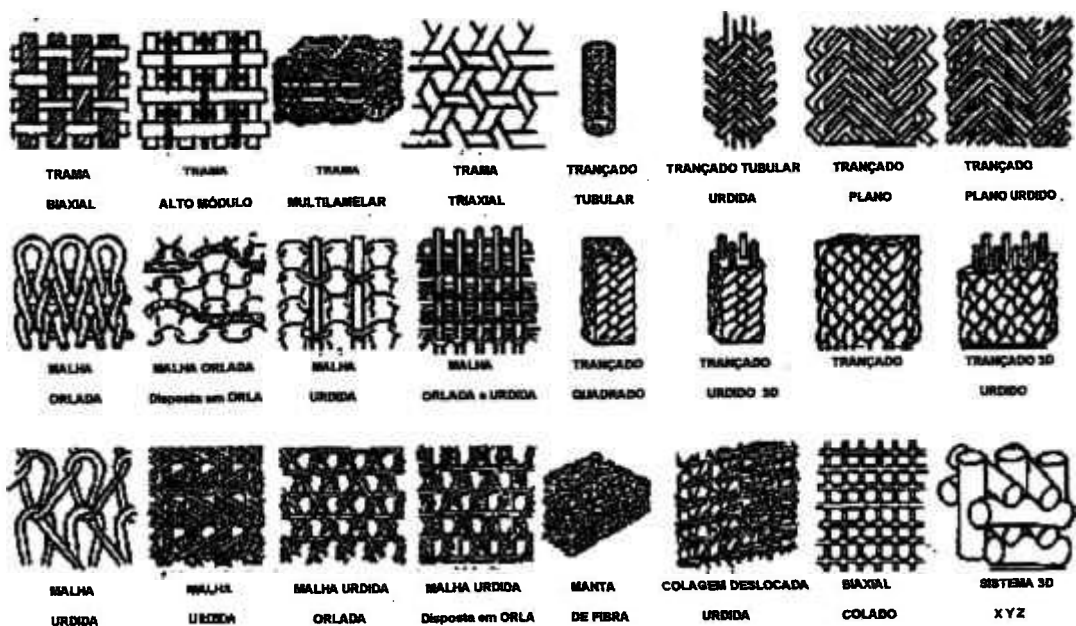


Figura 2.2 - Arranjos das pré-formas de fibras de carbono ⁽⁶⁵⁾.

2.1.3 - Matrizes de precursores líquidos

A impregnação líquida pode ser realizada em autoclave ou por prensagem isostática a quente. As características a serem consideradas na escolha do precursor da matriz são: viscosidade, porcentagem de carbono residual, microestrutura da matriz e possibilidade de formação de estruturas cristalinas⁽²⁾.

Durante o processo de impregnação, um bom molhamento do substrato é essencial para o preenchimento dos poros. O resíduo do líquido de impregnação deve contrair para permitir o aparecimento de novas aberturas e inibir o bloqueio dos poros nas etapas posteriores de densificação⁽²⁾.

Após a cura o componente de impregnação é pirolisado no processo conhecido por carbonização resultando em uma matriz de carbono residual⁽¹⁾. A carbonização é usualmente realizada em atmosfera inerte, com fluxo de gases de nitrogênio ou argônio para prevenir a oxidação da fibra e da matriz de carbono recém formada e permitir a retirada dos produtos da decomposição. A taxa de aquecimento depende da forma e tamanho do compósito⁽⁵⁾.

Ciclos de carbonização lentos são necessários para minimizar os efeitos da evolução dos gases do líquido impregnante⁽⁶⁶⁾. A análise termogravimétrica do precursor, em atmosfera inerte, é uma boa referência para a determinação do ciclo de aquecimento ideal na carbonização, de forma a diminuir as tensões causadas pela retração da matriz que podem causar danos às fibras^(2,4).

Resinas termorrígidas e piches são precursores atrativos para a formação da matriz carbonosa. A resina fenólica é muito utilizada por permitir o emprego de técnicas convencionais de fabricação dos compósitos poliméricos e também por possuir um alto teor de carbono residual (em torno de 60%). Os piches possuem as características dos sistemas termoplásticos, propiciam um teor de carbono residual acima de 85%, e produz uma matriz grafitizável⁽⁴⁾.

A degradação térmica de resinas fenólicas é convenientemente dividida em três estágios, considerando a perda de massa e mudanças no volume. No primeiro estágio, em temperaturas de até 300 °C, pequenas variações de massa ocorrem principalmente devido à perda de água e monômeros não reagidos, fenol e formaldeídos, que ficam aprisionados durante a cura, além de oxigênio na forma de CO e CO₂.

Entre 300 e 600 °C as principais reações químicas de decomposição e rearranjo estrutural ocorrem com a evolução de hidrocarbonetos de baixo peso molecular, éteres,

álcoois e cetonas. A taxa de aquecimento neste estágio deve ser baixa, tipicamente 5 a 15°C/h para permitir a difusão dos produtos de decomposição através da matriz sem destruir a integridade do compósito.

Acima de 600 °C a evolução dos produtos voláteis está quase completa e a taxa de aquecimento pode ser aumentada sem causar danos estruturais ao compósito⁽⁴⁾.

O compósito obtido após o primeiro estágio de carbonização passa por drásticas mudanças culminando com o aparecimento de trincas e vazios na matriz de carbono residual, sendo necessárias sucessivas etapas de densificação para a obtenção de um compósito estrutural.

A densificação é normalmente realizada em vácuo ou por impregnação do compósito carbonizado com resina ou piche sob pressão, seguido de nova carbonização. Um ganho de massa ocorre em cada ciclo de impregnação seguido de perda em cada subsequente carbonização de acordo com a porcentagem de carbono residual do líquido impregnante, como pode ser visto na figura 2.3.

Na impregnação com piches seguido por carbonização sob pressão (prensagem isostática a quente) são necessários um menor número de ciclos para a obtenção de compósitos com alta densidade. Valores de massa específica em torno de 1,8 a 1,9 g/cm³ são relatados na literatura usando piche a 1000 Kgf/cm² de pressão⁽²⁾.

A microestrutura da matriz produzida pela pirólise de resinas termorrígidas, como a resina fenólica, varia de acordo com a temperatura de tratamento. Quando carbonizada separadamente a resina termorrígidas forma carbono vítreo isotrópico⁽⁶⁾. Por outro lado, quando tratada na forma de compósito, na presença de fibras, um material grafitico é observado na região da interface da matriz com as fibras⁽⁷⁾.

A grafitização de um material que é essencialmente não grafitizável esta relacionada com as altas tensões geradas pela diferença de expansão térmica em altas temperaturas, num processo conhecido como grafitização sob tensão⁽⁸⁾. A microestrutura do compósito é dominada por uma alta porosidade e trincas devido a retração da resina com a temperatura.

A microestrutura da matriz derivada de piches pirolisados em pressões abaixo de 10 MPa é fortemente afetada pelo tipo de fibra. Planos de grafite são orientados paralelamente ao eixo das fibras na interface, tornando-se mais desordenados à medida que se distanciam das fibras⁽⁹⁾. A carbonização em pressão ambiente resulta em uma alta porosidade aberta com geometria complexa, por outro lado, a carbonização com pressão resulta em poros fechados e esféricos com distribuição de tamanhos uniforme

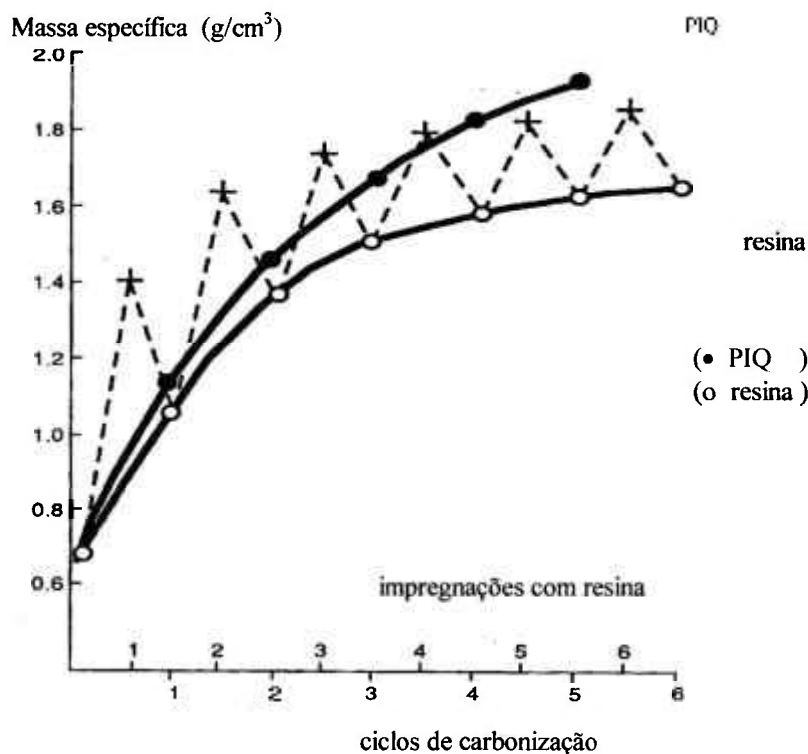


Figura 2.3 - Densificação pelo processo de impregnação com resina e prensagem isostática a quente (PIQ)⁽⁴⁾.

2.1.4 - Matrizes de precursores gasosos

O processo de deposição química em fase vapor (CVD) utiliza como precursores os compostos hidrogenados de carbono tais como: metano, propano, benzeno e outros de baixo peso molecular. Estes compostos sofrem degradação térmica na superfície aquecida do substrato resultando num depósito de carbono pirolítico e produtos voláteis, constituídos principalmente de hidrogênio.

As características do depósito, isto é, composição, espessura, estrutura e rugosidade, estão relacionadas aos parâmetros experimentais tais como: temperatura, pressão, fluxo de gás, diluição do reagente no veículo gasoso inerte, método de aquecimento do substrato e configuração do equipamento onde se realiza o processo. O

processo típico de deposição via vapor requer vários ciclos, com duração de centenas de horas e talvez meses para a obtenção de porosidade residual em torno de 10 a 20%.

Entre os ciclos de deposição, a usinagem do compósito se faz necessária para remover o excesso de carbono pirolítico depositado, que pode selar a superfície externa e impedir a penetração do gás no corpo do substrato⁽⁴⁾.

A deposição preferencial do carbono na superfície do substrato é um dos principais problemas do processo. O preenchimento dos poros é impedido por causa do bloqueio da entrada dos mesmos conforme a porosidade aberta evolui para porosidade fechada durante o processo, como mostra a figura 2.4 comparativamente ao processo de impregnação líquida com resinas e piches⁽²⁾.

A matriz depositada pelo processo CVD pode incluir três diferentes tipos: A primeira, isotrópica, consiste de finas partículas de morfologia opticamente isotrópicas com poucos microns de tamanho. Os outros dois tipos são ambos de morfologia opticamente anisotrópica: a estrutura laminar áspera que inclui uma combinação de camadas com forte anisotropia ótica, arranjadas de forma a circundar as fibras por inteiro e a estrutura laminar lisa onde camadas de fraca anisotropia ótica estão orientadas em torno das fibras uniformemente. Os principais fatores que influenciam as diferentes microestruturas são a concentração ou pressão parcial do gás reagente e a temperatura⁽⁶⁸⁾.

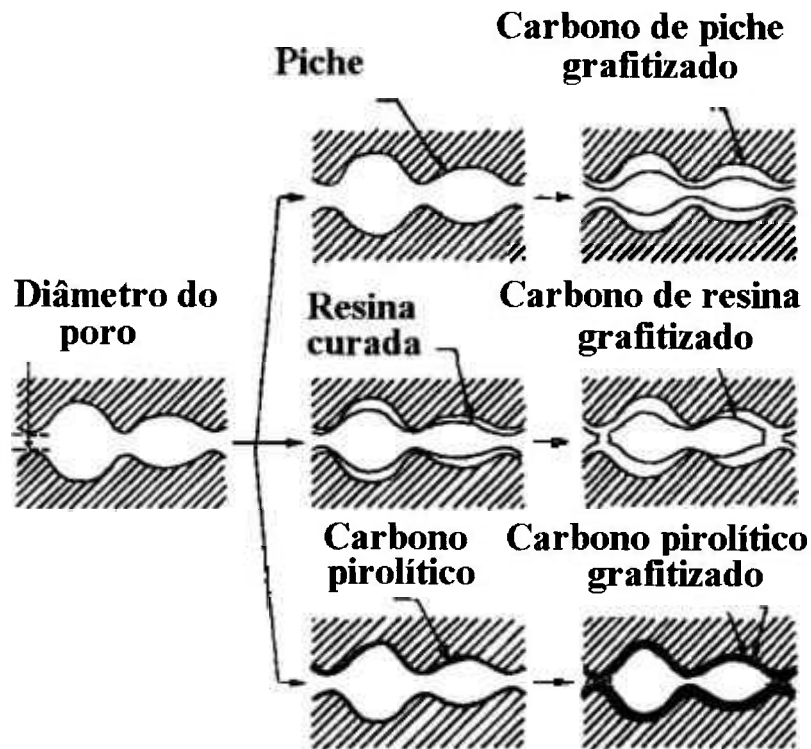


Figura 2.4 - Mecanismos de preenchimento e bloqueio dos poros na impregnação líquida e por CVD⁽²⁾.

2.2 - Propriedades e Aplicações do compósito CRFC

2.2.1 - Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas do CRFC estão relacionadas com a quantidade de fibras presentes e com a direção relativa à aplicação da carga. A alta resistência a tração combinada com a baixa massa específica ($<2 \text{ g/cm}^3$) resulta numa resistência específica comparável às dos metais de alto desempenho, como o aço e o titânio.

Como acontece com o grafite, a resistência mecânica do CRFC aumenta com a elevação da temperatura, alcançando um valor máximo a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, acima desta temperatura ocorre um decréscimo até atingir $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, onde os valores são substancialmente os mesmos daqueles exibidos na temperatura ambiente (figura 2.5). Acima de $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ a resistência continua a diminuir e a plasticidade se torna aparente pela diminuição do módulo de elasticidade e o aumento da deformação, mas as propriedades deste material continuam sendo atraentes até temperaturas de $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁽⁴⁾.

O CRFC exibe estas propriedades principalmente devido à matriz carbonosa, que mesmo possuindo propriedades mecânicas muito pobres, suporta as fibras numa estrutura coerente e rígida. As propriedades mecânicas típicas do carbono-carbono unidirecional, dadas na tabela 2.3, mostram a diferença entre as propriedades medidas na direção das fibras, que são dominadas pelas mesmas, e na direção transversal que são controladas pela matriz. Os baixos valores de resistência ao cisalhamento realça a fragilidade da matriz de tal forma que é preciso muito cuidado na determinação das propriedades mecânicas de forma a prevenir a falha prematura por cisalhamento.

A fragilidade da matriz aumenta com a multiplicação de trincas, vazios e outros defeitos que ocorrem principalmente como resultado da perda de material e pelas diferenças de expansão térmica no processamento em altas temperaturas.

O CRFC pode apresentar fratura frágil, com ruptura catastrófica dependendo da relação de adesão e tensões criadas na interface fibra/matriz. Este comportamento pode ser evitado por meio da fraca adesão entre fibra e matriz de modo que as trincas originadas na matriz quando esta for tencionada, não penetrem nas fibras e a energia para o crescimento das trincas sejam dissipadas numa zona anular interfacial. Isto evita o rompimento das fibras antes que estas exerçam a ação do reforço ocorrendo a fratura frágil⁽⁴⁾.

A melhoria das propriedades nas direções transversas podem ser obtidas pela incorporação de fibras em vários ângulos em relação a direção das fibras praticadas nos compósitos convencionais. Utilizando-se fibras orientadas a 0° , 90° , 45° pode resultar em compósitos com propriedades similares em duas das três direções ortogonais, embora a quantidade de fibra e a magnitude da propriedade seja inferior a aquela na direção das do compósito unidirecional. O compósito com fibras orientadas a 0° e 90° é a forma mais simples de reforço bidirecional e leva à obtenção de um material de engenharia de grande utilidade.

Com o reforço bidirecional, o problema da fraca propriedade de cisalhamento interlaminar ainda persiste. Um novo grupo de materiais, chamados de compósitos 3D, tem sido desenvolvido com o intuito de melhorar esta propriedade por meio do agulhamento de camadas de tecido que propicia o reforço contra o descolamento das camadas.

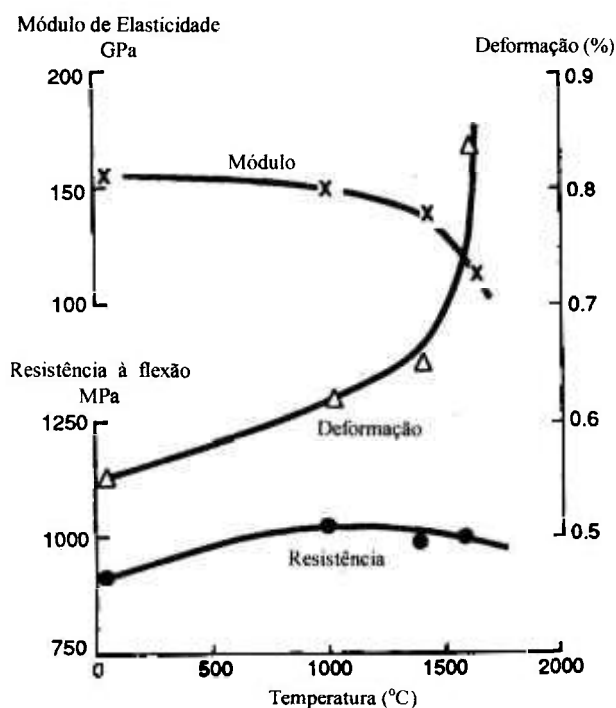


Figura 2.5 - Propriedades em flexão em função da temperatura de ensaio para o CRFC unidirecional⁽⁴⁾.

Tabela 2.3 - Propriedades mecânicas típicas do CRFC unidirecional⁽⁴⁾.

Propriedade	Na direção das fibras	Na direção transversal
Resistência à tração, MPa	900	15
Resistência à compressão, MPa	400	50
Resistência à flexão, MPa	1000	20
Resistência ao cisalhamento interlaminar, MPa	20	-
Módulo de Young, Gpa	160	8
Resistência ao impacto, KJm ⁻²	125	-
Razão de Poisson	0,25	-

2.2.2 - Propriedades térmicas e elétricas

As propriedades térmicas do CRFC diferem das do grafite devido à alta anisotropia apresentada pelas fibras. As fibras de carbono possuem um coeficiente de expansão térmica negativo na direção axial na faixa de temperatura compreendida entre 20 e 400°C e esta propriedade é manifestada pelo compósito. Em mais altas temperaturas, o coeficiente de expansão na direção da fibra tem um pequeno valor positivo $1 - 2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ e na direção radial pode chegar a $20 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

A condutividade térmica do CRFC decresce com o aumento da temperatura. Valores típicos encontrados para o CRFC 3D são $100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ na temperatura ambiente, $50 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 1000 °C e $40 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 2000 °C. De modo similar a condutividade elétrica decresce com o aumento da temperatura. Isto contraria o comportamento dos condutores metálicos e o mecanismo de condução elétrica no carbono não é o mesmo dos metais.

Outras propriedades que são similares às do grafite incluem: alto calor de sublimação, alta entalpia, e o calor específico que também é alto quando comparado aos metais. Estas propriedades são valiosas quando é necessário a absorção de uma grande quantidade de calor sem que ocorra a perda das propriedades estruturais.

A taxa na qual o calor pode ser absorvido ou removido do material sem causar a falha mecânica é importante em aplicações onde o rápido aquecimento e resfriamento são necessários. Esta propriedade é quantificada pelo parâmetro chamado Índice de Resistência ao Choque Térmico (IRCT) definido pela equação 1:

$$IRCT = K\sigma / \alpha E \quad (1)$$

onde: K = condutividade térmica, σ = resistência à tração, α = coeficiente de expansão térmica e E = módulo de Young.

Valores típicos para o CRFC 2D, grafite e aço, mostrados na tabela 2.4, exemplifica como a combinação das propriedades é responsável pelo desempenho superior do CRFC em situações onde é exposto a altas taxas de calor⁽⁴⁾.

Tabela 2.4 - Índices de resistência ao choque térmico⁽⁴⁾.

Propriedades	CRFC 2D	Grafite	Aço
$K, Wm^{-1}K^{-1}$	80	100	40
σ, MPa	400	35	900
$\alpha, x 10^{-6}K^{-1}$	1	2	12
e, Gpa	90	10	200
IRCT, kWm^{-1}	355	175	15
IRCT relativo ao aço	24	12	1

2.2.3 - Propriedades químicas

Como o grafite, o carbono-carbono exibe um alto grau de inércia química frente a reagentes químicos como ácidos fortes, álcalis e agentes redutores.

No CRFC, a combinação da inércia química e porosidade da estrutura é interessante para o uso como implante e próteses humanas. O módulo de Young do carbono-carbono pode ser projetado variando-se a quantidade de fibras e a densificação para ser compatível com o do osso humano, aliviando os problemas de transferência de carga nas próteses ortopédicas.

2.2.4 - Aplicações

O fato do CRFC sobrepor os materiais metálicos e os cerâmicos em termos da resistência específica e capacidade térmica, leva a suposição de que este pode ser encontrado em um grande número de aplicações onde um material estrutural de alta temperatura se faz necessário. Existem, no entanto, dois principais fatores que restringem o seu uso: um é a necessidade de uma atmosfera ambiente protetora e outro é seu alto custo de produção.

O alto custo é a consequência do lento e ineficiente processo utilizado atualmente na sua produção, onde estão incluídos os custos de operação dos fornos em altas temperaturas e a necessidade da repetição de diversos ciclos independentemente da técnica aplicada⁽⁴⁾.

Além disso, o CRFC oxida em temperaturas acima de 400 °C ao ar. A oxidação aparece como um sério problema limitante do uso deste material em aplicações potenciais, tais como: partes de turbinas a gás e de veículos transatmosféricos reutilizáveis, situação que expõe o material a diversos ciclos térmicos em atmosfera oxidante⁽⁵⁶⁾.

Por causa destas limitações o CRFC deve ser considerado como um material que possui uma combinação única de propriedades que deve ser direcionado para aplicações especiais onde suas propriedades são indispensáveis e seu custo justificado⁽⁴⁾. Muitas destas aplicações são encontradas na indústria aeroespacial, tais como: gargantas de motor foguete, proteção térmica de veículos espaciais e ogiva de mísseis.

Entretanto, alguns exemplos de aplicações do CRFC com um sistema de proteção antioxidante aplicado são encontrados na literatura. Miller⁽⁶¹⁾ e Okura⁽⁷⁰⁾ mostram a praticabilidade de utilização de carbono-carbono protegido por uma camada de carbetto de silício em rotores e palhetas de turbinas respectivamente. Klein⁽⁶²⁾ e Taylor⁽⁶³⁾ mostram a viabilidade de utilização do CRFC protegido em diversas outras aplicações, incluindo tuberias de turbinas a jato F-100, cadinhos para metais fundidos, modelos para túnel de vento e pistões para máquinas de combustão interna.

Provavelmente, o maior volume de aplicação do CRFC é como discos de freios de aeronaves tais como o Concorde e outras aeronaves civis e militares, onde o compósito substituiu os metais sinterizados em virtude de sua baixa densidade e propriedades térmicas superiores. Além das aeronaves, os carros de corrida e trens de alta velocidade são beneficiados pelos discos de C/C.

A habilidade do CRFC em reter sua resistência mecânica em altas temperaturas faz com que este material seja aproveitado como moldes para prensagem a quente. Feltros de carbono possuem baixa condutividade térmica, suficiente para a utilização como isolante térmico em altas temperaturas. A alta pureza do carbono, associada a alta resistência ao calor e a radiação ionizante, sugere aplicações em engenharia nuclear⁽⁵⁶⁾.

2.3 - Oxidação do compósito CRFC

O compósito CRFC é usualmente utilizado ao ar, conseqüentemente a reação de oxidação procede como a equação 2:



A reação acima tem uma grande força motora, mesmo a pressões parciais de oxigênio muito baixas, como resultado do maior valor negativo da energia livre de Gibbs. A taxa de oxidação é então controlada não pela reação química em si mas preferivelmente pelo transporte de espécies gasosas para e da região de reação.

O comportamento a oxidação do CRFC entre 650 e 850 °C foi estudado por Kimura e Yasuda⁽⁸⁾, usando uma termobalança. A figura 2.6 mostra a relação entre a porcentagem de perda de massa e o tempo em diferentes temperaturas na oxidação do composto HTT tratado térmicamente em 2800°C (2800 °C) com 67% em peso de fibras. A taxa de oxidação aumenta com a temperatura mas decresce com o tempo.

A matriz é mais reativa com a oxidação sendo mais lenta nas fibras. A figura 2.7 mostra o efeito da temperatura do tratamento térmico de grafitação do compósito HTT na taxa de oxidação. A taxa decresce claramente com o aumento da temperatura, a despeito da mais alta temperatura de oxidação. A taxa de oxidação é definida pela inclinação das curvas e aumenta com o tempo.

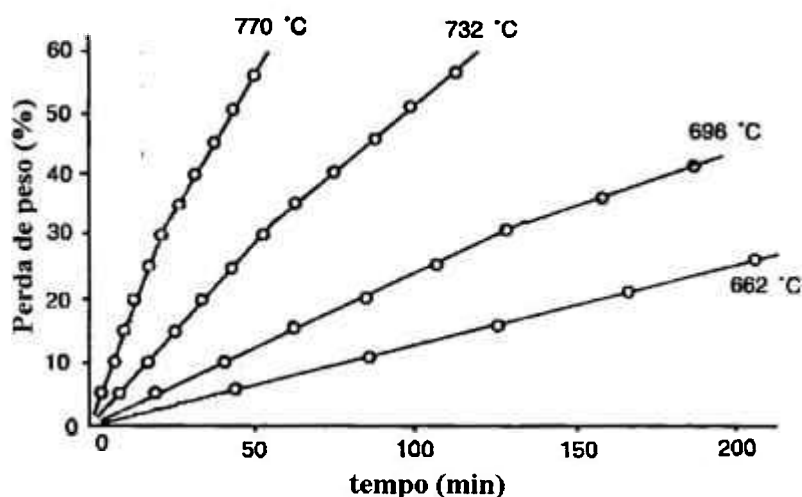


Figura 2.6 - Oxidação do compósito CRFC HTT 2800 °C em ar⁽⁸⁾.

A reação de oxidação entre um sólido poroso como o carbono-carbono e um gás pode ser controlada por uma ou mais das seguintes etapas^(10,11).

a) Transporte de massa de moléculas de gás reagente ou produtos da reação através da camada limite entre a superfície externa do sólido e o fluxo de gás.

b) Difusão do gás reagente da superfície externa para os sítios reativos na superfície interna dos poros.

c) Reação química nos sítios ativos.

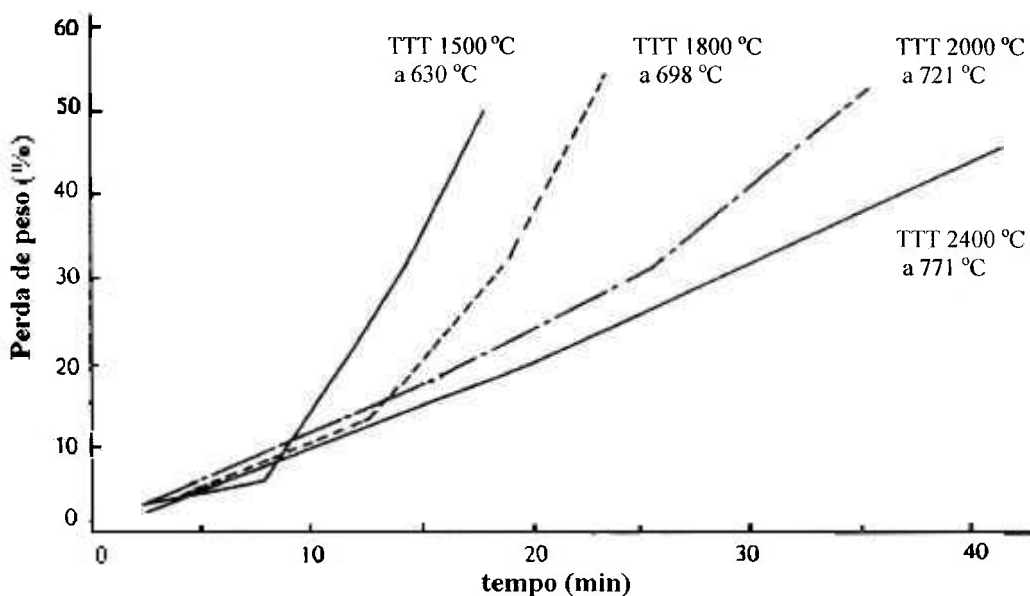


Figura 2.7- Efeito da temperatura de tratamento térmico do compósito na oxidação do CRFC⁽⁸⁾.

A etapa controladora da taxa de reação varia de um compósito para outro, dependendo do processo de fabricação (carbonização, grafitização, matérias-primas, etc.), das características do mesmo (porosidade, fibra, matriz e ligações na interface fibra/matriz) e da temperatura a qual o compósito é submetido⁽¹²⁾. A variação da taxa de oxidação com a temperatura pode ser representada idealmente por três diferentes zonas numa gráfico de Arrhenius, como mostrado na figura 2.8.

Na região de baixas temperaturas, zona I, a taxa de reação é controlada somente pela reatividade química do carbono (etapa c). Sítios altamente ativados, como por

exemplo, a presença de impurezas catalisadoras da reação ou de defeitos estruturais, influenciam a taxa de oxidação e o ataque da microestrutura é altamente seletivo. A energia de ativação observada E_a é igual a energia pertinente à reação de gaseificação, E_t .

Na faixa das temperaturas intermediárias, zona II, a concentração das espécies reagentes C_g decresce gradualmente no interior do poro como resultado do aumento da cinética e conseqüente aumento da concentração de produtos. Nesta região a taxa é controlada pelas etapas **b** e **c**. A energia de ativação aparente E_a é aproximadamente metade da energia de ativação E_t .

Em altas temperaturas, zona III, as espécies reagentes são exauridas na superfície externa devido à mais rápida reação de gaseificação. O esgotamento das espécies reagentes leva o mecanismo de difusão (etapa **a**) a controlar a oxidação nestas temperaturas. Como a difusão gasosa geralmente possui baixa energia de ativação, a energia de ativação aparente E_a do compósito CRFC na zona III pode chegar a $1/10 E_t$. O ataque nesta região não é seletivo e confinado à oxidação superficial.

A taxa de reação dw/dt , pode ser expressa em termos das etapas controladoras das reações de natureza química e por difusão, respectivamente, como mostram as equações 3 e 4:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{R}{n} K_s S_v C_r^m \phi + C_r^m K_s f \quad (3)$$

$$\frac{dw}{dt} = \frac{(C_g - C_r)}{\delta} D_f \quad (4)$$

onde R é a espessura para uma amostra plana e raio para amostra cilíndrica ou esfera, n é 1, 2, 3 para plano, cilíndrica ou esfera, respectivamente K_s a taxa constante por unidade de superfície reativa, S_v superfície interna específica expressa por unidade de volume, C_r a concentração do gás reagente na superfície externa, m ordem de reação, ϕ Módulo de Thiele, definido como o raio da taxa de reação atual por aquele que poderia ocorrer se a concentração do gás reagente fosse uniforme através do material, f a rugosidade da superfície externa, C_g a concentração do gás reagente no fluxo de gás e D_f coeficiente de difusão do reagente através da camada limite de espessura S .

O primeiro termo da equação (3) representa a reação que ocorre no interior do sólido, enquanto o segundo termo descreve a reação que ocorre na superfície exposta exterior.

A variação na área superficial é proporcional ao quadrado da variação no comprimento, isto é:

$$\Delta S_v = \alpha(\Delta l)^2 \quad (5)$$

onde α é constante. Desprezando o termo relativo a oxidação na superfície na equação (3) tem-se:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{R}{n} K_s S_v C_r^m \phi \quad (6)$$

inserindo a equação (5) na (6) e assumindo que Δl é proporcional à raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$)

$$\frac{dw}{dt} = \frac{R}{n} K_s C_r^m \phi \alpha' t \quad (7)$$

Diferenciando a equação (7):

$$\frac{d^2 w}{dt^2} = \frac{R}{n} K_s C_r^m \phi \alpha' \quad (8)$$

Mostrando que a taxa de oxidação acelera com o tempo. Se a equação (7) é integrada:

$$W = \frac{R}{n} K_s C_r^m \phi \alpha' t^2 \quad (9)$$

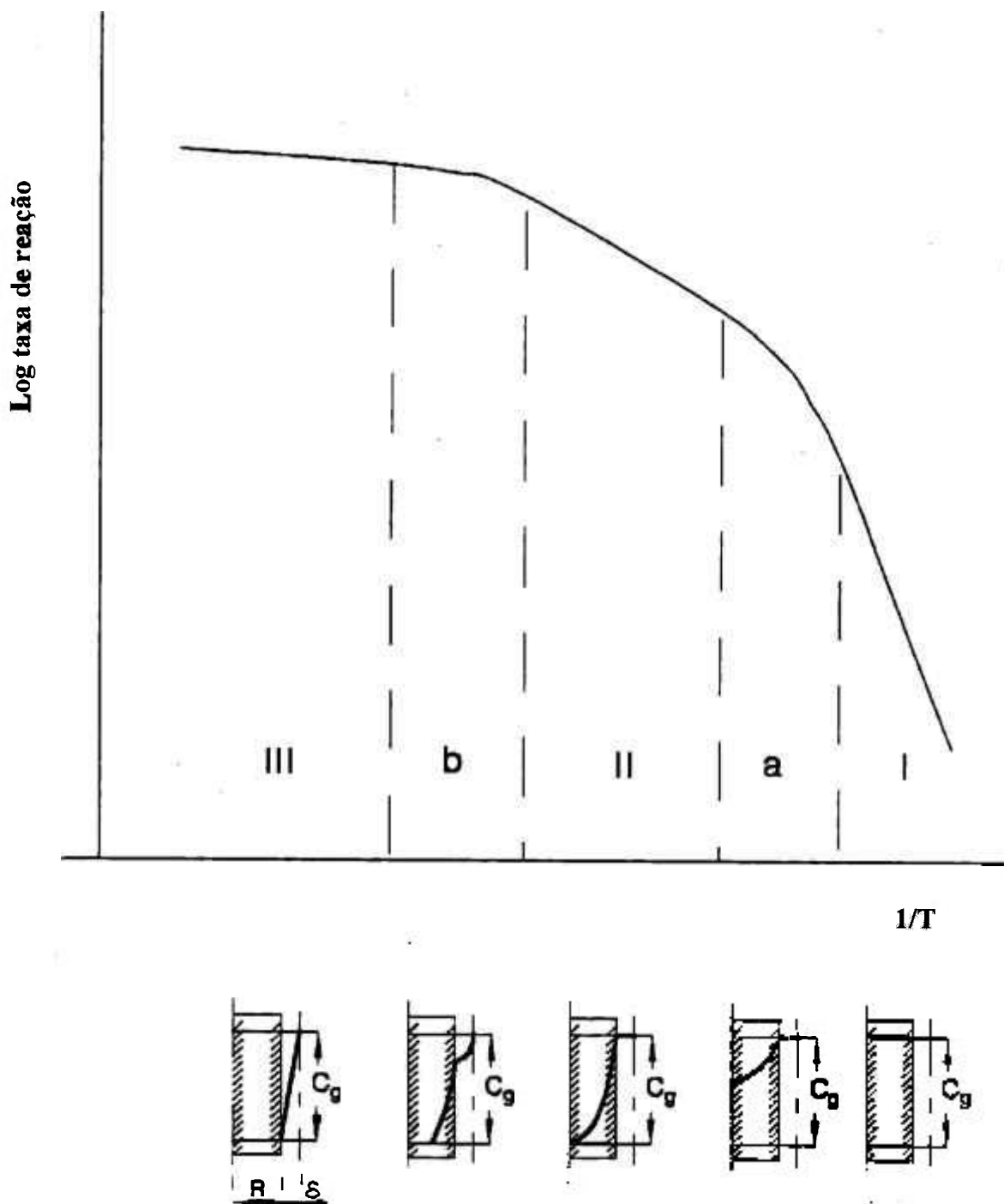


Figura 2.8 - Representação das três zonas de mudanças na taxa de reação do carbono poroso com a temperatura⁽¹⁰⁾.

A perda de peso devido à oxidação é proporcional a t^2 . As curvas de oxidação seguem uma parábola e pode ser descrita por uma equação quadrática⁽¹³⁾, figura 2.9.

A taxa de oxidação do compósito de fibra de carbono / matriz de carbono isotrópico na faixa de 650 - 850 °C é mais rápida do que o grafite pirolítico e carbono vítreo não reforçado. A oxidação inicia em regiões de mais alta energia, que se manifestam com a presença de quantidades maiores de sítios ativos e porosidades na interface matriz/fibra e segue para regiões da matriz de carbono óticamente anisotrópica, região vítrea óticamente isotrópica, superfície lateral da fibra, final da fibra e, finalmente, para o coração da fibra⁽¹³⁾.

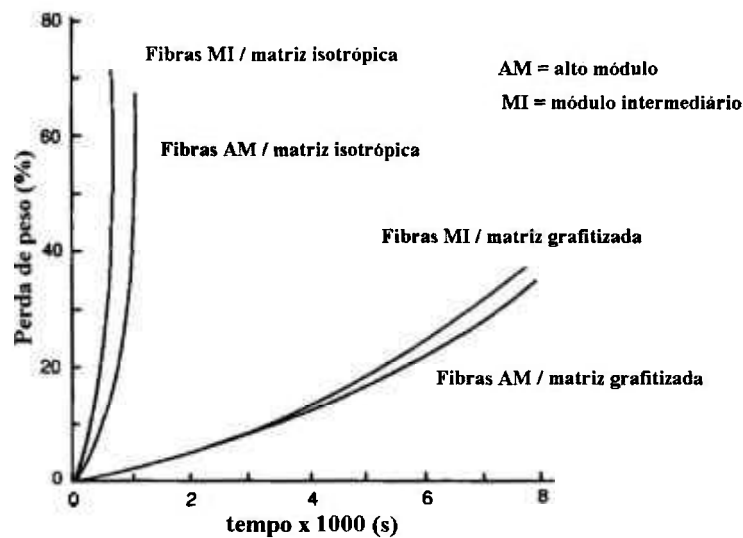


Figura 2.9 - Comportamento a oxidação isotérmica de CRFC em ar a 650 °C⁽¹³⁾.

Observações microscópicas indicam que a oxidação é governada pelos defeitos estruturais ou pelo acúmulo de tensões dentro da matriz como consequência da retração durante a carbonização. Como regra geral a taxa de oxidação é aumentada com o aumento da temperatura de operação e reduzida pelo aumento da temperatura de tratamento final do compósito. Esta última observação é interpretada como sendo devida a redução do grau de impurezas retidas, relaxação das tensões de carbonização e redução dos sítios ativos de borda pelo tratamento térmico, a despeito do aumento de poros abertos⁽¹³⁾.

A área superficial S_v aumenta com a oxidação do compósito como consequência direta da oxidação preferencial da matriz. A taxa de oxidação consequentemente aumenta em relação ao tempo na zona onde a reação química é a etapa controladora do processo. Por outro lado, a equação (4) mostra que a zona onde a difusão é a etapa controladora, a

área superficial não afeta a taxa de reação. Os parâmetros C_g , C_r , D_f e δ não são relacionados com a área superficial e assume-se serem constantes. Quando a equação (4) é integrada, tem-se:

$$W = \frac{(C_g - C_r)}{\delta} D_f \cdot t \quad (10)$$

O que significa dizer que a perda por oxidação é proporcional ao tempo e pode ser representada por uma curva linear. A taxa de oxidação não aumenta com o tempo⁽⁶⁷⁾, como mostrado na figura 2.10.

Embora os pesquisadores acreditem que a oxidação do CRFC em ar seja controlada pela reação química em baixas temperaturas e por transporte de gases em mais altas temperaturas, a temperatura crítica separando as duas etapas controladoras não é bem definida ou exatamente determinada.

Então dois sérios problemas aparecem: primeiramente, a superfície de reação varia com o tempo, tornando difícil expressar a taxa de reação como uma simples função do tempo, temperatura e área superficial macroscópica do compósito, e em segundo lugar, poros abertos e microtrincas são gerados durante o processo de oxidação. Como resultado é difícil expressar a taxa de transporte de espécies gasosas como uma função simples da porosidade inicial do compósito.

A tabela 2.5, por exemplo, mostra os resultados de Chang e Rhee⁽⁶⁹⁾ a respeito de suas investigações sobre o aumento da área superficial do carbono derivado de resina fenólica. A área superficial aumenta de forma marcante depois de 5% de perda de peso pela oxidação. A taxa de aumento é claramente muito maior para carbono tratado termicamente em mais baixas temperaturas. Trabalhos seguintes, realizados por Chang e Rusnak⁽¹²⁾ em discos de freio de CRFC, reenfatazaram a observação que a taxa de oxidação aumenta com o aumento da área superficial. A área superficial é influenciada pela extensão da grafitação, grau e forma da porosidade, sítios ativos e nível de impurezas. É então virtualmente impossível derivar uma relação simples entre a taxa de oxidação e área superficial.

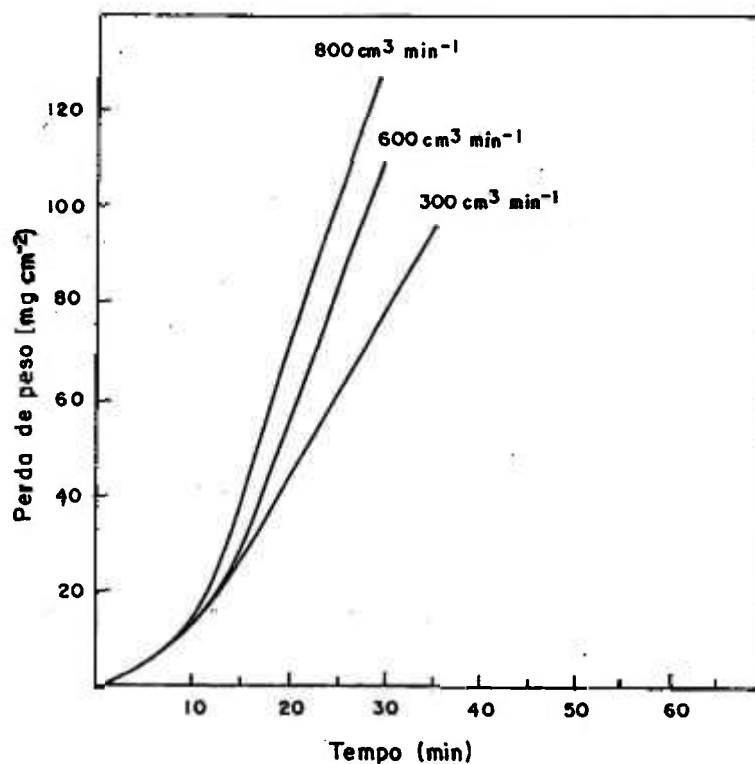


Figura 2.10 - Oxidação do CRFC e o efeito do fluxo de ar na taxa de oxidação a 800°C⁽⁶⁷⁾.

Tabela 2.5 - Variação da área superficial do CRFC com a temperatura de tratamento térmico após oxidação⁽⁶⁹⁾.

Temperatura de Tratamento Térmico (°C)	Área específica (m ² /g) após 5% e 10% de oxidação		
	0	5%	10%
1000	12,6	599	854
1400	1,3	107	114
1800	2,1	24,3	20,5
2400	2,4	4,6	3,1

2.3.1 - Efeito da oxidação nas propriedades mecânicas do CRFC

O efeito catastrófico da oxidação ao ar nas propriedades mecânicas do CRFC 2D é ilustrado na figura 2.11. O módulo elástico e a resistência à flexão são reduzidos em 30% e 50% respectivamente para uma perda de peso de 10%⁽⁵⁹⁾. Zhao⁽⁶⁰⁾ mostrou que para uma perda de peso em torno de 20% resultou na redução de 75% do módulo de Young e 64% na resistência à flexão do compósito.

Antes da oxidação, a falha em flexão do carbono-carbono bidirecional é dominada por delaminação, quando a relação vão/espessura é de 19:1 no ensaio de flexão em 3 pontos. A região entre as camadas do tecido ricas em matriz forma um plano de fragilidade. A resistência ao crescimento da trinca na região interlaminar é comparável à resistência da matriz carbonosa ($60 - 95 \text{ Jm}^{-2}$)⁽¹⁾. A figura 2.12 (a) mostra a evidencia de uma delaminação múltipla com mudança no caminho de fratura do carbono-carbono bidirecional.

A oxidação provoca uma mudança no modo de fratura por flexão, como pode ser vista na figura 2.12 (b), na qual as trincas que atravessam o feixe de fibras são predominantes em relação às trincas por delaminação. O mecanismo predominante está relacionado com as mudanças na microestrutura. Os feixes de fibras são fragilizados pelo ataque seletivo do oxigênio na interface fibra/matriz dentro dos feixes, enquanto a interface feixe/feixe e interface entre as camadas de tecido são relativamente menos atacadas pela oxidação.

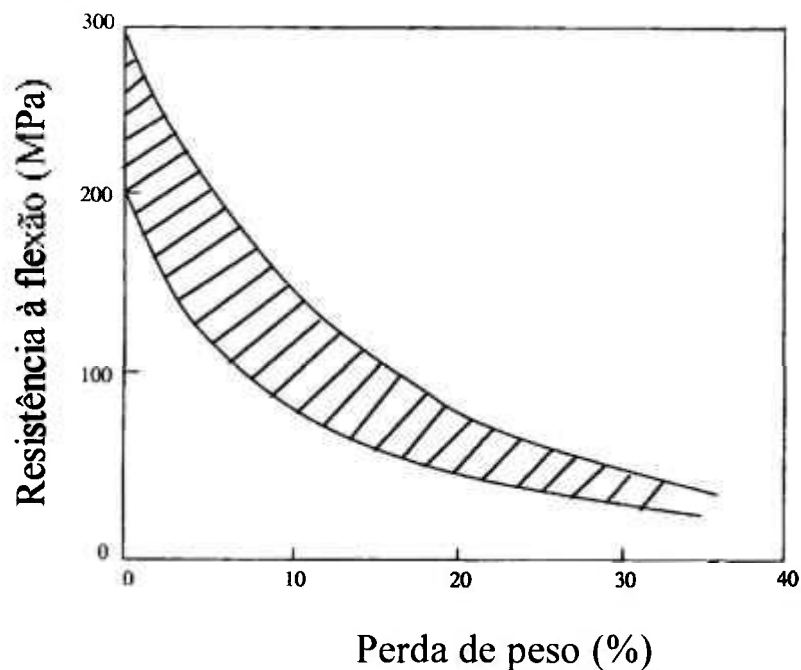


Figura 2.11 - Efeito da oxidação em ar a 600 °C na resistência a flexão do CRFC 2D⁽⁵⁹⁾.

face em tração



face em compressão

(a)

(b)

Figura 2.12 - Imagem por microscopia óptica da ruptura de CRFC bidirecional no ensaio de flexão em 3 pontos (relação vão/espessura = 19:1). (a) falha por delaminação do compósito antes da oxidação e (b) trincas atravessando os feixes de fibras após oxidação do compósito em ar a 600 °C até perda de massa de 5%.

2.4 - Princípios da proteção antioxidante do compósito CRFC

Para o desenvolvimento do sistema de proteção antioxidante do CRFC, um número de fatores deve ser considerado, como mostra a figura 2.13.

A finalidade básica da proteção é aplicar um sistema de recobrimento que isole o material base do ambiente oxidante. Este sistema deve ter pelo menos um componente que atue como uma barreira eficiente para o oxigênio. Esta barreira deve exibir uma baixa permeabilidade ao oxigênio e encapsular o carbono com poucos ou nenhum defeito através do qual a espécie oxidante possa ingressar. Adicionalmente, deve possuir baixa volatilidade para prevenir a excessiva ablação. Uma boa aderência ao substrato deve ser obtida sem excessiva penetração do mesmo. A camada interna do sistema deve impedir a difusão do carbono para que não ocorra a redução carbotérmica dos óxidos da camada externa. Finalmente, todas as interfaces devem exibir compatibilidade química e mecânica.

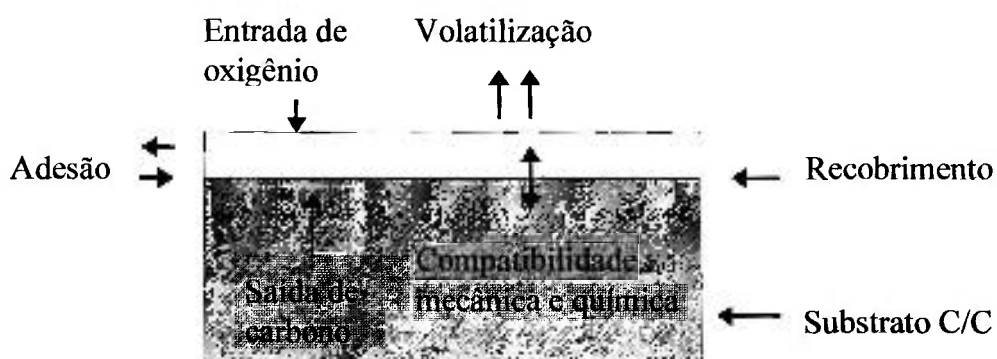


Figura 2.13 - Considerações para o projeto de proteção antioxidante do CRFC.

No projeto de proteção antioxidante do carbono estrutural, usado em aplicações que requerem longos períodos de operação, a compatibilidade mecânica, isto é, a ausência da descamação da camada protetora torna-se um aspecto de suma importância. A figura 2.14 compara o comportamento da expansão térmica de alguns refratários cerâmicos candidatos a material de recobrimento do CRFC. O compósito tem um coeficiente de expansão consideravelmente menor do que qualquer material cerâmico. Conseqüentemente, o recobrimento aplicado conterà microtrincas uma vez que o processo de formação do recobrimento é realizado em altas temperaturas^(14,15)

A relação entre os requisitos de proteção e desempenho do sistema segundo Strife⁽¹⁶⁾, é apresentado na figura 2.15.

O início da oxidação do CRFC se dá em torno de 370 °C, ela pode ser impedida até 600°C pela modificação da matriz. A faixa de proteção intrínseca do recobrimento é definida pela temperatura de aparecimento das microtrincas até a temperatura limite de uso do sistema. Nesta faixa, as trincas são mecanicamente fechadas e seladas pelos produtos da oxidação do recobrimento. Microtrincas no recobrimento primário sempre existem devido às imperfeições oriundas da fabricação e diferenças nos coeficientes de expansão térmica. A solução para este problema tem sido a aplicação de selantes vítreos.

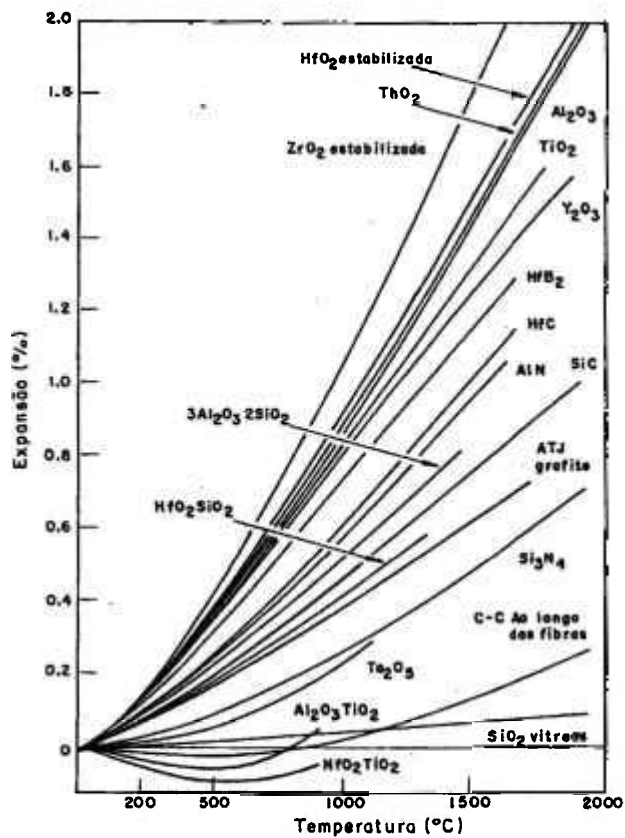


Figura 2.14 - Comparação das características de expansão térmica de alguns materiais refratários⁽¹⁵⁾.

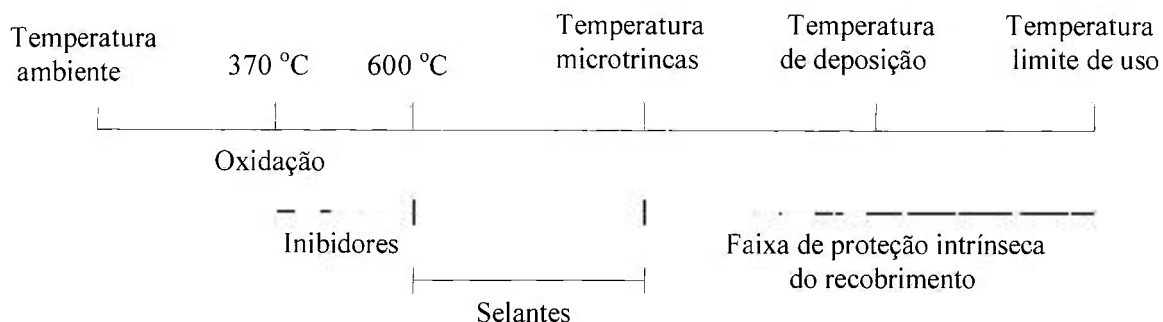


Figura 2.15 - Comportamento do sistema de proteção antioxidante ⁽¹⁶⁾.

Para executar a função de barreira de oxigênio primária, o ideal é o material que forma um óxido aderente “in situ”, tal que o oxigênio é mantido na superfície livre. A cinética de oxidação de diversos refratários candidatos é comparada na figura 2.16. A taxa de crescimento do óxido é considerável e mais lenta para as cerâmicas à base de silício em comparação com aquelas de alumínio, háfnio ou zircônio⁽³⁸⁻⁴¹⁾. As cerâmicas à base de silício exibem a melhor compatibilidade de expansão térmica com o CRFC e a mais baixa taxa de oxidação. A sílica amorfa formada durante a oxidação possui a mais baixa difusividade ao oxigênio. Filmes finos dos materiais de silício podem ser utilizados para a proteção sem que ocorra a total conversão do recobrimento cerâmico ou descolamento do óxido.

Estes materiais são limitados em altas temperaturas (1700°C) pela dissociação da sílica e em baixas temperaturas por causa da alta viscosidade do vidro da sílica que não desenvolve a fluidez necessária para escoar e selar efetivamente as trincas.

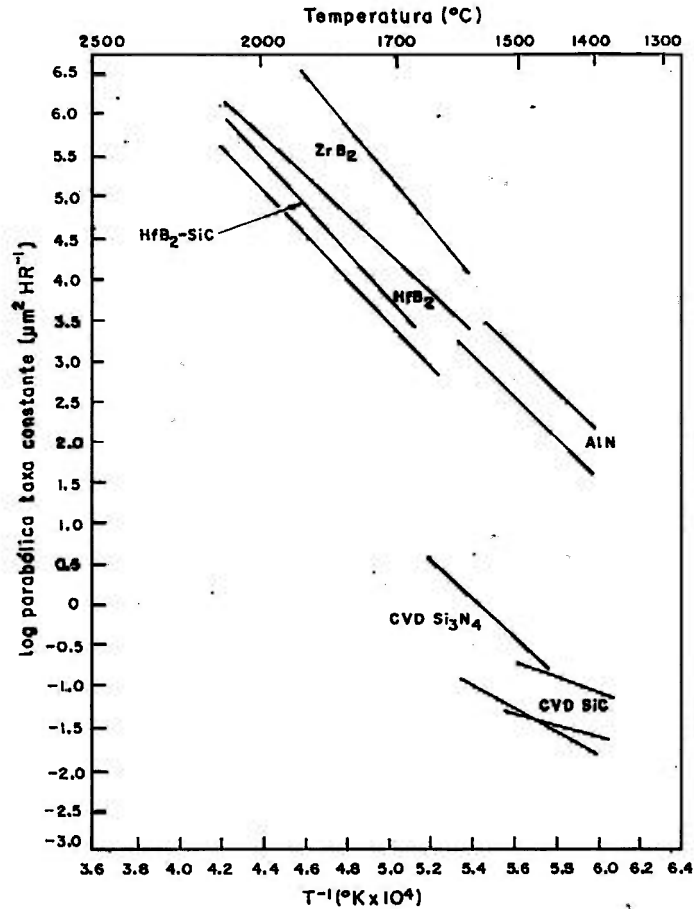


Figura 2.16 - Oxidação dos refratários cerâmicos⁽¹⁶⁾.

2.4.1 - Proteção Interna (Inibidores da oxidação)

Como o compósito pode estar vulnerável ao rápido ataque pelo oxigênio no evento da falha da barreira protetora externa, inibidores são adicionados ao carbono do compósito para torná-lo menos susceptível a oxidação catastrófica.

Este procedimento tem algumas desvantagens relacionadas a não homogeneidade da distribuição dos aditivos no corpo do compósito. Em geral a resistência a tração do compósito CRFC decresce com o aumento da quantidade de inibidores na forma de partículas enquanto a resistência a compressão pode aumentar. Também a vantagem de baixa densidade do C/C pode ficar comprometida se uma alta concentração do aditivo for adicionada à matriz.

O espalhamento da fase vítrea dentro do compósito poroso pode não ser suficiente rápida para prevenir a perda de quantidades substanciais de carbono na falha do recobrimento.

Este recobrimento interno pode ser obtido por metais, cerâmicos ou vidros. Certos vidros com alto teor de B_2O_3 ou P_2O_5 molham o carbono e são fluídos em baixas temperaturas. Estas características promovem a formação de recobrimentos aderentes e coerentes e podem acomodar deformações e se manterem contínuos durante os ciclos térmicos ou aplicações de tensões externas⁽¹⁷⁻¹⁹⁾. No caso do óxido de boro, quando adicionado em altas concentrações, toda a superfície pode ser recoberta com uma camada de vidro formando uma barreira protetora impedindo o ingresso do oxigênio.

A inibição da matriz carbonosa pode ser obtida por três diferentes técnicas: método do precursor líquido, modificação química da matriz e deposição química via vapor.

2.4.1.1- Método do precursor líquido

Este método envolve a impregnação do substrato poroso com organometálicos, soluções de sais metálicos ou suspensões coloidais. A secagem, gelificação e conversão química formam camadas de sólido na superfície interna que podem ser decompostos pelo aquecimento para formar o recobrimento cerâmico⁽²⁰⁻²⁶⁾.

Ehrburger⁽²⁷⁾ estudou a influência da quantidade de B_2O_3 na oxidação do CRFC, obtido através da impregnação com solução de ácido ortobórico em etanol, convertido em óxido por tratamento térmico a 700 °C por 1 hora em nitrogênio (fig.2.17). Para quantidades abaixo de 2% em peso o óxido tende a segregar nos poros e o efeito da inibição resulta do bloqueio dos sítios ativos. Acima de 2% o mecanismo de inibição é baseado numa barreira a difusão do oxigênio formada pela camada protetora de vidro de B_2O_3 e o efeito da inibição é fortemente aumentado.

McKee⁽¹⁸⁾ utilizou a impregnação com B_2O_3 e alguns compósitos orgânicos de boro em grafite. A proteção é mais efetiva quando são utilizados os compostos orgânicos por causa da melhor dispersão do boro através da estrutura do carbono.

A vantagem da técnica está na possibilidade de recobrimento em regiões mais suscetíveis ao ataque por oxidação. A desvantagem é que múltiplos ciclos de impregnação e tratamentos térmicos são necessários para produzir um filme coerente de espessura significativa.

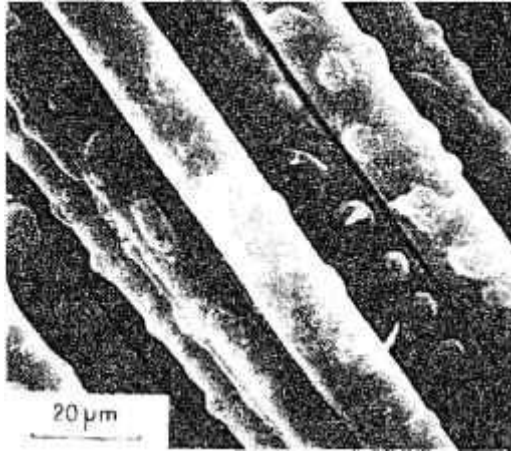


Figura 2.17 - Aspecto do depósito de óxido de boro no substrato de carbono antes do tratamento⁽²⁷⁾.

2.4.1.2 - Modificação química da matriz

A modificação da matriz ocorre pela adição de elementos ou compostos na forma de pó juntamente com a resina ou piche precursores da matriz carbonosa⁽²⁸⁻³²⁾. As modificações químicas são mais efetivas e produzem recobrimentos coerentes somente quando um vidro de baixa viscosidade é formado devido a exposição ao oxigênio.

Mckee⁽³³⁾ avaliou o comportamento à oxidação de diversos CRFC entre 600 e 1000°C. Aditivos como partículas de boreto de zircônio, boro e carbeto de boro reduzem a taxa de oxidação de carbono resultante do espalhamento de vidro de boro dentro do compósito. A inibição da oxidação ocorre quando uma porcentagem do compósito foi gaseificado e a taxa de gaseificação cai em uma ordem de magnitude para o material com 23% de perda de massa e duas ordens de magnitude com 48% de gaseificação.

O vidro se forma às custas da oxidação da matriz e então recobre as fibras, preenche os poros e isola regiões atacadas e assim previne a oxidação rápida e catastrófica.

A mistura de grafite com B_4C , obtida com concentrações de boro na faixa de 3 a 32% em massa e sinterizada sem pressão foi avaliada por Sogabe⁽⁸⁷⁾. A perda de massa por oxidação do material contendo 10% de boro é praticamente eliminada em temperaturas abaixo de 800°C. Na faixa de temperaturas entre 900 e 1300°C, uma perda apreciável é observada e a taxa decresce com o aumento da concentração de boro.

A vantagem do método de incorporação de partículas formadoras de vidro é o aumento da quantidade de material protetor por causa da penetração do oxigênio. A desvantagem é a segregação das partículas entre as camadas de tecido de carbono e a possibilidade das partículas danificarem mecanicamente as fibras durante o processo de consolidação.

A figura 2.18 mostra a seção de um compósito CRFC inibido com partículas formadoras de vidro e proteção externa. A região abaixo da trinca esta coberta com o vidro formado pela reação das partículas com o oxigênio que penetra através da falha⁽⁴⁾.

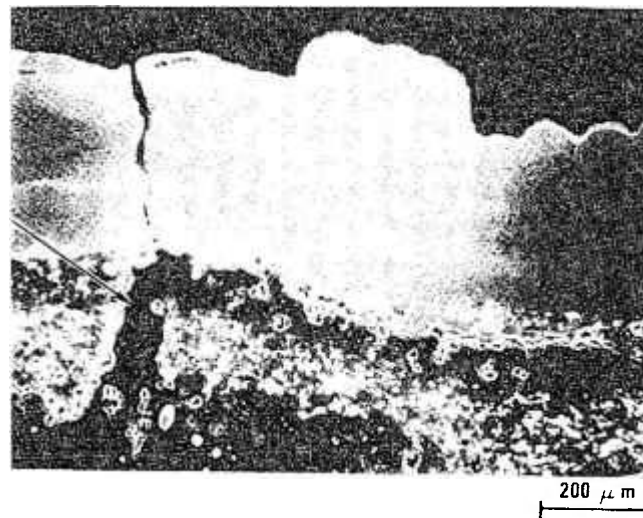


Figura 2.18 - Vidro de boro formado no compósito pela oxidação do inibidor⁽⁴⁾.

2.4.1.3 - Deposição química em fase vapor (CVD)

O processo envolve a difusão de gases para o interior do compósito onde ocorre a decomposição ou reação dos gases para formar um sólido que é depositado nas paredes dos poros e fibras. A infiltração do vapor é um dos principais processos de densificação de compósitos CRFC e pode ser utilizado para modificar a matriz e produzir um discreto recobrimento interno^(34,35).

Um aumento na resistência à oxidação é obtido quando a matriz carbonosa é substituída pela matriz de SiC ou TiC empregando-se este método^(36,37).

A microestrutura de um compósito com fibras de carbono e matriz de SiC obtida por CVD é mostrado na figura 2.19 ⁽³⁶⁾. Este tipo de compósito possui uma excelente resistência à oxidação por curtos períodos de tempo a 1500°C. Por longos períodos, o oxigênio permeia através das trincas e poros da matriz resultando na oxidação significativa das fibras.

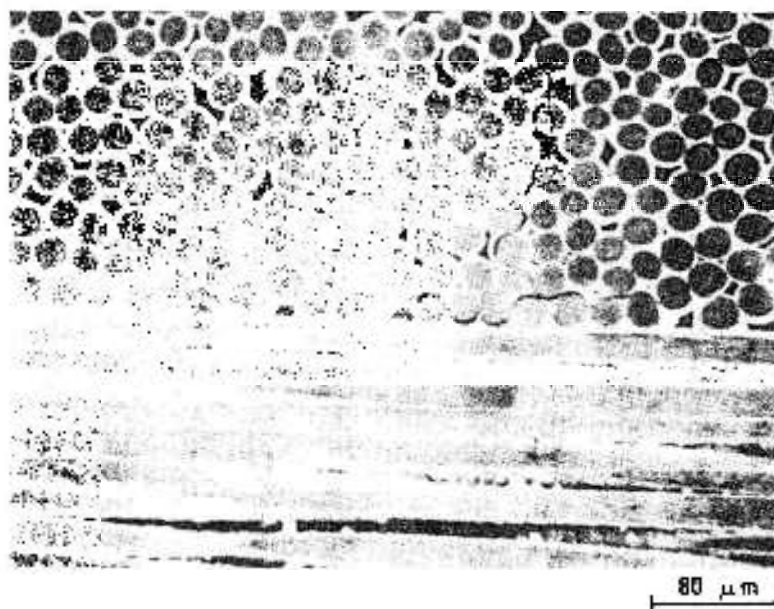


Figura 2.19 - Microestrutura do compósito com matriz de SiC obtida por CVI⁽³⁶⁾.

2.4.2 - Efeito dos inibidores nas propriedades mecânicas do CRFC

Sogabe ⁽⁸⁷⁾ estudou o efeito da impregnação com óxido de boro (B_2O_3) em blocos de grafite isotrópico e em compósito CRFC na temperatura de 1200 °C, sob pressão de 15 MPa por 1 hora. A densidade do grafite e do compósito CRFC foram aumentadas em 12% e 20% respectivamente como resultado da impregnação. A dureza em 20% e 90%, a resistência à flexão e a compressão em 48% e 88% para o grafite e 33% e 130% para o compósito CRFC. O efeito foi atribuído a redução dos tamanhos de poros iniciadores da falha e pela presença de uma fase frágil B_2O_3 .

O compósito CRFC dopado com B_4C em quantidades que variam de 11 a 15% em massa e tratados em temperaturas entre 2000 °C e 2200 °C foi investigado por Sogabe⁽⁸⁸⁾. O tecido de carbono foi impregnado por uma suspensão de B_4C em álcool metílico antes da

densificação com carbono pirolítico por CVI. A resistência a flexão aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico de 2000 °C para 2200 °C por causa da maior difusão do boro no carbono na temperatura de 2200 °C que resulta no aumento das ligações entre partes da matriz e entre a matriz e as fibras. A grafitação do compósito também é melhorada pela ação catalítica do boro.

A incorporação de SiC nos poros da matriz carbonosa pelo método CVD leva ao aumento da resistência à compressão, resistência ao cisalhamento interlaminar e Módulo de Elasticidade por fatores na faixa de 2 a 4,5 ⁽³⁶⁾.

O aumento na resistência à compressão por fatores de 1,5 a 3 e no Módulo de Elasticidade de 2 a 5 vezes em CRFC bidirecional foram encontrados por Naslain⁽³⁶⁾ através da substituição parcial da matriz carbonosa por SiC levando a quase eliminação da porosidade aberta residual do compósito.

As propriedades mecânicas do compósito CRFC sem inibidores da oxidação e com a incorporação de boro e diboreto de zircônio são similares quando carbonizados a 850 °C e permanecem com pouca alteração até temperaturas de tratamento de 2300 °C ⁽⁹⁰⁾. Acima desta, ocorre a reação entre as partículas dos inibidores e componentes carbonosos do compósito, provavelmente formando B₄C e misturas de B₄C/ZrC, que diminuem as propriedades mecânicas até valores que correspondem a 10% dos originais. Estas reações afetam as fibras e a matriz, resultando na cristalização dos componentes e conseqüente comportamento de fratura frágil do compósito. As temperaturas nas quais a reação ocorre é específica para cada tipo de inibidor utilizado.

Sogabe⁽⁸⁸⁾ atribui a perda das propriedades pelas mudanças estruturais do compósito e destruição das fibras que facilitam a propagação das trincas por cisalhamento.

A infiltração de polímeros carbossilanos ao CRFC aumenta significativamente a sua resistência ⁽⁹¹⁾. Aumentos na faixa de 80 e 130% foram citados para quantidades de 10 e 13% em peso do polímero infiltrado no CRFC.

2.4.3 - Proteção externa (Recobrimento)

O recobrimento cerâmico é utilizado para prover a proteção do CRFC em temperaturas acima de 1000°C. Quanto maior a temperatura de utilização do compósito, considerações mais profundas devem ser feitas a respeito da interação física, química e mecânica entre o substrato e o recobrimento.

O problema mais importante que surge é o baixo coeficiente de expansão térmica (α) do CRFC, que na direção da fibra esta na faixa de $1-2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. No compósito bidirecional pode chegar a $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ na direção do eixo sem o reforço das fibras. Da figura 2.14, pode-se ver que com a exceção da sílica ($\alpha = 0,65 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), todos os outros refratários candidatos ao recobrimento possuem coeficientes maiores que o do CRFC. A sílica não pode ser usada diretamente no carbono porque reage quimicamente para formar monóxido de carbono (equação 11) que alcança a pressão de equilíbrio de 1 atm em 1500°C .

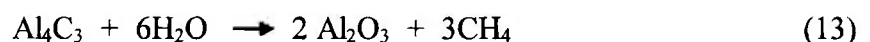


Depois da sílica, os melhores materiais são o Si_3N_4 ($\alpha = 3,00 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e o SiC ($\alpha = 5,00 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) com coeficientes de 5 a 10 vezes maiores do que o do CRFC. Por causa desta diferença, tensões de tração são desenvolvidas no recobrimento levando-o ao trincamento.

O outro fator a ser considerado é a eficiência da barreira ao oxigênio desenvolvida pelo recobrimento. Algumas cerâmicas, como a sílica e a alumina possuem baixa permeabilidade ao oxigênio, enquanto o TiO_2 é praticamente poroso ao oxigênio. Uma complicação adicional acontece por causa da interação entre o carbono e outros cerâmicos, na faixa de temperaturas entre 1000°C e 1800°C formando carbetos que envolvem gases como o monóxido de carbono (equação 12).



A presença de fases menos estáveis podem afetar a integridade do recobrimento quando as condições são modificadas (eq. 13), causando uma fragilidade localizada na interface carbono/recobrimento.



Baseado nestas considerações, os materiais mais promissores são o SiC e Si₃N₄. Ambos são quimicamente compatíveis com o carbono e em ambientes oxidantes formam uma fina camada de sílica com baixa permeabilidade ao oxigênio.

2.4.3.1 - Recobrimento à base de SiC e Si₃N₄

Recobrimentos cerâmicos de SiC e Si₃N₄ são excelentes barreiras primárias contra a oxidação. Ambos são refratários e resistentes à oxidação devido à formação de uma fina camada de SiO₂. A sílica exibe uma pressão de vapor relativamente baixa em temperaturas de 1560°C e também uma baixa difusividade do oxigênio. A temperatura limite de uso destes materiais é definida pela reação entre a sílica e o material cerâmico. O filme de SiO₂ é estável em SiC ou Si₃N₄ até 1800°C. Acima desta temperatura, a pressão dos gases da reação é maior que 1 atm. O que faz com que se rompa a camada protetora^(82,83).

Em termos da defesa contra a oxidação numa ampla faixa de temperatura, conforme descrito na figura 2.16, as trincas formadas por causa das tensões criadas pelos diferentes coeficientes de expansão térmica entre esses materiais e o substrato necessitam de selantes para prover a proteção em temperaturas inferiores a faixa de proteção intrínseca do recobrimento primário, uma vez que, abaixo de 1150°C, a viscosidade da sílica é tão alta que impede a selagem. Selantes à base de B₂O₃ aplicados na superfície de SiC são úteis por períodos de tempo limitados devido à volatilização do vidro⁽¹⁶⁾.

No entanto, alguns sistemas, aplicados com sucesso e projetados para suportar temperaturas menores que 1500°C, usam boro de alguma maneira. Um sistema desenvolvido pela "G.A. Technologies" nos Estados Unidos, exibe excelente resistência à oxidação quando sujeito a ciclos térmicos entre a temperatura ambiente e 1370°C. Tanto os inibidores adicionados à matriz carbonosa quanto a camada interna de formadores de vidro do sistema são à base de boro. A tendência do B₂O₃ de molhar o Si₃N₄ e o SiC e de fluir nas trincas do recobrimento faz destes vidros um ótimo selante do recobrimento⁽¹⁶⁾. A oxidação da camada interna ao recobrimento pelo oxigênio que penetra através das trincas produz um vidro de B₂O₃ que, então, preenche as trincas existentes. Os feitos essenciais desta camada são a rápida oxidação e um grande aumento do volume quando da conversão para óxido. A transformação do B₄C em B₂O₃, por exemplo, resulta em um aumento de volume em 250%^(41,29,20).

Além da variabilidade do desempenho do sistema, associado a aspectos práticos como a qualidade e a reprodutibilidade, há certos mecanismos de falha identificados como inerentes a este sistema. Os mais importantes são: a descamação do recobrimento devido às tensões térmicas, a corrosão química do recobrimento primário pelo selante de vidro de B_2O_3 e a sensibilidade do vidro de B_2O_3 à umidade.

Os problemas de descamação podem ser minimizados pela melhoria da adesão entre recobrimento e substrato, pela aplicação de um recobrimento com espessura mais fina possível e pela diminuição das diferenças entre os coeficientes de expansão térmica entre recobrimento e substrato. O coeficiente de expansão térmica do SiC pode ser reduzido pela dispersão de partículas de baixa expansão como a SiO_2 e $BN^{(56,84)}$ ou pela aplicação de uma camada com gradiente de composição⁽⁵⁴⁾.

O uso do vidro de boro é limitado pela vaporização acima de $1000^\circ C^{(20)}$ e pela sensibilidade à umidade⁽⁸⁵⁾. Para prover a proteção acima de $1100^\circ C$, é necessário o uso de selantes com propriedades superiores ao B_2O_3 em altas temperaturas.

A volatilização pode ser reduzida pelo aumento da viscosidade do vidro de boro através da adição de 25 mol % de um óxido refratário tais como: Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 , HfO_2 . A escolha do óxido é função da temperatura na qual é obtido o efeito desejado. A sensibilidade à umidade pode ser reduzida pela adição de LiO_2 com a desvantagem, no entanto, de diminuir a viscosidade⁽⁸⁶⁾.

Vidros de sílica modificados têm sido aplicados como selantes. Depine⁽⁸¹⁾ utilizou vidros do sistema SiO_2-TiO_2 e $SiO_2-Al_2O_3-LiO_2$ para selar a camada de SiC obtida por sol-gel. Outras composições são citadas na literatura: $10TiO_2-20SiO_2-70B_2O_3$, $P_2O_5-SiO_2-Al_2O_3^{(86)}$.

2.4.3.2 - Recobrimentos com gradiente de composição

Os resultados insatisfatórios da proteção oferecida em altas temperaturas pelo recobrimento de um único componente têm levado os pesquisadores a dedicarem atenção ao desenvolvimento de recobrimentos multicamadas com o objetivo de combater os problemas de compatibilidade química com o carbono, de difusividade do oxigênio através do recobrimento e do desenvolvimento de tensões térmicas entre o recobrimento e o substrato. Um grande número de novos conceitos surgiu, mas poucos foram efetivamente testados.

O recobrimento com gradiente de concentração dos elementos Si e Zr foi estudado por Wei⁽⁵⁵⁾. O sistema foi composto por uma camada interna de SiC seguida de uma outra contendo Si/ZrSi₂ e, externamente, de uma camada externa de ZrSi₂ com o intuito de diminuir a incompatibilidade termomecânica. As camadas foram obtidas pela imersão do compósito em uma suspensão de Si em etanol seguido de sinterização a 1600°C/2h em atmosfera de argônio. O compósito foi então imerso em nova suspensão contendo Si + Zr com excesso de Si e sinterizado em 1500°C/2h em vácuo. Uma terceira aplicação com suspensão contendo Si + Zr em proporções estequiométricas para formação dos ZrSi₂ e sinterizada a 1600°C/10min e depois em 1400°C/2h em vácuo. O compósito recoberto foi oxidado a 1750°C em ar por 15 minutos para formação de ZrSiO₄ na sua superfície.

A taxa de oxidação do compósito a 700°C foi de 12 mg/cm².h decrescendo com o aumento da temperatura até 1000°C. Nenhuma oxidação foi observada acima de 1050°C. Os mecanismos de selamento das trincas pela oxidação da camada Si/ZrSi₂ com formação de SiO₂ e ZrSiO₄ e a conseqüente expansão de volume foram usados para explicar a resistência à oxidação superior desse tipo de recobrimento, quando comparado ao recobrimento de SiC simples. Uma ótima adesão entre as três camadas foi obtida pelo desenvolvimento de um coeficiente de expansão intermediário da camada Si/ZrSi₂ por causa do gradiente de concentração dos elementos Si e Zr.

Kowbel⁽⁷⁸⁾ estudou três diferentes recobrimentos com gradiente de composição: C/SiC/Si₃N₄, C/SiC/Si/Si₃N₄ e SiC/Si₃N₄ em CRFC 2D contendo inibidores incorporados ao compósito. O sistema C/SiC/Si₃N₄ foi obtido via CVD a 1400°C com variação contínua da composição SiC rico em carbono para SiC puro e então depositado Si₃N₄ sobre o SiC. Da mesma forma foi obtido um recobrimento SiC/Si₃N₄ com as duas fases puras. O recobrimento C/SiC/Si/Si₃N₄ foi obtido pela reação do substrato com SiO para a formação da primeira camada com gradiente de composição C/SiC, seguido pela deposição de Si por reação química em fase vapor a 1700-2000°C e a camada externa de Si convertida em Si₃N₄ por nitretação.

A taxa de oxidação do compósito C/C-SiC/Si₃N₄ a 600°C foi de 2 mg/cm².h subindo para 4 mg/cm².h a 900°C. Em baixas temperaturas, a taxa é controlada pela largura e frequência das trincas e também pela ação dos inibidores. A 1300°C a taxa cai a zero. O compósito C/C-C/SiC/Si/Si₃N₄ exibe taxa de oxidação com ordens de magnitude menores que o anterior a 600°C. A taxa é praticamente negligenciável a 900°C.

A melhoria no comportamento à oxidação em 600°C é atribuída à presença da última camada de Si₃N₄ livre de trincas obtida pela nitretação do silício. A presença da primeira camada com gradiente de composição é crítica para a obtenção do recobrimento livre de trincas.

Um sistema de dupla camada consistindo de uma camada interna de B₄C e mistura de B₄C/BNC e outra externa de SiC foi estudado por Fergus⁽⁷⁹⁾. A aplicação deste sistema previne a oxidação do substrato de grafite em 1 atm. de oxigênio por até 9 dias em 1500°C e até 6 dias a 1400°C. A sílica formada nas paredes das trincas reage com o vidro de boro proveniente da oxidação da camada interna formando um borosilicato de mais baixo ponto de fusão e mais baixa viscosidade que facilita o recobrimento de toda a área exposta do grafite. A consistência da proteção depende da qualidade e da uniformidade da camada contendo boro. As amostras foram protegidas durante o aquecimento até a temperatura de reação com fluxo de argônio.

Kobayashi⁽⁵²⁾ obteve compósitos pela sinterização de uma mistura de coque/B₄C/SiC. O comportamento à oxidação foi analisado pela exposição em temperaturas entre 600-1200°C, por 10 horas em ar seco e úmido. A resistência à oxidação depende da temperatura, da presença de umidade e da razão B₄C/SiC na mistura. A perda de peso do compósito com baixa razão B₄C/SiC, igual a 0,12, é maior em toda faixa de temperatura quando comparada com o compósito de razão B₄C/SiC igual a 0,26. Abaixo de 800°C, a variação de massa é pequena por causa da densa camada de vidro borosilicato, rico em B₂O₃, que recobre a superfície. Entre 800 e 1000°C, é muito difícil formar a camada de vidro densa, particularmente no compósito com baixa razão B₄C/SiC, e a oxidação do compósito é muito ativa. Acima de 1200°C, a camada de borosilicato rica em SiO₂, estável, mesmo na presença de umidade, forma um excelente recobrimento protetor durante a oxidação em temperaturas elevadas.

Yamamoto⁽⁵⁴⁾ avaliou o comportamento a oxidação do CRFC recoberto com uma camada de SiC com gradiente de composição C/SiC obtido pelo tratamento térmico a 1450°C/3h em argônio, do compósito embebido em pó de silício e a aplicação de uma fina camada de zirconita de 1,5 μm de espessura. Nenhuma perda de massa foi observada pela oxidação a 1000°C, em 1400°C, a perda foi de 1% em relação ao compósito recoberto sem a proteção externa de zirconita. Nada foi dito a respeito da oxidação deste compósito em temperaturas intermediárias (600-1000°C).

Buchanan⁽⁴⁸⁾ apresenta um sistema de proteção que consiste em duas camadas, uma interna de boro depositada por CVD e outra externa de SiC também depositada por CVD seguido da aplicação de dois vidros borosilicatos como selantes, o primeiro contendo partículas de boro na proporção 1:3 e outro misturado com partículas de SiC na mesma proporção. O sistema além de desenvolver uma selagem eficiente das trincas do recobrimento cerâmico demonstra melhorar a proteção em altas temperaturas e em seguida à exposição em atmosferas contendo grandes quantidades de vapor de água. Após 4 ciclos térmicos, que simulam as condições de trabalho em turbinas a gás, pouca gaseificação do compósito (0,1% da massa do compósito inicial) foi observada sob a camada de SiC.

2.4.3.3 - Formação do recobrimento por reação química via vapor ou cementação

Diversos são os métodos descritos na literatura para a obtenção do recobrimento de cerâmicos à base de silício, tais como: Deposição Química em fase Vapor (CVD), Infiltração via Vapor (CVI), Impregnação e Pirólise, Processo de Conversão (Processo Silmor), Deposição por Plasma, Reação Química via Vapor (CVR) ou Cementação (“Pack Process”), e outros de menor importância prática. Serão discutidos aqui somente os aspectos do processo de cementação porque esta é a técnica utilizada neste trabalho.

O processo de cementação consiste em converter a superfície externa do material carbonoso em SiC, pela reação do carbono com vapor de SiO. O gás de silício é formado pelas reações de oxidação/redução que ocorrem em altas temperaturas entre os pós componentes da mistura cementante pela qual o compósito é envolvido. Dependendo das fases presentes na mistura, outras espécies gasosas podem ser formadas, modificando a composição da camada formada na superfície do carbono-carbono.

Uma mistura de pós contendo: alumina 10%, silício 30% e carbetto de silício 60% é compactada ao redor da peça de CRFC a ser recoberta. O sistema é levado ao forno para um ciclo de 16 horas, que inclui a secagem a 200°C seguindo reação de formação da camada de recobrimento a 1700°C em atmosfera de argônio, quando a superfície externa é convertida em SiC. Esta camada refratária é reforçada por impregnação com tetraetilortosilicato (TEOS) que, quando curado, deixa resíduos de dióxido de silício sobre o recobrimento e dentro das microtrincas. A impregnação é realizada por 5 ciclos, em vácuo, e curada a 315°C, aumentando assim a quantidade de SiO₂ na superfície dos poros s

fissuras^(42-47,75). Rumler⁽⁴⁵⁾ menciona o uso de formadores de vidro de baixa temperatura para selar o recobrimento refratário.

A mais substancial modificação no processo de cementação foi patenteada por Shuford⁽⁴⁶⁾. A composição proposta para a formação da camada protetora básica foi em torno de 25 a 40 % de silício, 50 a 70 % de carbetos de silício e 15 % de boro, e uma pequena porcentagem de MgO. O substrato e a mistura são tratados a temperaturas mais altas do que no processo inicial, entre 1746°C e 1843°C, em atmosfera inerte, por um período entre 4 e 7 horas para formar um recobrimento primário com espessura em torno de 125 a 750 µm.

Em aplicações onde o substrato recoberto é exposto a ciclos de temperatura e que temperaturas menores que 1370°C são encontradas, o mesmo procedimento de impregnação com TEOS foi sugerido, mas seguido de 5 aplicações de uma suspensão de um líquido de silicato alcalino e pó de carbetos de silício (1:1 em peso) ou uma solução de fosfato monoalumínio, contendo alumina e carbetos de silício.

O substrato é então aquecido ao ar a 538°C por 30 horas e apresentou uma variação de massa de 0,0086 Kg/m² de área superficial do substrato enquanto a 1343°C a variação foi de 0,017 Kg/m².

Excetuando-se dois outros trabalhos, nenhuma outra modificação foi encontrada na literatura para o "Pack Process". Patten⁽⁷⁶⁾ adiciona ao material de recobrimento obtido pelo procedimento descrito por Shuford⁽⁴⁶⁾ uma camada de óxido de cálcio, óxido de háfnio, óxido de magnésio, óxido de cério, óxido de ítrio e mistura deles, com espessura entre 50 e 130 µm que podem ser aplicadas por "Plasma Spraying" ou outro método qualquer. Holz⁽⁷⁷⁾ deposita termoquimicamente uma camada de uma liga de silício na forma de carbetos de silício, nitreto de silício, oxinitreto de silício ou sialon na superfície do composto CRFC. O tamanho de grão excepcionalmente fino é empregado para a obtenção de um mosaico de trincas, minimizando a largura das trincas.

Apesar de largamente utilizado, principalmente nos procedimentos industriais, poucas são as referências encontradas em literatura que descrevam as composições e reação que até a liberação dos gases reagentes à superfície do carbono, tampouco encontram-se informações a respeito da composição química da camada formada. O trabalho de Rogers⁽⁴²⁾, que propõe as reações para a mistura clássica citada anteriormente, é uma exceção.

O recobrimento obtido pelos processos de deposição química tem a tendência ao descolamento da superfície do substrato devido à diferença dos coeficientes de expansão térmica. A vantagem da técnica de conversão da superfície é que, com ela, este problema não ocorre.

Diversas são as tentativas para minimizar os efeitos do descolamento e do aparecimento das trincas na camada protetora. O conceito básico é a deposição de camadas de diferentes composições e coeficientes de expansão térmica intermediários, entre a superfície do compósito e a camada externa de SiC^(50,53,55). Outras variações utilizam camadas de recobrimento de composição mista, incluindo componentes formadores de vidros de baixa viscosidade, visando a melhoria da proteção da camada em mais baixas temperaturas através do selamento de trincas e imperfeições^(48,49,51,52,54).

Todas as variações citadas fazem uso de técnicas de deposição química ou impregnação/pintura da superfície com suspensões contendo os elementos básicos: Si, B, Zr, etc. e posterior tratamento térmico para reação com a superfície.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Matérias-primas

Os materiais utilizados na fabricação do compósito CRFC 2D estão descritos abaixo com as informações consideradas relevantes para cada caso.

3.1.1 - Fibras de carbono:

Dois tecidos de fibras de carbono de diferentes procedências foram utilizados como material de reforço na fabricação do compósito CRFC 2D:

1 - Tecido de fibra de carbono *twill*, Ural T-10 EKHO A, derivada do precursor de poliacrilonitrila (PAN), gramatura 340 g/m², com feixe de 3000 filamentos e massa específica 1,48 g/cm³.

2 - Tecido de fibra de carbono *plain*, T-300, fabricada pela Torayca Carbon Fibre Co. - Japão, derivada de PAN, gramatura 300g/m², com feixe de 6000 filamentos e massa específica 1,75 g/cm³.

O tecido biaxial consiste de feixes de fibras entrelaçados a 0⁰ e 90⁰ em vários padrões de repetição ou células unitárias topológicas⁽⁶⁵⁾. A figura 3.1 mostra esquematicamente o padrão de entrelaçamento dos tecidos twill e satin 4HS. O tecido twill tem a mais alta frequência de entrelaçamento. O baixo nível de integração dos feixes de fibras do tecido satin contribui para o melhor empacotamento das fibras e, portanto, níveis mais altos de fração volumétrica no compósito são obtidos.

A figura 3.2 mostra o difratograma de raios-X dos dois tecidos citados acima. A definição do pico de maior intensidade e a precisão do ângulo dependem da extensão da periodicidade e perfeição cristalina.

O padrão de difração do tecido de fibra de carbono Ural T-10 EKHO A é característico dos carbonos poliméricos que não são nítidos porque os espaçamentos das lamelas de grafite não têm boa definição. O pico (002) aparece na forma de uma banda e deslocado para ângulos de difração menores. Isto caracteriza uma estrutura com arranjo cristalino muito pobre. O pico (100) relativo ao espaçamento entre os átomos de carbono dentro da placa de grafite é largo mas fixo no valor exato do espaçamento⁽⁷⁴⁾.

Por outro lado o tecido T-300 apresenta o pico 002 mais bem definido, sugerindo uma melhor orientação da estrutura cristalina obtida por tratamentos térmicos a temperaturas em torno de 1400 °C enquanto a fibra Ural T-10 é tratada em temperaturas inferiores a 1000 °C.

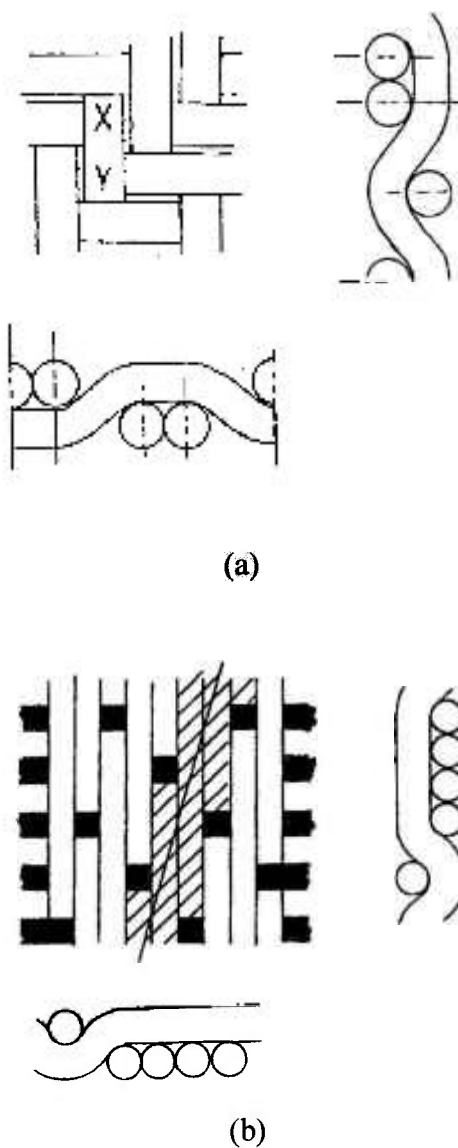


Figura 3.1 - Geometria estrutural do tecido twill(a) e satin 4HS(b)⁽⁶⁵⁾.

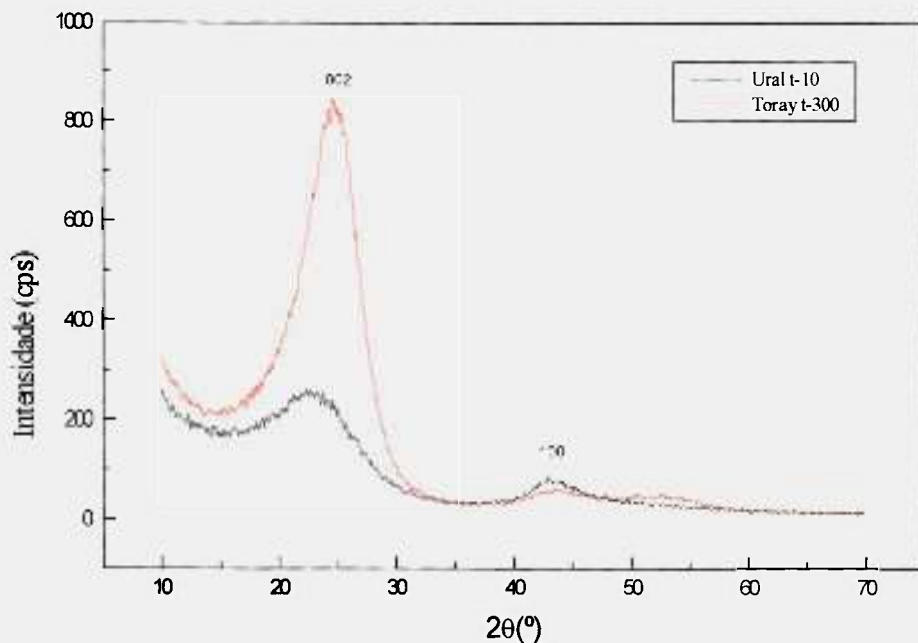


Figura 3.2 - Difratoograma de raios-X dos tecidos de fibra de carbono.

3.1.2 - Resina fenólica

- A Resafen 8121 fabricada pela Resana Ind. Quim. S/A na forma de uma resina fenólica líquida, solúvel em água, com teor de carbono residual após carbonização de 44 %, determinado por análise termogravimétrica, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de argônio de 100 ml/min (figura 3.3).

Esta resina apresenta o ponto de mais baixa viscosidade na temperatura de 110 °C e inicia o processo de gelificação em torno de 120 °C com o aumento da viscosidade, conforme mostrado na figura 3.4.

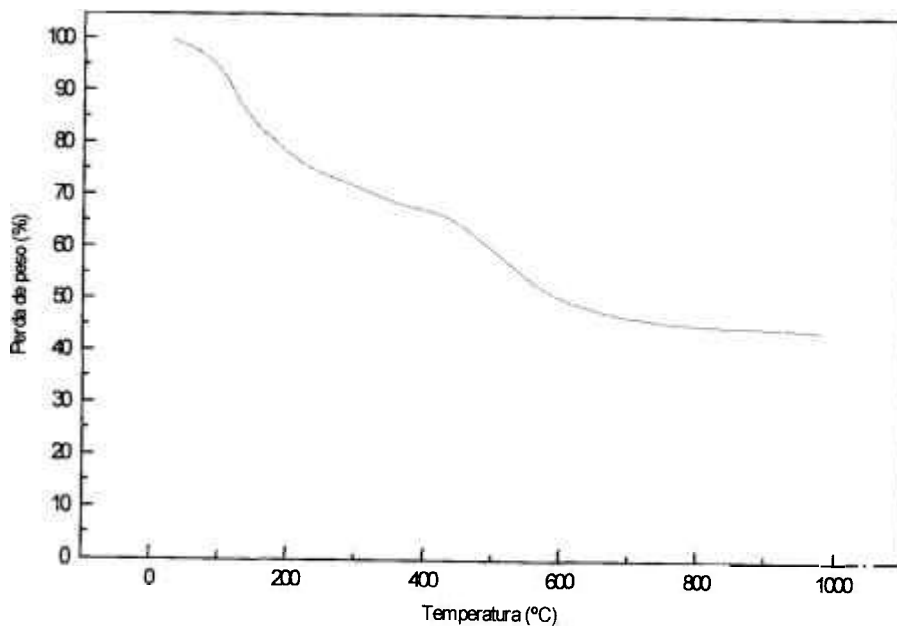


Figura 3.3 - Análise termogravimétrica da resina Resafen 8121 curada em atmosfera de argônio.

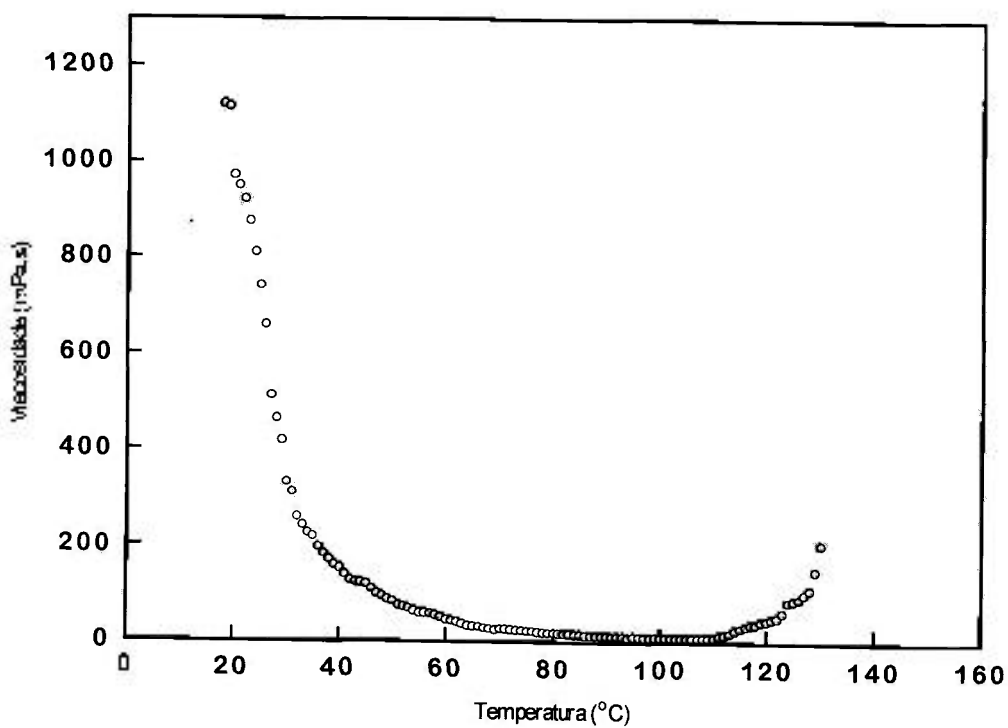


Figura 3.4 - Variação da viscosidade da resina Resafen 8121 em função da temperatura.

3.1.3 - Compósito CRFC comercial:

CRFC 2D da K karb, reforçado com tecido de fibra de carbono 4HS de rayon, com a matriz formada por mistura de resina com piche, carbonizada e grafitizada.

3.1.4 - Pós cerâmicos:

Os materiais utilizados na forma de pó, seja na função de inibidores da oxidação do compósito, incorporados à matriz carbonosa misturados a resina precursora, ou como a mistura do pó cementante, utilizado no processo de conversão da matriz carbonosa em SiC, são apresentados na tabela 3.1.

Os dados contidos nesta tabela são fornecidos pelo fabricante com exceção do tamanho médio de partícula que foi determinado pela observação direta no microscópio eletrônico de varredura. Uma pequena quantidade do pó foi diluída em água contendo defloculante e dispersa em ultra-som. Após a dispersão, uma alíquota da suspensão foi depositada em uma base metálica e seca em estufa a 120°C. Os dados apresentados são resultantes de extensa observação em uma quantidade representativa do material. A figura 3.5(a) a (f) mostra as fotos das regiões observadas.

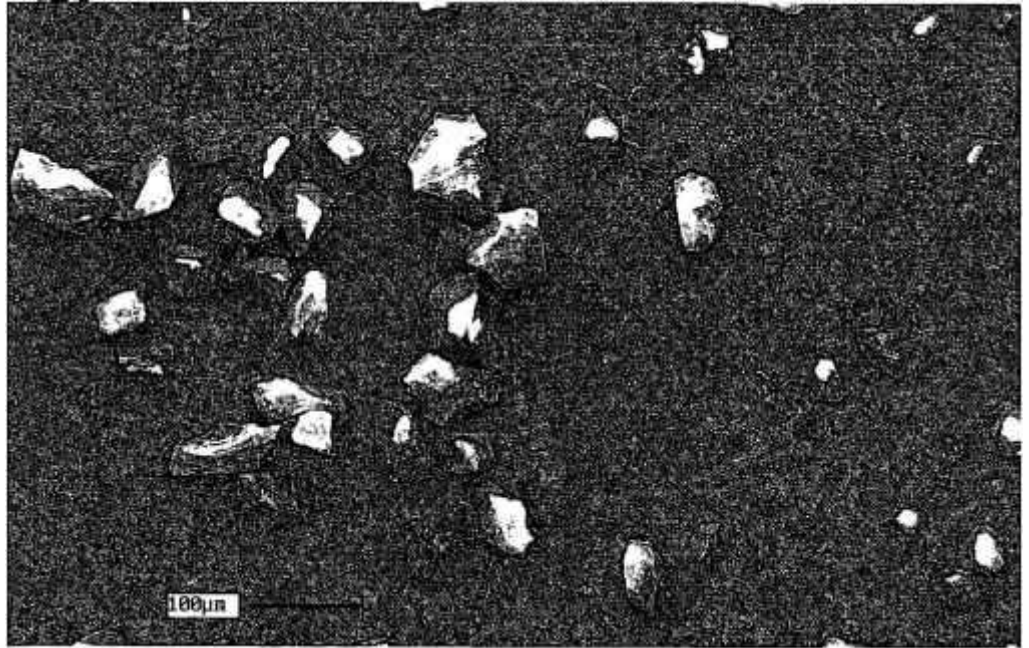
Em termos da morfologia das partículas observadas, pode-se dizer que todas, com exceção do ZrB_2 , apresentam partículas com formas angulares, caracterizadas pela baixa razão de aspecto e superfície lisa. O ZrB_2 apresenta partículas de tamanho superior ao tamanho médio observado na forma achatada e lisa.

Tabela 3.1 - Características físicas e químicas dos pós utilizados.

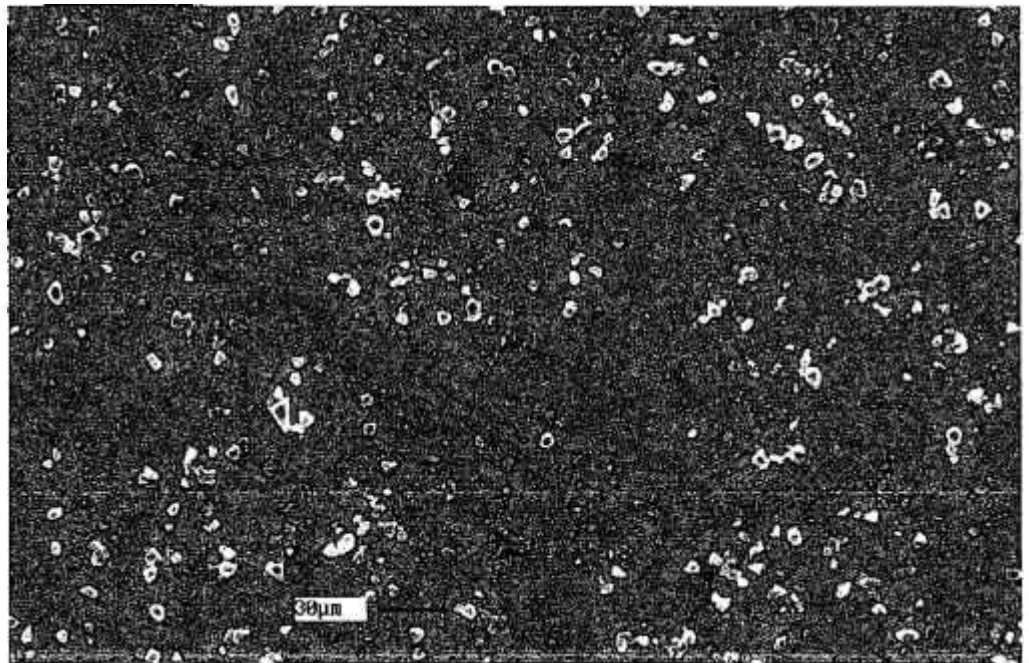
Material	Fabricante	Pureza (%)	Tamanho médio de partícula ⁺ (µm)	Maior partícula encontrada ⁺ (µm)	Área específica* (m ² /g)	Principais impurezas* (% em peso)
B ₂ O ₃	Carlo Erba	>98	40	100	-	-
SiC (alfa)	EKG	95	1	6	11-13	Si livre 0,1 O max. 1,5 Al max. 0,05 Ca max. 0,1 Fe max. 0,05
B ₄ C	EKG	>99	2	25	15	-
ZrB ₂	EKG	-	15	80	-	-
Al ₂ O ₃ (alfa)	Alcoa	99,9	0,4	-	9	MgO 0,25
B (amorfo)	HCST	90	0,5	3	18	Mg max 6,0 O max. 4,5 H ₂ O ₂ max. 0,5
Si (metálico)	HCST	99,90	10	40	-	C max. 0,2 O max. 0,18

* Fornecidas pelo fabricante

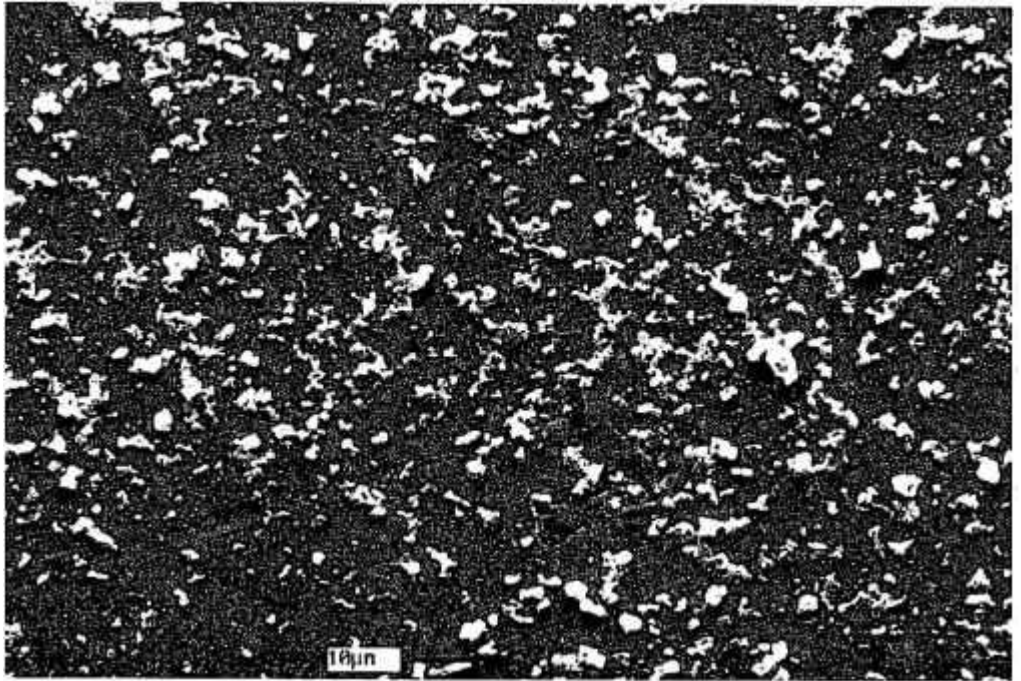
+ Medida por microscopia eletrônica de varredura



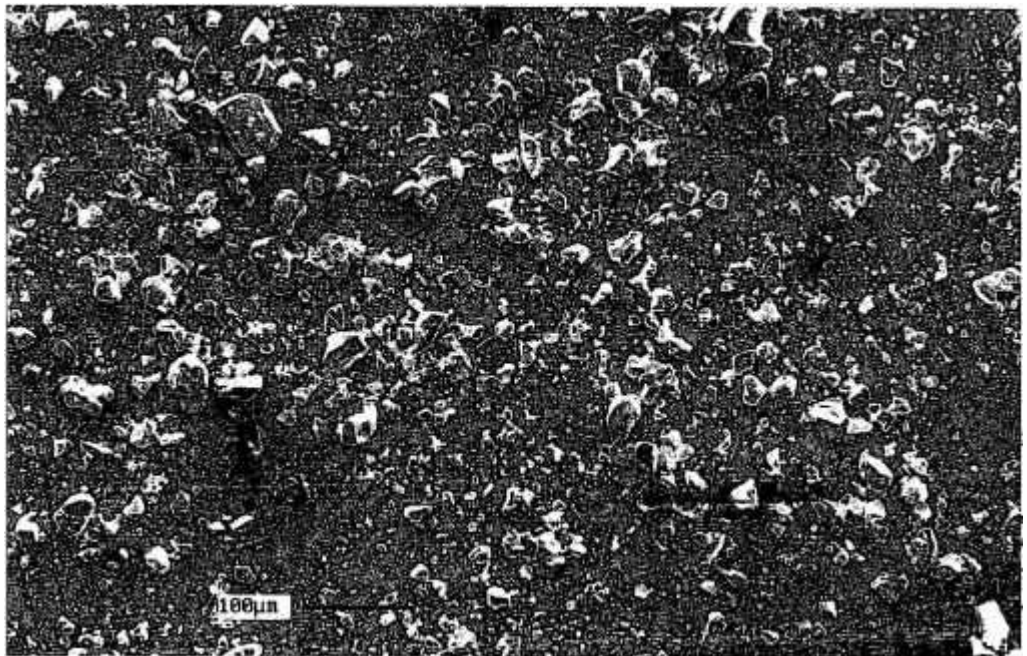
(a) B_2O_3 moído em moinho de bolas



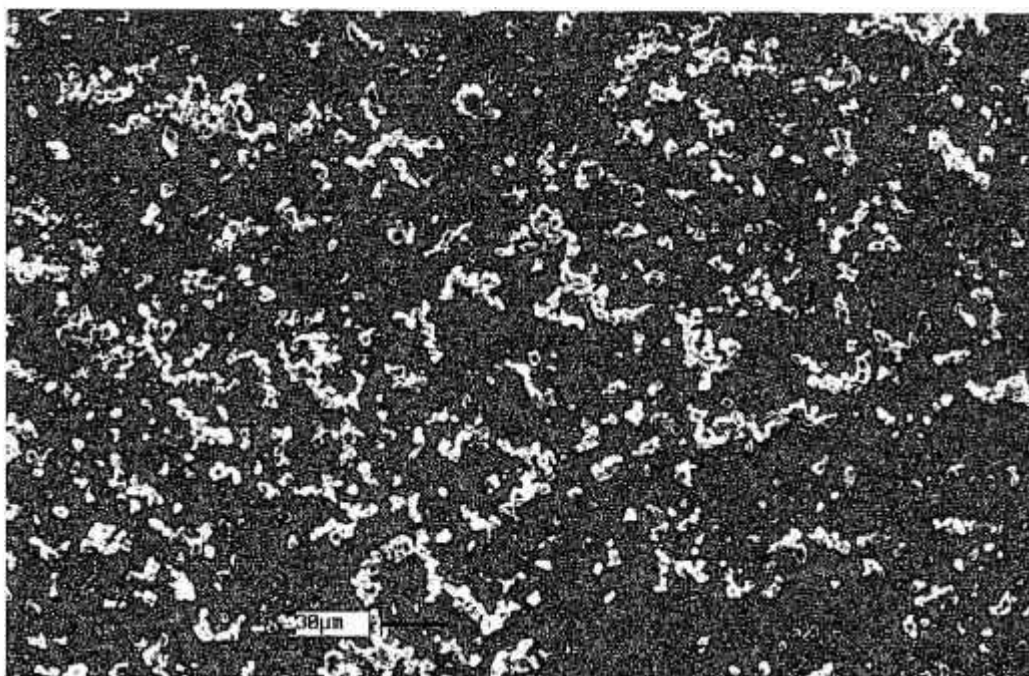
(b) Si metálico



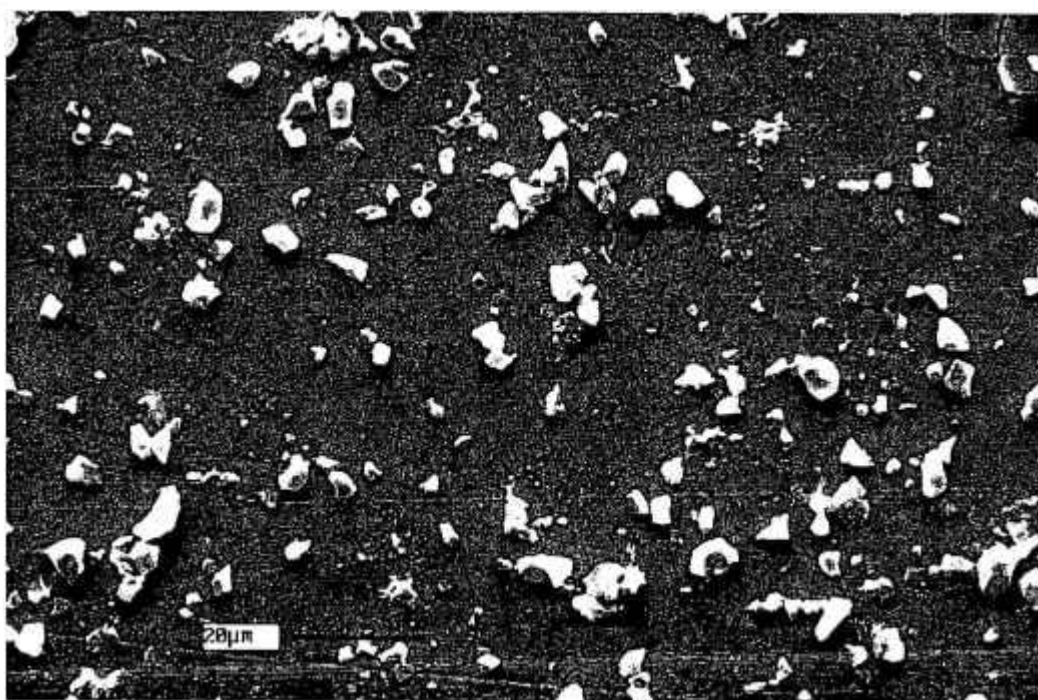
(c) SiC alfa



(d) ZrB₂



(e) Boro amorfo



(f) B₄C

Figura 3.5 - Micrografias dos pós obtidas por MEV.

3.2 - Fabricação do compósito CRFC 2D

O tecido de carbono, disposto em 8 camadas, foi impregnado manualmente com resina fenólica. Cada camada foi sobreposta à anterior no mesmo sentido do ordume e impregnada até completar a seqüência.

Em seguida, moldou-se a resina em autoclave, com aplicação de pressão de 0,3 MPa na temperatura de 130 °C, conforme figura 3.6. A taxa de aquecimento entre os patamares isotérmicos foi de 5 °C/min.

O compósito verde foi carbonizado com taxa de aquecimento de 20 °C/h em atmosfera de argônio, com patamar de 1 hora em 1000 °C e resfriado naturalmente dentro do forno. O laminado de CRFC foi acondicionado entre dois discos de grafite de 10 Kg cada para impedir a possível deformação causada pelas tensões geradas na retração da resina ao longo do processo de carbonização.

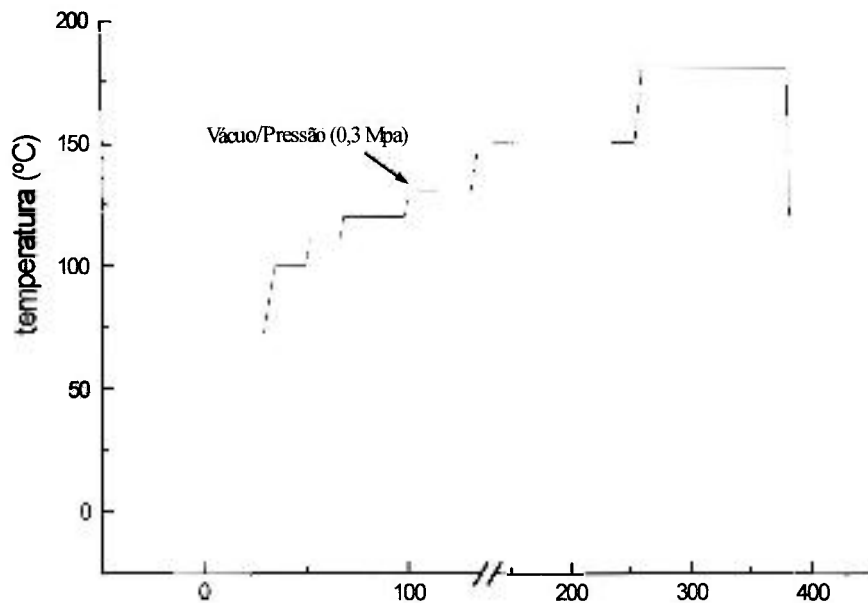


Figura 3.6- Ciclo de cura recomendado para resina Resafen 8121.

3.3 - Adição de partículas inibidoras da oxidação

As partículas de material cerâmico formadoras de vidro foram incorporadas ao CRFC durante a etapa de impregnação do tecido de fibras de carbono na forma de uma mistura com resina fenólica. Esta mistura foi obtida com agitação mecânica.

A variação da viscosidade da resina com a quantidade de pó adicionado foi medida a fim de se determinar o máximo de adição possível sem que ocorressem alterações significativas da viscosidade da resina de forma a dificultar a impregnação do tecido. A quantidade ideal determinada para o material particulado foi de 10 % em peso de resina e as composições utilizadas são mostradas na tabela 3.2. O cálculo para a determinação da porcentagem de inibidores no compósito carbonizado foi feito levando-se em consideração a perda de massa de 30% do tecido Ural t-10 e 56% da resina fenólica, no tratamento de carbonização. estes valores foram determinados por análises termogravimétricas até 1000°C em atmosfera inerte, com fluxo de argônio de 100 ml/min.

O compósito CC_U foi fabricado com fibras de carbono Ural T-10 e o CC_T fabricado com fibras T-300 Torayca.

3.4 - Formação do recobrimento cerâmico

O substrato de CRFC foi colocado em um cadinho de grafite e completamente envolvido pela mistura de pós cementantes compactada manualmente em sucessivas etapas de modo a obter um compactado homogêneo, sem grandes variações de densidade, mostrado esquematicamente na figura 3.7.

Após a secagem em 200°C por 16 horas, o sistema foi aquecido até 1750°C por 3 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min. em forno de resistência de grafite, utilizando fluxo de gás argônio para a formação do recobrimento cerâmico⁽⁴²⁾.

Terminado o tratamento térmico, o substrato foi facilmente removido do pó compactado cujo excesso na superfície foi retirado com pincel e jatos de ar.

Tabela 3.2 - Composições de partículas inibidoras adicionadas ao CRFC.

Amostra	Inibidores	
	% em peso de resina (impregnação)	% em peso do compósito (após carbonização)
CC _U s/ adit.	-	-
2BO	2% B ₂ O ₃	1,4
7BO	7% B ₂ O ₃	5,4
10BO	10% B ₂ O ₃	6,4
15BO	15% B ₂ O ₃	10,4
5BO5SC	5% B ₂ O ₃ + 5% SiC	7,1
5BO5ZB	5% B ₂ O ₃ + 5% ZrB ₂	7,3
5BO5BC	5% B ₂ O ₃ + 5% B ₄ C	7,5
5BO5SO	5% B ₂ O ₃ + 5% SiO	7,3
5B5BC	5% boro + 5% B ₄ C	8,8
10B	10% boro	8,8
10BC	10% B ₄ C	8,6
CC _T s/ adit.	-	-
10B	10% boro	6,6
5B5ZB	5% boro + 5% ZrB ₂	7,1
5B5BC	5% boro + 5% B ₄ C	6,9

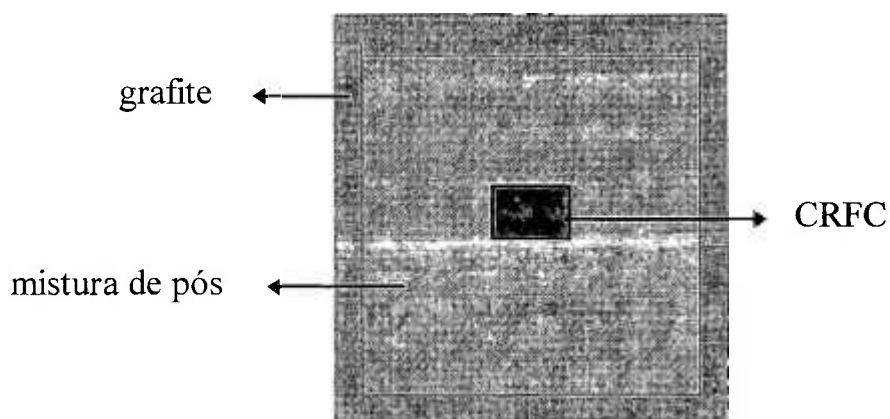


Figura 3.7 - Desenho esquemático da montagem do cadinho para a cementação.

Quatro composições diferentes das misturas de pós foram utilizadas na tentativa de conseguir camadas de recobrimento de diferentes composições, mas todas contendo como componente principal o α SiC. As composições testadas são mostradas na tabela 3.3. Os pós foram misturados a seco em moinho de bolas e passados em peneira # 200 para desaglomeração e homogeneização da mistura.

A diferença básica das misturas propostas em relação à desenvolvida por Rogers⁽⁴²⁾ está na introdução do ZrB_2 , substituindo o silício na composição 4 e variações desta com a introdução de silício e boro, composições 2 e 3 respectivamente.

Tabela 3.3 - Composições do pó utilizadas na cementação.

Composição	Porcentagem em peso dos pós (%)
1	$60SiC + 30Si_{(metálico)} + 10 Al_2O_3^{(42)}$
2	$30ZrB_2 + 30SiC + 30Si_{(metálico)} + 10Al_2O_3$
3	$30ZrB_2 + 30SiC + 30B_{(amorfo)} + 10Al_2O_3$
4	$40ZrB_2 + 50SiC + 10Al_2O_3$

3.5 - Caracterização microestrutural por microscopia óptica

As microestruturas do compósito CRFC comercial e dos compósitos obtidos em laboratório foram caracterizadas por microscopia óptica com luz polarizada. Amostras foram preparadas por técnicas ceramográficas, utilizando pasta de diamante e de alumina no polimento da seção transversal do laminado embutido em resina.

A técnica de microscopia óptica com luz polarizada pode ser usada para identificar regiões com forte orientação do plano basal. O ângulo formado pelo plano basal com o sistema ótico determina a cor observada. Quando o plano basal é paralelo ao sistema ótico,

a cor é rosa, figura 3.8. Se o plano basal forma um ângulo com o sistema óptico, a cor será azul ou amarela. Rotacionando a região azul em 90° obtém-se o amarelo⁽⁵⁶⁾.

As cores amarela e azul são indicativas das extremidades prismáticas expostas na superfície. A coloração púrpura é indicativa do plano basal, ou seja, a superfície do plano de lamela de carbono está paralela ou perpendicular ao plano da superfície polida.

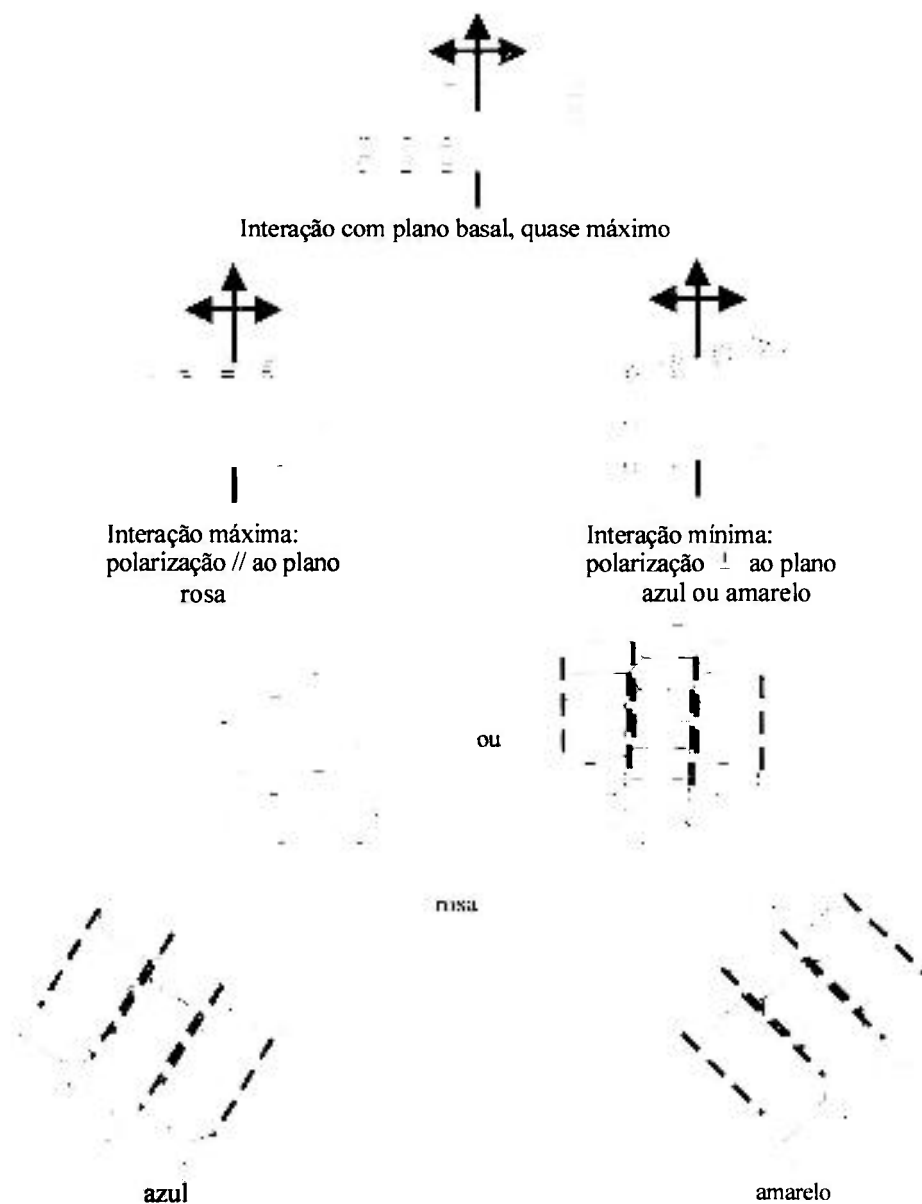


Figura 3.8 - Interferência de cores obtidas por microscopia ótica de luz polarizada em materiais carbonosos⁽⁵⁶⁾.

3.6 - Caracterização microestrutural por MEV

A microestrutura do compósito antes e depois da oxidação, as observações da camada de recobrimento e as interfaces desta com o CRFC e o mapeamento de partículas inibidoras foram realizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento LEO mod. 435 Vpi com EDS da Oxford mod. 7059 acoplado. A análise química da camada de recobrimento foi realizada por EDS (Energia Dispersiva de Raios-X).

Amostras foram preparadas segundo procedimentos ceramográficos utilizando pasta de diamante de 1 μm no polimento.

3.7 - Determinação das fases presentes no recobrimento

A análise estrutural dos materiais utilizados bem como a identificação das fases presentes na camada de recobrimento antes e após a oxidação do compósito foram realizadas pelo método de difração de raios-X, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ e varrendo as amostras de 0 a 70° com velocidade de 1°/min.

Na avaliação das fases presentes no recobrimento em função da profundidade da camada, pequenas quantidades de material foram arrancadas da amostra por polimento ceramográfico e novamente analisadas. A espessura da camada retirada em cada etapa do polimento foi de 20 a 30 μm , medida com um micrômetro de precisão.

3.8 - Análises termogravimétricas

A análise termogravimétrica é o método mais importante usado nas investigações do comportamento do CRFC durante a oxidação, da qualidade da proteção do recobrimento cerâmico e da perda de massa do compósito verde na carbonização.

As medidas da perda de massa e da taxa de oxidação do compósito CRFC dopado com partículas inibidoras e a do compósito recoberto com a camada de cerâmico refratário foram realizadas em um equipamento DuPont 2100 em atmosfera controlada.

Como a reação do carbono com o ar (oxigênio) é uma reação gás-sólido típica, a taxa de oxidação é influenciada pelo padrão do fluxo de gás na câmara, que deve ser

controlado com precisão durante o experimento⁽⁵⁷⁾. O fluxo de ar seco (<5000 ppm de umidade) da "air products" foi mantido constante em 100 ml/min.

A amostra foi suspensa em um cesto formado por fios finos de Pt/Pt-Rh 13% pendurado no braço da balança, como pode ser visto esquematicamente na figura 3.9, de modo a expor toda a superfície da amostra ao fluxo do ar e também para minimizar a turbulência ao seu redor.

A perda de massa foi medida em porcentagem da massa inicial e a taxa de reação (DTG), derivada da curva de perda de massa, em % perda de massa/min. Amostras com dimensões $7 \times 5 \times 3.5 \text{ mm}^3$ e peso aproximado de 250 mg foram utilizadas. Os corpos de prova foram previamente secos a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de nitrogênio dentro da câmara, resfriados até a temperatura ambiente e então aquecidas até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ao ar com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Alguns experimentos iniciais foram realizados com taxa de aquecimento de $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, devido a rapidez da análise e por se tratar, ainda, de uma etapa de avaliação do comportamento de certas composições de partículas cerâmicas como inibidoras da oxidação.

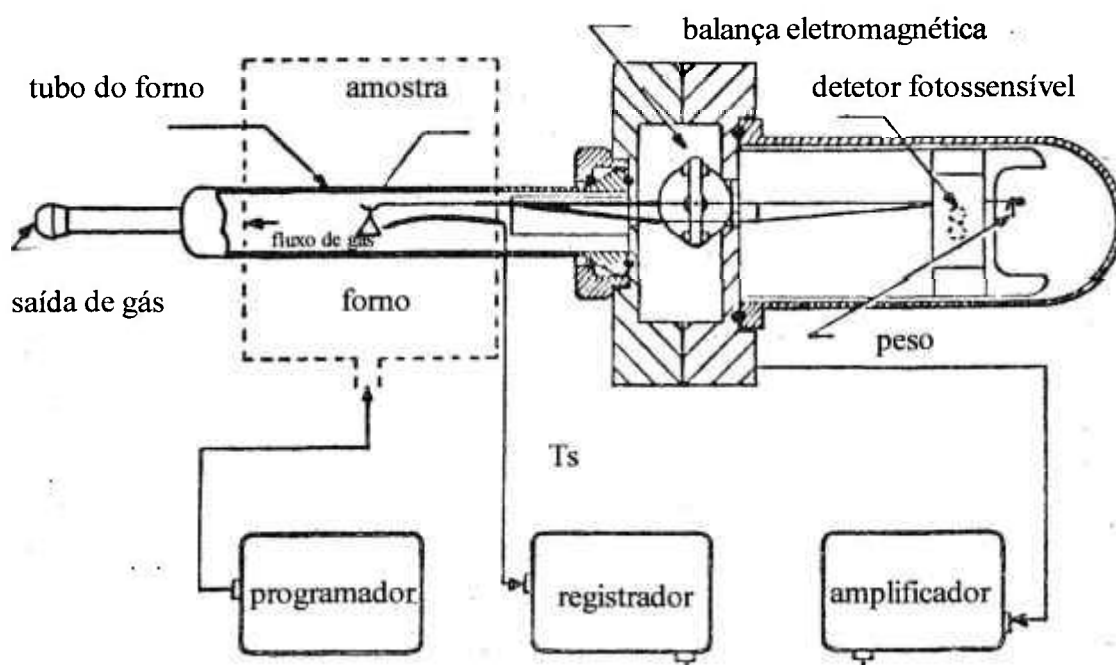


Figura 3.9 - Montagem do sistema para a análise termogravimétrica.

3.9 - Determinação da massa específica aparente

Determinou-se a massa específica aparente do compósito CRFC usando-se o método de Arquimedes, segundo a norma C 20 - 87 “*Standard Test Method For Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water*”⁽⁵⁸⁾.

Pequenas seções do laminado foram cortadas com serra de diamante e lavados em acetona no banho de ultra-som para a retirada do excesso de pó de carbono depositado na superfície de corte.

A massa seca (M_s) da amostra foi medida em balança analítica com precisão de 0,1 mg após a secagem em estufa a 110 °C. A massa imersa (M_i) foi determinada depois da fervura da amostra em água durante 2 horas, seguida de repouso por 12 horas. A massa úmida (M_u) foi medida após a retirada do excesso de água da superfície da amostra.

A massa específica aparente (M.E.A.) e a porosidade aparente (P) foram calculadas pelas equações 14 e 15 respectivamente.

$$MEA = \frac{M_s}{M_s - M_i} \quad (14)$$

$$P = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (15)$$

A massa específica das fibras de carbono foi determinada seguindo-se o procedimento estabelecido pela norma ASTM C 3800 “*Standard Test Method For Density of High Modulus Fibers, Sink Float Technique*”⁽⁸⁷⁾.

O princípio desta técnica consiste em buscar um solvente orgânico de massa específica conhecida na qual a amostra deve permanecer dispersa. Uma série de líquidos de massa específica conhecida é preparada a partir de misturas de tetracloreto de carbono ($m.e._{25\text{ C}} = 1,584 \text{ g/cm}^3$), com o 1,2 dibromoetano ($m.e._{25\text{ C}} = 2,1278 \text{ g/cm}^3$), num intervalo de 1,40 a 2,00 g/cm^3 com variações de 0,02 g/cm^3 .

Coloca-se as amostras secas em frascos contendo os solventes. Estes frascos são hermeticamente fechados, agitados e colocados em repouso à temperatura de 25°C. A

massa específica da fibra corresponde àquela do frasco no qual a amostra permanece dispersa.

3.10 - Ensaio de flexão em três pontos

Os ensaios de flexão em 3 e 4 pontos não são normalizados para o compósito carbono-carbono. A literatura sobre este tipo de ensaio admite diferenças nas dimensões (relação vão/espessura) dos corpos-de-prova e nas condições de ensaio, fato que dificulta a comparação dos resultados obtidos neste com aqueles apresentados por outros autores.

O mesmo problema ocorre com os cerâmicos de alto desempenho ⁽⁹²⁾. Caso em que se encontram três normas de diferentes procedências, todas distintas entre si. A ASTM propõe uma norma de ensaio de flexão em três pontos para o compósito de fibra de carbono com matriz plástica (resina epóxi), que não é o caso do CRFC, cuja matriz carbonosa tem características que se assemelham mais aos cerâmicos.

3.10.1 - Módulo de resistência à flexão

Num ensaio de flexão em 3 pontos, a relação vão/espessura dos corpos de prova é um parâmetro importante a ser considerado. Dependendo da relação utilizada, a falha pode ocorrer por flexão ou por delaminação do compósito, conseguindo-se assim propriedades diferentes do material.

Um método é proposto para a determinação da relação (v/e) dos corpos de prova no ensaio de flexão em 3 pontos para C/C unidirecional ^(93,94). Este sugere o levantamento de uma curva experimental “Módulo de rigidez a flexão (Ef) x Relação vão/espessura (v/e), no ensaio de flexão em três pontos, de corpos de prova com diferentes relações v/e nas mesmas condições de ensaio até a determinação da relação, acima da qual o módulo de Elasticidade é constante. A figura 3.10 mostra os valores obtidos segundo este procedimento. O menor valor da relação v/e para o qual o módulo tende a um valor constante é adotado como padrão.

No ensaio de flexão utilizou-se uma máquina de ensaios INSTRON - modelo 4301. A velocidade de ensaio foi de 0,5 mm/min ⁽⁹²⁾ e a relação v/e = 25 calculado segundo o procedimento descrito anteriormente. O dispositivo utilizado para o ensaio é mostrado na figura 3.11.

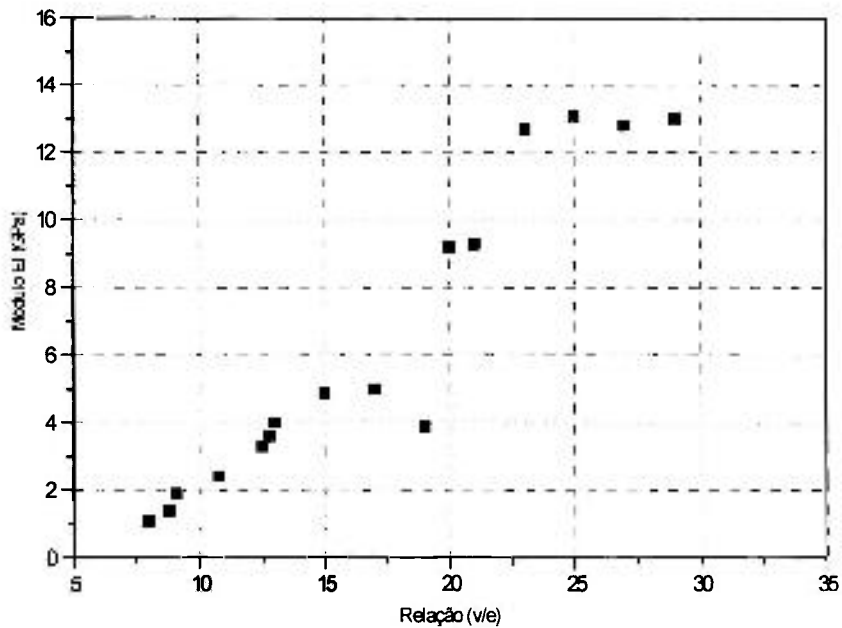


Figura 3.10 - Relação entre o módulo E_f e a razão vão espessura medidos para o CRFC.

A tensão de ruptura σ_f e o módulo de rigidez à flexão E_f foram calculados segundo as equações:

$$\sigma_f = 1,5 \times \frac{P.l}{(b.d^2)} \quad (16)$$

$$E_f = \frac{l^2 \cdot \sigma_f}{(6d.D)} \quad (17)$$

Onde:

- P = carga de ruptura
- b = largura do corpo-de-prova
- d = espessura do corpo-de-prova
- l = vão
- D = flecha no instante da falha

O valor de D na equação 17 é obtido levando-se em consideração somente o ponto de falha da curva Carga x Deflexão, mostrado esquematicamente na figura 3.12.

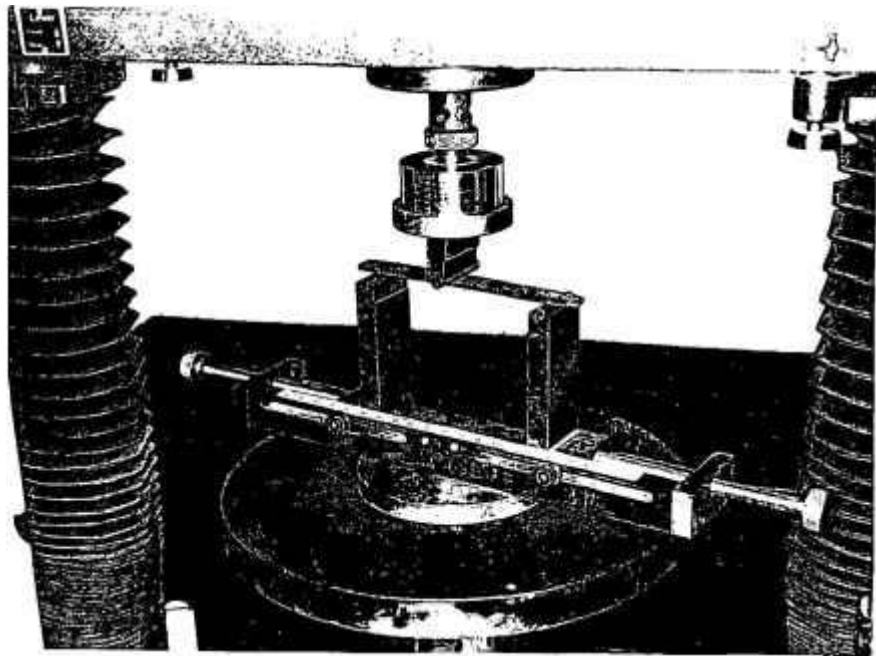


Figura 3.11 - Detalhe do dispositivo utilizado no ensaio de flexão em 3 pontos.

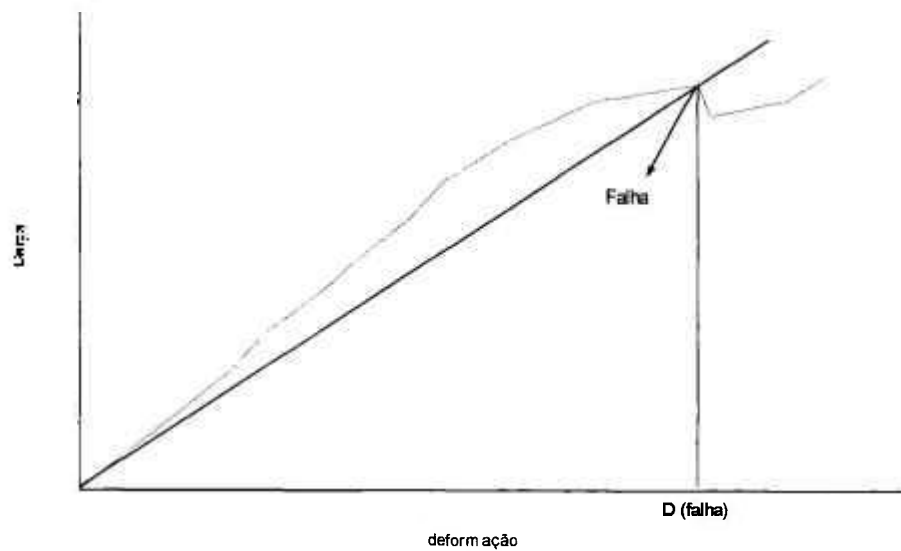


Figura 3.12 - Determinação do valor da flecha (D) no instante da falha.

3.10.2 - O parâmetro de Weibull

A distribuição de Weibull é a ferramenta estatística mais utilizada para materiais que exibem fratura frágil como os cerâmicos e o CRFC. Em razão da fragilidade destes materiais, eles se tornam susceptíveis à falha em uma ampla faixa de tensões, como conseqüência de se encontrar o defeito crítico no volume ensaiado.

Como os defeitos são distribuídos aleatoriamente nestes materiais, o aspecto estatístico fica evidenciado pelo espalhamento dos valores de resistência mecânica obtidos.

A estatística de Weibull se baseia na analogia e no fato de uma corrente não ser mais forte do que seu elo mais fraco. Nos materiais frágeis, estes elos podem ser representados por pequenos volumes do material contendo uma falha. O elo mais fraco seria o equivalente à região que contém a maior falha.

A distribuição de Weibull é dada pela equação da probabilidade de fratura cumulativa (P):

$$P = 1 - \exp \left[- \frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (18)$$

onde:

P = probabilidade de fratura

V = volume do material ensaiado

V₀ = volume padrão

m = módulo de Weibull

σ = tensão de ruptura do material

σ₀ = parâmetro de ajuste

σ_u = tensão abaixo da qual a probabilidade de fratura é zero.

Para uma amostragem com volume constante, a equação 18 pode ser simplificada para:

$$P = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (19)$$

As constantes m, σ₀, σ_u são conhecidas como parâmetros de Weibull, onde σ_u é a tensão abaixo da qual a probabilidade da fratura ocorrer é zero, σ₀ é a tensão característica,

cuja probabilidade de fratura é 0,632 e m é o módulo de Weibull, que descreve a distribuição de tamanhos dos defeitos e assim o espalhamento dos dados. O parâmetro m não é uma propriedade dos material mas reflete a forma da população de defeitos no material.

A determinação dos parâmetros é feita modificando-se a equação de forma a transformá-la na equação de uma reta:

$$\ln \ln \frac{1}{1-P} = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad (20)$$

Usando regressão linear é possível determinar os valores dos parâmetros m e σ_0 .

3.11 - Porosimetria de mercúrio

A porosimetria de mercúrio é um método prático para a determinação da distribuição e volume de poros abertos em materiais. O mercúrio não molha a maioria dos materiais e, portanto, uma certa pressão deve ser aplicada para que este possa penetrar um poro na superfície evacuada de um material compacto.

No porosímetro, um recipiente especial é carregado com a amostra seca, evacuado e preenchido com mercúrio. A pressão aplicada ao mercúrio causa a penetração nos poros maiores do que um tamanho específico. O diâmetro do poro penetrado D , a uma dada pressão P é calculado pela equação de Washburn:

$$D = -\frac{4\sigma \cos \theta}{P} \quad (21)$$

onde:

D = diâmetro do poro (μm)

σ = tensão superficial do mercúrio

θ = ângulo de contato mercúrio/superfície

P = pressão aplicada

O equipamento utilizado foi o Pore Sizer 9310 da Micromeritics com capacidade de aplicação de pressão de 30.000 psi.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Análise microestrutural

É conhecido que a reatividade do compósito frente à oxidação está associada à sua área específica disponível e a fração desta que é ativa. A área específica ativa é fortemente controlada pela proporção de ligações expostas nos planos superficiais e esta é determinada pela microestrutura⁽⁷¹⁾.

Da mesma forma as propriedades termomecânicas são influenciadas pela rede de trincas presentes no compósito. Para o CRFC 2D, a expansão térmica depende da extensão na qual a expansão do sólido pode ser acomodada dentro das trincas, enquanto a resistência mecânica é governada pelo tamanho, número e orientação das trincas⁽⁷²⁾.

As figuras de 4.1 a 4.3 mostram aspectos da microestrutura dos compósitos utilizados neste trabalho, obtidos por microscopia óptica. As fibras orientadas no sentido longitudinal ao plano do papel são representadas na figura por F_L , as fibras orientadas no plano perpendicular ao do papel por F_T , os poros entre as fibras por P, as trincas entre as fibras por T e os vazios entre os feixes de fibras e no encontro dos mesmos por V. As regiões escuras nas fotomicrografias são relativas aos vazios. Em alguns pontos estes vazios foram preenchidos pela resina de embutimento.

Aspectos da microestrutura do compósito CRFC-2D reforçado com tecido de fibras de carbono *Twill* Ural t-10 Ekho A, fabricado com apenas um ciclo de impregnação / carbonização com resina fenólica, identificado como CC_U , é apresentado na figura 4.1 (a). A fotomicrografia óptica revela a presença de vazios entre os feixes de fibras devido à retração da resina durante a carbonização que variam de 100 a 800 μm de tamanho e poros entre as fibras da ordem de 100 μm .

O CRFC-2D reforçado com tecido de fibra de carbono *plain* Torayca, fabricado com um ciclo de impregnação/carbonização com resina fenólica, identificado como CC_T , tem a sua microestrutura caracterizada pela presença de poros entre os feixes e entre as fibras de um mesmo feixe, de forma esférica provavelmente oriundos do aprisionamento de substâncias voláteis durante o ciclo de cura da resina, com tamanho de até 200 μm e trincas que atravessam toda a região da matriz entre as fibras (figura 4.2.a).

A microestrutura do compósito comercial CRFC 2D Kkarb, fabricado com tecido de fibra de carbono *satín*, impregnado e densificado com misturas de piche e resina,

grafitizado, denominado CC_K é caracterizada por trincas dentro do feixe que atravessam toda a sua superfície. Uma menor quantidade de poros foi observada (figura 4.3.a).

A matriz carbonosa pode exibir uma grande variedade de estruturas e texturas, que vai de amorfo até a estrutura cristalina do grafite, e podem ser controladas pela natureza do precursor, pelo método de processamento e pela temperatura de tratamento térmico final.

O carbono não grafitico possui uma estrutura lamelar, grosseiramente desordenada, onde os átomos de carbono estão arranjados hexagonalmente para formar uma camada de planos semelhante à do grafite, mas são severamente limitadas na extensão e altamente defeituosa.

Embora seja encontrado algum empilhamento das camadas defeituosas, não existe um empilhamento regular seqüencial como no grafite, e a estrutura é turbostática, isto é, camadas rotacionam aleatoriamente no eixo C. As dimensões do empilhamento e seu grau de perfeição dependem das condições do tratamento térmico e do material de partida ou precursor.

Regiões da matriz com suficiente sobreposição das camadas podem ser detectadas por difração de raios-X e aparecem na forma alargada dos picos 002 e 100. Se a extensão destas regiões atingem a escala de dezenas ou centenas de micrômetros elas podem ser facilmente identificadas pela anisotropia óptica no microscópio com luz polarizada⁽⁷³⁾.

O carbono grafitico apresenta um perfeito ordenamento das camadas hexagonais, quando tratados em temperaturas acima de 2400 °C. O pico 002 aparece no padrão de difração bem mais definido e mais próximo do ângulo característico da distância interplanar 0,335 nm, e também pode ser observado o aparecimento gradual dos picos h,k,l $h,k \neq 0$ que nunca são observados nos carbonos não grafitizáveis.

As figuras de 4.1 (b) a 4.3 (b) mostram as fotomicrografias dos compósitos CC_U , CC_T , e CC_K , respectivamente, obtidas por microscopia óptica com luz polarizada.

As matrizes dos compósitos CC_U e CC_T são essencialmente isotrópicas, caracterizadas pela coloração púrpura, formadas a partir da resina fenólica que produz uma estrutura desordenada de carbono vítreo. O compósito CC_T apresenta pequenas regiões entre as fibras caracterizadas pela anisotropia óptica devida à grafitização sob tensão da matriz. O compósito CC_U desenvolve a mesma estrutura mas em menor quantidade. Considerando que a matriz carbonosa dos dois compósitos é do mesmo tipo, a pouca grafitização destas regiões se deve, principalmente, às características das fibras utilizadas.

O tecido de fibras usado na fabricação do compósito CC_U não possui fibras de carbono com uma estrutura estável por causa da baixa temperatura de tratamento térmico a

qual ela foi submetida no processo de fabricação e, portanto, tem um pobre ordenamento da sua estrutura conforme discutido na seção 3.1.1. Durante o tratamento de carbonização do compósito, algumas reações ainda ocorrem nesta fibra com a conseqüente liberação de compostos contendo carbono, oxigênio e nitrogênio, que no final resulta em um encolhimento volumétrico. É claro que a resina fenólica precursora da matriz também sofre uma contração durante o processo de carbonização, então, a proporção do encolhimento de cada uma destas fases influencia de maneira significativa na adesão fibra/matriz no compósito carbonizado. A figura 4.4 mostra as fibras de carbono descoladas da matriz no compósito CC_U. Desta forma, as tensões desenvolvidas na interface fibra/matriz são menores e em alguns pontos inexistentes, diminuindo a extensão da grafitação sob tensão da matriz do compósito CC_U.

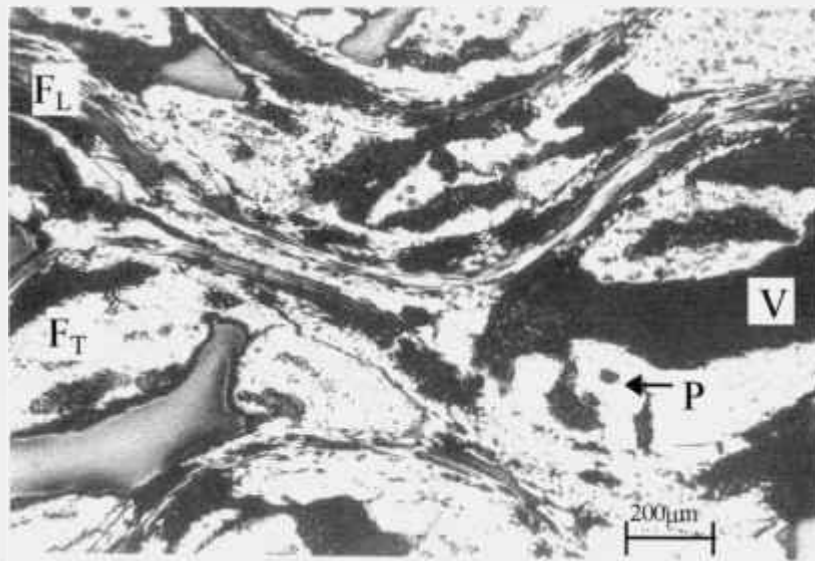
Outro aspecto importante, mostrado na figura 4.4, está relacionado com a forma das fibras empregadas. A fibra Ural T-10 do compósito CC_U apresenta a seção transversal na forma de um grão de feijão. Estas fibras normalmente são melhor impregnadas do que as fibras com seção circular, e são empregadas em compósitos estruturais onde se requer maiores valores de resistência à compressão e de alto módulo de cisalhamento. As fibras com seção transversal circular desenvolvem alto módulo e alta resistência à tração.

O compósito CC_K, fig. 4.3 (b), apresenta também uma matriz opticamente isotrópica, com regiões de anisotropia entre as fibras e adicionalmente uma larga região localizada preferencialmente nos espaços entre os feixes de fibras, provenientes do preenchimento durante as etapas de densificação, que desenvolveram uma microestrutura caracterizada por pequenos pontos de anisotropia (cor amarelada), com domínio óptico de 2 a 10 μm , denominada de textura óptica de mosaico grosso⁽⁵⁶⁾. Esta microestrutura se deve à utilização de uma mistura de resina e piche nas etapas de densificação do compósito.

A fig.4.5 mostra o difratograma de raios-X dos compósitos citados. Embora a matriz do CC_T e CC_U sejam do mesmo tipo, o padrão de difração do CC_T é influenciado pela quantidade das fibras de carbono T-300 grafitada (figura 3.1).

O compósito CC_K apresenta uma estrutura grafitada, caracterizada pela maior definição do pico 002 no padrão de difração. Este aspecto é influenciado pela quantidade de matriz oriunda de piche, que é grafitável a temperaturas de tratamento de 2400 °C a qual o compósito foi submetido.

A densidade e a porosidade aparente medidas pelo método de Arquimedes⁽⁵⁸⁾ para os três compósitos são mostradas na tabela 4.1.

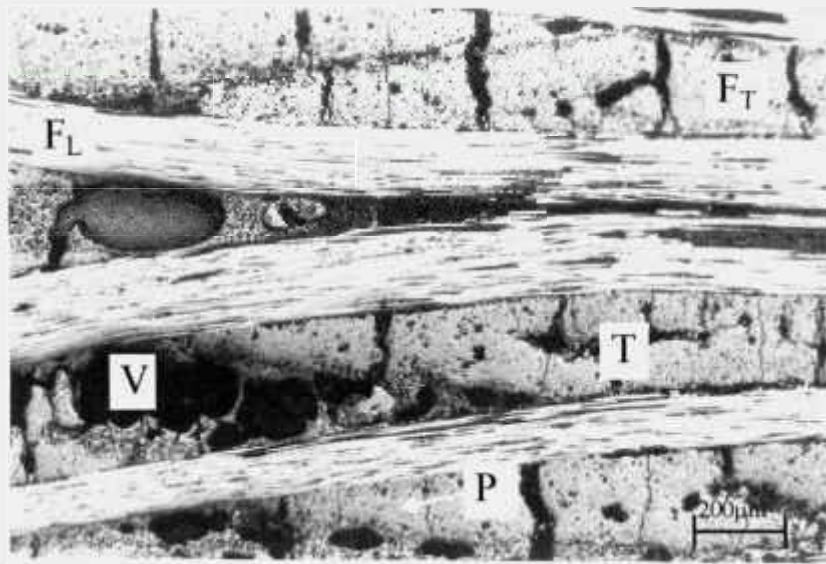


(a)

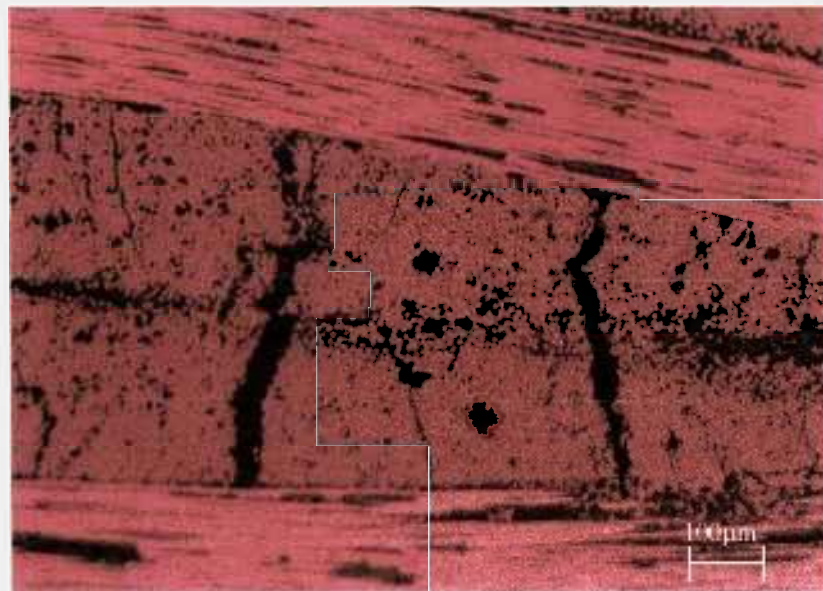


(b)

Figura 4.1 - Fotomicrografia do compósito CC_U (a) obtida por Microscopia óptica e (b) obtida por Microscopia óptica com luz polarizada, mostrando a natureza isotrópica da matriz carbonosa (coloração rosa).

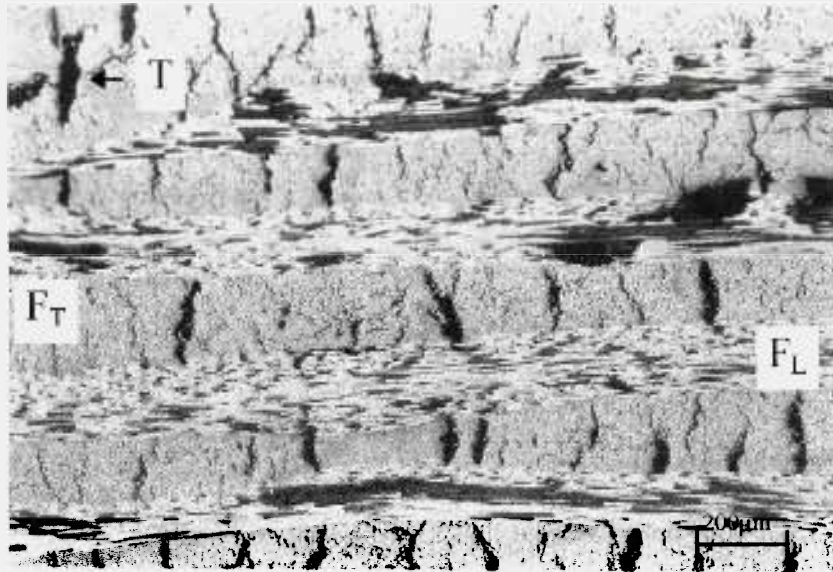


(a)



(b)

Figura 4.2 -Fotomicrografia do compósito CC_T (a) obtida por Microscopia óptica e (b) obtida por Microscopia óptica com luz polarizada , mostrando pequenos pontos entre as fibras com matriz anisotrópica causada pela grafitação sob tensão (coloração amarela).

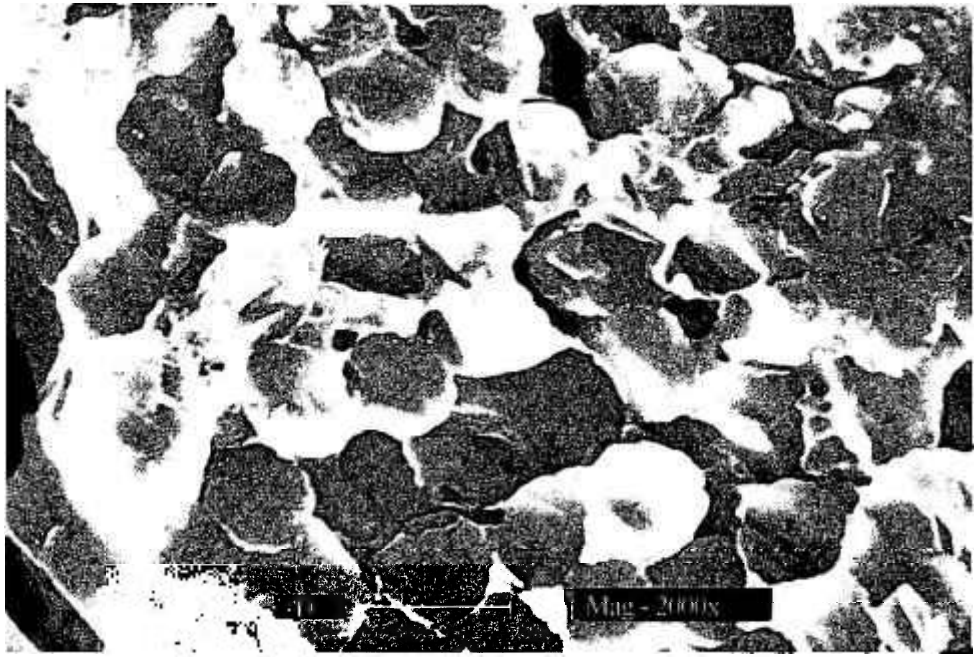


(a)



(b)

Figura 4.3 - Fotomicrografia do compósito CC_{κ} (a) obtida por Microscopia ótica e (b) obtida por Microscopia ótica com luz polarizada, mostrando regiões com de anisotropia óptica da matriz oriunda da mistura resina + piche (cor amarela).



(a)



(b)

Figura 4.4 - Aspectos da adesão entre fibra e matriz do compósito CC_T (a) e CC_U (b).

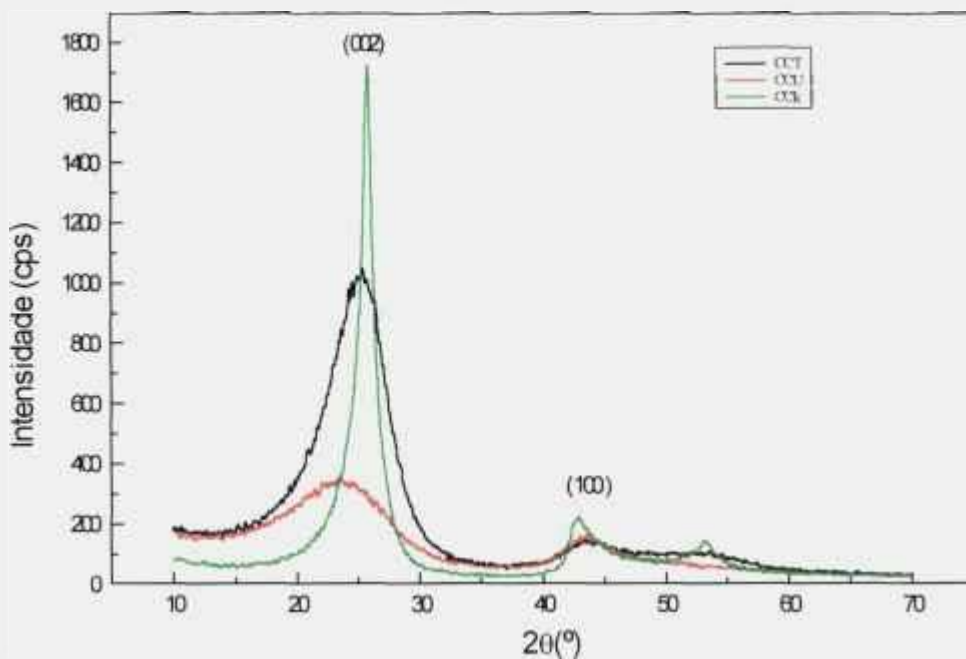


Figura 4.5 - Difratoograma de raios-X dos compósitos CRFC 2D.

Tabela 4.1 - Medidas de Massa Específica e Porosidade obtidas pelo método de Arquimedes⁽⁵⁸⁾.

CRFC	Porosidade aparente (%)	Massa específica (g/cm ³)
CC _U	40	1,08
CC _T	18	1,30
CC _K	6	1,46

4.2 - Comportamento à oxidação do compósito sem proteção antioxidante

A figura 4.6 mostra a perda de massa pela oxidação dos compósitos CC_U e CC_T , produzidos em laboratório e do compósito comercial CC_K , medida em função da temperatura com aquecimento a uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e com fluxo de ar seco de $100\text{ ml}/\text{min}$.

A temperatura de início da oxidação do compósito, a temperatura para 100 % de perda de massa e a temperatura de transição para zona II (figura 2.8), onde a taxa de reação é controlada pela difusão do oxigênio pelos poros, são mostradas na tabela 4.2.

O compósito CC_U apresenta as mais baixas temperaturas de início da oxidação e de gaseificação total mas, em contrapartida, oxida com uma taxa de reação menor ($2,5\%/ \text{min}$), obtida pela derivada da curva de perda de massa, a despeito da maior área superficial exposta. Esta fato se deve, provavelmente, à presença das fibras de carbono carbonizadas em mais baixas temperaturas. As fibras T-10 Ural Ekho A, mesmo após o tratamento térmico a 1000°C a que o compósito foi submetido, possuem uma estrutura altamente desordenada, com porosidade aberta e uma provável atividade superficial devido às ligações incompletas da estrutura, tornando-as mais reativas e mais suscetíveis à oxidação. Podendo ocorrer, portanto, a oxidação preferencial das fibras antes da matriz carbonosa. A taxa de oxidação do compósito depende da taxa de oxidação dos componentes.

O compósito CC_K apresenta as temperaturas de transição para a zona II e de perda total de massa por oxidação mais altas, quando comparado ao CC_T , devido à maior resistência à oxidação da matriz grafitizada, que desenvolve a estrutura tipo lamelar, e também pelo menor valor de porosidade aberta. O CC_T oxida com a maior taxa de reação $4,5\%/ \text{min}$ contra $3,5\%/ \text{min}$ do CC_K , indicando a maior reatividade da matriz. A matriz de maior área específica oriunda da resina e carbono não grafitizável é a mais reativa e isto parece ser aplicável mesmo quando a área específica é reduzida pelo fechamento dos poros. Provavelmente isto ocorre porque os poros são facilmente abertos pelos gases reagentes. O carbono que apresenta anisotropia óptica tem sempre a menor superfície exposta e portanto a mais alta resistência à oxidação⁽⁶⁹⁾. Resultados semelhantes foram encontrados por Dhimi⁽⁹⁷⁾.

A microestrutura derivada da matriz, a porosidade e o acesso da atmosfera oxidante são fatores que controlam a reatividade do CRFC. Desta forma, a temperatura de transição para a zona II da reação de oxidação cresce do compósito mais poroso (CC_U) para o de maior massa específica (CC_K).

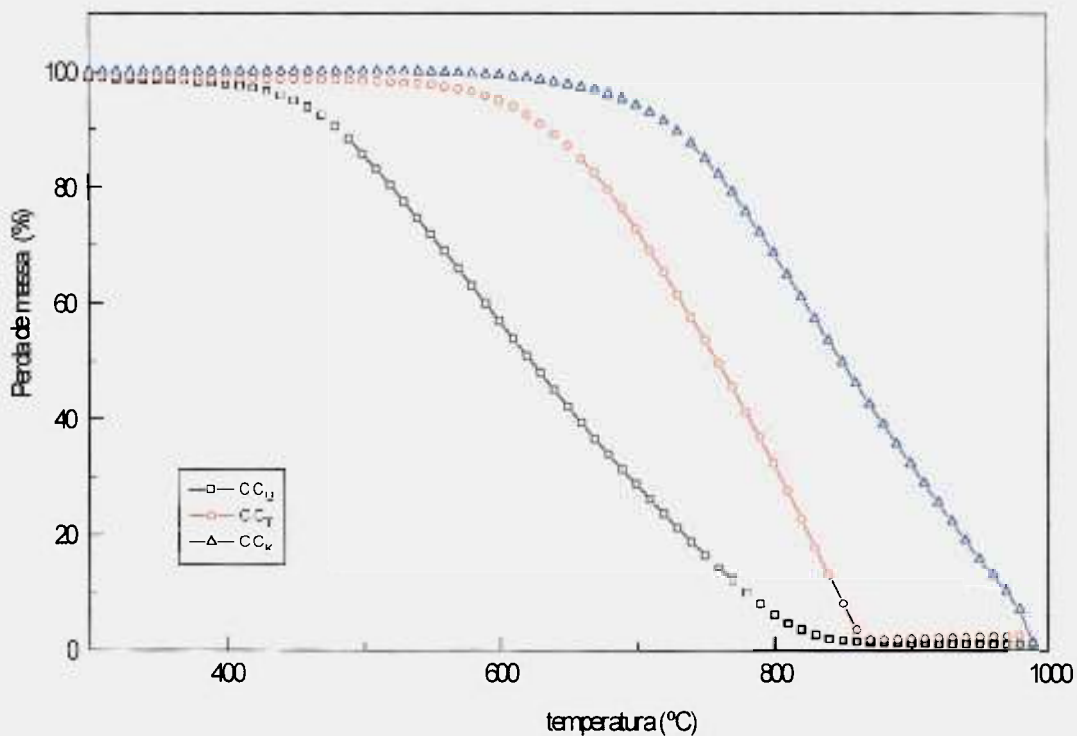


Figura 4.6 - Perda de massa por oxidação do compósito CRFC sem proteção antioxidante.

Tabela 4.2 - Características do compósito CRFC oxidado ao ar.

Compósito	Tratamento térmico (°C)	tipo de matriz	Temp. início da oxidação (°C)	Temp. transição zona II (°C)	Temp. de 100% perda massa(°C)
CC _U	1000	isotrópica	400	500	850
CC _T	1000	isotrópica	550	700	870
CC _K	2400	Mosaico grosso	600	770	990

4.3 - Oxidação do compósito com matriz inibida

A investigação à respeito da eficácia do emprego de partículas cerâmicas formadoras de vidro como inibidoras da oxidação do CRFC, adicionadas juntamente com a resina na impregnação da pré-forma de fibras de carbono, foi realizada em duas etapas.

Na primeira fase, buscou-se avaliar o comportamento à oxidação do CRFC com quantidades crescentes de partículas de B_2O_3 moído até o limite de adição descrito na seção 3.3. Também foram avaliados nesta etapa os sistemas contendo misturas de B_2O_3 com outros materiais cerâmicos (SiC , ZrB_2 , B_4C e SiO_2), no intuito de formar vidros de borosilicatos, vidro de boro modificado com zircônio, além do vidro de boro.

As adições do material particulado não modificaram a massa específica e porosidade aparentes do compósito de maneira significativa e as medidas de perda de massa por oxidação foram realizadas por análises termogravimétricas, com taxa de aquecimento de $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, até $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de $100\text{ ml}/\text{min}$ de ar sintético seco.

Numa segunda etapa, compararam-se os melhores resultados conseguidos foram comparados ao sistema de inibidores contendo boro amorfo e mistura deste com carvão de boro. Nessa etapa, foram utilizados os compósitos CC_U e CC_T e os testes de oxidação realizados com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e mantido o mesmo fluxo de gás. Os dois compósitos foram usados com o objetivo de comparar o desempenho dos inibidores na proteção de materiais com características de reatividade diferentes, mais especificamente, das fibras Ural T-10, carbonizadas em temperaturas abaixo de 800°C , e as fibras T-300 Toray, estabilizadas e carbonizadas em 1400°C .

4.3.1 - Influência da adição de B_2O_3 e outros materiais cerâmicos

O B_2O_3 , introduzido na forma cristalina na matriz do compósito, transforma-se em vidro após o tratamento térmico de carbonização a 1000°C . Mesmo em pequenas quantidades $\cong 1,4\%$ em peso do compósito (amostra 2BO), este já começa a ser efetivo na inibição da oxidação e o efeito é maior com o aumento da quantidade adicionada. A temperatura de início de oxidação é deslocada de $400\text{ }^\circ\text{C}$ do compósito sem inibidores para $600\text{ }^\circ\text{C}$ com $6,4\%$ de B_2O_3 (amostra 10BO), como mostrado na figura 4.7. Todos os compósitos são estáveis até 400°C , exceto o 15 BO que começa a perder massa em temperaturas mais baixas.

O B_2O_3 desloca a temperatura de transição para a zona II de aproximadamente $150^\circ C$, quando comparado ao CC_U sem inibidores (figura 4.8). A taxa de reação do compósito 10 B na zona II, calculada como porcentagem em peso da amostra original, é menor, indicando a formação de um filme de vidro que atua como barreira para a difusão do oxigênio.

Ehrburger⁽²⁷⁾ determinou a quantidade mínima de 2% em peso de B_2O_3 para que o mecanismo de inibição baseado em uma barreira de difusão possa se estabelecer. A composição em volume do compósito estudado era de 30% de fibra, 40% de matriz e 30% de porosidade aberta e a adição de boro feita por impregnação com ácido ortobórico em etanol.

As características do processo de incorporação do B_2O_3 são relevantes para se estabelecer a comparação dos resultados obtidos. A eficiência do processo de impregnação com precursor líquido em se formar uma película de B_2O_3 sobre as superfícies externa e interna do compósito é superior à do processo de adição como o utilizado no presente trabalho. Neste caso, um tempo de exposição maior na temperatura de carbonização em atmosfera inerte é necessário para que as partículas possam fundir e fluir de forma a recobrir toda a superfície exposta e também uma maior quantidade do inibidor é requerida.

A tabela 4.3 mostra os valores da taxa de reação e perda de peso total do compósito em função da quantidade de B_2O_3 adicionada. A taxa do compósito 10 BO foi 16% menor do que o C/C sem aditivo e a perda de peso 42%. Para concentrações de B_2O_3 maiores, uma quantidade considerável do material particulado fica concentrada na interface entre as camadas de tecido, levando a um aumento da distância entre planos de fibras o que compromete a integridade física do compósito e facilita a penetração dos gases reagentes, como é o caso da composição 15 BO. Quantidades menores não afetam a taxa de reação, embora a perda de peso total diminua com o aumento de B_2O_3 , composições 2BO e 7BO.

Dentre as partículas de materiais cerâmicos adicionados juntamente com o óxido de boro, o B_4C foi o único a promover um aumento da inibição do compósito, provavelmente pela maior quantidade de vidro de boro formado (figura 4.9). O B_4C começa a oxidar em baixas temperaturas ($\cong 540^\circ C$) com a formação de B_2O_3 (Figura 4.13). A adição de carbetto de boro eleva a temperatura inicial de oxidação e diminui a taxa de oxidação comparado aos demais sistemas contendo outros materiais cerâmicos, como mostrado na tabela 4.4. No entanto, a perda de massa total real é maior do que a medida, levando-se em conta o ganho de massa pela oxidação do B_4C .

Com a adição das partículas de ZrB_2 , SiO_2 e SiC , cuja finalidade é a formação de dois tipos de vidro: borosilicatos, os quais tem menor suscetibilidade à umidade, e os vidros de boro modificados com zircônio, que por sua vez, apresentam uma baixa viscosidade e bom molhamento ao carbono, não houve melhora significativa no poder de inibição do sistema.

A presença de óxido de boro na mistura com o carvão de boro é importante no sentido de proteger o CC_U na faixa de temperatura compreendida entre o início da gaseificação do carbono e o início da formação do vidro pela oxidação do B_4C . No entanto, levando-se em consideração que o objetivo final é a aplicação do recobrimento, via cementação sobre a superfície do CRFC modificado, em cujo processo são usadas temperaturas acima de $1750^\circ C$, a presença do óxido de boro torna-se inviável porque este evapora facilmente em temperaturas acima de $1150^\circ C$, mesmo em atmosfera redutora.

A solução, neste caso, é o uso de um sistema de inibidores cuja integridade física é mantida em altas temperaturas.

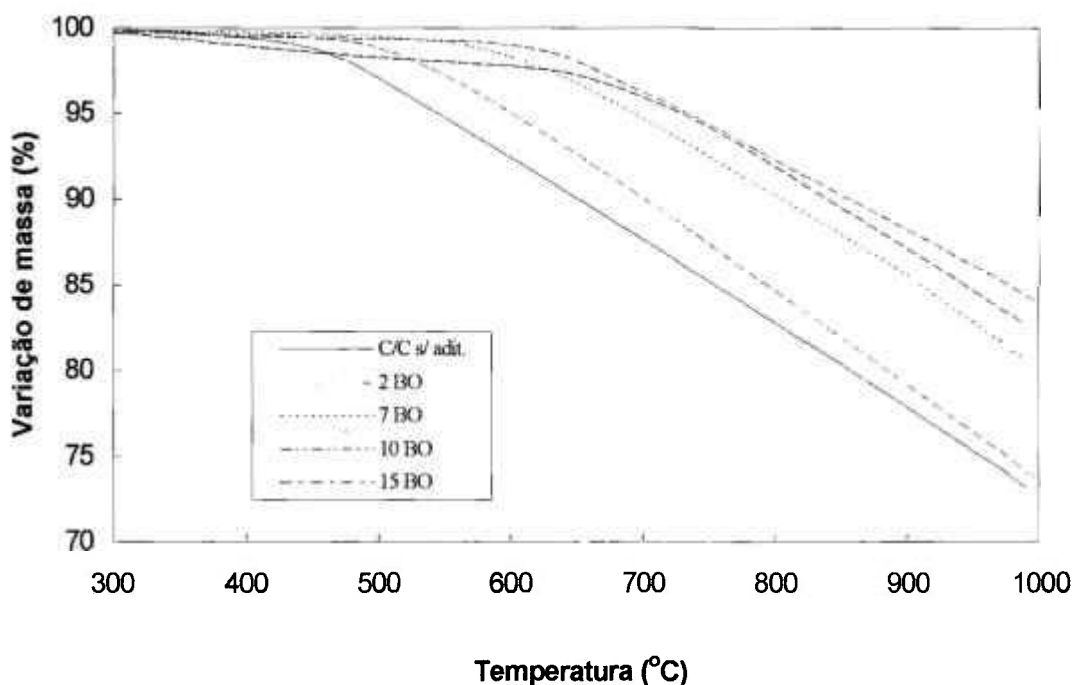


Figura 4.7 - Efeito da quantidade de B_2O_3 na perda de massa do CC_U por oxidação.

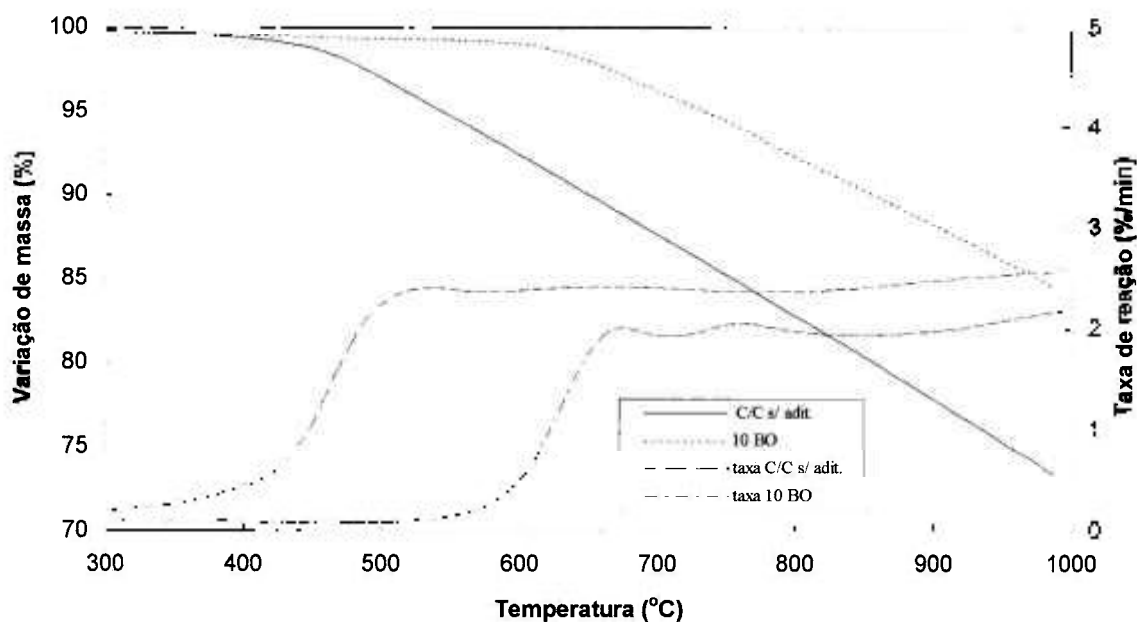


Figura 4.8- Efeito das partículas cerâmicas na perda de massa do CRFC na oxidação.

Tabela 4.3 - Características da oxidação do CC_U inibido com B_2O_3 .

Amostra	Temp. início oxidação (°C)	Perda de massa total em 1000°C (%)	Taxa reação na temp. transição zona II (%/min)	Taxa reação a 1000°C (%/min)
C/C s/ adit.	400	26,8	2,41 (530°C)	2,6
2 BO	480	25,8	2,44 (590°C)	2,7
7 BO	550	19,4	2,39 (680°C)	2,9
10 BO	600	15,6	2,03 (680°C)	2,2
15 BO	600	18,0	2,30 (680°C)	2,7

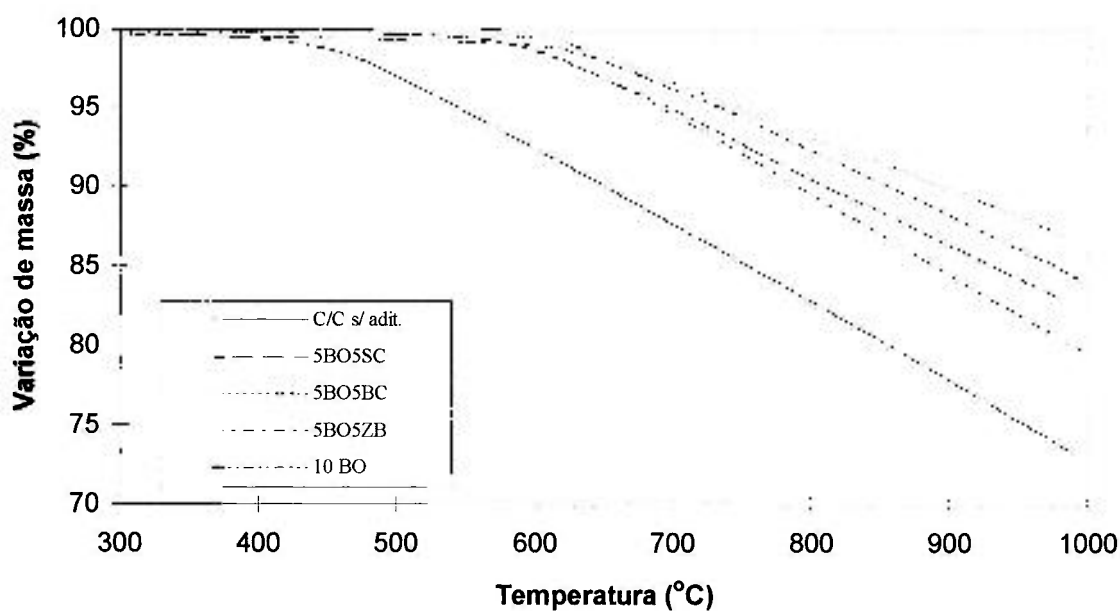


Figura 4.9 - Efeito da adição de cerâmicos na perda de massa do CC_U por oxidação.

Tabela 4.4 - Características da oxidação do CC_U inibido com B_2O_3 + cerâmicos.

Amostra	Temp. início oxidação (°C)	Perda de massa total (%)	taxa reação na temp. transição zona II (%/min)	taxa reação a 1000°C (%/min)
5BO5SC	560	20	2,74 (700°C)	2,6
5BO5ZB	540	17,5	2,26 (700°C)	2,2
5BO5BC	600	13,4	1,83 (730°C)	1,95
5BO5SO	530	22,4	2,68 (710°C)	2,4
5B5BC	560	14,8	1,93 (700°C)	1,8
10 B	620	13,1	1,88 (740°C)	1,8

4.3.2 - Sistema de inibidores contendo boro elementar e B_4C

A perda de massa por oxidação do CC_U , inibido com adições de boro elementar, carbeto de boro e mistura destes, pode ser vista na figura 4.10. A ação do boro mostrou ser mais efetiva, mantendo a temperatura de início de oxidação pouco acima daquelas obtidas pelas composições que utilizaram o óxido de boro e aumentando a massa residual do CC_U após oxidação até 1000 °C. A massa residual não é o fator mais importante para se discutir o desempenho deste sistema por causa do ganho de massa de aproximadamente 100% causada pela oxidação do boro. A diferença fundamental entre estes dois sistemas pode ser observada pela variação nas taxas de oxidação de cada um mostradas na figura 4.11.

O início da oxidação é deslocado para temperaturas mais baixas nos dois compósitos por causa da taxa de aquecimento utilizada neste ensaio, 10°C/min contra 50°C/min dos ensaios anteriores. As curvas da taxa de reação mostram que, inicialmente, em temperaturas mais baixas, a taxa do compósito com boro é maior, mas com o aumento da temperatura, a taxa de reação diminui até chegar a valores menores que aqueles encontrados com B_2O_3 , a despeito da menor taxa deste em temperaturas mais baixas, quando o vidro de B_2O_3 já formado tem ação imediata.

A primeira queda nos valores da taxa de oxidação do compósito inibido com boro amorfo se deve à sua rápida oxidação, com ganho de massa acima de 100 % como consequência da formação de vidro de B_2O_3 , em temperaturas próximas a 620 °C (figura 4.13). A queda de eficiência da inibição pela adição de B_4C e ZrB_2 , mostrada na tabela 4.5, deve-se à menor quantidade e mais lenta formação do vidro devido à oxidação destes compostos.

A incorporação de partículas inibidoras não tem ação protetora apenas restringe a oxidação depois que parte do carbono tenha sido consumida antes do sistema começar a agir.

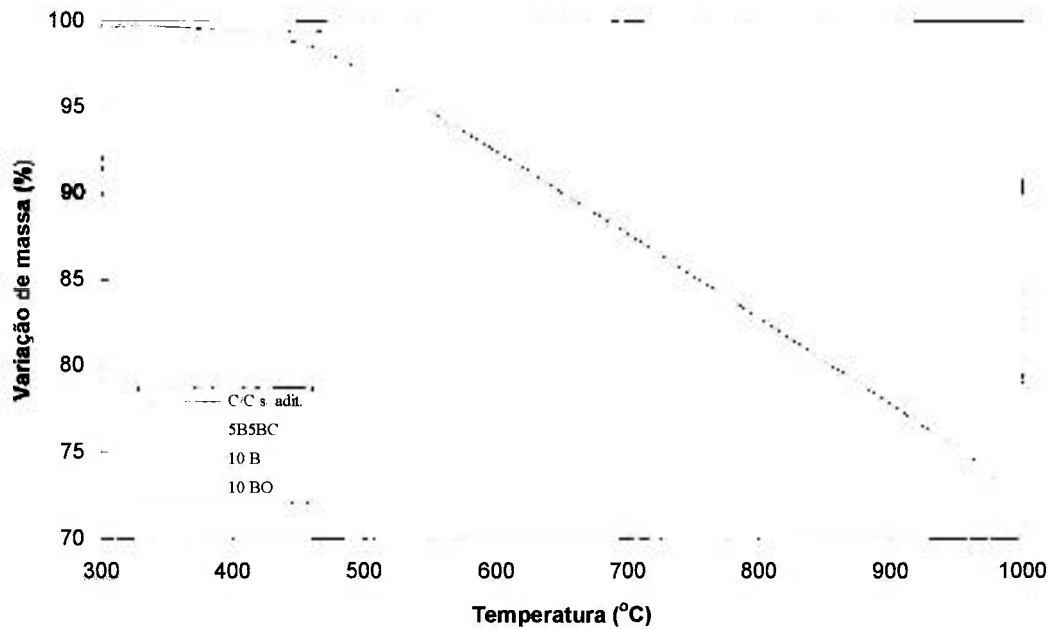


Figura 4.10 - Perda de massa por oxidação do CC_T inibido com sistemas contendo boro amorfo.

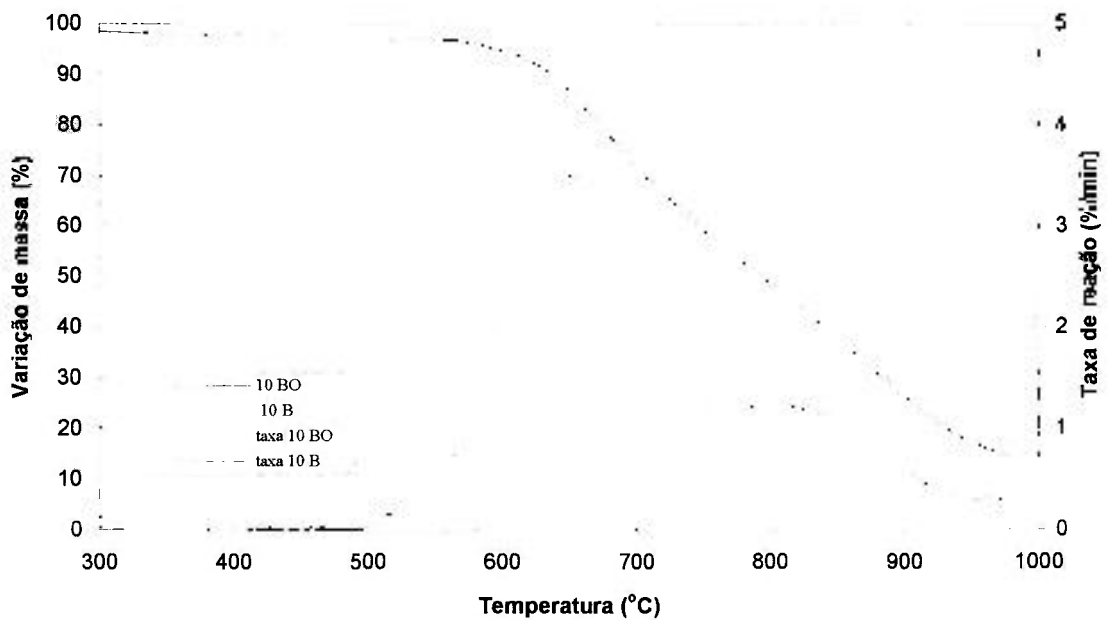


Figura 4.11 - Perda de massa por oxidação do compósito CC_U modificado com B_2O_3 e boro.

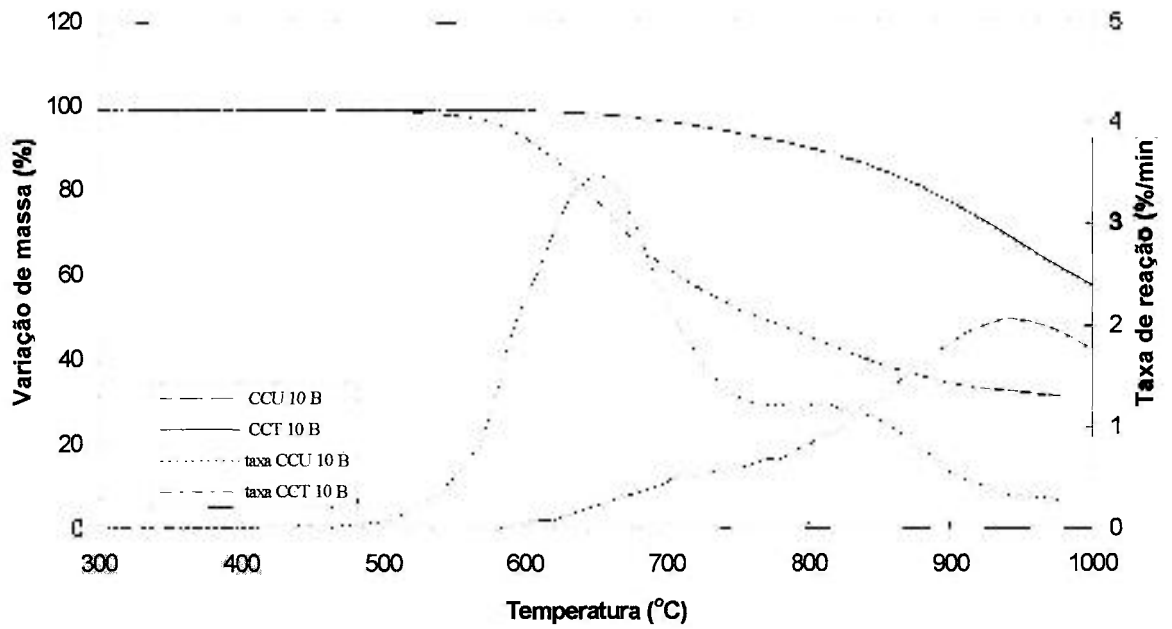


Figura 4.12 - Perda de massa por oxidação dos compósitos CC_U e CC_T modificados com boro.

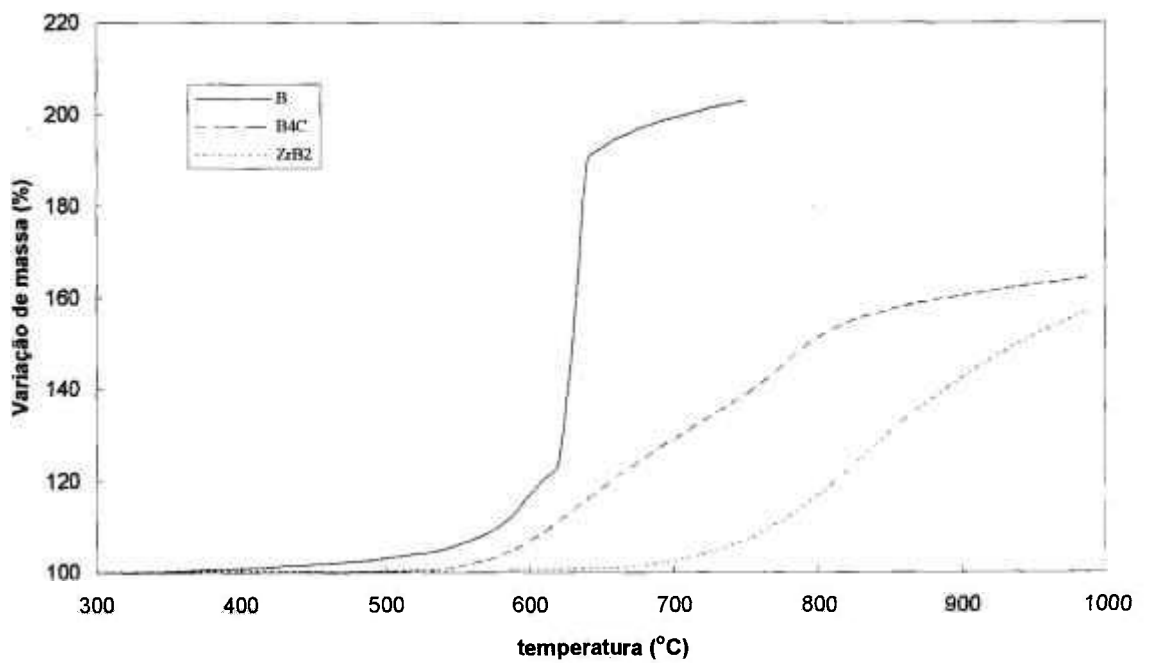


Figura 4.13 - Variação de massa por oxidação dos compostos de boro.

Aplicando-se o sistema de inibidores à base de boro amorfo e o sistema constituído da mistura deste com carbeto de boro e diboreto de zircônio no compósito CC_T obtém-se melhores resultados do aqueles produzidos com a aplicação dos mesmos sistemas no compósito CC_U .

A temperatura de início de oxidação do CC_T inibido com boro é deslocada em 150°C com relação ao compósito sem inibidores (tabela 4.5). A perda de peso total do CC_T 10 B a 940°C foi de 30,1 % do peso inicial, ao passo que o CC_T sem inibidores oxida com 100% de perda à mesma temperatura. A temperatura de transição para a zona II da reação é deslocada em 200°C com o CC_T 10 B.

A taxa de reação do CC_T 10 B é sempre menor que a do CC_U 10 B oxidado com a mesma taxa de aquecimento (fig. 4.12). Portanto, a reação de oxidação ocorre mais lentamente no compósito CC_T 10 B como consequência da diferença de reatividade entre ambos os compósitos.

Dois aspectos devem ser considerados para explicar tal comportamento:

a) O compósito CC_U possui maior área específica exposta, o que o torna mais reativo do que o CC_T .

b) As fibras do CC_U são oxidadas antes da matriz por causa da sua maior reatividade. Vale lembrar que o vidro de B_2O_3 é formado quando uma certa porcentagem da matriz já foi oxidada, conforme discutido na seção 2.4., e então, quando da sua formação, uma grande parte das fibras já foram gaseificadas, de modo que a ação benéfica do vidro, sob o ponto de vista da inibição, não é completa.

Este segundo aspecto pode ser comprovado pela observação das microestruturas dos compósitos após a oxidação, por microscopia eletrônica de varredura, mostradas nas figuras 4.14 e 4.15.

A camada da matriz carbonosa que envolvia a fibra no Compósito CC_U sem inibidores e o espaço deixado pela mesma depois de oxidada podem ser vistos na fig.4.14 (a). Uma região onde parte das fibras foi oxidada e outra protegida pelo vidro pode ser observada na fig. 4.14 (b).

Na figura 4.15 (b), observa-se uma camada de vidro que reveste e protege as fibras intactas do CC_T . Neste caso, ocorre a oxidação seletiva da matriz e o vidro de B_2O_3 , que então se forma, espalha-se na superfície da matriz e das fibras, criando uma barreira à penetração do oxigênio.

Nas duas figuras, são observadas placas finas de B_2O_3 cristalino, de forma hexagonal, provavelmente formadas durante o resfriamento do compósito.

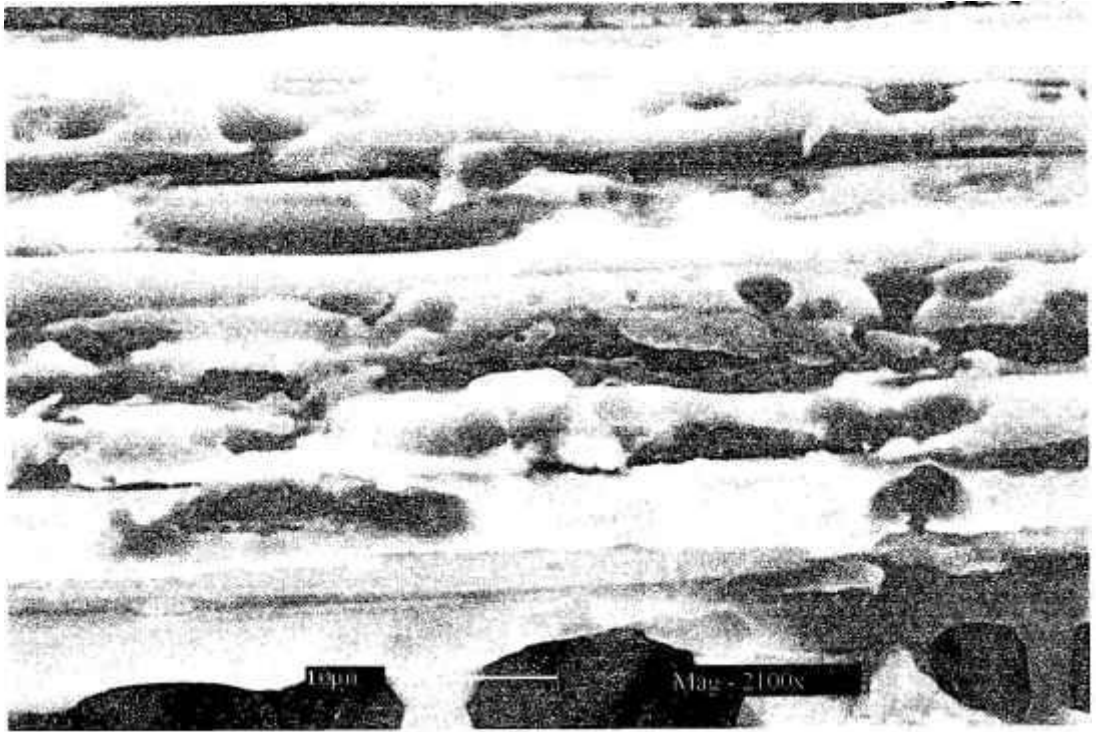
Os valores da temperatura inicial de oxidação e o peso residual do compósito na temperatura de 1000 °C aparecem resumidos na tabela 4.5.

A vantagem da incorporação de partículas inibidoras é a de produzir quantidades crescentes de material de proteção à medida que acontece a penetração do oxigênio. Desse processo resulta o preenchimento da superfície dos poros e a formação de uma camada coerente de vidro.

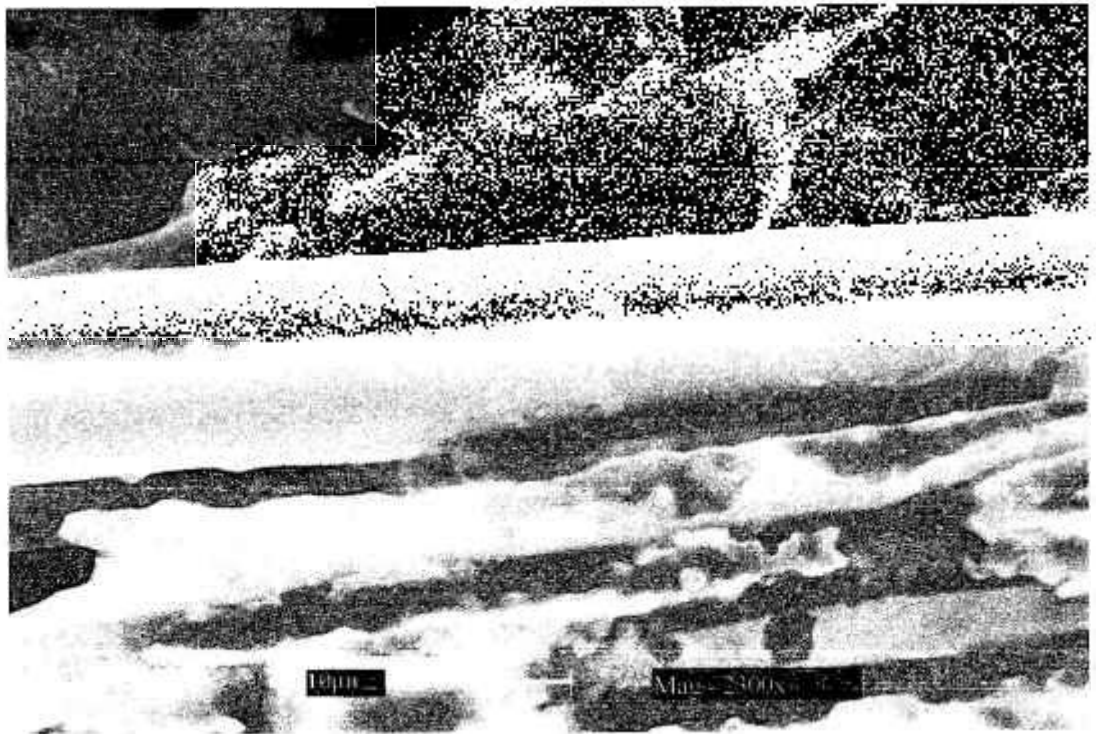
No entanto, a maior dificuldade na sua aplicação está na pobre homogeneidade e dispersão das partículas na matriz carbonosa. Dependendo do tamanho das partículas, elas não penetram no feixe de fibras e podem danificá-las no processo de consolidação do compósito. A segregação de partículas na superfície do tecido aumenta o espaçamento entre os planos e resulta na redução das propriedades mecânicas. A figura 4.16 mostra o mapeamento do silício, na seção transversal do compósito CC_U modificado com B₂O₃ + SiC. Nota-se claramente a maior concentração do elemento entre as camadas do tecido.

Tabela 4.5 - Características do compósito CC_T e CC_U oxidados ao ar a 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Amostra	Temp. início oxidação (°C)	Perda de massa total (%)	Taxa reação na temp. transição zona II (%/min)	Taxa reação a 1000°C (%/min)
CC _T s/ adit.	500	100 (940°C)	3,8 (730°C)	-
10 B	650	30 (940°C)	2,1 (930°C)	1,78
5B5BC	650	33 (940°C)	2,2 (930°C)	1,8
5B5ZB	630	35 (940°C)	2,2 (920°C)	1,8
CC _U s/ adit.	400	100 (920°C)	2,7 (570°C)	-
10 B	520	67 (920°C)	3,5 (650°C)	-
5B5BC	500	68 (920°C)	3,1 (640°C)	-
10 BC	500	76 (920°C)	3,5 (630°C)	-



(a)



(b)

Figura 4.14 - Microestrutura do composto CC_U após a oxidação a $1000^\circ C$ com perda de massa de 13%, (a) CC_U s' adit. e (b) CC_U 10 B.

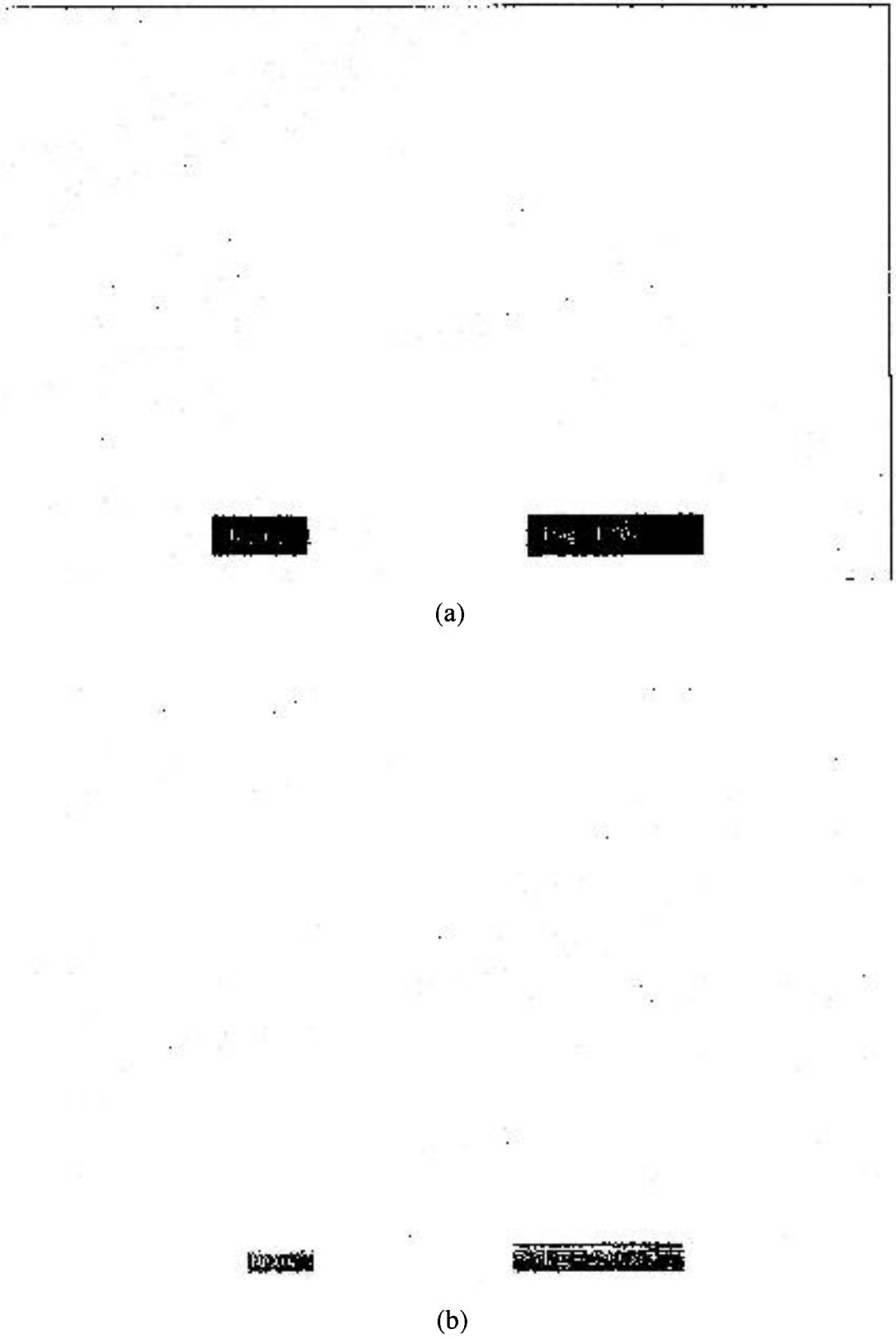


Figura 4.15 - Microestrutura do compósito CC_T 10 B após oxidação a 1000°C com perda de massa de 15%; (a) formação do vidro a partir da matriz; (b) fibras protegidas pelo filme de vidro.

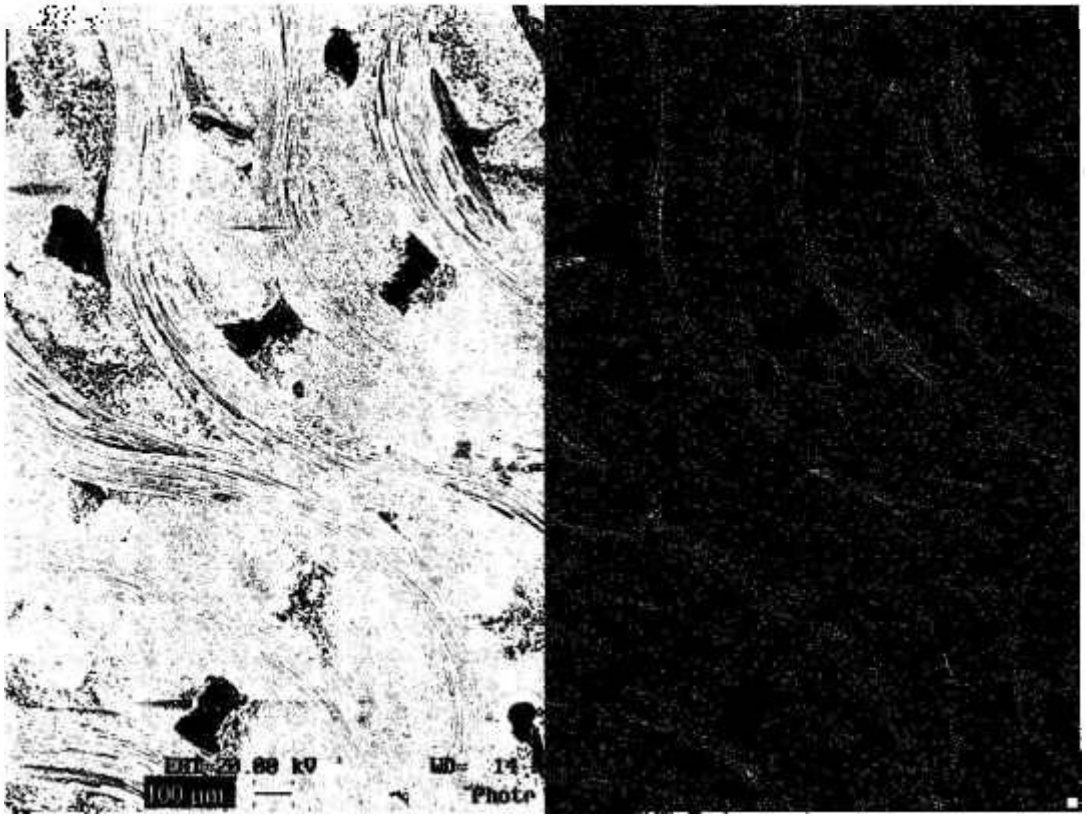


Figura 4.16 - Mapeamento de silício na seção transversal do compósito CC_t-5BO5SC.

4.4 - Propriedades mecânicas em função da adição de inibidores da oxidação

As propriedades mecânicas do compósito CRFC resultam das complexas interações entre suas diferentes características microestruturais. Para facilitar o entendimento dessas relações, Jortner⁽⁹⁵⁾ subdividiu-as em: propriedades minimecânicas, na escala milimétrica, que são influenciadas pela arquitetura do compósito; e propriedades micromecânicas, na escala micrométrica, que são influenciadas pela interface fibra/matriz.

Na escala milimétrica, o projeto da pré-forma de fibra é um fator crítico para o controle da microestrutura e propriedades do CRFC. As propriedades mecânicas da matriz carbonosa são pobres quando comparadas às da fibra na direção axial, o mesmo ocorre com as da fibra na direção transversal. Consequentemente, as propriedades do CRFC uni e bidirecional são altamente anisotrópicas. A matriz de carbono serve para proteger as fibras da reação com o ambiente e para prover a continuidade do material. Esta última característica é importante em aplicações mecânicas, uma vez que a carga aplicada deve ser transferida para as fibras por meio da matriz. A matriz carbonosa domina as propriedades do compósito na direção em que as fibras não estão alinhadas.

O mecanismo de fratura do CRFC é determinado pela adesão fibra/matriz, que por sua vez depende da microestrutura da matriz interfilamentar. Quando essa adesão é pobre, como no caso da matriz estruturalmente ordenada, é alto o grau de desprendimento da fibras (“pullout”). Este efeito é reduzido quando a matriz se torna menos ordenada⁽⁹⁶⁾. Uma adesão muito forte não implica necessariamente na obtenção de um material resistente e rígido e, em certos casos, foram observados comportamentos de fratura frágil, ou seja, o potencial de reforço das fibras não foi utilizado⁽⁹⁴⁾. Algum descolamento e escorregamento entre a fibra e a matriz fazem-se necessários para que os mecanismos de tenacificação do compósito possam atuar.

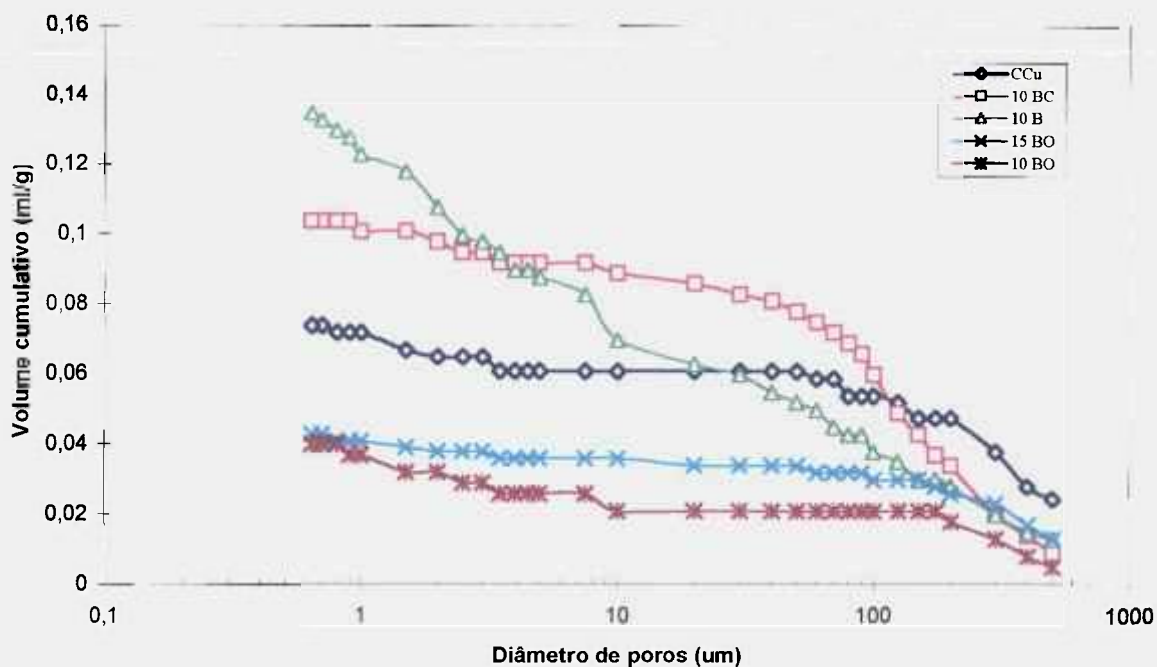
Além dessas relações, é formada uma rede de vazios internos que exerce uma profunda influência nas propriedades. A porosidade do compósito resulta da impregnação incompleta do líquido precursor da matriz, da desgaseificação durante a carbonização e das trincas formadas pela retração da matriz durante o resfriamento nos ciclos de carbonização e grafitação⁽⁹⁶⁾.

A adição de material particulado na matriz resulta no aumento do espaçamento entre os feixes de fibras e leva à redução da resistência à tração no plano. As partículas podem causar danos físicos às fibras, se forem grandes ou distribuídas na forma de aglomerados. Estes dois últimos efeitos podem ser minimizados pela utilização de

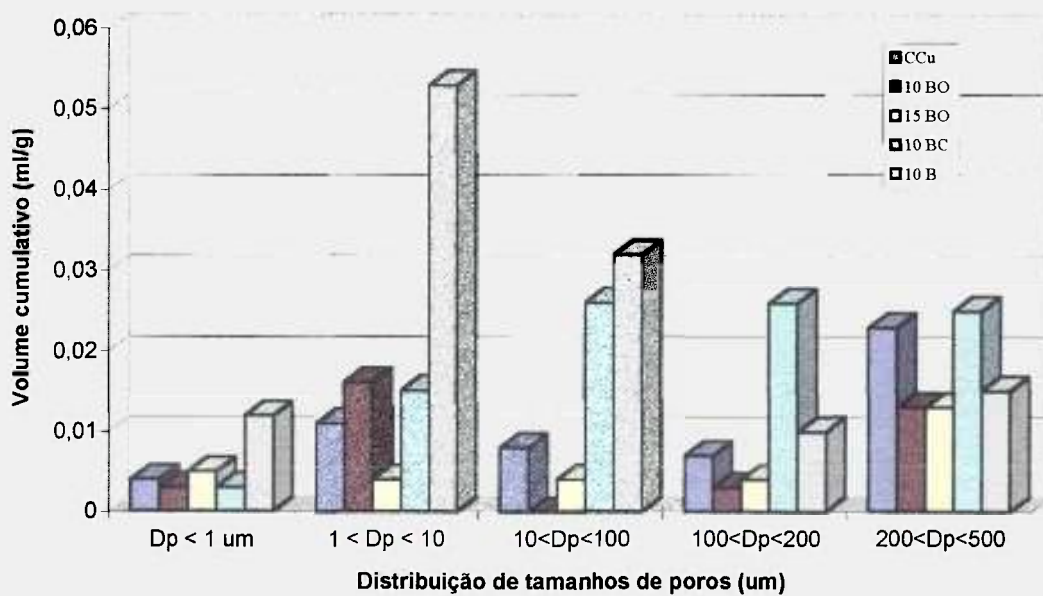
partículas de tamanho sub-micron e pelo controle do ciclo de cura da resina para assegurar uma melhor distribuição das partículas⁽⁶⁵⁾.

As mudanças na microestrutura da matriz carbonosa, em função do tipo e das características do material adicionado, refletem-se na distribuição dos poros no compósito, como mostrado na figura 4.17. Durante a carbonização em 1000°C, o vidro de boro encontra-se na forma de um líquido com fluidez suficiente para escoar pela matriz e preencher os poros cujo acesso é permitido. A adição de 10 e 15% de B₂O₃, em peso de resina, provoca uma diminuição de 42% do total do volume de poros penetrados pelo mercúrio. A adição de partículas cristalinas e estruturalmente estáveis na faixa de temperatura empregada para a carbonização, como é o caso do B₄C, ocasiona um aumento do volume de poros de tamanho comparáveis às maiores partículas do pó encontradas, provenientes, principalmente, da retração da matriz em torno das partículas. O boro elementar encontra-se disperso homogeneamente na matriz carbonosa, tanto nos espaços entre os feixes de fibras quanto nas regiões entre as fibras individuais. A presença destas partículas de tamanho sub-micron acarreta um grande aumento no volume de poros menores ($D_p < 10 \mu\text{m}$) em relação ao compósito sem adição de inibidores. O boro ainda reage com o oxigênio contido nas fibras e na resina para formar uma pequena quantidade de B₂O₃ com expansão de volume que, provavelmente, aumenta o efeito do trincamento da matriz pela retração na carbonização. A presença deste elemento contribui para o aumento da densidade de microtrincas e microporos na microestrutura do compósito. O aumento do volume total de poros com adições de carbetos de boro e boro elementar em relação ao compósito sem aditivos, avaliado apenas para poros maiores que 0,64 μm por causa da capacidade do equipamento, foi de 50 e 95% respectivamente.

A tabela 4.6 apresenta os valores de tensão de ruptura (σ_{rup}), do módulo de elasticidade (E_f) e do parâmetro de Weibull (m), obtidos do ensaio de flexão em três pontos para os compósitos CC_U e CC_T, com matriz modificada pela adição de inibidores da oxidação durante o processo de impregnação com a resina fenólica. O ensaio foi realizado com uma relação vão/espessura = 25 e velocidade de 0,5 mm/min, utilizando corpos de prova com dimensões 3,5 x 7,0 x 110 mm. Os corpos-de-prova foram cortados e ensaiados na direção do ordume do tecido de carbono, como mostra a figura 4.18.



(a)



(b)

Figura 4.17 - Volume cumulativo total em função do diâmetro do poro medido por porosimetria de mercúrio (a), e distribuição do volume em função de faixas de tamanho de poro (b).

Estão incluídos na tabela os valores de massa específica e porosidade aparente dos compósitos, medidos segundo procedimento descrito na norma ASTM C 20 - 87.

Para as medidas da tensão de ruptura e do parâmetro de Weibull foram utilizados um total de 30 corpos-de-prova para cada compósito.

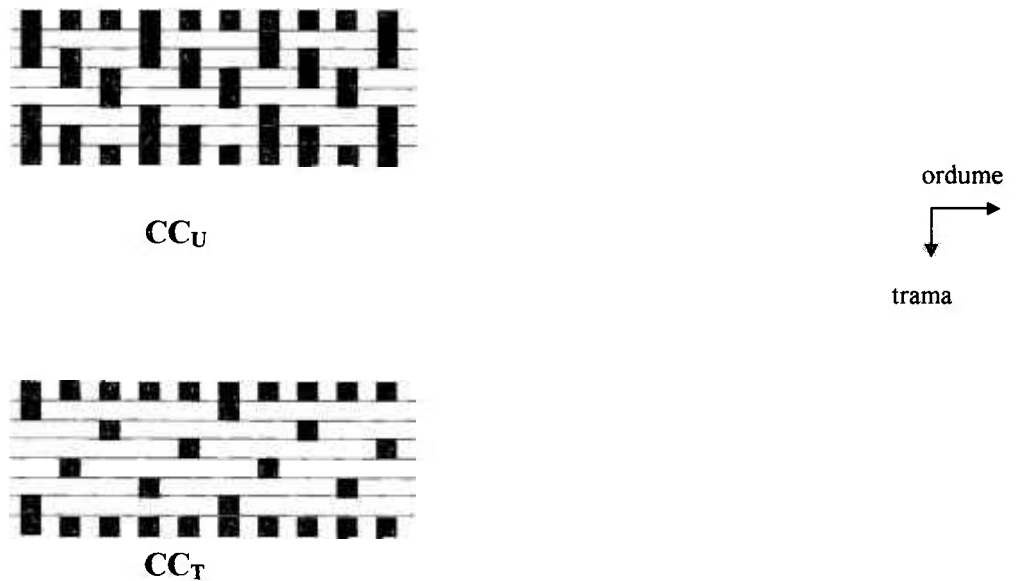


Figura 4.18 - Direção do corte dos corpos-de-prova em relação às características do tecido de fibras de carbono.

A modificação da matriz pela adição de boro elementar, em quantidades de 10% em peso de resina, aumenta a tensão de ruptura do compósito CC_U em aproximadamente 30% quando comparado ao CRFC sem aditivos. Este fato se deve, provavelmente, à maior resistência da matriz à propagação da trinca. O efeito pode ser visualizado pela região não linear da curva tensão x deformação da fig. 4.19. A maior quantidade de microtrincas da matriz modificada com B funciona como concentrador de tensões que desviam o caminho da trinca, consumindo energia pela criação de ramificações e dificultando sua propagação. A iniciação da trinca acontece no mesmo nível de tensão do C/C sem aditivos, indicando que o defeito crítico é da mesma magnitude para os dois compósitos.

Sogabe⁽⁸⁸⁾ encontrou valores de resistência até 1,5 vezes maiores com adições de 15% Boro em compósitos densos ($d=1,70g/cm^3$) grafitizadas a $2200^{\circ}C$. O efeito foi atribuído à maior difusão do boro na matriz carbonosa, em $2200^{\circ}C$, que resulta no aumento das ligações entre partes da matriz e entre matriz e fibras.

A temperatura de carbonização utilizada no compósito CC_U parece não ser suficientemente alta para que o efeito da difusão do boro seja notado. No entanto, uma investigação mais profunda seria necessária para esclarecer este efeito já que, pelas características de fibra utilizada e pelo fato de que uma pequena quantidade de B_2O_3 ter sido detectada por difração de raios-X, alguma reação com a superfície da fibra pode estar ocorrendo. Tanto a fibra como a resina utilizadas possuem uma certa quantidade de oxigênio que deve ser liberado durante a carbonização.

A boa dispersão e homogeneidade do boro na matriz carbonosa está relacionada ao maior valor do parâmetro de Weibull (m). A figura 4.20 (a) mostra a distribuição do boro entre os feixes de fibras e entre as fibras individuais. Este efeito é obtido pela utilização de partículas de tamanho $\cong 0,4\mu m$ (tabela 3.1).

A alteração na massa específica do CRFC modificado com boro não é significativa e pouca influência exerce nas propriedades medidas.

A presença de B_2O_3 na proporção de 10% em peso de resina também não provoca nenhuma mudança significativa nos valores de tensão de ruptura do compósito. A pequena variação do parâmetro de Weibull não é considerada, ficando por conta das características de inhomogeneidade deste tipo de material.

Em quantidades de 15% em peso, o B_2O_3 tende a se concentrar nas regiões entre os feixes de fibras, praticamente descolando os feixes, pela formação de uma camada de vidro como mostra a figura 4.20 (b). Este efeito compromete a integridade do compósito, diminuindo os valores de ruptura quando comparados ao C/C sem aditivos.

O B_4C também exerce pouca influência na resistência mecânica. Apenas o parâmetro de Weibull é diminuído, provavelmente por causa de partículas muito grandes encontradas nos pós que tendem a se concentrar na superfície do tecido, ou melhor, entre as camadas do tecido, aumentando a dispersão de defeitos na microestrutura do compósito.

O mesmo efeito de homogeneidade dos defeitos (trincas e poros) foi observado no compósito CC_T pela adição de boro. Neste caso, o boro foi adicionado na mesma proporção que para o CC_U e também misturado ao B_4C e ZrB_2 . A adição de partículas maiores que os de B provoca uma queda no parâmetro de Weibull, medido conforme comentado anteriormente.

Os valores do módulo de elasticidade dependem das características das fibras utilizadas na fabricação do compósito e da matriz carbonosa. No compósito, o valor do módulo pode ser calculado pela regra das misturas, que leva em consideração os módulos da fibra e da matriz e a fração volumétrica de cada uma das fases.

Tabela 4.6 - Propriedades mecânicas medidas pelo ensaio de flexão em três pontos do compósito de matriz inibida.

Amostra	Tensão ruptura (MPa)	Desv. padrão	Mód. Young (MPa)	Desv. padrão	m	Massa espec. (g/cm ³)	Poros. aparente (%)
CC _U s/ adit.	65	6,9	11,9	0,6	10	1,03	41
10 B	82	4,6	10,5	0,5	19	1,08	32
10 BC	59	9,8	9,6	0,9	7		
10 BO	64	3,3	8,6	1,5	12		
15 BO	11	5,8	11,8	0,5	3		
CC _T s/ adit.	24	5,2	18,5	3,0	5	1,29	19
10 B	39	3,2	40	2,9	15	1,31	23
5B5BC	46	5	37,9	6,3	11	1,38	19
5B5ZB	41	4,9	38,7	2,7	10	1,39	22

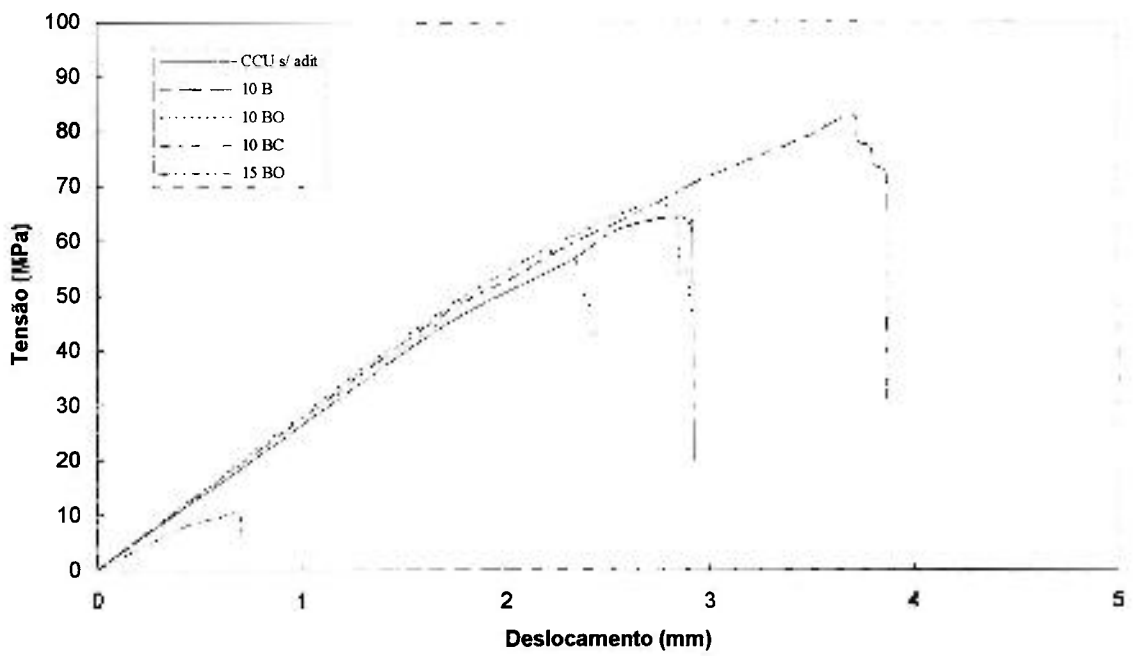


Figura 4.19 - Curva da tensão em função da deformação do compósito CC_U obtida pelo ensaio de flexão em três pontos.



(a)



(b)

Figura 4.20 - Distribuição das partículas de inibidores da oxidação (cor branca) no compósito CC_U . (a) distribuição uniforme do boro elementar no CC_U 10B e (b) concentração excessiva do B_2O_3 entre as camadas do tecido de fibras no CC_U 10BO provocando a delaminação.

4.5 - Caracterização da Camada de Recobrimento obtida por Cementação

Inicialmente as 4 composições das misturas dos pós cementantes foram testadas usando um grafite como substrato com o propósito de acertar os parâmetros do processo para a formação da camada de recobrimento.

As diferentes formulações dos pós foram concebidas na tentativa de obtenção da camada com variações da composição química e de fases. Todas as composições foram, inicialmente, tratadas a 1750°C por 3 horas em atmosfera de argônio.

Os difratogramas de raios-X apresentados correspondem às regiões em diferentes profundidades ao longo da seção do recobrimento, obtidas pela retirada de sucessivas camadas de espessura entre 20-30 μm .

O ZrB_2 foi incluído na mistura como fonte de Zr e B. Nada foi encontrado na literatura a respeito desta variação no processo de cementação constituindo, também, numa contribuição original deste trabalho.

Os resultados obtidos pela utilização dessas combinações, bem como a aplicação da composição desenvolvida por Rogers⁽⁴²⁾ nos compósitos CC_U e CC_K serão discutidos a seguir.

4.5.1 - Composição 60% SiC + 30% Si + 10% Al_2O_3

O processo aplicado aos compósitos CC_U e CC_K com porosidades aparentes de 40% e 6% respectivamente, produz resultados diferentes. Nos dois casos foi utilizada a mesma composição da mistura cementante e o tratamento térmico a 1750°C com patamar nesta temperatura de 3 horas e aquecimento com taxa de 10 °C/min em atmosfera de argônio.

Com o compósito CC_K , de baixa porosidade, obteve-se uma camada de recobrimento com espessura $\cong 200 \mu\text{m}$, constituída basicamente por β SiC e Si.

Na figura 4.21 (a) a (c) são apresentados os detalhes da morfologia das partículas de β SiC que são formados praticamente acompanhando a estrutura original de carbono e caracterizadas pela presença de pequenas partículas (diâmetro $\cong 1 \mu\text{m}$) aderidas na superfície das maiores (diâmetro $\cong 50 \mu\text{m}$). Pode-se também observar a transformação ocorrida na superfície dos poros do compósito na figura 4.21 (d). A região clara envolvendo toda a superfície é a camada de β SiC formada.

Os difratogramas mostrados na figura 2.2 mostra uma camada de recobrimento homogênea ao longo da espessura e constituída basicamente de β SiC e Si.

No caso do CC_U a penetração dos gases reagentes no interior do compósito é facilitada pela alta porosidade deste e a reação de conversão é intensa, transformando praticamente todo o compósito (fibra + matriz) em SiC. Não há a formação da camada de SiC na superfície.

Os aspectos da transformação das fibras de carbono e da matriz carbonosa são mostrados na figura 4.23. Em (a) pode ser observada uma região da superfície que apresenta grãos de silício de geometria definida, em (b) o detalhe das fibras parcialmente recobertas com a matriz carbonosa e que foram ambas transformadas em β SiC.

O espectrograma obtido por EDS evidencia a presença de Al, Si e C. As fase encontradas por difração de raios-X foram o β SiC e Si sendo que a concentração de Si na superfície foi maior.

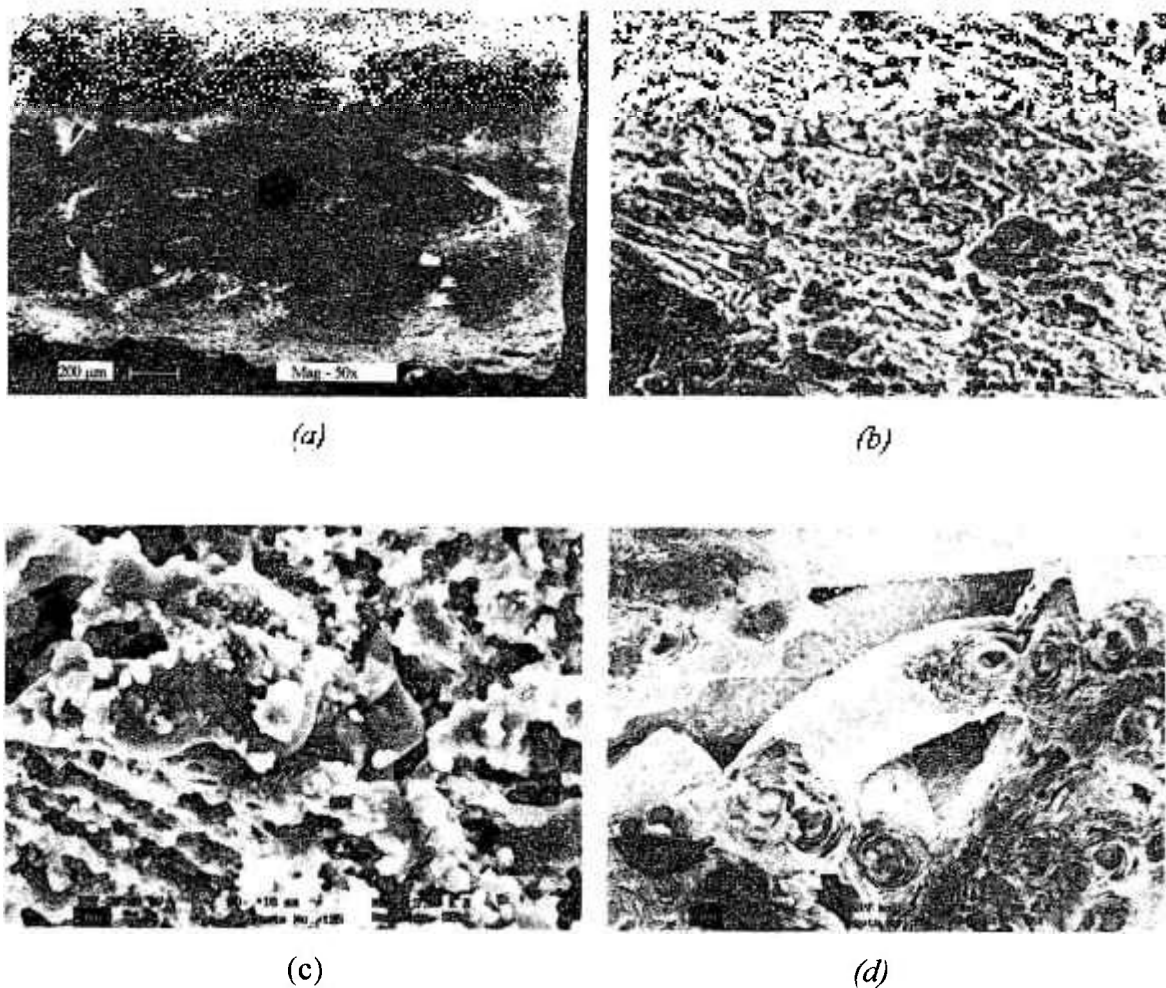


Figura 4.21 - Micrografias do compósito CC_K obtidas por MEV. (a) Vista geral da seção transversal do compósito protegido com com SiC., (b) morfologia das partículas de SiC., na superfície, (c) detalhe do aglomerado com partículas na forma de placas e (d) detalhe da superfície do poro recoberta com βSiC. .

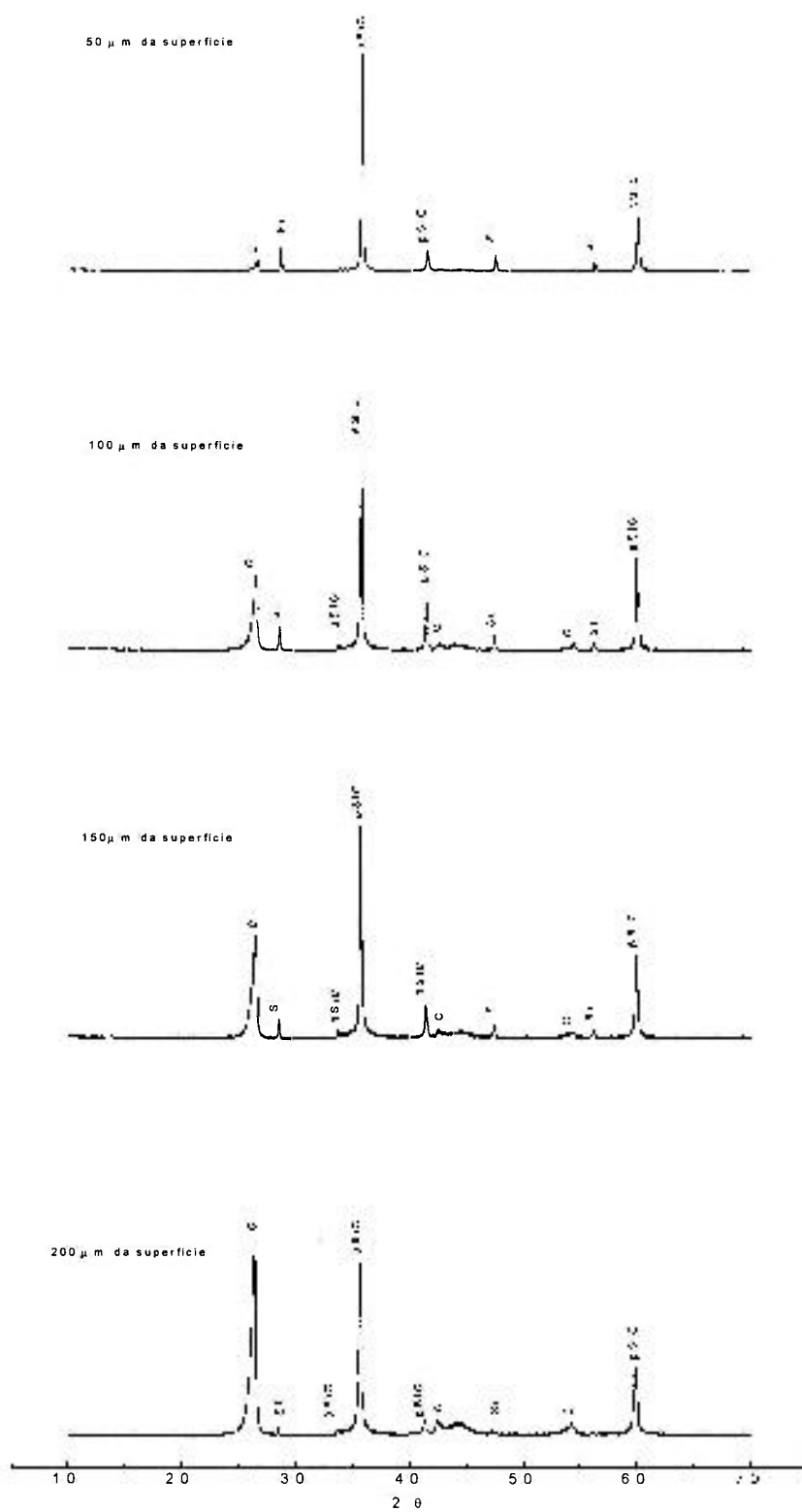


Figura 4.22 – Difratoograma de raios-X mostrando as fases formadas no recobrimento obtido pela mistura 60% SiC + 30% Si + 10% Al₂O₃, em função da profundidade da camada, com variações de 50 μm entre as regiões analisadas.

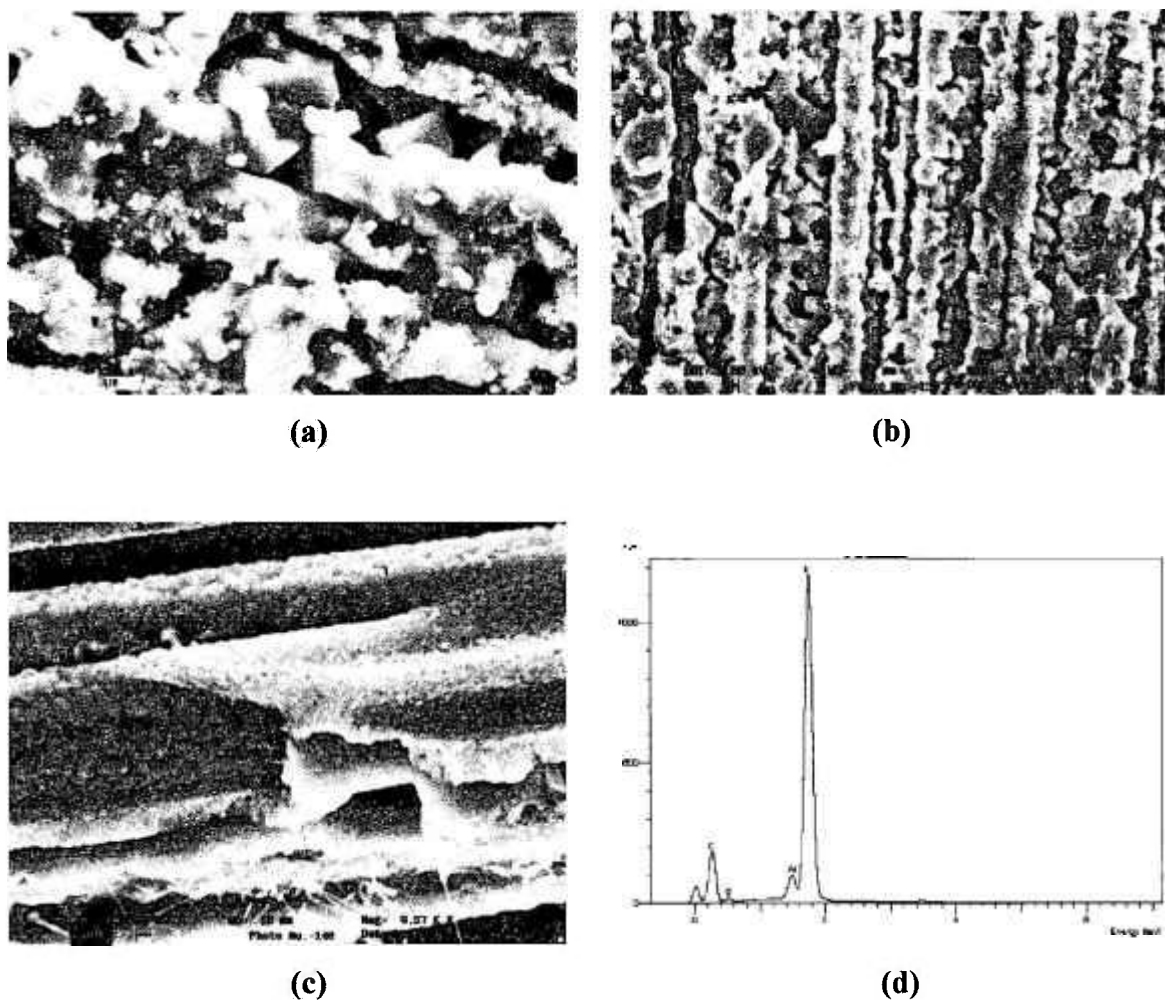


Fig. 4.23 - Micrografias do compósito CC_U obtidas por MEV. (a) Detalhe dos grãos de silício na superfície, (b) fibras transformadas na superfície, (c) detalhe da fibra e matriz transformadas e (d) Espectrograma da superfície obtida por EDS.

4.5.2 - Composição 30% ZrB_2 + 30% SiC + 30% B + 10% Al_2O_3 .

A espessura da camada obtida foi de $\cong 50$ a $60 \mu m$, constituída basicamente por βSiC . Não foram observadas fissuras ou trincas na camada ou mesmo indícios de descolamento no recobrimento aplicado sobre o substrato de grafite. O detalhe da integridade da interface C - SiC é mostrado na figura 4.24.

Os difratogramas de raios-X apresentados na figura 4.25 mostram que o βSiC e Si estão presentes na superfície do recobrimento. Mais internamente, apenas o βSiC foi detectado.

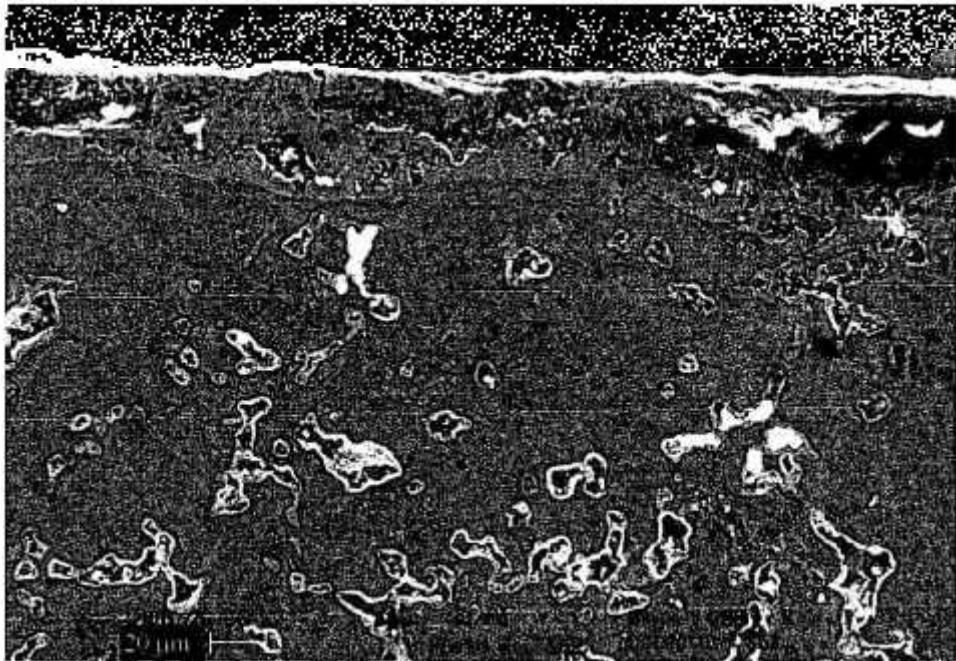


Figura 4.24 - Vista geral da camada de recobrimento obtido com a mistura 30% ZrB_2 + 30% SiC + 30% B + 10% Al_2O_3 .

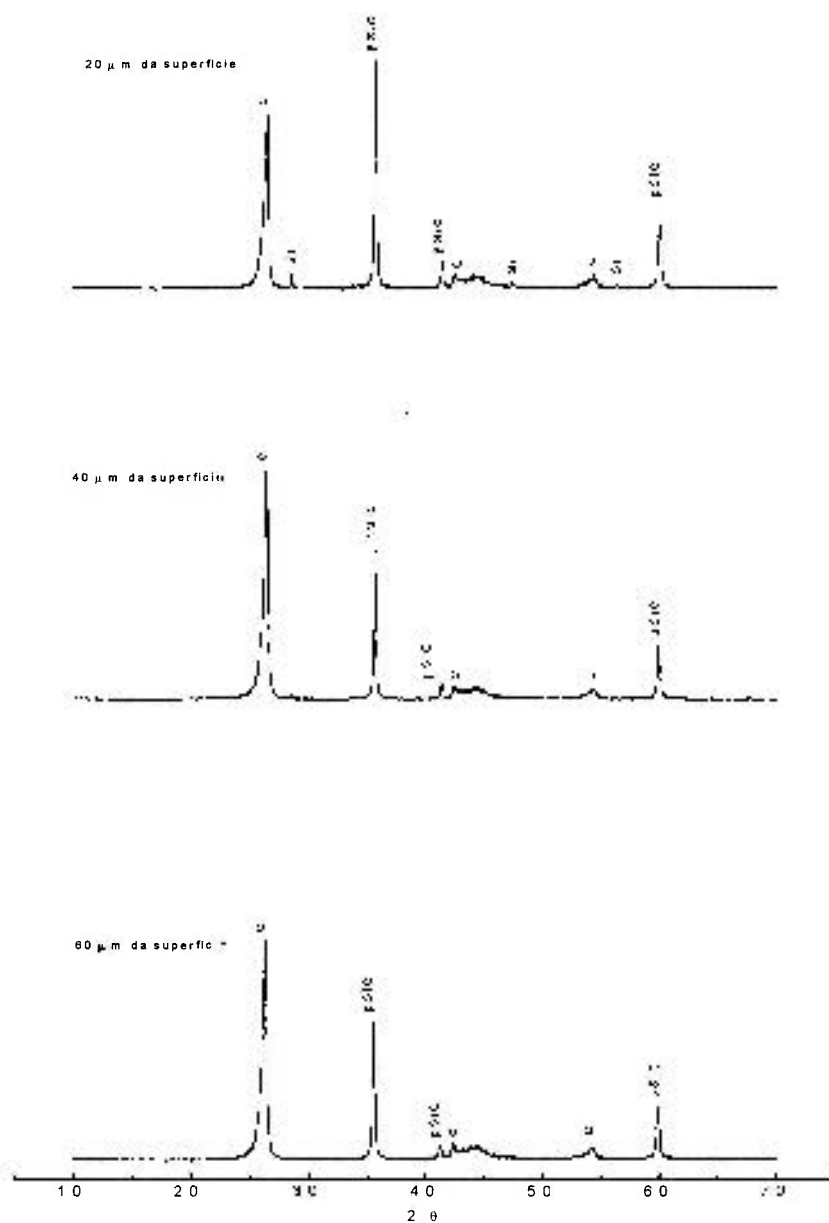


Figura 4.25 – Difratoformas de raios-X mostrando as fases formadas no revestimento obtido pela mistura 30% ZrB_2 + 30% SiC + 30% B + 10% Al_2O_3 , em função da profundidade da camada, com variações de 20 μm entre as regiões analisadas.

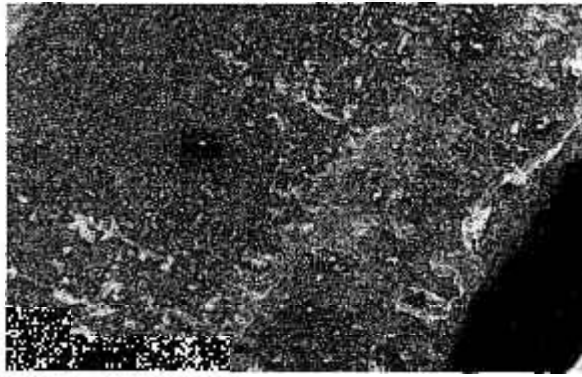
4.5.3 - Composição 30% ZrB₂ + 30% SiC + 30% Si + 10% Al₂O₃.

A camada obtida com tratamento a 1750°C/3h não foi suficiente para formar um recobrimento de espessura superior a 10 µm. Nem a homogeneidade da formação da camada pode ser observada.

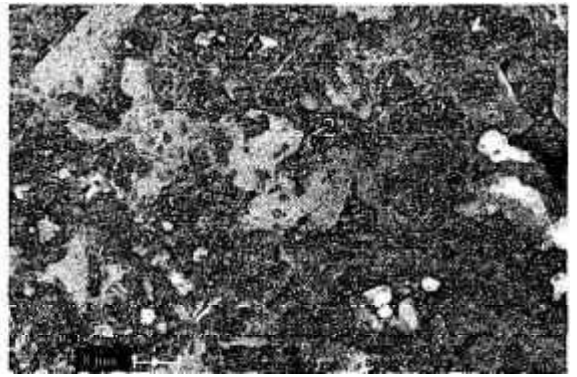
Com tratamento a 1900°C/5h a camada formada foi de 500 a 600 µm, que é considerada exagerada, uma vez que provoca mudanças dimensionais sensíveis no substrato (fig. 4.26).

O recobrimento é constituído por três camadas distintas: a mais interna, fazendo interface com o carbono, de espessura $\cong 100\mu\text{m}$ constituída basicamente pelos elementos Si, C e Al nos grãos mais claros representados pelo número 1 da fig. 4.26.b e Si, C, Al e O na região escura representado pelo número 2. A região escura está associada, portanto ao elemento oxigênio; uma camada intermediária $\cong 300\mu\text{m}$, onde são encontrados os elementos C, O, Al, Si, Zr, Ca e Na nas regiões escuras em torno das partículas claras e alongadas que contem Si, C, Al; e uma camada externa $\cong 200\mu\text{m}$ com partículas claras arredondadas onde se encontram os elementos Zr, Al, O, C, B, Si.

Os difratogramas apresentados na figura 4.27 comprovam a diferença na composição das três diferentes regiões do recobrimento. A região externa é composta basicamente pelas fases β SiC, ZrB₂ e Al₂O₃, a região intermediária constituída de β SiC e Al₂O₃ e a região interna, próxima a superfície do grafite composta apenas por β SiC. O carbono que aparece nos difratogramas é proveniente do substrato de grafite.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.26 - (a) Vista geral da seção do compósito protegido, (b) detalhe da camada próxima à superfície do compósito, (c) detalhe da camada intermediária e (d) detalhe da camada na superfície externa do recobrimento.

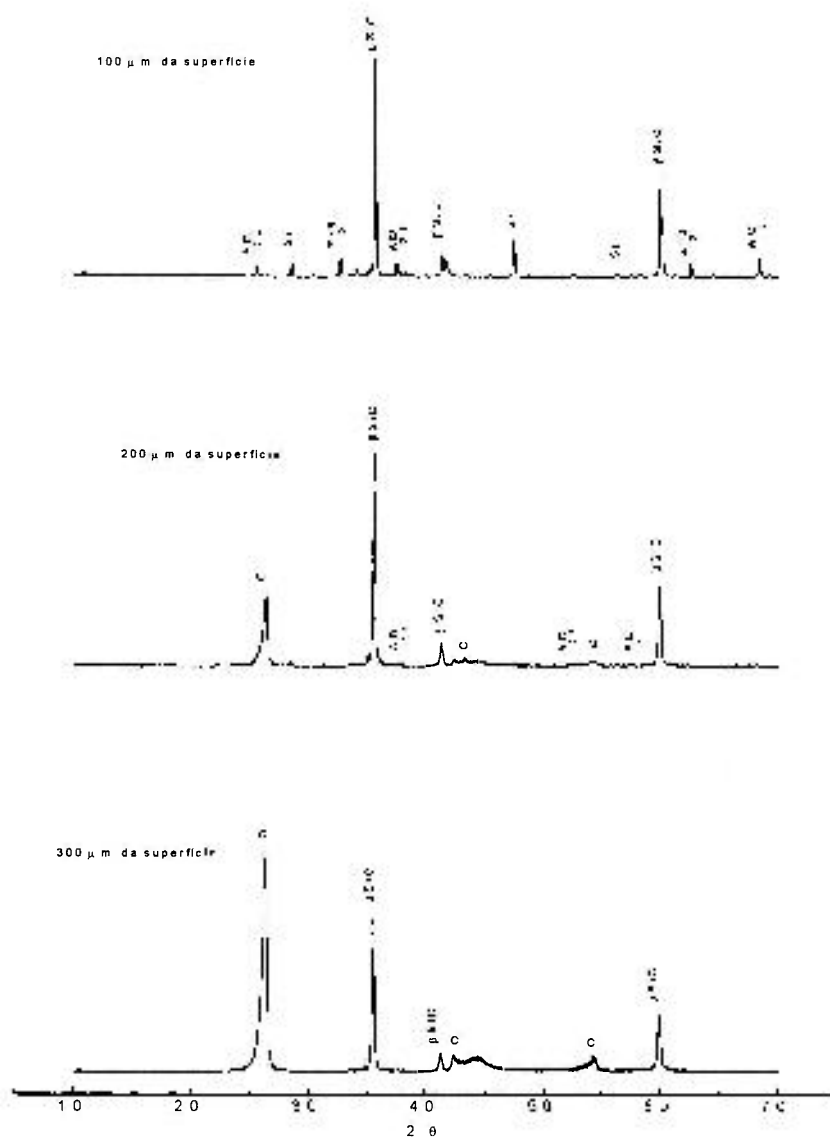


Figura 4.27 – Difratoogramas de raios-X mostrando as fases formadas no revestimento obtido pela mistura 30% ZrB₂ + 30% SiC + 30% Si + 10% Al₂O₃, em função da profundidade da camada, com variações de 100 μm entre as regiões analisadas.

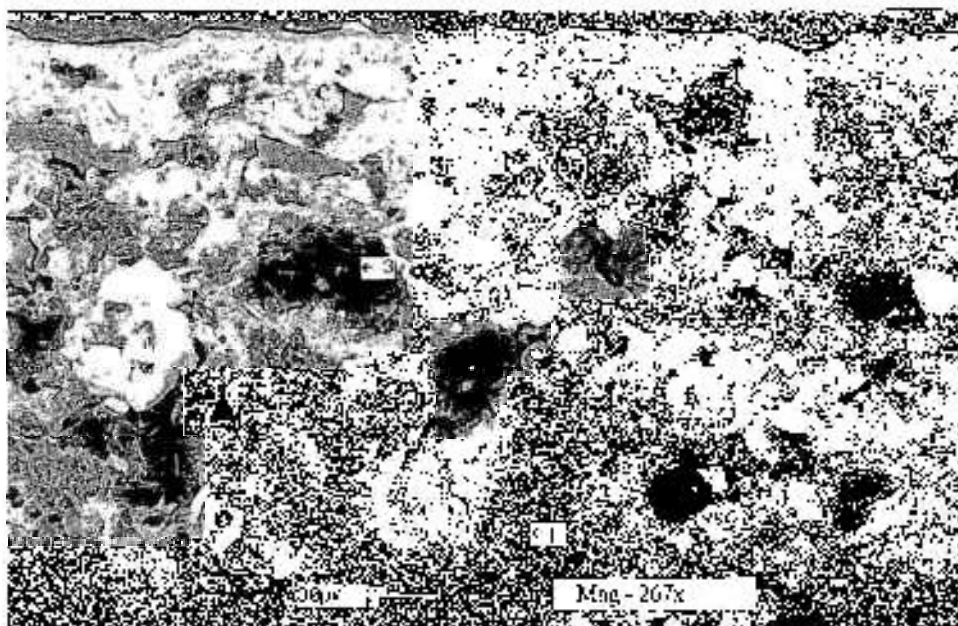
4.5.4 - Composição 40% ZrB₂ + 50% SiC + 10% Al₂O₃.

A camada obtida com esta composição assume uma maior importância pelo fato de ser composta por duas fases distintas, mostrando um gradiente de composição dos elementos Al e B com o Si. A espessura da camada formada é $\cong 20$ a $30\mu\text{m}$ quando tratada termicamente a 1750°C por 3 horas e aumenta para $200\mu\text{m}$ com o tratamento em 1600°C por 6 horas.

Análises por EDS, nos pontos indicados na figura 4.28, são mostradas pelos espectrogramas correspondentes. As partículas mais escuras, identificadas no ponto 3 são de B₄C, caracterizadas pela quantidade de boro encontrada no espectro, e estão concentradas na região próxima à superfície do compósito. Os pontos 1 e 2 mostram regiões do substrato de carbono e da camada de SiC. O elemento alumínio está presente em todos os espectros das regiões analisadas. Com o intuito de se averiguar a dispersão do Al, foram feitas análises em diversos pontos ao longo da espessura da camada, os espectrogramas obtidos são mostrados na figura 4.29. A concentração de Al é maior na superfície do substrato e diminui na direção da superfície da camada de SiC. O mesmo acontece com o Si no sentido inverso. Duas fases distintas estão presentes, como pode ser comprovado por difração de raios-X, sendo que a concentração da fase rica em alumínio é maior na região da interface recobrimento/substrato.

A camada de conversão não é uniforme. A profundidade da camada formada na região dos feixes de fibras orientadas perpendicularmente à superfície é muito irregular, como mostrado na figura 4.30. Embora ocorra uma conversão uniforme na região da matriz carbonosa e nos feixes orientados paralelamente à superfície, a profundidade da camada em cada região distinta pode variar. O mesmo acontece quando as outras misturas do pó cementante são utilizadas.

Pelos difratogramas apresentados, mostrados na figura 4.31 conclui-se que a camada de recobrimento contém na superfície externa o β SiC, ZrB₂ e Al₈B₄C₇, a região intermediária é constituída por β SiC e Al₈B₄C₇ e mais internamente, perto da superfície do substrato por β SiC, Al₈B₄C₇ e B₄C.



(a)

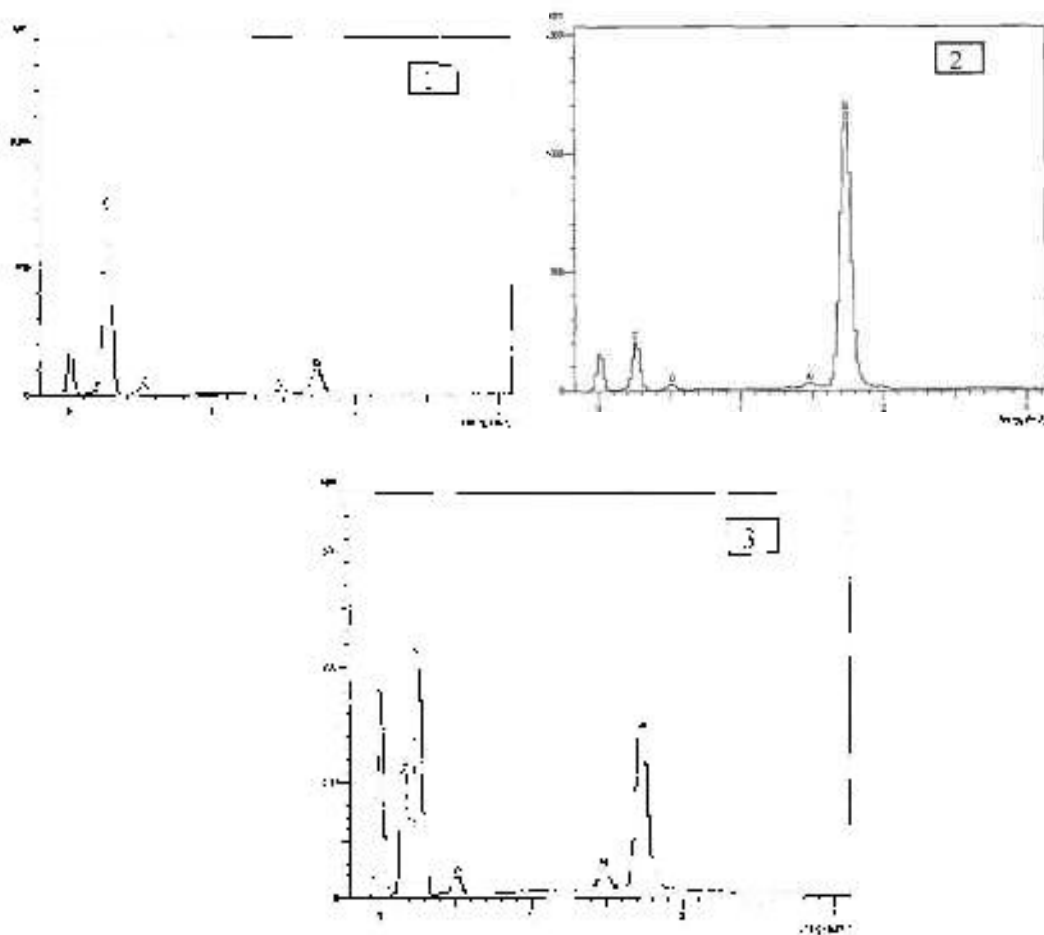


Fig 4.28 - Seção transversal da camada de recobrimento (a), espectrogramas obtidos por EDS nas regiões identificadas pelos números (1) substrato carbono-carbono, (2) SiC e (3) Partículas de B_4C .

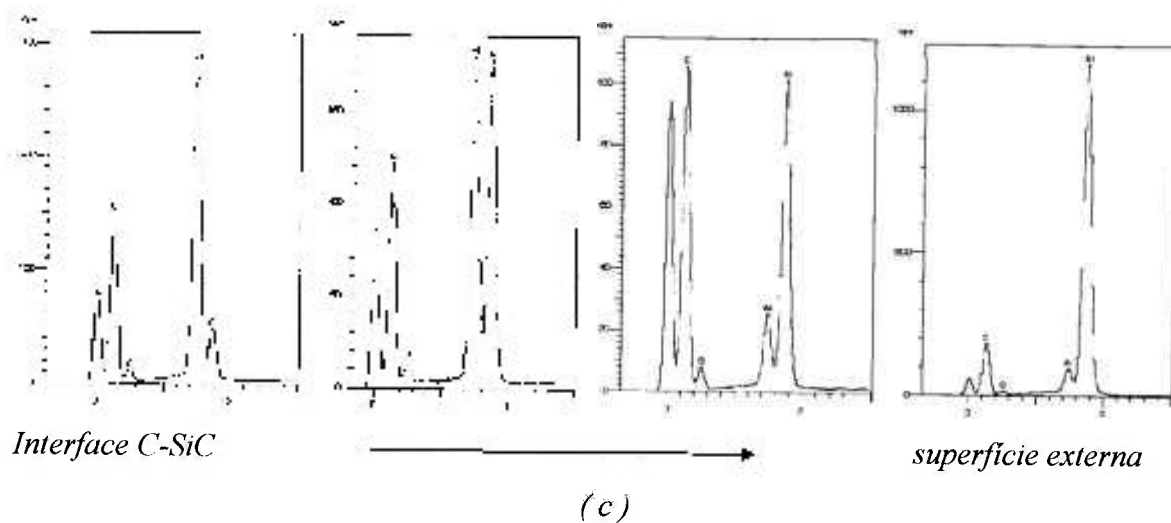


Fig 4.29 - Espectrogramas da camada de SiC obtidos em diferentes pontos ao longo da espessura.

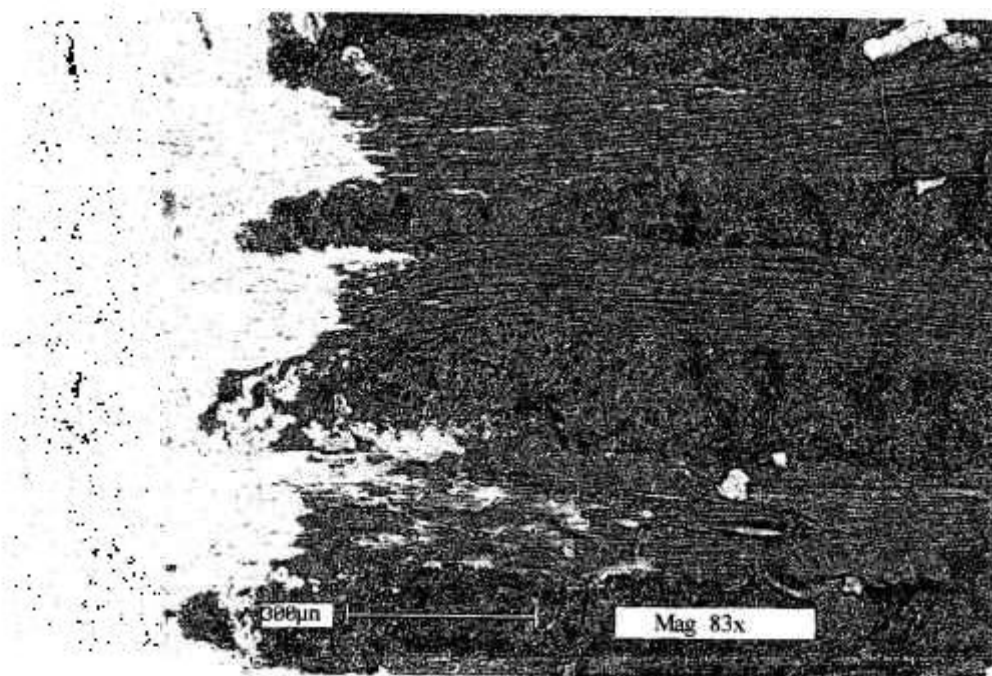


Figura 4.30 - Seção transversal do compósito Ck recoberto, mostrando aspectos da profundidade da camada convertida..

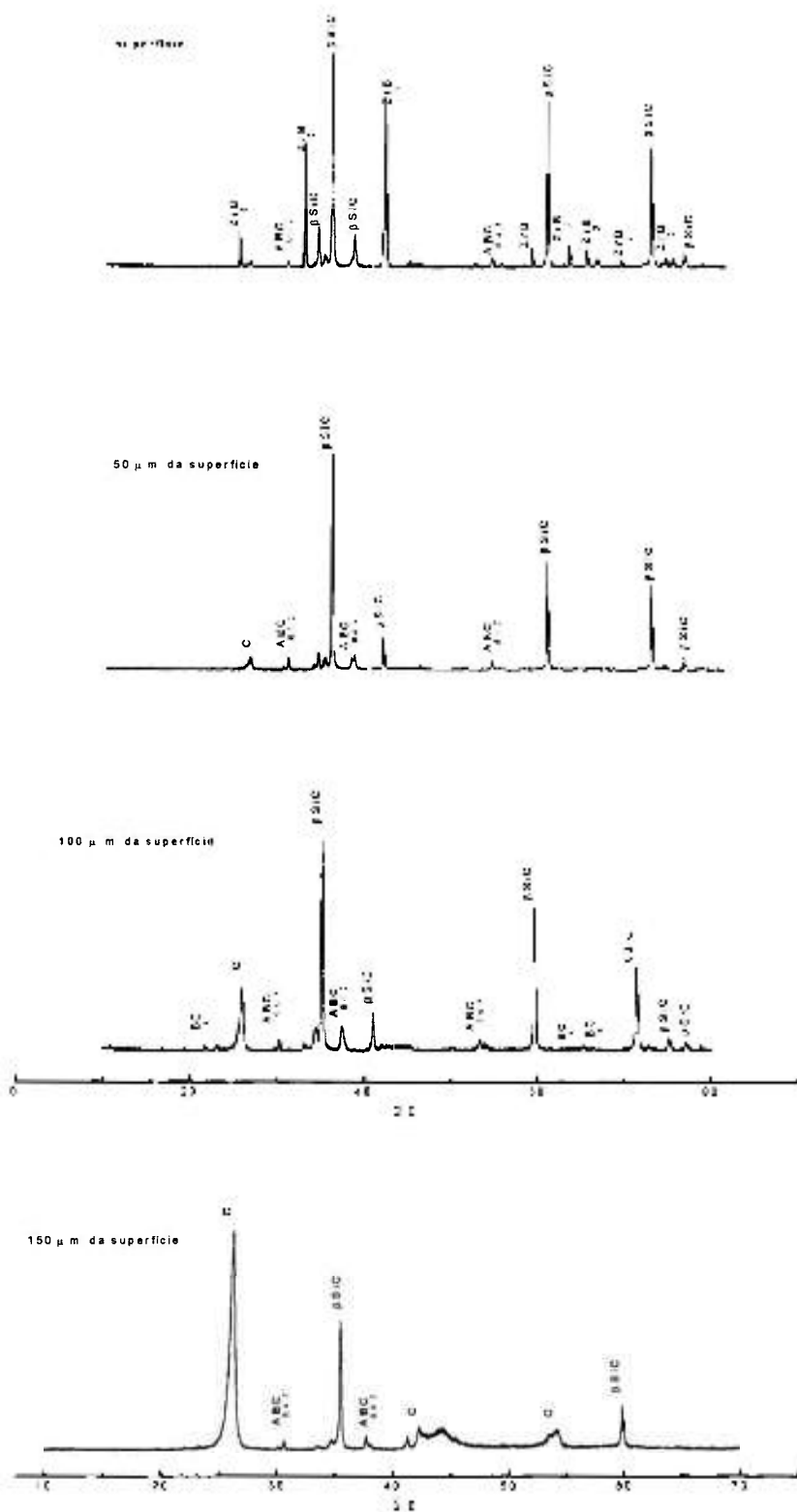


Figura 4.31 – Difratoogramas de raios-X mostrando as fases formadas no revestimento obtido pela mistura 40% ZrB₂ + 50% SiC + 10% Al₂O₃, em função da profundidade da camada, com variações de 50 μm entre as regiões analisadas.

4.6 - Comportamento à oxidação do CRFC recoberto

O compósito recoberto com as camadas de proteção obtidas pelo processo de cementação, utilizando as misturas de pós cementantes descritas na seção 4.5 foram avaliados quanto ao seu comportamento à oxidação nas temperaturas de 600, 800, 1100, 1300 e 1500°C. As amostras foram aquecidas com a proteção de um gás inerte até a temperatura desejada e então o gás foi trocado para o ar sintético com fluxo de 100 ml/min.

Para facilitar a identificação das amostras utilizadas nesta etapa do trabalho, a tabela 4.7 mostra as composições do recobrimento e as denominações de cada amostra segundo os tipos de substratos usados e do recobrimento aplicado. O primeiro número utilizado ao lado da letra que identifica o substrato esta relacionado à mistura dos pós cementantes (1 a 4) conforme descrito na seção 4.5., e o segundo número retrata as condições de temperatura e tempo do tratamento térmico, ou seja, 17 para tratamento a 1700°C/3h e 16 para 1600°C/6h.

Três tipos de substratos com diferentes coeficientes de expansão térmica foram recobertos procurando-se avaliar a intensidade da formação das trincas em cada um deles e a influência destas na eficácia da proteção do recobrimento. Os substratos utilizados foram o compósito CC_K, caracterizado na seção 4.1 e identificado por Ck, o grafite, identificado por G e o compósito 2D utilizado na fabricação de discos de freio de carros de corrida de fórmula 1, identificado com a letra F. Os coeficientes de expansão térmicas, medidos na faixa de temperatura de 20 - 1200°C para os três substratos foram : $\alpha_{\text{Grafite}} = 5,2 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{Ck}} = 7,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{\text{Freio}} = 8,7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Os ensaios de oxidação foram iniciados pela comparação da proteção oferecida pelos três tipos de recobrimento formados no substrato CC_K, utilizando as misturas de pós cementantes 2, 3 e 4, na temperatura de 1200°C/1h com taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar seco de 100 ml/min. A figura 4.32 mostra as curvas de perda de massa destes materiais.

Os compósitos Ck 216 e Ck 316 mostram uma excessiva perda de massa ($\cong 20\%$ do peso inicial) já em temperaturas na faixa de 900 a 1000°C e perdem praticamente toda a massa pela gaseificação do carbono com a exposição a 1200°C por apenas 20 min. O compósito Ck 416 apresenta a maior massa residual após a exposição em 1200°C.

Tabela 4.7 - Identificação das amostras protegidas com recobrimento cerâmico.

Pó cementante (% em Peso)	Composição da camada	Grafite	CC _K	2D freio
60SiC+30Si+10Al ₂ O ₃ ⁽⁴²⁾	SiC + Si _{livre}	G 117	Ck 117	F 117
30ZrB ₂ +30SiC+30B+10Al ₂ O ₃	SiC + Si _{livre} *	-	Ck 216	-
30ZrB ₂ +30SiC+30Si+10Al ₂ O ₃	SiC + Si*+ Al ₂ O ₃ ⁺ + ZrB ₂ *	-	Ck 316	-
40ZrB ₂ +50SiC+10Al ₂ O ₃	SiC+Al ₈ B ₄ C ₇ +ZrB ₂ *+B ₄ C	G 416	Ck 416	F 416

* Encontrado somente em regiões próximas à superfície

⁺ Encontrado no centro da camada de recobrimento

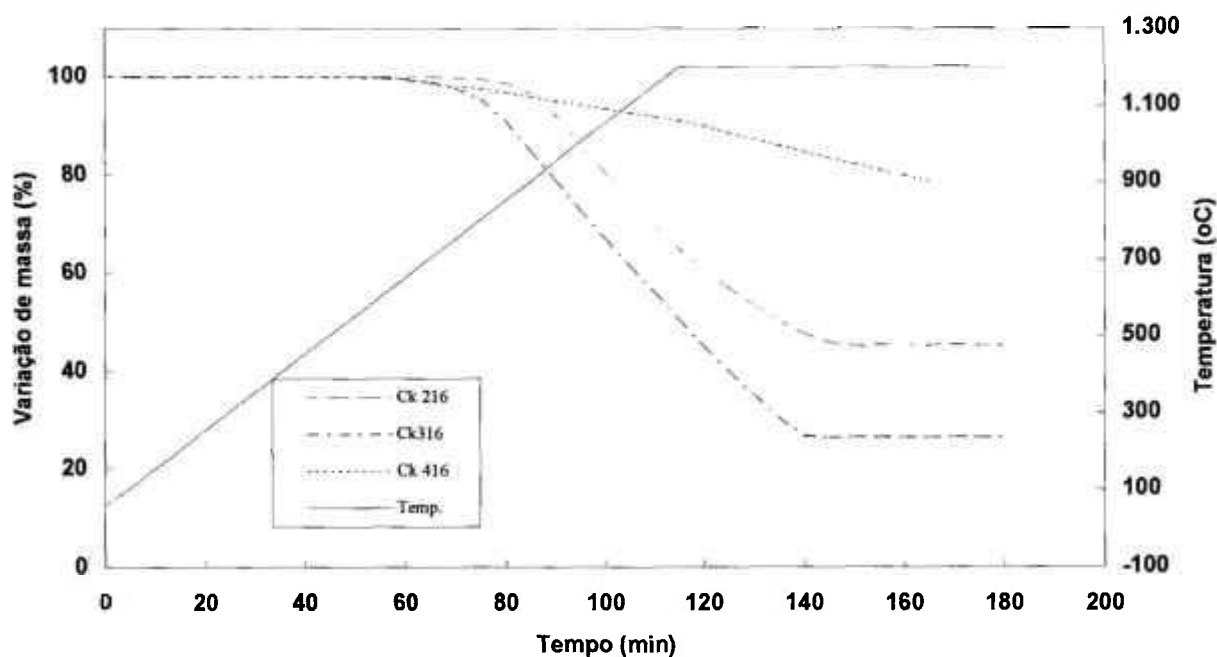


Figura 4.32 - Perda de massa por oxidação do compósito recoberto, em 1200°C/3h, com taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar sintético seco de 100 ml/min.

Em função destes resultados, somente o recobrimento obtido pela composição de pós $40\text{ZrB}_2+50\text{SiC}+10\text{Al}_2\text{O}_3$ (identificado pelo número 416) foi caracterizado nas diversas temperaturas de oxidação e comparado ao Ck 117, que é o compósito recoberto com a camada de SiC obtida pela formulação de pós desenvolvida por Rogers⁽⁴³⁾.

A variação de peso destes dois compósitos na temperatura de 800°C por um período de três horas, mantidas a mesma taxa de aquecimento e fluxo de ar sintético, é mostrada na figura 4.33. Inicialmente, em temperaturas acima de 700°C , o compósito Ck 117 começa a oxidar, com perda de massa, pela reação do substrato com o oxigênio que penetra pelas trincas do recobrimento. O compósito Ck 416 ganha uma pequena quantidade de massa, entre 700°C e 800°C por causa da oxidação das fases ricas em boro presentes nas paredes e na base das trincas, com a formação de vidro de boro.

O óxido de boro tem uma relativamente alta pressão de vapor e então parte do óxido formado é volatilizado com o tempo e o compósito perde massa gradualmente com a exposição na temperatura de 800°C .

O B_2O_3 é líquido em temperaturas acima de 450°C , portanto, todo o B_2O_3 que é formado com um aumento de volume considerável, nas paredes das trincas do recobrimento, pode fluir e cobrir a região exposta do substrato na base da trinca. O oxigênio deve então difundir tanto através da trinca como do líquido de B_2O_3 e a oxidação do substrato é limitada pela difusão do oxigênio através da camada de B_2O_3 líquido.

Este mecanismo de auto proteção do recobrimento com gradiente de composição pode ser observado pela medida da perda de peso total do Ck 416 após três horas de exposição a 800°C que foi de 1,56 %, comparado com o Ck 117 que foi recoberto com a camada contendo SiC e Si, cuja perda de peso total foi de 15,57%.

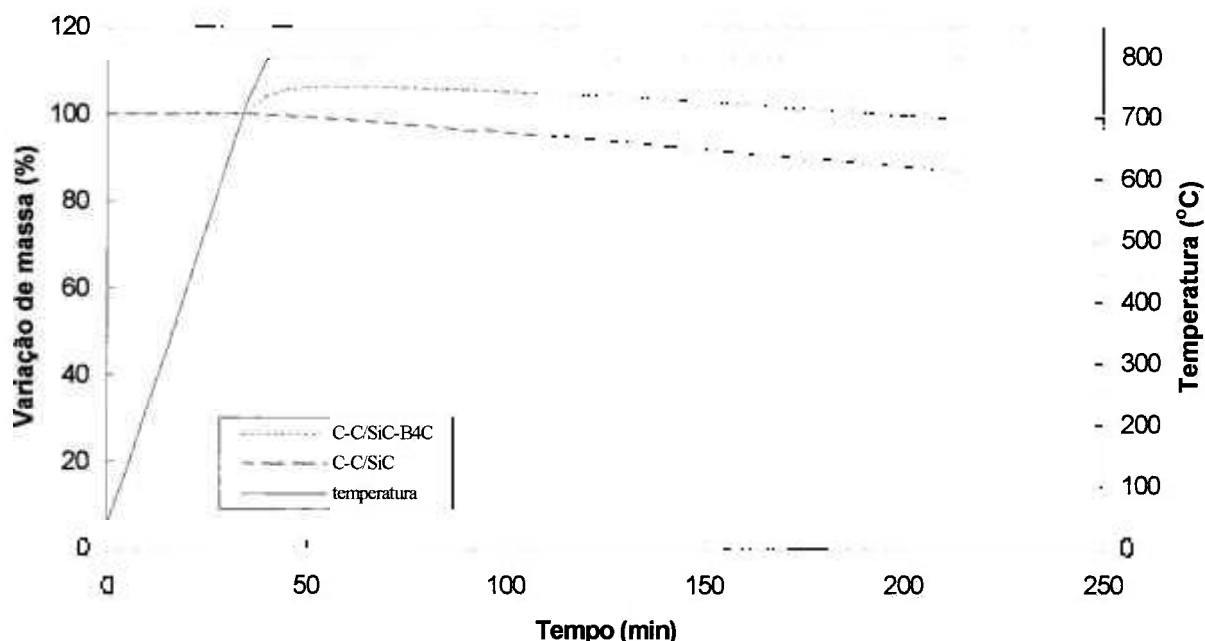


Figura 4.33 - Perda de massa por oxidação do compósito recoberto, em 800°C/3h, com taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar sintético seco de 100 ml/min..

A eficácia deste mecanismo e as transformações que podem ocorrer na camada do recobrimento, na faixa de temperatura compreendida entre 600 e 1500 °C, foram avaliadas pela medida da variação de massa, em função do tempo, do compósito e do grafite recobertos com a camada de proteção com gradiente de composição. Os resultados são apresentados nas figuras 4.34 e 4.35. A diferença básica entre estes dois materiais está na ausência de trincas no recobrimento quando este é aplicado sobre o substrato de grafite, devido à proximidade dos valores de expansão térmica dos mesmos. As transformações ocorridas na superfície do recobrimento oxidado, identificadas por difração de raios-X, são apresentadas na figura 4.36.

As curvas de variação de massa do compósito recoberto (figura 4.34) mostram a mesma tendência independentemente da temperatura na qual este foi exposto. Elas são caracterizadas por um ganho de massa inicial seguido da perda gradual ao longo do tempo. Tal comportamento comprova que o sistema de auto proteção da camada é atuante em toda faixa de temperatura analisada. A intensidade da proteção e as fases presentes, no entanto, é que diferem, dependendo da temperatura na qual o compósito foi submetido.

A 600°C apenas o óxido de boro é formado (fig. 4.36), o ganho de massa foi de 1,6% em peso do compósito, indicando a fraca intensidade da reação de formação do vidro e a perda de massa total após 4 horas de exposição foi de 7,1%.

A 800°C ocorre o maior ganho de massa (5,5%) e apresenta a menor perda em relação ao peso inicial após 4 horas de exposição (1,6%). A quantidade de óxido de boro formada nas trincas é maior, promovendo o selamento destas (fig. 4.37). Além da oxidação das fases nas paredes das trincas, o ZrB_2 da superfície também é transformado em B_2O_3 e ZrO_2 .

A 1100°C acontece um ganho intermediário (2,3%) e a maior perda de massa (10,96%) entre as temperaturas avaliadas. O B_2O_3 é transformado em H_3BO_3 pela reação com a umidade presente no sistema. Nesta temperatura ainda não ocorre a formação de sílica, pelo menos em quantidade que possa ser detectada por difração de raios-X. A vaporização de B_2O_3 , H_3BO_3 , e HBO_2 é considerável e a formação de SiO_2 é insuficiente para formar uma camada protetora densa.

As figura 4.38 mostra uma região onde a camada de proteção está ainda intacta e mostra também as trincas preenchidas pelo vidro. A região escura em torno das trincas acusa a presença de uma fase de composição diferente daquela da camada com maior concentração de elementos mais leves como o boro. A figura 4.39 mostra uma outra região onde a camada não foi efetiva na proteção provocando uma extensiva oxidação na região de material carbonoso logo abaixo da camada.

A 1300 °C toda a proteção é exercida pela camada de sílica e por alguns borosilicatos, que são responsáveis pelo ganho de massa de 2,8%. Até o tempo de 120 minutos de exposição, o peso do compósito é estável. A partir deste tempo, uma queda acentuada acontece pelo rompimento da camada que é causada pela saída de gases que deixam bolhas na superfície como pode ser visto na figura 4.40. Esta queda é mais acentuada no caso do grafite (fig. 4.35). O detalhe da proteção exercida pela fina camada de SiO_2 sobre a trinca do recobrimento pode ser observada na figura 4.41.

Na temperatura de 1500°C os dois materiais são gaseificados quase que totalmente em menos de 30 minutos de exposição.

O grafite recoberto não apresenta ganhos de massa consideráveis quando comparado ao compósito Ck. A ausência de trincas no recobrimento aplicado no grafite comprova o fato de que grande parte do vidro formado é proveniente das camadas internas contendo boro e das paredes da trinca quando da penetração do oxigênio, que caracteriza o mecanismo de auto proteção da camada.

O pequeno ganho de massa apresentado pelo grafite nas temperaturas de 600 °C (2,62 após 4 horas de exposição), 800 °C (0,8%) e 1300 °C (1,14 após 1 hora) é oriundo da formação das fases de mesma natureza daquelas formadas no compósito, pela penetração do oxigênio nos poros do recobrimento, como pode ser observado na figura 4.42. A 1100 °C uma pequena perda é observada pelos mesmos motivos citados para o compósito Ck.

Embora não tenha sido detectado por difração de raios-X, o vidro de borosilicato pode estar presente no interior da trinca, em temperaturas abaixo de 1300°C, como mostra a figura 4.43. Neste caso, o vidro de B₂O₃ formado inicialmente na base da trinca flui para a superfície externa por causa da expansão de volume de 150% que é uma característica do óxido formado a partir do B₄C, e no caminho reage com a fina camada de sílica formada nas paredes do SiC. As análises por EDS mostram que ocorre uma variação nas concentrações de boro e silício no vidro da base da trinca e da superfície.

A baixa concentração de boro no vidro de dentro da trinca, próximo à superfície externado recobrimento, indica que tanto a camada de sílica nas paredes da trinca cresce e preenche os vazios, ou que o boro é evaporado.

Para que o vidro de borosilicato presente nas trincas seja efetivo na proteção antioxidante, a concentração inicial de boro deve ser alta o suficiente para que o vidro possa fluir e recobrir a superfície do carbono que está exposta, mas também deve ser reduzido, tanto pela difusão da sílica ou pela volatilização do boro. Desta forma o borosilicato tem a sua viscosidade aumentada pelo decréscimo de óxido de boro na sua composição com o conseqüente aumento da viscosidade e do coeficiente de difusão do oxigênio. O aumento da viscosidade deve também retardar o aparecimento de bolhas pelo desprendimento do CO(g).

O borosilicato formado abaixo de 800°C é uma fase rica em B₂O₃ e uma estrutura densa deste óxido é difícil de formar em temperaturas de até 1100°C. A camada é porosa e não protege contra a oxidação, particularmente em ar úmido, por causa da vaporização do H₃BO₃ ou HBO₂ formado pela reação do B₂O₃ e H₂O. Por outro lado, a camada de borosilicato formada em altas temperaturas acima de 1200°C é rica em SiO₂ formando uma estrutura densa com boa proteção antioxidante.

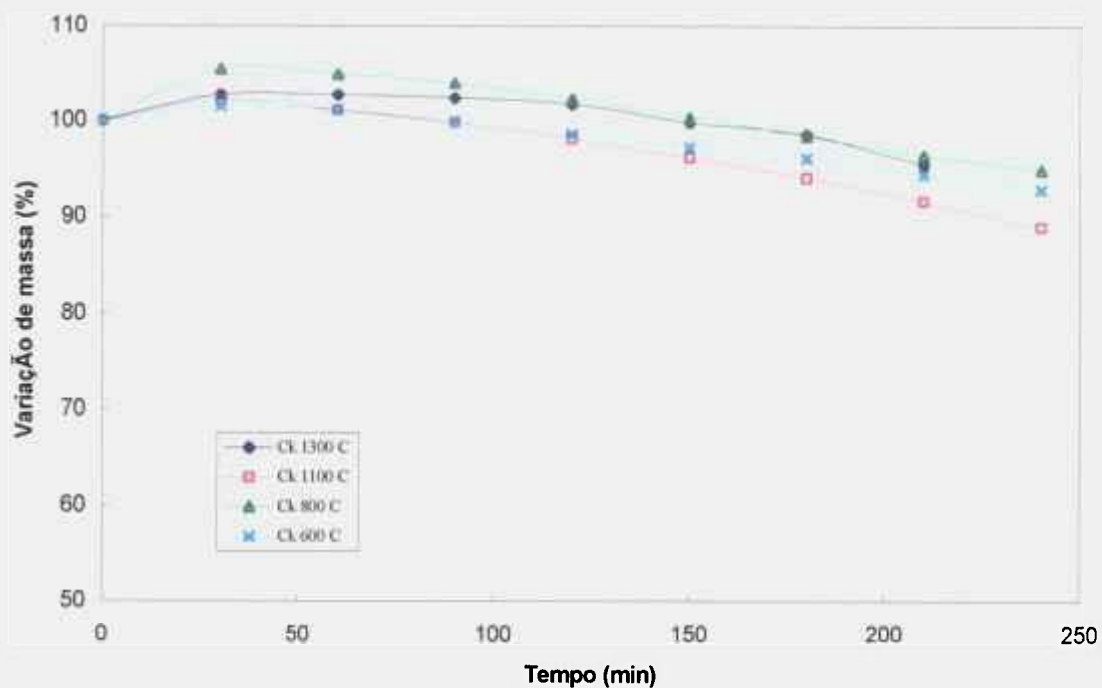


Figura 4.34 - Perda de massa do compósito Ck protegido em função do tempo, nas diversas temperaturas..

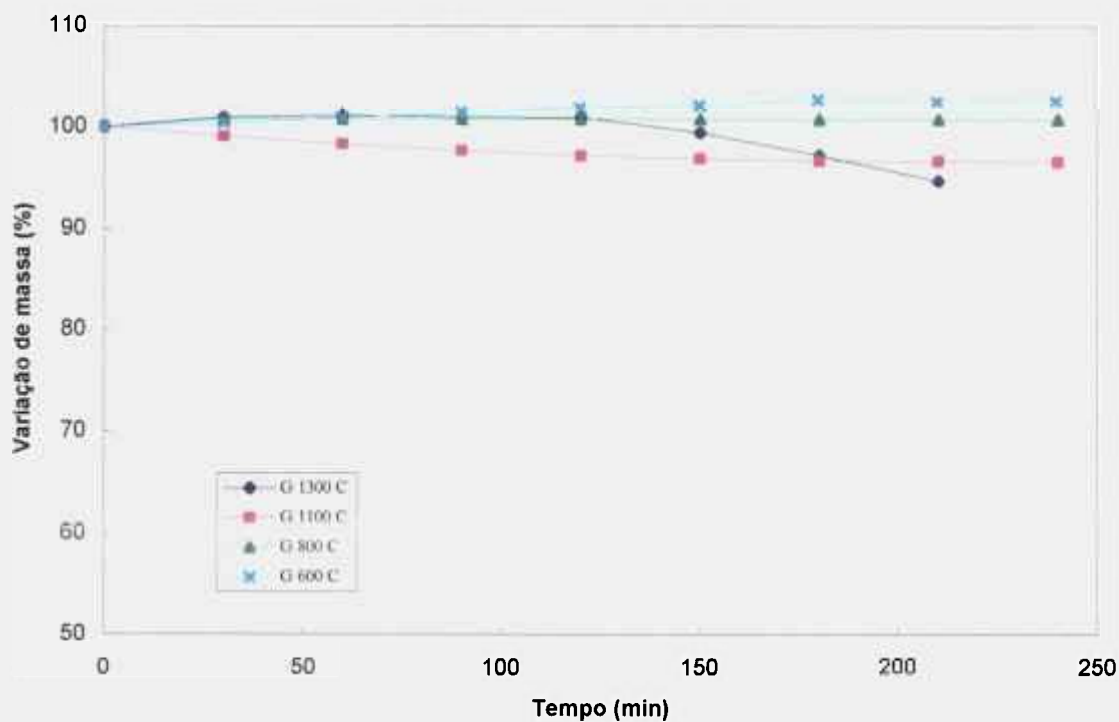


Figura 4.35 - Perda de massa do grafite protegido em função do tempo, nas diversas temperaturas.

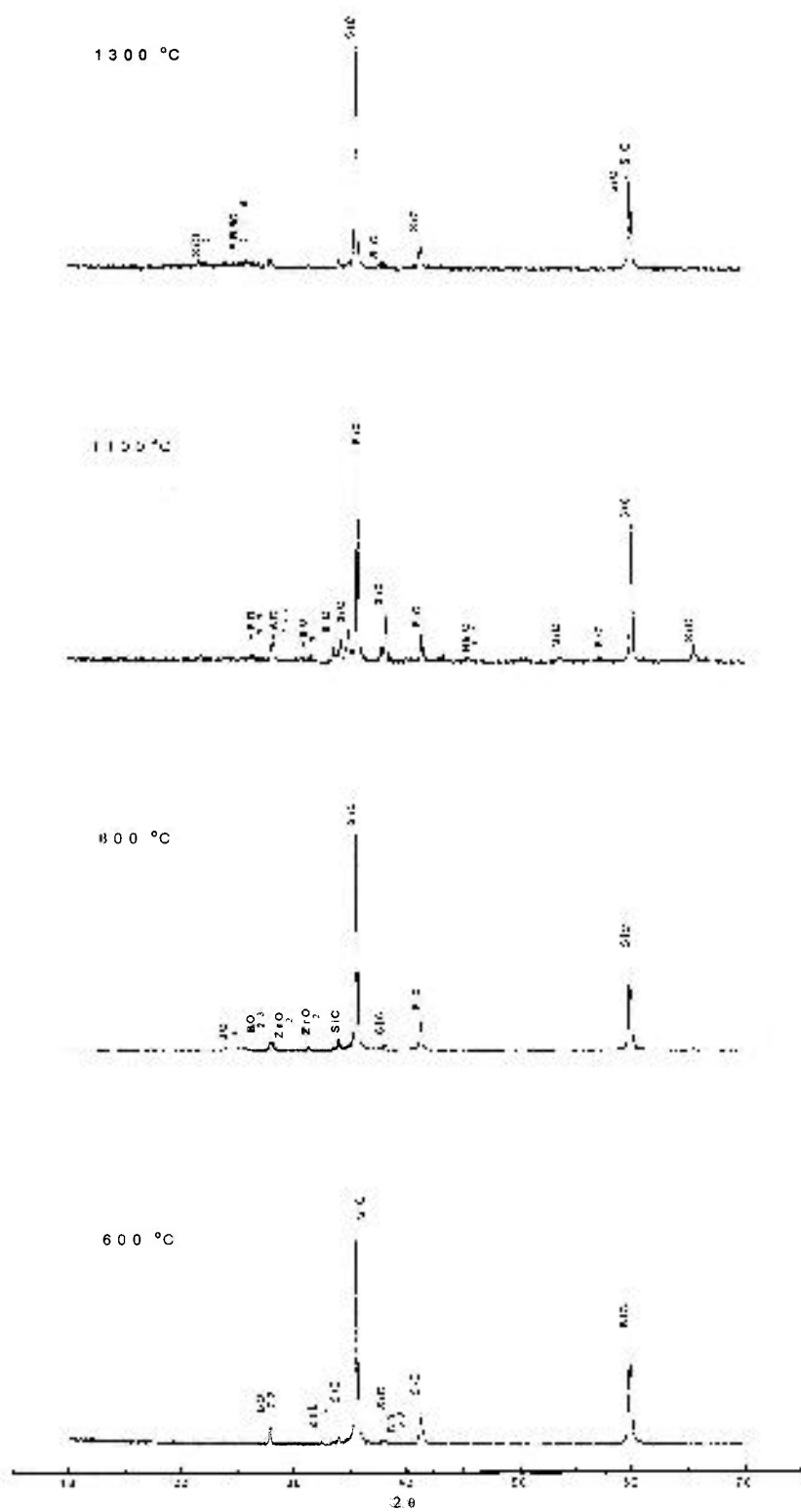


Figura 4.36 – Difratoogramas de raios-X mostrando as fases presentes na superfície do recobrimento após a oxidação nas temperaturas de 600, 800, 1100 e 1300°C.

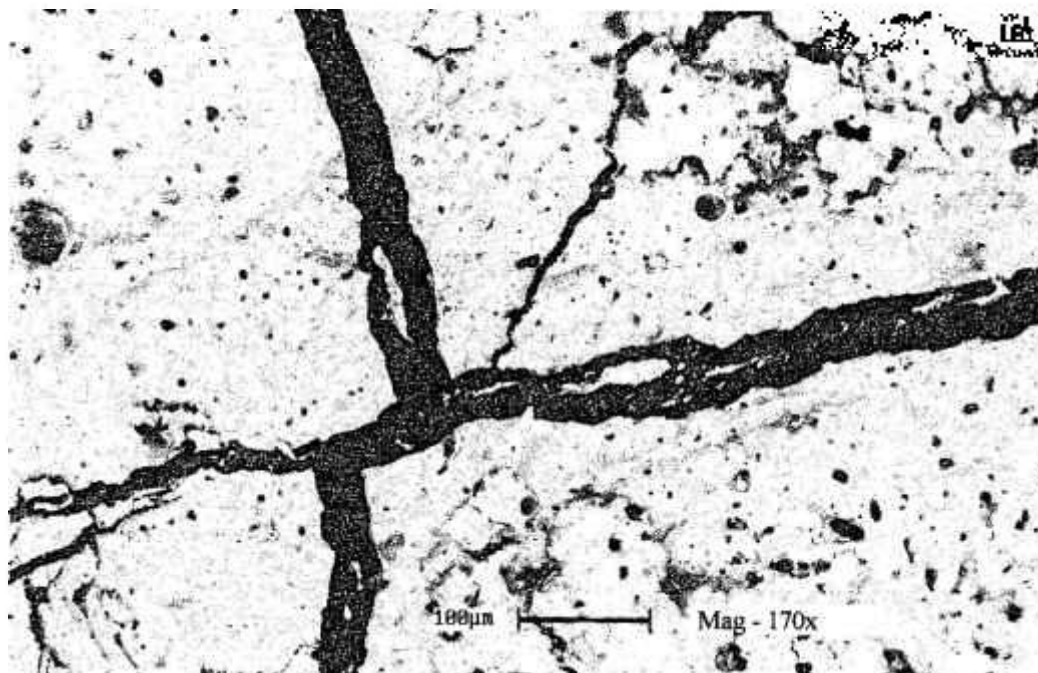


Figura 4.37 - Trincas na superfície do recobrimento seladas com vidro após a oxidação por 3 horas na temperatura de 1100 °C.

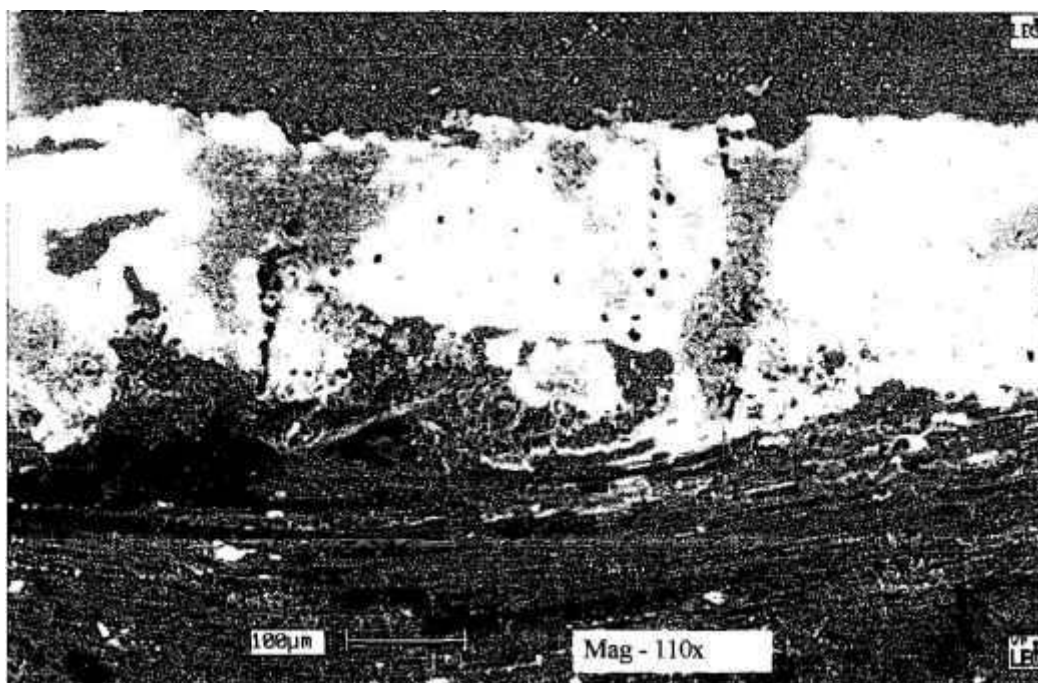


Figura 4.38 - Seção transversal do recobrimento após a oxidação a 1100 °C por 3 horas.

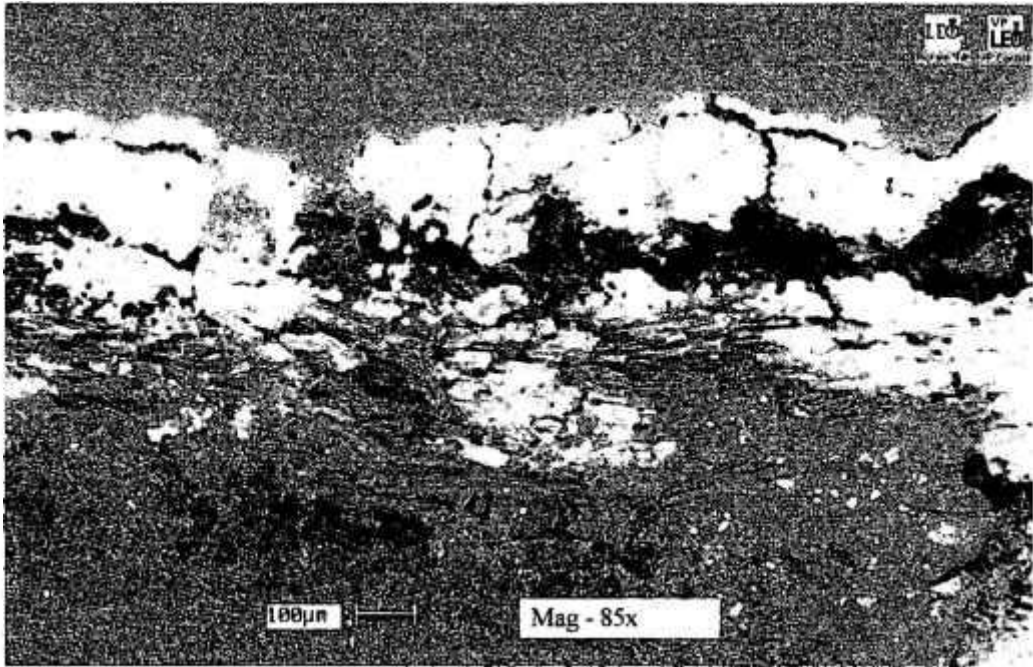


Figura 4.39 - Seção transversal do compósito oxidado a 1100 °C, apresentando uma extensiva corrosão por oxidação abaixo da camada de proteção.

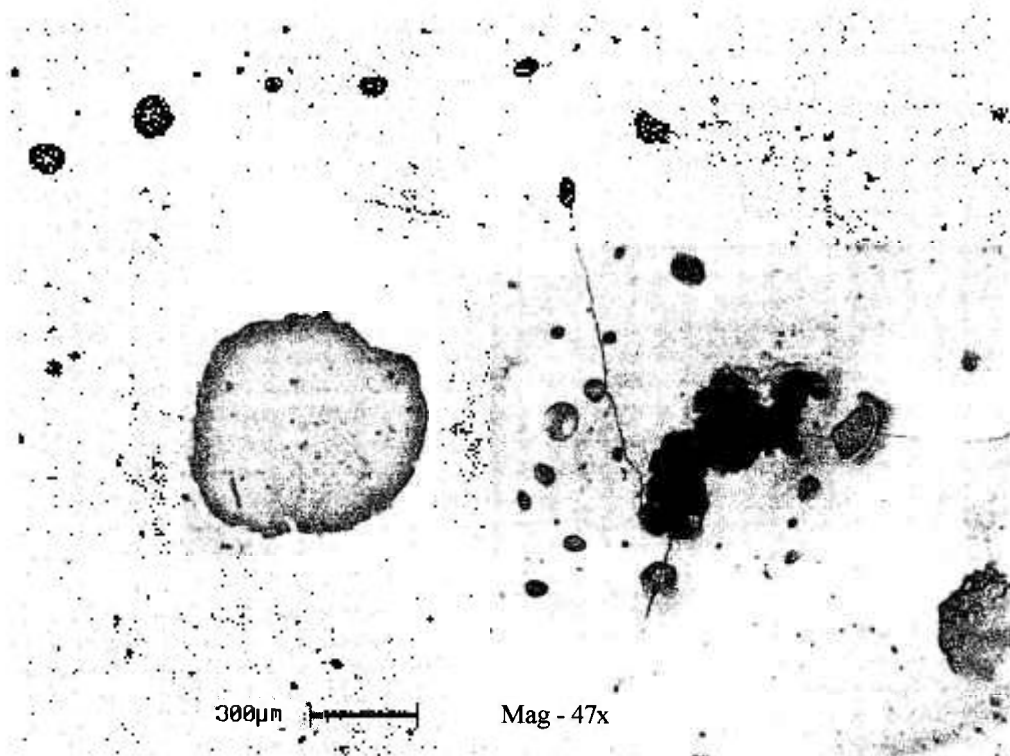


Figura 4.40 - Superfície do compósito recoberto, oxidado a 1300 °C por 3 horas.

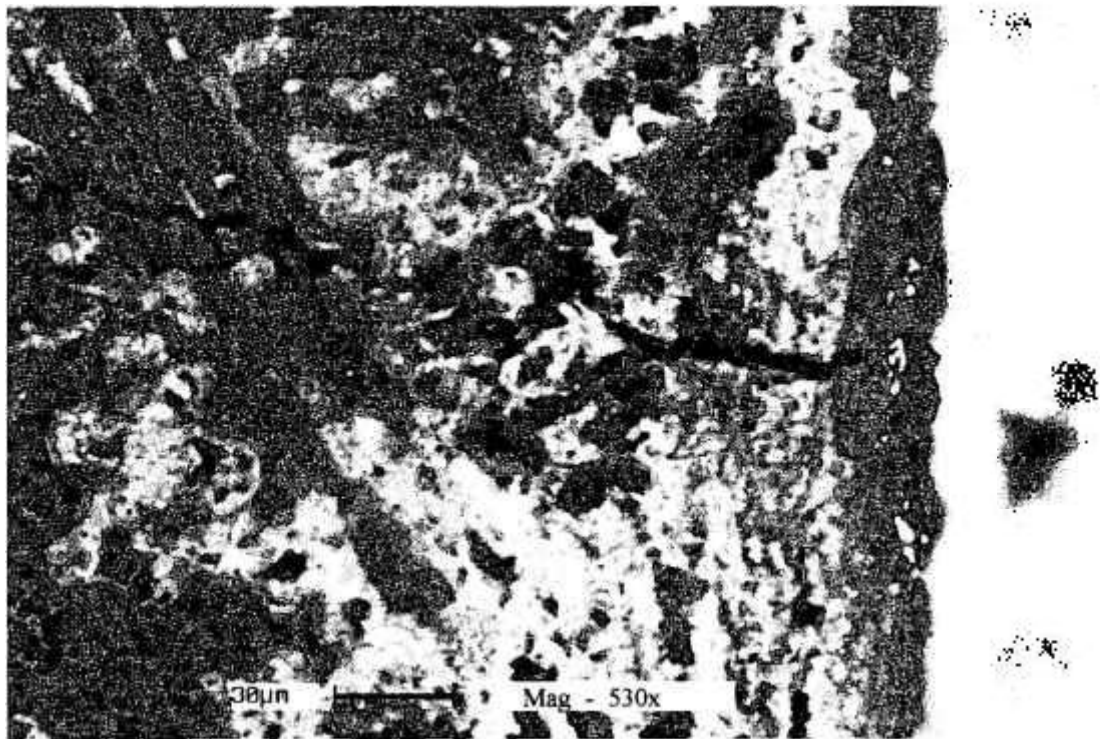


Figura 4.41 - Detalhe da camada oxidada com a formação de SiO_2 protegendo a trinca.

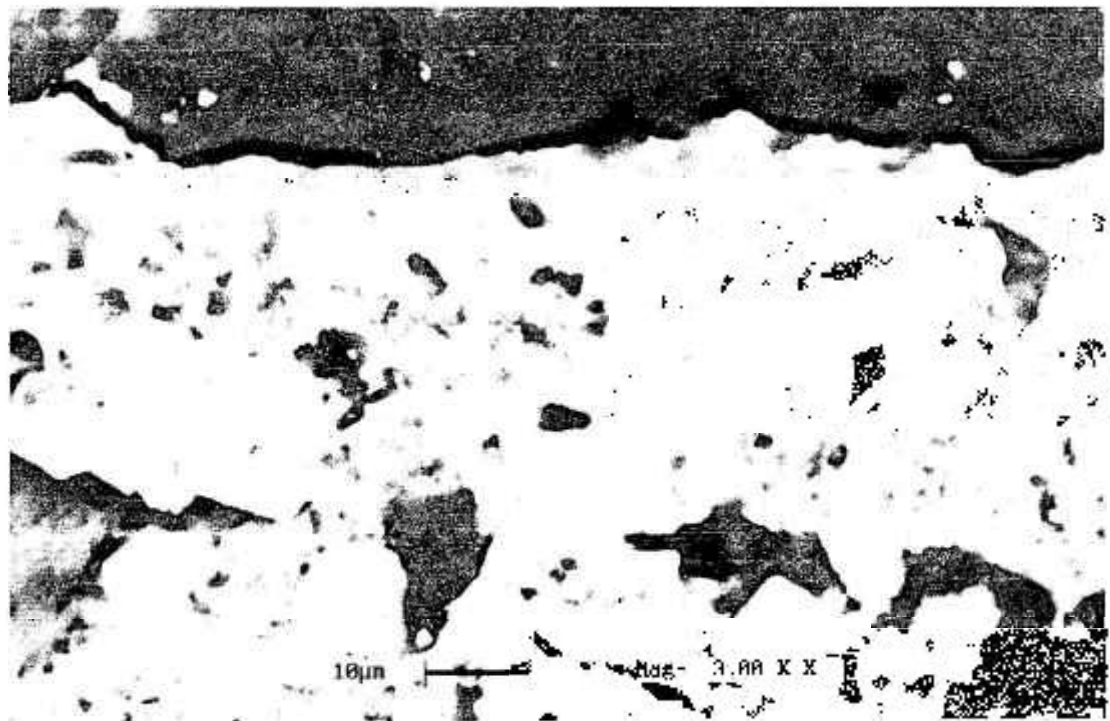
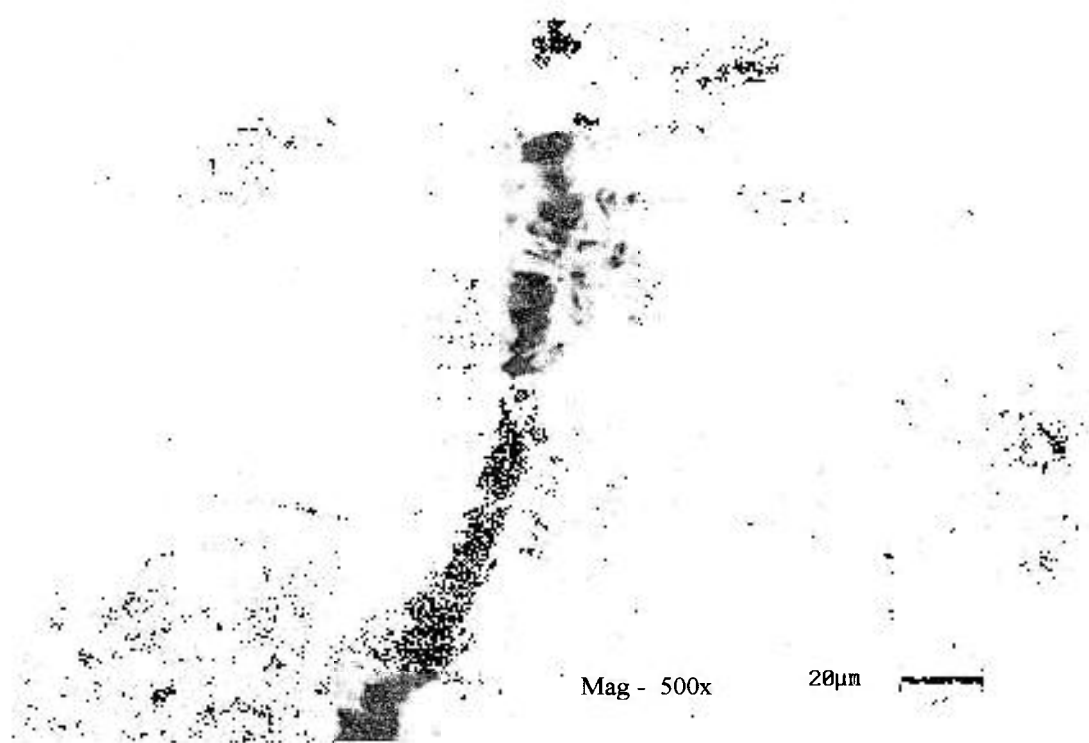


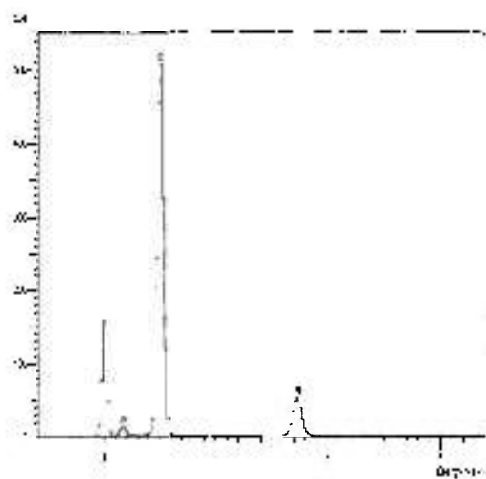
Figura 4.42 - Detalhe da camada de recobrimento do grafite com formação de SiO_2 na superfície e vidro nos poros após oxidação a 1100°C por 4 horas.



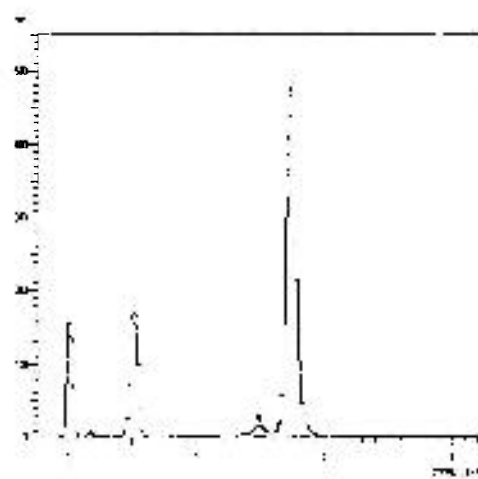
Mag - 500x

20µm

(a)



(b)



(c)

Figura 4.43 - Seção transversal do compósito CK 416 oxidado em 800°C 3h. (a) região de trinca selada com extensiva formação de placas de B_2O_3 , (b) Espectrograma obtido por EDS do vidro perto da superfície do substrato e (c) Espectrograma obtido por EDS do vidro formado na região próxima à superfície externa do recobrimento.

A dependência da proteção em função do tamanho do defeito ou trinca produzida no recobrimento pode ser vista na figura 4.44. Neste caso a aplicação do recobrimento no substrato de carbono 2D utilizado como discos de freio (identificado por F) desenvolve uma rede de trincas de tamanho e número superior ao composto Ck que por sua vez desenvolve os mesmos tipos de defeitos em maior quantidade que o grafite (G) que possui poucos ou nenhum defeito visível. A eficiência da proteção é maior no composto onde não ocorre o trincamento excessivo da camada de proteção.

A comparação entre os dois diferentes recobrimentos, o de SiC/Si e o SiC/B₄C/Al₈B₄C₇, aplicados nos substratos de grafite e carbono-carbono utilizado como freio, mostra que a resistência à oxidação dos substratos onde foram aplicados o recobrimento com gradiente de composição é sempre superior ao recobrimento de SiC + Si obtido pela utilização da composição de pós desenvolvida por Rogers⁽⁴²⁾, independente das diferenças entre os coeficientes de expansão térmica dos substratos.

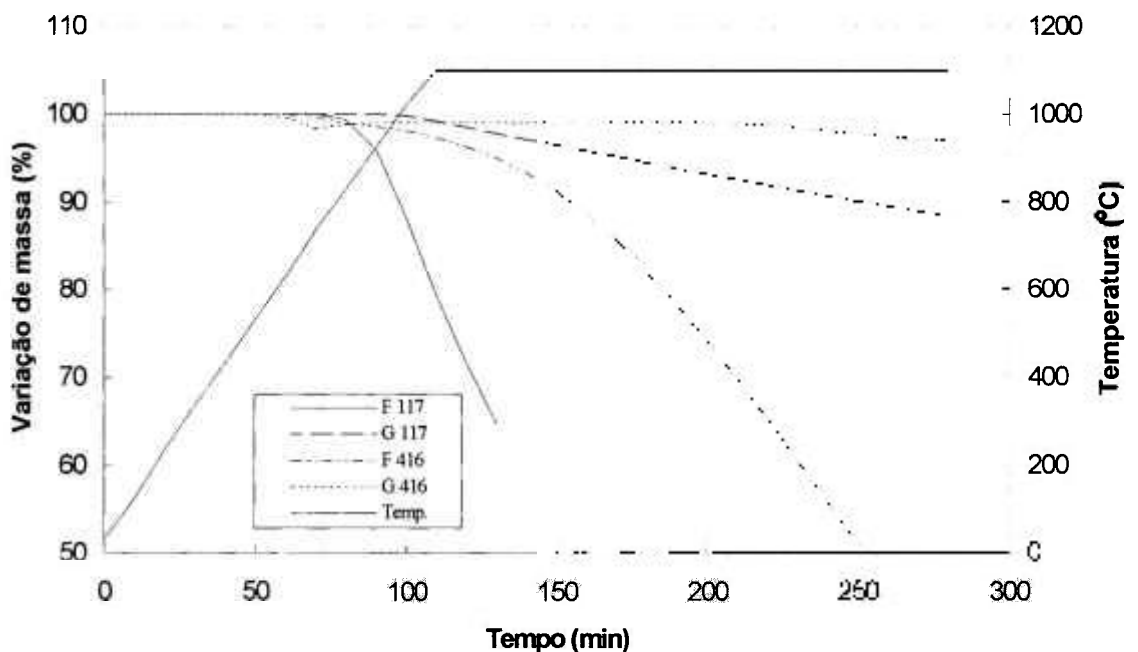


Figura 4.44 - Perda de massa em função do tipo de recobrimento aplicado grafite e ao carbono-carbono usado como disco de freio, oxidados a 1100°C com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Para avaliar a aderência do recobrimento no substrato e sua resistência à descamação e ao descolamento, o compósito recoberto Ck 416 e o grafite G 416 foram submetidos a diversos ciclos térmicos combinando-se o rápido aquecimento pela introdução do material em um forno pré aquecido nas temperaturas de 800 °C, 1100 °C e 1300 °C, com um patamar de 10 minutos na temperatura e o resfriamento rápido ao ar. Após cada ciclo as amostras foram pesadas para a verificação da perda de massa.

A variações de massa do compósito Ck e do grafite, quando submetidos à temperatura de 1100°C por 10 minutos e resfriados ao ar são mostradas na figura 4.45. No primeiro ciclo o grafite perde 3,1 % de massa e depois, a partir do segundo ciclo, ganha massa lentamente até atingir 2,8% de perda total, em relação à massa original. O compósito Ck perde 2,2% no primeiro ciclo e continua a perder lentamente até atingir 6% depois de 16 ciclos térmicos, ou seja, já no primeiro ciclo perde cerca de 37% do total. A exposição quase que instantânea na temperatura de 1100°C não fornece o tempo suficiente para que os mecanismos de auto proteção, que se iniciam nas temperaturas intermediárias, possam atuar durante o primeiro ciclo. O compósito Ck oxida a partir do segundo ciclo com taxa de reação decrescente até chegar a taxa constante de 0,025%/min a partir do quinto ciclo.

Com o tempo de exposição crescente e o não aparecimento de novas trincas ou falhas devido ao choque térmico, o vidro vai se formando gradativamente de modo a diminuir a superfície exposta do compósito e conseqüentemente a taxa de oxidação. Mesmo assim, a proteção não é completa por causa da reação do vidro de boro com a umidade do ambiente, conforme discutido anteriormente.

A figura 4.46 mostra a variação de massa do compósito Ck 416 quando submetido a uma série de ensaios de choque térmico na temperatura de 800°C, seguido de outra série a 1100°C e outra a 1300°C. Após o primeiro ciclo a 800°C, ocorre um ganho de 1,9% do peso inicial e então segue até o décimo ciclo com peso constante. Após o segundo ciclo na temperatura de 1100°C, começa a perder peso a uma taxa de 0,027% que vai decrescendo até taxa nula após o 18° ciclo, a partir de então o peso permanece constante. A 1300°C ocorre uma perda brusca, a partir do primeiro ciclo com o aparecimento de bolhas na superfície do compósito.

Estes resultados mostram que o mecanismo de auto proteção da camada está presente por causa do maior tempo de exposição na temperatura de 800°C. Mesmo sob as

circunstâncias de variação de temperaturas extrema, o processo de oxidação das camadas ricas em boro se faz presente, mostrando que o compósito recoberto possui uma alta resistência ao choque térmico, limitado a temperaturas inferiores a 1300°C.

Após a exposição aos ciclos de aquecimento e resfriamento na temperatura de 1100°C, não foram observados o aumento do número e do tamanho das trincas pré existentes na camada, fato que fornece uma boa indicação da consistência do processo de obtenção utilizado. Tampouco foram observados descolamentos e nem trincas na interface C/SiC, indicando uma boa aderência da camada após os ciclos térmicos. A figura 4.47 mostra a superfície do compósito Ck 416 após o ensaio de choque térmico. Nota-se o mesmo aspecto anterior ao ensaio.

Trincas na interface e descolamento da camada, após a exposição do compósito a ciclos térmicos, são características citadas na literatura e atribuídas aos recobrimentos obtidos pelo processo de deposição química em fase vapor (CVD), o mesmo acontecendo nos recobrimentos multicamadas onde a aderência entre as diversas fases depositadas é de natureza mecânica e rompe-se facilmente por choque térmico por causa dos diferentes coeficientes de expansão.

A vantagem da obtenção do recobrimento com gradiente de composição pelo método de cementação reside no fato de que a superfície do compósito é convertida no material cerâmico refratário e desta forma não ocorre uma descontinuidade na interface compósito/recobrimento como é o caso do processo de deposição química.

O recobrimento de carbetto de silício com gradiente de composição obtido pela técnica de cementação, utilizando-se a mistura de pós cementantes proposta neste trabalho, oferece uma proteção antioxidante cuja eficiência é baseada no mecanismo de auto proteção, que começa a ser efetiva em temperaturas intermediárias (600 - 800°C), explora as propriedades do SiC, cuja proteção está relacionada com a formação de SiO₂ na sua superfície e ainda é beneficiado pelas características de aderência da camada no substrato, propiciado pela conversão da camada no refratário cerâmico. Esta melhoria na aderência é obtida por meio da transformação gradual do carbono em SiC na interface entre estes materiais, criando um gradiente de C-SiC de forma a acomodar as tensões geradas pelas diferenças nas suas propriedades térmicas. A resistência ao choque térmico destes materiais é aumentada e a integridade física do compósito é mantida quando o material esta sujeito às condições extremas de variação de temperatura.

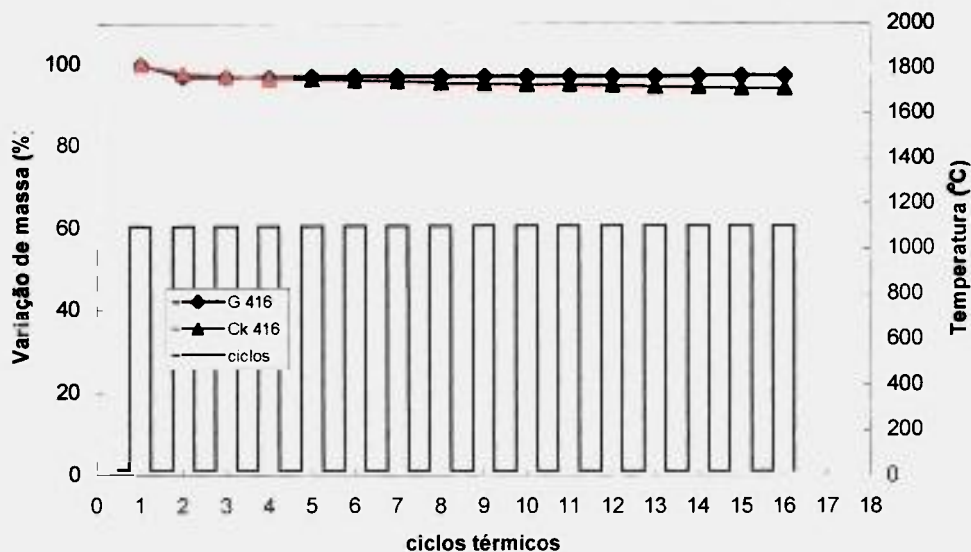


Figura 4.45 - Variação de massa do compósito e do grafite protegidos, submetidos ao ensaio de choque térmico a 1100°C.

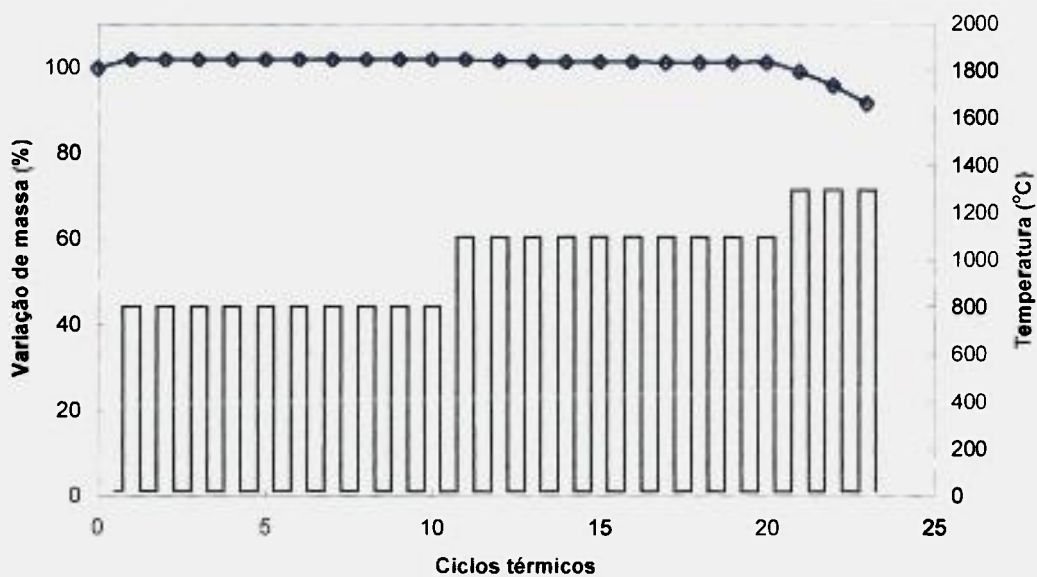


Figura 4.46 - Variação de massa do compósito Ck 416, submetido ao ensaio de choque térmico nas temperaturas de 800°C, 1100°C e 1300°C, consecutivamente.

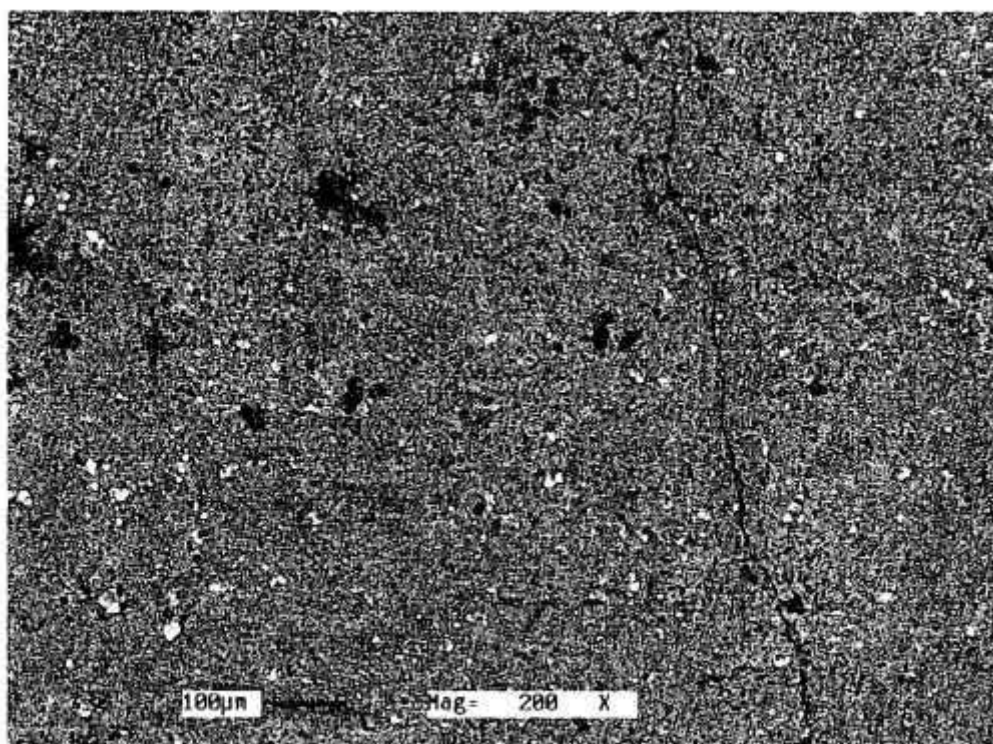


Figura 4.47 - Superfície do compósito Ck 416 após 16 ciclos térmicos na temperatura de 1100°C.

4.6.1 - Recobrimento aplicado ao compósito com matriz inibida

O compósito CC_T produzido com fibras de carbono Toray T-300 e resina fenólica resafen 8121 inibido com 6,6 % em peso de boro amorfo, foi recoberto com a camada de proteção obtida pelo processo de cementação, utilizando a mistura de pós cementantes composta de 40% ZrB_2 + 50% SiC + 10% Al_2O_3 em peso, com o tratamento térmico a $1600^\circ C$ por 6 horas em atmosfera de argônio.

Nas primeiras tentativas não foi possível se obter a camada por causa da excessiva penetração dos gases reagentes através da porosidade aberta do compósito durante a cementação, conforme discutido na seção 4.5. O compósito CC_T foi então densificado por CVI, utilizando-se um forno tubular e um fluxo de gás constituído de uma mistura de nitrogênio e metano na proporção de 7:1, com uma vazão de 2 l/min na temperatura de $1050^\circ C$ por um tempo de 192 horas. A densidade final do compósito passou de $1,30 \text{ g/cm}^3$ inicial para $1,47 \text{ g/cm}^3$ após a aplicação do processo citado, com uma porosidade aberta em torno de 6%.

A figura 4.48 mostra a seção transversal do compósito CC_T densificado e cementado. Pode ser visto que além da diminuição da porosidade aberta, uma fina camada densa de carbono pirolítico é formada na superfície do compósito. Sob o ponto de vista da aplicação do recobrimento por cementação, a camada densa de carbono depositada é importante porque além de impedir a excessiva penetração dos gases reagentes, ela propicia a formação de uma camada protetora também densa e homogênea pela conversão do carbono em SiC. A camada obtida, porém, possui uma espessura muito menor do aquela obtida no compósito CC_k , utilizando as mesmas condições de tratamento térmico otimizado para a obtenção de uma camada com espessura de 200 a 300 μm .

Apesar da menor espessura da camada, a efetividade da proteção é mantida. Apenas o tempo de exposição em temperaturas mais altas é limitado por que a camada é continuamente consumida pela oxidação e volatilização dos seus componentes.

A proteção antioxidante do compósito com matriz inibida e recoberto com a camada com gradiente composicional foi avaliada pela medida da variação de massa em função do tempo, na temperatura de $600^\circ C$, mostrada na figura 4.49 e no aquecimento com taxa de $10^\circ C/\text{min}$ até a temperatura de $1100^\circ C$ (figura 4.50).

Na figura 4.49 a perda de peso e a taxa de oxidação, em função do tempo, do compósito recoberto com e sem matriz inibida são comparadas. Após 3 horas de exposição

o compósito com matriz inibida apresenta um perda de massa de 2,3% contra 3,85 % do compósito sem inibidores e a taxa de oxidação é sempre menor e tende a ficar constante. Isto significa dizer que a diferença entre as perdas de massa será maior com o decorrer do tempo, com o compósito sem inibidores sofrendo uma gaseificação mais intensa.

Durante o aquecimento do compósito com matriz inibida até 1100°C, nenhuma perda de peso foi constatada nas temperaturas mais baixas. Este fato ressalta a ação do inibidor nesta faixa de temperaturas quando comparados os resultados do aquecimento do compósito Ck da figura 4.44 que mostra uma pequena perda de peso na faixa de temperaturas onde o sistema de auto proteção da camada ainda não foi acionado. A resistência à oxidação com o tempo na temperatura de 1100 °C é prejudicada pela menor espessura da camada obtida, conforme comentado anteriormente.

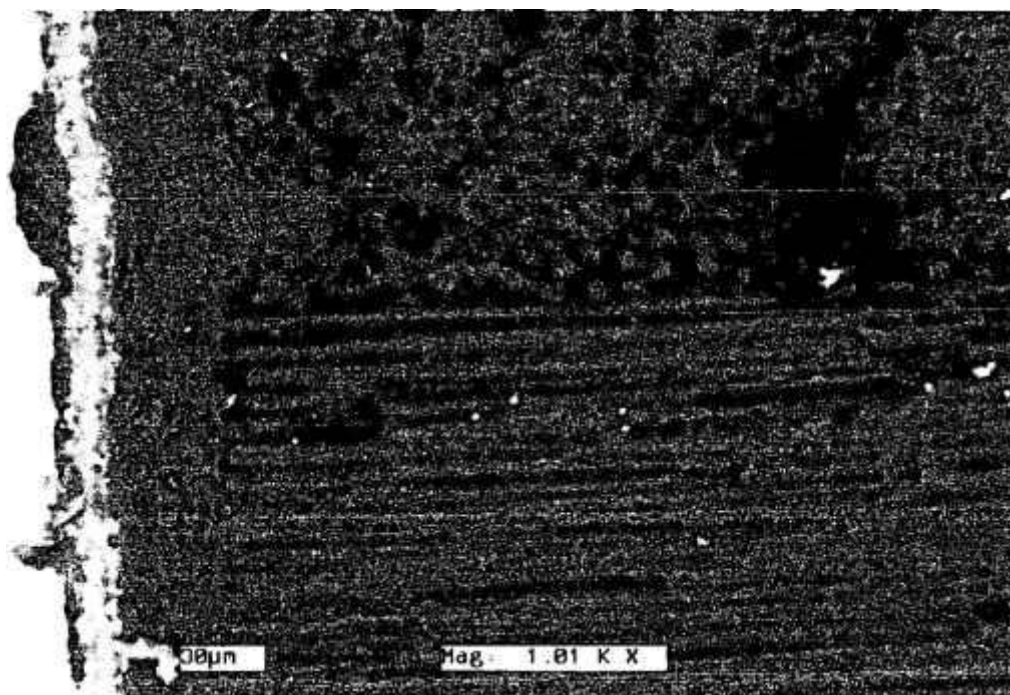


Figura 4. 48 - Seção transversal do compósito densificado por CVI recoberto com a camada de proteção antioxidante

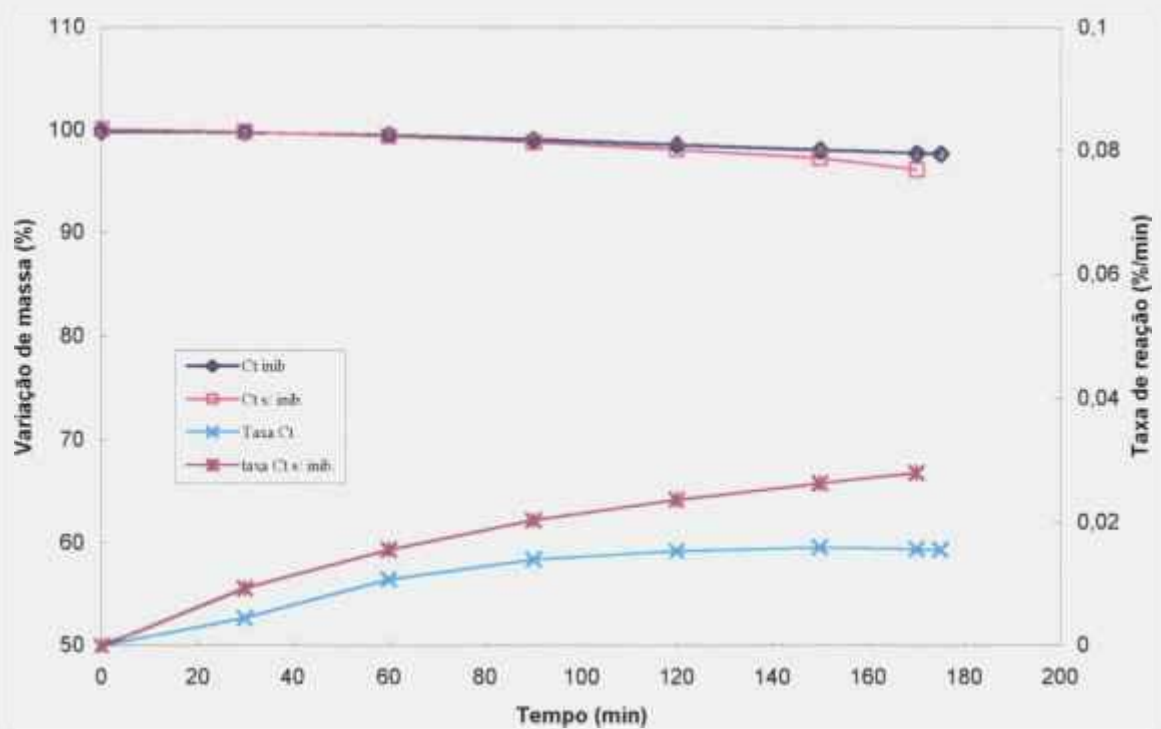


Figura 4.49 - Perda de massa em isoterma a 600°C com fluxo de ar sintético de 100ml min..

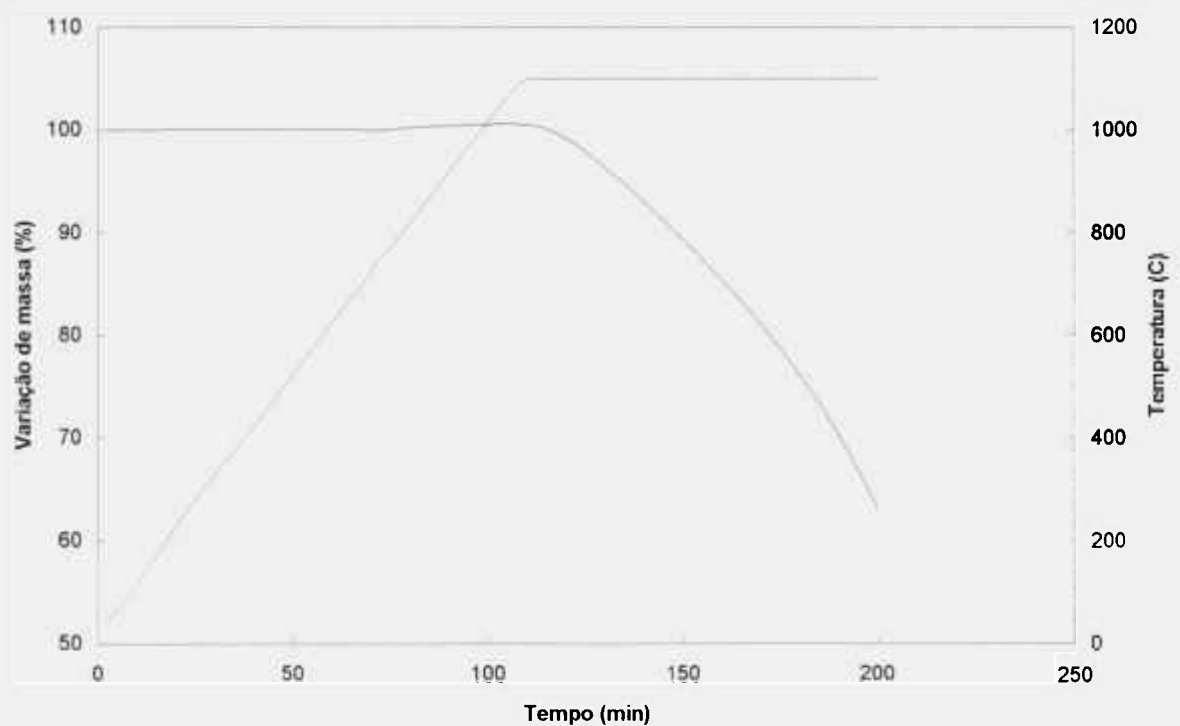


Figura 4.50 - Perda de massa do compósito recoberto CC_T com matriz inibida durante o aquecimento com taxa de 10°C/min e patamar de 3 horas a 1100°C com fluxo de ar sintético de 100ml/min.

4.7 - Considerações finais

A aplicação do sistema de proteção antioxidante, constituído da inibição da matriz pela adição de boro amorfo durante o processo de impregnação do tecido de fibras de carbono, combinado com o recobrimento de SiC funcionalmente ativo por um gradiente de composição, obtido pelo processo de cementação ou reação química em fase vapor, possibilita a obtenção de um material cuja proteção contra a oxidação é eficiente em uma larga faixa de temperatura, compreendida entre a temperatura de início da oxidação do compósito utilizado neste trabalho, em torno de 600 °C e a temperatura limite determinada pela ruptura do recobrimento, em torno de 1300 °C.

Dentre as partículas inibidoras da oxidação, o boro elementar produz o melhor resultado, principalmente por causa da maior quantidade de vidro produzido no corpo do compósito. A adição de partículas de SiC eZrB₂, no intuito de se obter vidros de borosilicato e vidro modificado com Zr, não produziu os efeitos esperados. Não foram detectadas evidências da formação destes vidros.

A baixas temperaturas (< 600°C) a proteção do sistema é exercida em grande parte pela ação das partículas inibidoras dispersas na matriz que agem como uma proteção temporária durante o aquecimento do compósito, no sentido de restringir a gaseificação do carbono da superfície do compósito situado na base das trincas do recobrimento, por onde o oxigênio penetra. Esta restrição é exercida pela diminuição da taxa de oxidação como consequência da formação de um filme de vidro de boro que se espalha e recobre a superfície do compósito agindo como uma barreira à difusão do oxigênio.

A partir de um curto período de exposição entre 700 °C e 800 °C o recobrimento funcionalmente ativo desenvolve um eficiente mecanismo de auto proteção. Este mecanismo é baseado na oxidação das fases ricas em boro presentes na camada de recobrimento e situados perto da interface SiC-C. Estas fases são oxidadas pelo oxigênio que, penetrando através dos caminhos livres das trincas e imperfeições do recobrimento, forma, inicialmente, um vidro de baixa viscosidade e rico em boro que com o aumento da temperatura, se transforma em um borosilicato cada vez mais rico em SiO₂, cuja viscosidade e resistência à difusão do oxigênio são aumentadas. Esta transformação do vidro de boro em um borosilicato se deve à reação do primeiro com a sílica das paredes do recobrimento e, em parte, pela vaporização do boro. O vidro formado flui pela trinca propiciando o seu selamento impedindo a posterior penetração do oxigênio.

A altas temperaturas, o material exibe uma boa resistência à oxidação, limitada a pequenos períodos de exposição em temperaturas acima de 1100°C. Nesta faixa de temperatura a proteção é exercida pelo filme de SiO₂ proveniente da oxidação do SiC. A utilização deste material está limitada a temperaturas de 1300°C devido a liberação dos gases produzidos pela reação dos componentes do recobrimento com o carbono e pela própria volatilização destes componentes que rompem a camada de proteção.

O recobrimento funcionalmente ativo, obtido por cementação, dispensa o uso de selantes vítreos sobre a camada de SiC e atende as expectativas de proteção nas temperaturas intermediárias. Os longos e repetidos ciclos de impregnação ou deposição gasosa para a formação destes selantes podem ser substituídos pelo recobrimento obtido em uma só operação e de mais baixo custo.

O desenvolvimento da camada com gradiente composicional pelo processo de cementação exibe, além das características citadas, o benefício de uma camada com excelente aderência ao substrato de carbono e livre de trincas na interface substrato/recobrimento, o que se traduz numa boa resistência ao choque térmico, dentro dos parâmetros de ensaio utilizados neste trabalho. O material assim produzido pode ser exposto a ciclos térmicos sem que ocorra o descolamento ou descamação da camada.

A utilização de pós cementantes usando a mistura de ZrB₂ com excesso de Si e B, formam camadas de SiC e SiC/Al₂O₃ que não são eficientes na proteção antioxidante nas temperaturas intermediárias. Provavelmente a presença destes elementos provocam um desbalanceamento na geração dos gases reativos que vão reagir com o carbono na conversão da superfície do substrato.

As reações de conversão e de formação das espécies gasosas no pó cementante são objeto de estudos na continuação deste trabalho. Os estudos consistem na determinação dos mecanismos envolvidos e cinética das reações

A aplicação do sistema de proteção antioxidante desenvolvido neste trabalho, em compósitos com o coeficiente de expansão próximo ao do SiC, pode significar a possibilidade de utilização deste em altas temperaturas por longos períodos, como é o caso do grafite. Em tais aplicações, o compósito poderá ser submetido ao aquecimento lento, da temperatura ambiente até a de uso e, ainda estar sujeito a choques térmicos sem que haja comprometimento da integridade do recobrimento. Estas condições podem ser estabelecidas em aplicações tais como palhetas de turbinas e partes de motores de combustão interna.

5 - CONCLUSÕES

- 1- O boro elementar é o mais efetivo inibidor da oxidação dentre os materiais testados neste trabalho. O poder de inibição deste elemento está baseado na sua melhor dispersão na matriz e entre as fibras do compósito e, também, pela maior quantidade de vidro formado pela reação com o oxigênio. A ação de inibição diminui a taxa de reação de oxidação na zona II pela formação de um filme de vidro que funciona como barreira para a difusão do oxigênio.
- 2- O uso de fibras estabilizadas em altas temperaturas na confecção do compósito melhora a ação do inibidor por causa da reação preferencial da matriz que contém as partículas do inibidor
- 3- A tensão de ruptura em flexão, medida pelo ensaio de flexão em 3 pontos, aumenta em 30% no compósito modificado com boro elementar, provavelmente pelo aumento da densidade de microtrinca na matriz e pela reação entre o boro e carbono na interface fibra/matriz, melhorando a adesão entre ambas as fases. Os mecanismos de tenacificação do compósito são amplificados pela adição deste elemento e o parâmetro de Weibull é maior, quase o dobro do compósito não modificado.
- 4- A mistura de pós cementantes de composição 40% ZrB_2 + 50% SiC + 10% Al_2O_3 em peso, propiciam a formação do recobrimento com gradiente de composição pela conversão do carbono da superfície do compósito CRFC. O recobrimento consiste em uma matriz de SiC com um gradiente de concentração de B_4C crescente na medida em que se aproxima da superfície do substrato. A fase $Al_8B_4C_7$ encontra-se dispersa em toda a extensão do recobrimento.
- 5- O recobrimento funcionalmente ativo desenvolve um mecanismo de auto proteção em temperaturas intermediárias (700 a 800°C) por meio da oxidação do B_4C . O vidro formado flui para selar as trincas da camada de proteção.

6- O sistema de proteção consistindo da inibição da matriz + recobrimento com gradiente funcional, fornece uma proteção antioxidante satisfatória em toda faixa de temperatura até 1300 °C. Em temperaturas inferiores a 600°C pela ação dos inibidores, na faixa de temperaturas intermediárias pelo mecanismo de auto proteção da camada e em altas temperaturas pela formação do filme fino de SiO₂.

7- O recobrimento obtido não apresenta descontinuidades na interface C/SiC, que se traduz numa boa resistência ao choque térmico e dispensa a aplicação de selantes vítreos sobre a camada protetora.

8- O recobrimento perde suas características de proteção em temperaturas acima de 1300°C por causa do rompimento da camada protetora causado pela saída de gases produzidos pela reação do carbono com os constituintes do recobrimento.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo das reações das partículas de boro elementar na interface fibra/matriz e sua influência nos mecanismos de tenacificação e no modo de fratura do compósito carbono-carbono.

Estudo das reações de conversão da camada de proteção.

Estudo da influência da quantidade de alumina na mistura dos pós cementantes, dentro sistema ZrB_2 -SiC- Al_2O_3 , na composição das fases formadas no recobrimento e sua capacidade de proteção em altas temperaturas.

REFERÊNCIAS:

- 1 - Schmidt, D. L., "Carbon/Carbon Composites", SAMPE Journal, N° 8, pp. 9-19, 1972.
- 2 - Fitzer, E., "The Future of Carbon-Carbon Composites", Carbon, 163 (25), 1987
- 3 - Fitzer, E., Gkogkidis, A., "Carbon-Fiber-Reinforced Carbon Composites Fabricated by Liquid Impregnation", in Petroleum Derived Carbons, Part 24, pp. 346-379, 1986, ACS Symposium Series 303, Ed. Bacha, J. D.; Newman, J. W.; White, J.L.
- 4 - Thomas, C. R., - Essentials of Carbon-Carbon Composites. Royal Soc. Chem., Great Britain, 1993.
- 5 - Lewis, C., "The Unique Capabilities of Carbon-Carbon Composites", Mat. Sci. Eng., pp. 27-31, 1990.
- 6 - Savage, G. M., PhD thesis, Univ. London, (1985).
- 7 - Yamada, R. - The Science of New Industrial Materials (eds Takei and Kawajima) Tokyo, p.265, (1968).
- 8 - Kimura, S.; Tanabe, Y.; Takase, N.; Yasuda, E., J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sect.), 1474 (9), 1981.
- 9 - Fitzer, E.; Huetner, W., "Structure and Strength of Carbon/Carbon Composites" J.App.Phys., 347 (14) 1981.
- 10 - Walker, Jr.; Rusinko, P. L.; Frank, Jr.; Austin, L. G - "Gas Reactions of Carbon", Adv. Cat., 133(11)1959.
- 11 - Lewis, J. B. - "Thermal Gas Reactions of Graphite", Chapter IV, pp. 129-199, 1966.
- 12 - Chang, H.W.; Rusnak, R.M., "Oxidation Behaviour of Carbon Carbon Composites", Carbon, 407(17)1979
- 13 - Fischbach, D. B.; Uptegrove, D. R. - Proc. 13th Biennial Conf. on Carbon., 1977.
- 14 - Lynch, J.F.; Ruderer, C.C., US Air Force Mat. Lab. Tech. Rpt n°. AFML-TR066-52, 1966.
- 15 - Lynch, J. F.; Morosin, B., Journal American Ceramic Soc., 55(8), 409, 1972.
- 16 - Strife, J. R. and Sheehan, J. E., "Ceramics Coatings for Carbon-Carbon Composites", ACS Bull., 67(2), 369, 1988.
- 17 - Mckee, D. W.; Spiro, C. L. and Lamby, E. J., "The Inhibition of Graphite Oxidation by Phosphorous Additives", Carbon, 285(22)1984.

- 18 - McKee, D. W.; Spiro, C. L. and Lamby, E. J., "The Effects of Boron Additives on the Oxidation Behaviour of Carbons", *Carbon*, 507(22)1984.
- 19 - McKee, D. W., in *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 16, ed. P. L. Walker Jr. and P. A. Thrower, Marcel Dekker Inc., New York, 1981, p. 1.
- 20 - McKee, D. W., "Borate Treatment of Carbon Fibers and Carbon-Carbon Composites for Improved Oxidation Resistance", *Carbon*, 737(24)1986.
- 21 - Marin, G. R., "Oxidation Resistant Carbonaceous Bodies and Method of Producing". U.S. Patent 3,396,574, Feb. 3, 1976.
- 22 - Langrod, K.; Jone, R.L., "Impregnation of Graphite With Refractory Carbides" U.S. Patent 3,432,336, Mar. 11, 1969.
- 23 - Strater, H. H., "Oxidation Resistant Carbon", U.S. Patent 3,510,347, May 5, 1970.
- 24 - Leeds, D. H.; Kelly, E. and Hecklen, J., "Metal-Impregnated Carbons", *Ind. & Eng. Chem. Prod. & Dev.*, 573(9)1970.
- 25 - DeBrunner, R. E.; Clements, P. C., "Method of Protecting Carbonaceous Material from Oxidation at High temperature", U.S. Patent 3,713,882, Jan. 30, 1973.
- 26 - Wilson, W. F., "Oxidation Retardant for Graphite", U.S. Patent 4,439,491, Mar. 27, 1974.
- 27 - Ehrburger, P., Baranne, P., Lahaye, J., "Inhibition of the Oxidation of Carbon-Carbon Composite by Boron Oxide", *Carbon*, 495(24)1986.
- 28 - Jawed, I.; Nagle, D. C., "Oxidation Protection in Carbon-Carbon Composites", *M.R. Bull.*, 1391(21)1986.
- 29 - Vasilos, T., "Self-Healing Oxidation-Resistant Carbon Structure", U.S. Patent 4,599,256, July 8, 1986.
- 30 - Goldstein, E. M.; Carter, E. W.; Kluz, S., "The Improvement of the Oxidation Resistance of Graphite by Composite Technique", *Carbon*, 273(4)1966.
- 31 - Zeitsch, K. J., - "Oxidation-Resistant Graphite-Based Composites, *Modern Ceramics*", J. E. Hove and W. C. Riley, eds., John Wiley & Sons, pp. 314-325, 1967.
- 32 - Bortz, S. A., "Testing of Graphite Composites in Air at High temperatures, *Ceramics in Severe Environments*", W. Wurth Kriegel and Hayne Palmour III, eds., Plenum Press, pp. 49-56, 1971.
- 33 - McKee, D. W., "Oxidation Behavior of Matrix-Inhibited Carbon-Carbon Composites", *Carbon*, 659(26)1988.

- 34 - McAllister, L. E.; Lachman, W. L., "Multidirectional Carbon-Carbon Composites", Fabrication of Composites, A, Kelly and S. T. Mileiko, eds., Elsevier Science Publ. Co., Inc., pp. 109-175, 1983.
- 35 - Kaae, J. L.; Gulden, T. D., "Structure and Mechanical Properties of Codeposited Pyrolytic C-SiC Alloys". JACS, 605(54)1971.
- 36 - Christin, F.; Heraud, L.; Choury, J.J.; Naslain, R.; and Hagenmuller, P., "In -Depth CVD of SiC Within Porous Carbon Materials. Chemical Vapor Deposition" 1980, H.E. Hintermann, ed., Lab. Suisse de Recherches Horlogeres (Switzerland), pp. 154-161, 1980.
- 37 - Rossignol, J. Y.; Naslain, R.; Hagenmuller, P.; Heraud, L.; and Choury, J.J., "Carbon-Carbon Titanium Carbide Composite Materials Obtained by CVI of Porous Carbon-Carbon Substrates" Chemical Vapor Deposition 1980, H. E. Hintermann, ed., Lab. Suisse de Recherches Horlogeres (Switzerland), pp. 162-168, 1980.
- 38 - Bock, P.; Glaudus, J. R.; Jarrige, J.; Lecompte, J. P.; Mexmain, J., "Sintering, Oxidation and Mechanical Properties of Hot Pressed Aluminum Nitride", Ceram. Int, 8, 34, 1982.
- 39 - Laurenko, V.A. and Alexeev, A.F., Ceram. Int., 9, 80, 1983.
- 40 - Hirai, T., Niihara, K. and Goto, T., "Oxidation of CVD Si₃N₄ at 1500° to 1600°", Journal Am. Ceram. Soc., 63, 708, 419, 1980.
- 41 - Costello, J. A. and Tressler, R. E., J. "Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics: I, In Dry Oxygen", Am. Ceram. Soc., 69 (9), 674, 1986.
- 42 - Rogers, D. C.; Shuford, D. M.; Mueller, J. I., "Formation Mechanism of a Silicon Carbide Coating for a Reinforced Carbon-Carbon Composite", in Proceedings of the 7th National SAMPE Technical Conference, pp.319-336, 1975.
- 43 - Rogers, D. C.; Scott, R. O.; Shuford, D. M., "Material Development Aspects of an Oxidation Protection System for a Reinforced Carbon-Carbon Composite", in Proceedings of the 8th National SAMPE Technical Conference, pp.308-336, 1976.
- 44 - Curry, D. M.; Scott, D. M.; Webster, C. N., "Material Characteristics of Space Shuttle Reinforced Carbon-Carbon", Proceedings 24th National Symposium, San Francisco, California, May 8-10, 1979, Book 2 pp.1524-1539.
- 45 - Rummmler, D. R., "Recent Advances in Carbon-Carbon Materials Systems", NASA Report 83N12162, pp.293-312, 1983.
- 46 - Shuford, D. M., "Enhancement Coating and Process for Carbonaceous Substrates". US Patent N° 4,465,777 (1984).
- 47 - Shuford, D. M., US Patent N° 4,585,675 (1986).

- 48 - Buchanan, F. J.; Little, J. A., "Particulate-Containing Glass Sealants for Carbon-Carbon Composites", *Carbon*, 491(33)1995.
- 49 - Chou, S. T.; Wu, H. D.; Chou, H. Y.; Wang, K. L., Chen, C. I., Hsu, S. E., "Surface Protection of 3D-C/C Composite at Elevated Temperature", *Proceedings of the First European East-West Symposium on Materials and Processes*, pp. 409-415, 1990.
- 50 - Guo, M.; Shen, K.; Zheng, Y., "Multilayered Coatings for Protecting Carbon-Carbon Composites from Oxidation", *Carbon*, 449(33)1995.
- 51 - Fergus, J. W.; Worrell, W. L., "Silicon-Carbide/Boron Containing Coatings for the Oxidation Protection of Graphite", *Carbon*, 537(33)1995.
- 52 - Kobayashi, K.; Maeda, K.; Sano, H.; Uchiyama, Y., "Formation and Oxidation Resistance of the Coating Formed on Carbon Material Composed of B₄C-SiC Powders", *Carbon*, 397(33) 1995.
- 53 - Morimoto, T.; Ogura, Y.; Kondo, M.; Ueda, T., "Multilayer Coating for Carbon-Carbon Composites", *Carbon*, 351(33)1995.
- 54 - Yamamoto, O.; Sasamoto, T.; Inagaki, M, "Antioxidation of Carbon-Carbon Composites by SiC Concentration Gradient and Zircon Overcoating", *Carbon*, 359(33)1995.
- 55 - Wei, W. C. J.; Wu, T. M., "Oxidation of Carbon/Carbon Composite Coated With SiC-(Si/ZrSi₂)-ZrSi₂", *Carbon*, 605(32)1994.
- 56 - Savage, G. - *Carbon-Carbon Composites*. Chapman & Hall , ed. 1, London, 1993.
- 57 - Wu, T. M.; Wu, Y. R., "Methodology in Exploring the Oxidation Behaviour of Coated Carbon Carbon Composites", *J. Mat. Sci.* 29 , 1260(29)1994.
- 58 - ASTM C 373 - 72 - Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products.
- 59 - Crocker, P, and McEnaney, "Flexural Strength and fracture mechanisms of oxidised 2D carbon-carbon composites", *Carbon*, 881 (29) 1991.
- 60 - Zhao, J. X.; Bradt, R. C. and Walker Jnr, P. L., "Effect of Air Oxidation at 873 K on the Mechanical Properties of Carbon-Carbon Composite", *Carbon*, 9 (23) 1985.
- 61 - Miller, T. J., Grimes, H. H., "Research on Ultra-High-Temperature Materials – Monolithic Ceramics, Ceramic Matrix Composites, and Carbon/Carbon Composites". *Advanced Materials Technology*, Charles P. Blankenship and Louis A. Teichman, Compilers, NASA CP-2251, 1982, 275-291.
- 62 - Klein, J., "Carbon-Carbon Composites", *Advanced Materials & Process.*, 130 (5) 64,1986.

- 63 - Taylor, A. H., "Carbon-Carbon Pistons for Internal Combustion Engines. NASA Tech Briefs, 9 (4) 156, Winter 1985.
- 64 - Thomas, C. R.; Walker, E. J., Proceedings of First International Conference on Materials in Aerospace, pp. 138-167, 1986.
- 65 - Buckley, J. D. -Carbon-Carbon Materials and Composites, Noyes Publications, New Jersey, USA, edited by John D. Buckley and Edie, Danny D.,1993.
- 66 - McAllister, L. E., "Multidirectionally Reinforced Carbon/Graphite Matrix Composite", Engineered Materials Handbook, Vol 1: Composites, pp. 915-919, ASM International.
- 67 - Han, K. H.; Ono, H.; Goto, K. S. and St. Pierre, G. R., "Rate of Oxidation of Carbon Fiber/Carbon Matrix Composites with Antioxidation Treatment at High Temperature", J. Electrochem. Soc., 134 (4),1003,1987.
- 68 - Kotlensky, W.V., "Deposition of Pyrolytic Carbon in Porous Solids", in Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 9, pp.173-262, Edited by P. L. Walker, Jr. and Peter A. Thrower.
- 69 - Chang, H. W. and Rhee, S. K., "Oxidation of Carbon Derived from Phenolic Resin Carbon, 17(16),1978.
- 70 - Okura, A.; Tanatsugu, N.; Naruo, Y.; Tachibana, M.; Yamashita, M; Nakagawa, T.; Ueda, T., "On The Test of Carbon Carbon Composite Blade", Advanced Composites '93, International Conference on Advanced Composite Materials, Edited by T. Chandra and A. K. Dhingra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1993.
- 71 - Rand, B. and McEnaney, B., Br. Ceram. Trans. J., 157 e 193 (84) 1985.
- 72 - Jortner, J. , Carbon , 153 (30) 1992.
- 73 - Forrest, R. A. and Marsh, H., "Reflection Interference Colours in Optical Microscopy of Carbon, Carbon", 348 (15) 1977.
- 74 - Jenkins, G. M., Kawamura, K., Polymeric Carbons – Carbon Fibre, Glass and Char, Published by the Syndics of the Cambridge University Press, London, 1976.
- 75 - Buckley, J.D., "Carbon-Carbon an Overview",Ceramic Bulletin 364(67)1988
- 76 - Patten J.W.; Moss, R.W.; Forcht, B.A. United States Patent 4.500.602, Feb, 18, 1986
- 77 - Holz, R.A., Self Protecting carbon Bodies and Method for Make Same. United States Patent 4.515.860, May, 7, 1985
- 78 - Kowbel, W; Withers, J.C., "CVD and CVR Silicon-Based Functionally Gradient Coatings on C-C Composites", Carbon 415(33)1995

- 79 - Fergus, J.W.; Worrell, W.L. – “Silicon-Carbide/Boron-Containing Coatings for The Oxidation Protection of Graphite”, *Carbon* 537(33)1995
- 80 - Adams, P.B.; Evans, D.L. – Borate Glasses. *Material Science Research* 525(12)1978
- 81 - Depine, L.C. – Inhibition of oxidation of carbon materials, PHD Thesis ,University of Bath, 1991
- 82 - Schiroky, G.H.; Price, R.J.; Sheehan, J.E. - “Oxidation Characteristics of Silicon Carbide And Silicon Nitride”, G. A. Technologies Report N° G.A.-A18696, Dec, 1986
- 83 - Hirai, T.; Mihara, K.; Goto, T. - “ Oxidation of CVD Si₃N₄ at 1550⁰ to 1650⁰”, *J.Am. Ceram. Soc.*, 63[7-8]419-24(1980)
- 84 - Barrett, D.M.; Vaughn, W.L.; Maahs, H.G.; Ohlhorst, C.W.; Martin, R.H., Symp. High Temperature Composites. *Proc. Am. Soc.Compos.* 282(1989)
- 85 - Chang, C.E.; Wilcox, W.R., *Materials Res. Bull.* 1297(6)1971
- 86 - Westwood, M.E.; Webster, J.D.; Day, R.J.; Hayes, F.H.; Taylor, R. – Oxidation Protection for Carbon Fibre Composites”, *Journal of Materials Science* 1389(31)1996
- 87 - Sogabe, T.; Okada, O.; Kuroda, K.; Inagki, M. - “Improvement in Properties and Air Oxidation Resistance of Carbon Materials by Boron Oxide Impregnation”, *Carbon* 67(35)1997
- 88 - Sogabe, T.; Nakagima, K.; Inagaki, M. – “Effect of Boron-Doping on Structure and Some Properties of Carbon-Carbon Composite”, *Journal of Mat. Sci.* 6469(31)1996
- 89 - Rossignol, J.Y.; Quenisset, J.M.; Naslain, R. – “Mechanical Behaviour of 2D-C-C/TiC Composites made from a 2D-C-C Preform Densified with TiC by CVI”, *Composites*, vol 18, n° 2, 1987
- 90 - Ragan, S; Emmerson, G.T. – “The Effect of Heat-Treatment Temperature Upon the Properties of Matrix-Inhibited Carbon-Carbon Composites”, *Carbon* 339(30)1992
- 91 - Walker, E.J. - “The Importance of Fibre Type and Fibre Surface in Controlling Composite Properties”, in *Essentials of Carbon-Carbon Composites*, Ed. by C.R. Thomas, The Royal Society of Chemistry.
- 92 - Piorino, F.N. – Sobre as Variáveis que Afetam a Avaliação do Módulo de Ruptura em Ensaio de Flexão, Tese de mestrado, UFSCar, 1990
- 93 - Tanamura, T; Tatsumi, K.; Narisawa, M.; Shioyama, H.; Ikeda, S.; Adachi, M.; Souma, I. – “Fracture Behaviour of 3D-C/C by the Three Point Bending Test with Various Ratios of Span Length to Thickness (L/T)”, *Carbone* 510(90)1990
- 94 - Pardini, L.C. – The Structure and Properties of SiC-Modified Carbon Fibre Reinforced Carbon Composites, PhD Thesis , University of Bath, 1994

95 - Jortner, J. - "Macroporosity and Interface Cracking in Multi-directional Carbon/Carbons", Carbon 603(24)1986

96 - Anand, K.; Gupta, V. - "The Effect of Processing Conditions on The Compressive and Shear Strength of 2D Carbon-Carbon Laminates", Carbon 739(33)1995

97 - Dhani, T. L.; Bahl, O.P.; Manocha, L.M. - "Influence of Matrix Precursor on the Oxidation Behaviour of Carbon-Carbon Composites", Carbon 751(31)1993