

## RECOBRIMENTO CERÂMICO COM GRADIENTE DE COMPOSIÇÃO COMO PROTEÇÃO ANTIOXIDANTE DO COMPÓSITO CARBONO-CARBONO

**C. A. A. Cairo\***, **M. L. A. Graça\***, **C. R. M. Silva\***, **J. C. Bressiani\*\***

(\*) Centro Técnico Aeroespacial – IAE – AMR  
CEP: 12228-904 - São José dos Campos – SP  
E-mail – [iaeamr@tecsat.com.br](mailto:iaeamr@tecsat.com.br)

(\*\*) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
IPEN-CNEM/SP Caixa Postal 11049  
CEP: 05347-970 – São Paulo – SP  
E-mail – [jbressia@net.ipen.br](mailto:jbressia@net.ipen.br)

### RESUMO

A aplicação de um revestimento cerâmico com gradiente funcional fornece uma proteção antioxidante efetiva para o compósito carbono-carbono, na faixa de temperaturas intermediárias (entre 600°C e 1000°C), pela formação do vidro de boro proveniente da oxidação das fases ricas em boro que estão presentes no revestimento. O vidro flui e sela as trincas evitando a penetração do oxigênio. A camada de proteção constituída das fases SiC, B<sub>4</sub>C e Al<sub>8</sub>B<sub>4</sub>C<sub>7</sub> foi obtida pela conversão do carbono da superfície do compósito empregando a técnica de cementação ou reação química em fase vapor, utilizando-se uma mistura de pós cementantes do sistema ZrB<sub>2</sub> - SiC - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A caracterização microestrutural da camada foi realizada por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. a resistência à oxidação do compósito protegido foi avaliada pela perda de massa por análise termogravimétrica.

### ABSTRACT

Functionally gradient ceramic coating provides an effective antioxidant protection to carbon carbon composites at intermediate temperatures (600 to 1000°C) by the formation of a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass from oxidation of a boron rich phase present in the coating. The glass flows and seals the cracks to prevent a further oxygen penetration. The protection layer based on SiC, B<sub>4</sub>C and Al<sub>8</sub>B<sub>4</sub>C<sub>7</sub> phases was obtained by conversion of the superficial carbon on the composite using pack cementation process or chemical vapour reaction with powder mixture of the system ZrB<sub>2</sub> - SiC - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The microstructural characterization of the coating was performed utilizing the techniques of scanning electron microscopy and x-ray diffraction analysis. The oxidation behaviour of the coated composite was evaluated by the weight loss in a thermogravimetric analysis.

## INTRODUÇÃO

Recobrimentos cerâmicos de SiC e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> constituem uma excelente proteção antioxidante para o compósito carbono-carbono em altas temperaturas. Ambos são refratários e resistentes à oxidação devido à formação de uma fina camada de SiO<sub>2</sub> que possui uma baixa difusividade do oxigênio [1,2].

A principal dificuldade na aplicação desse sistema esta associada às diferenças entre os coeficientes de expansão térmica entre os materiais de recobrimento,  $\alpha_{SiC} = 5 \times 10^{-6} K^{-1}$  e  $\alpha_{Si_3N_4} = 3 \times 10^{-6} K^{-1}$ , e do substrato,  $\alpha_{C/C} = 1 \times 10^{-6} K^{-1}$  na direção das fibras, podendo chegar a  $10 \times 10^{-6} K^{-1}$  na direção do eixo sem o reforço das fibras, como é o caso dos compósitos bidirecionais. Por causa desta diferença, tensões de tração são desenvolvidas na camada de recobrimento, levando à formação de microtrincas durante o resfriamento [3].

A presença de microtrincas permitem a penetração do oxigênio ocasionando a falha na proteção antioxidante numa determinada faixa de temperaturas compreendida entre aquela do início da oxidação do carbono ( $\cong 600^\circ C$ ) e a temperatura de proteção intrínseca do recobrimento ( $\cong 1000^\circ C$ ). Nestas temperaturas, o vidro de sílica não possui a fluidez necessária para selar efetivamente as trincas [4].

A solução encontrada mais frequentemente tem sido a aplicação de selantes vítreos sobre a superfície do recobrimento [4]. Vidros de boro, fosfatos, zirconita, mulita e sílica modificada com TiO<sub>2</sub>, LiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são utilizados e normalmente são necessários alguns ciclos de impregnações e tratamentos térmicos de calcinação para a obtenção de uma camada de vidro coerente [5,6,7]. Outra solução apresentada tem sido o recobrimento multicamadas formado pela deposição via fase vapor de materiais formadores de vidro, tanto interna como externamente à camada de SiC. Geralmente são necessários longos períodos para a formação de camadas com espessuras satisfatórias e é comum a ocorrência de descamação e descolamento da camada por causa da fraca aderência na superfície do substrato [8,9,10].

No presente trabalho, tentou-se a formação de um recobrimento funcionalmente ativo utilizando uma camada com gradiente de composição entre as fases SiC e B<sub>4</sub>C obtida pela reação química via vapor, em altas temperaturas, entre o carbono superficial do compósito carbono-carbono bidirecional e as espécies reagentes formadas pelas reações de oxidação-redução dos componentes ZrB<sub>2</sub>, SiC e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por meio desta técnica, conhecida por cementação, a superfície do compósito é convertida em refratário cerâmico sem que ocorra uma interrupção abrupta entre esta fase e o carbono, evitando assim os problemas de aderência na interface.

Com a aplicação deste sistema de recobrimento buscou-se a proteção do compósito em temperaturas abaixo da temperatura de proteção intrínseca do SiC, pela oxidação da fase rica em boro, cujo produto é um vidro de baixa viscosidade que contribui para o fechamento de trincas e poros do recobrimento.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O compósito carbono reforçado com fibras de carbono (CRFC) bidirecional da Kkarb, fabricado com tecido de fibras de carbono 4HS e matriz formada pela mistura de resina com piche, carbonizada e grafitizada foi utilizado como substrato para a aplicação do recobrimento.

O CRFC foi colocado em um cadinho de grafite completamente envolvido pela mistura de pós de composição 40% ZrB<sub>2</sub> + 50% SiC + 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em peso, previamente homogeneizada, compactada manualmente em sucessivas etapas de modo a se obter um compacto homogêneo. Os pós utilizados foram o  $\alpha$  SiC e o ZrB<sub>2</sub> da EKG, com tamanho

médio de partículas de 1 $\mu$ m e 15  $\mu$ m , respectivamente e a alumina A-16 SG da Alcoa, com 0,4  $\mu$ m.

Uma tampa com um orifício central foi utilizada de forma a permitir a saída do excesso de gases. Após a secagem em 200°C por 16 horas, o sistema foi aquecido até 1600°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min com patamar de 6 horas, em forno de grafite com fluxo de 100 ml/min de argônio. Após o tratamento térmico as amostras foram lavadas com acetona em banho de ultra som para eliminar o excesso de pó na superfície.

A análise microestrutural do recobrimento foi realizada em microscópio eletrônico de varredura utilizando imagem de elétron retroespalhado (BSE) e a análise química por energia dispersiva de raios-X (EDS). A identificação das fases ao longo da espessura da camada foi realizada pelo método de difração de raios-X, utilizando radiação Cu K $\alpha$  e varrendo a amostra de 0 a 70° com velocidade de 1°/min. A cada ensaio, uma quantidade de material do recobrimento foi retirada por técnicas convencionais de polimento. Em cada etapa do polimento foi retirada uma camada de aproximadamente 50  $\mu$ m.

A efetividade da proteção antioxidante foi avaliada pela perda de massa do compósito submetido à oxidação na temperatura de 800°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com fluxo de ar sintético seco (<5000 ppm de umidade) de 100 ml/min. O registro da variação de massa foi feito em uma balança termogravimétrica e a amostra condicionada em um cesto de platina vazado, de forma a expor toda a superfície da amostra ao gás oxidante.

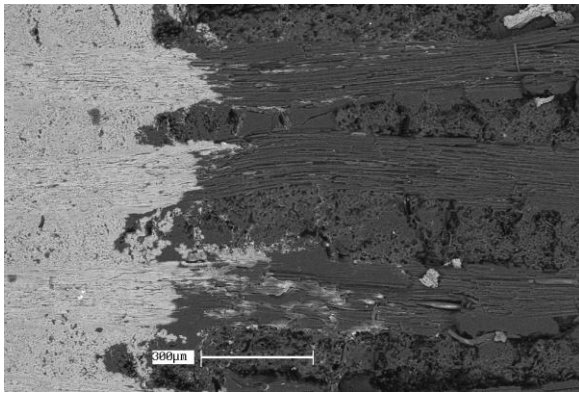
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A conversão do carbono superficial em refratário cerâmico ocorre pela reação deste com os gases de silício, boro e alumínio gerados pelas reações que ocorrem na mistura de pós cementantes. A profundidade da camada convertida esta relacionada com a facilidade com que os gases penetram no corpo do compósito. A natureza e a cinética das reações de conversão ainda não foram completamente esclarecidas.

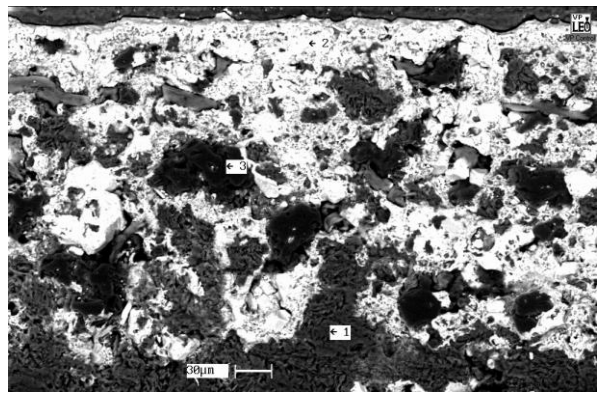
A conversão da camada é maior na região do compósito onde os feixes de fibras de carbono estão posicionadas perpendicularmente à superfície do compósito como é mostrado na figura 1 (a). Nesta região, a penetração dos gases é favorecida pelo caminho livre deixado pelas trincas na interface fibra/matriz causadas pela contração da matriz durante a carbonização.

A figura 1 (b) mostra o detalhe da microestrutura do recobrimento. As análises por EDS nas regiões indicadas estão apresentadas na figura 2. Estes resultados mostram claramente a superfície do substrato (1) rica em carbono, e o recobrimento formado por duas fases distintas: uma matriz clara (2), rica em silício e carbono, e partículas escuras (3), ricas em boro e carbono, sendo que pequenas quantidades de alumínio foram detectadas nas duas regiões.

Os difratogramas de raios-X obtidos em diferentes regiões, a partir da superfície do recobrimento e a cada 50  $\mu$ m de profundidade estão mostrados na figura 3. As fases encontradas na superfície foram:  $\beta$ SiC, Al<sub>8</sub>B<sub>4</sub>C<sub>7</sub> e ZrB<sub>2</sub> sendo que as duas primeiras são o produto das reações de conversão e o diboreto de zircônio proveniente das partículas do pó cementante que ficaram aderidas ao recobrimento. A 50  $\mu$ m da superfície foram identificadas somente as fases  $\beta$ SiC e Al<sub>8</sub>B<sub>4</sub>C<sub>7</sub>. Além destas duas fases, o carbeto de boro também foi detectado na região localizada a 100  $\mu$ m da superfície. Esta região coincide com aquela mostrada na figura 1 (a) onde estão concentradas as partículas escuras ricas em boro.

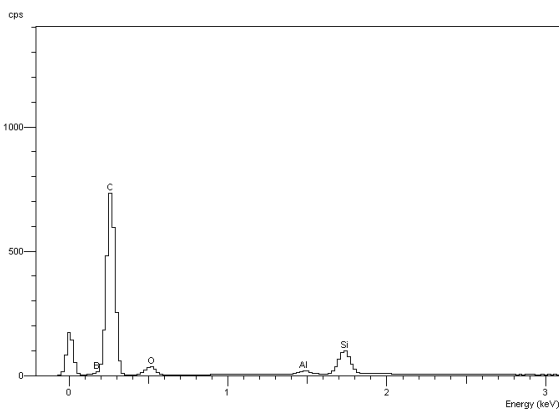


(a)

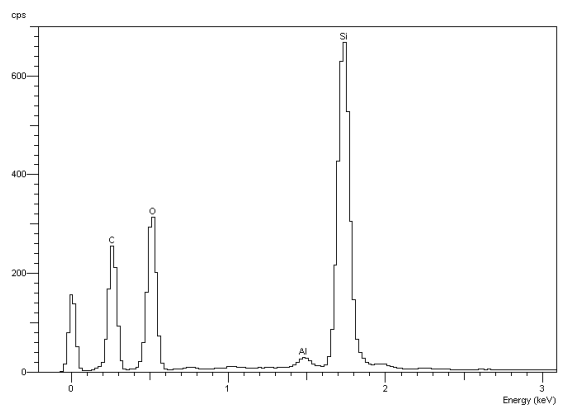


(b)

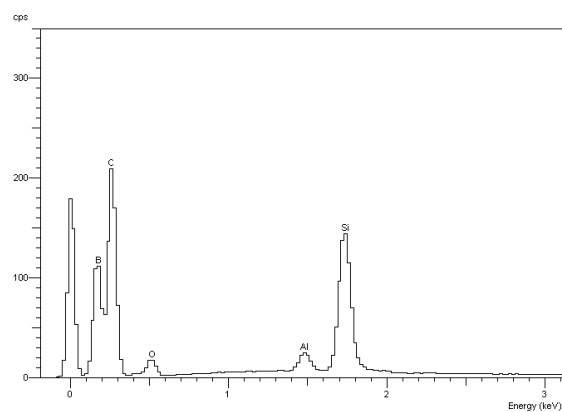
Figura 1 – Seção transversal do compósito recoberto. [a] aspectos da profundidade da camada convertida ( região clara) [b] Detalhes da microestrutura do recobrimento.



(a)



(b)



(c)

Figura 2 – Espectrogramas obtidos por EDS das regiões identificadas pelos números (1) substrato carbono-carbono, (2) matriz de SiC e (3) partículas de B<sub>4</sub>C.

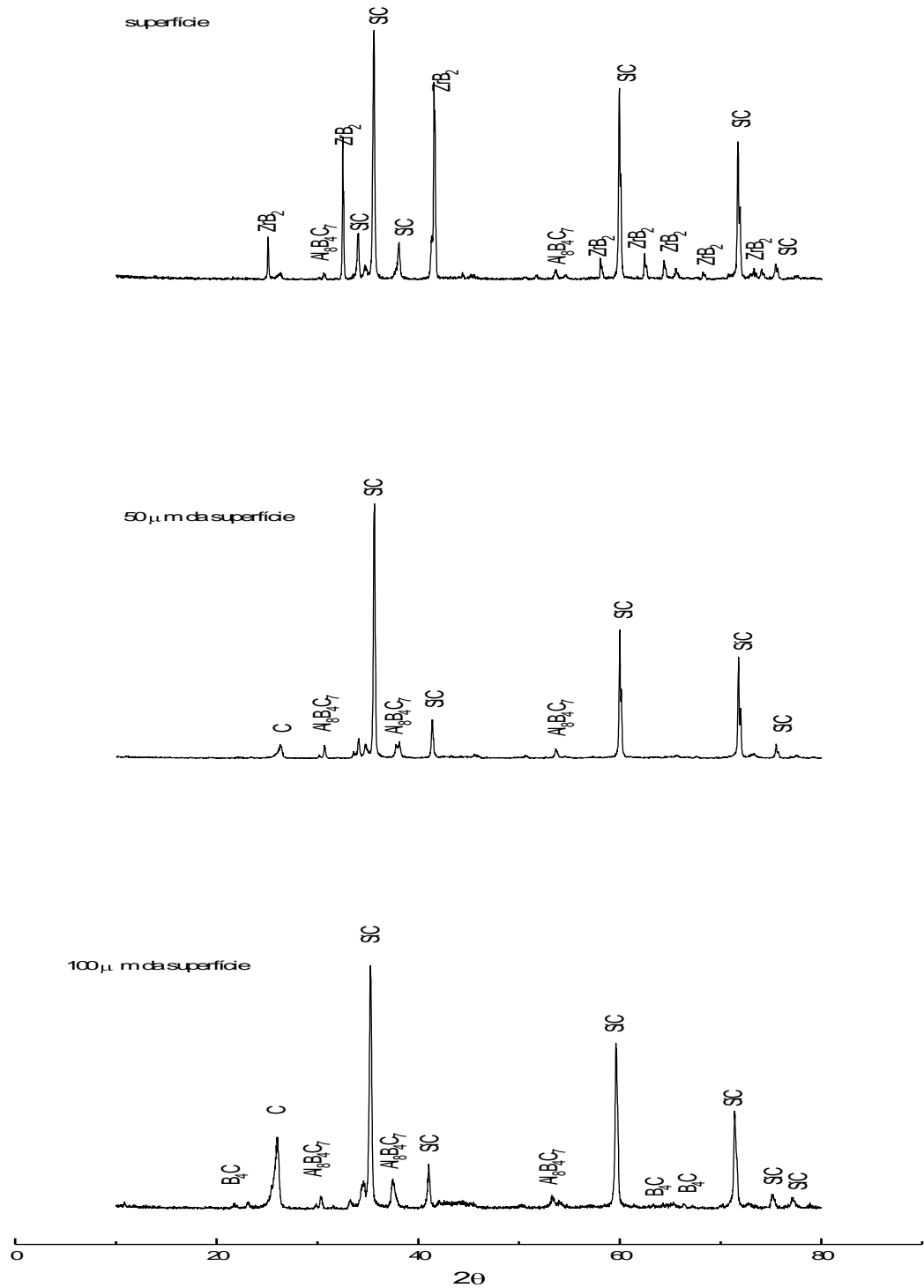


Figura 3 - Fases formadas no recobrimento obtido com a mistura cementante 40%  $ZrB_2$  + 50% SiC + 10%  $Al_2O_3$ , em função da profundidade da camada, com variações de 50  $\mu$ m entre as regiões analisadas.

O recobrimento obtido é constituído, portanto, de uma matriz de  $\beta\text{SiC}$  com o carbetto de boro e alumínio disperso em toda a extensão da camada e uma região localizada a  $100\ \mu\text{m}$  abaixo da superfície rica em carbetto de boro. Uma varredura dos elementos alumínio e silício feita por EDS em diversos pontos da camada mostraram ainda um aumento na concentração de alumínio em regiões próximas da superfície do substrato, sugerindo que a quantidade da fase  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$  aumenta no sentido da superfície para o interior do recobrimento.

A efetividade da proteção antioxidante obtida com a aplicação do recobrimento funcionalmente ativo no compósito foi avaliada em comparação com o recobrimento tradicional de SiC desenvolvido por Rogers [6]. A figura 4 mostra a variação de massa desses dois compósitos quando submetidos à oxidação em  $800^\circ\text{C}$  com fluxo de ar sintético seco de  $100\ \text{ml/min}$ .

Enquanto o compósito com o recobrimento de SiC começa a perder massa a partir de  $700^\circ\text{C}$  por causa da reação do substrato com o oxigênio que penetra pelas trincas. O compósito com o recobrimento de SiC- $\text{B}_4\text{C}$  ganha massa rapidamente entre  $700^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$  devido à oxidação do  $\text{B}_4\text{C}$  com a formação de vidro de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Com o tempo de exposição em  $800^\circ\text{C}$ , ocorre uma perda gradual de massa pela volatilização do óxido.

O  $\text{B}_2\text{O}_3$  é líquido em temperaturas acima de  $450^\circ\text{C}$ , e portanto, todo o vidro formado nas paredes das trincas do recobrimento pode fluir e cobrir tanto a região exposta do substrato na base da trinca como toda a extensão da trinca até a superfície do recobrimento. A oxidação do substrato então é limitada pela difusão do oxigênio através da camada de  $\text{B}_2\text{O}_3$  líquido. A figura 5 mostra aspectos do preenchimento das trincas do recobrimento com o vidro. As regiões escuras das fotos evidenciam a presença de elementos de mais baixo número atômico. O corte na seção transversal do compósito mostra que o vidro está presente em toda a extensão da trinca até aflorar na superfície como pode ser vista na foto da superfície do recobrimento após a oxidação.

A eficácia deste mecanismo de auto proteção do recobrimento funcionalmente ativo de SiC- $\text{B}_4\text{C}$  pode ser avaliado pela medida de perda de massa total do C-C/SiC- $\text{B}_4\text{C}$  que foi de 1,56% da massa inicial, incluindo o ganho obtido pela formação do vidro, comparado com o C-C/SiC cuja perda total foi de 15,57%.

Em temperaturas superiores a  $1000^\circ\text{C}$ , o mecanismo de proteção do recobrimento obtido é baseado na formação de um filme fino de  $\text{SiO}_2$  na superfície da camada pela oxidação do SiC. A figura 6 mostra o filme de  $\text{SiO}_2$  formado após a oxidação em  $1100^\circ\text{C}$  em ar sintético seco.

O recobrimento funcionalmente ativo obtido pela técnica de cementação dispensa a aplicação de selantes vítreos para a selagem das trincas inerentes ao processo, de modo a melhorar a proteção em temperaturas abaixo daquela em que o filme de  $\text{SiO}_2$  é formado. O mecanismo de auto proteção desenvolvido por causa da oxidação do  $\text{B}_4\text{C}$  é suficiente para prover a proteção necessária nesta faixa de temperaturas. É evidente também que a aplicação deste recobrimento em uma única operação, como é descrito neste trabalho, torna esta tecnologia economicamente mais interessante e de mais fácil aplicação do que os diversos ciclos de impregnação e tratamentos térmicos necessários para a obtenção de uma camada homogênea do selante, como é feita com o recobrimento tradicional de carbetto de silício.

Em comparação com os recobrimentos multicamadas obtidos pela deposição via fase vapor, o mesmo desempenho é conseguido pela aplicação desta técnica, com a vantagem de se eliminar os problemas de aderência nas interfaces das diferentes camadas depositadas.

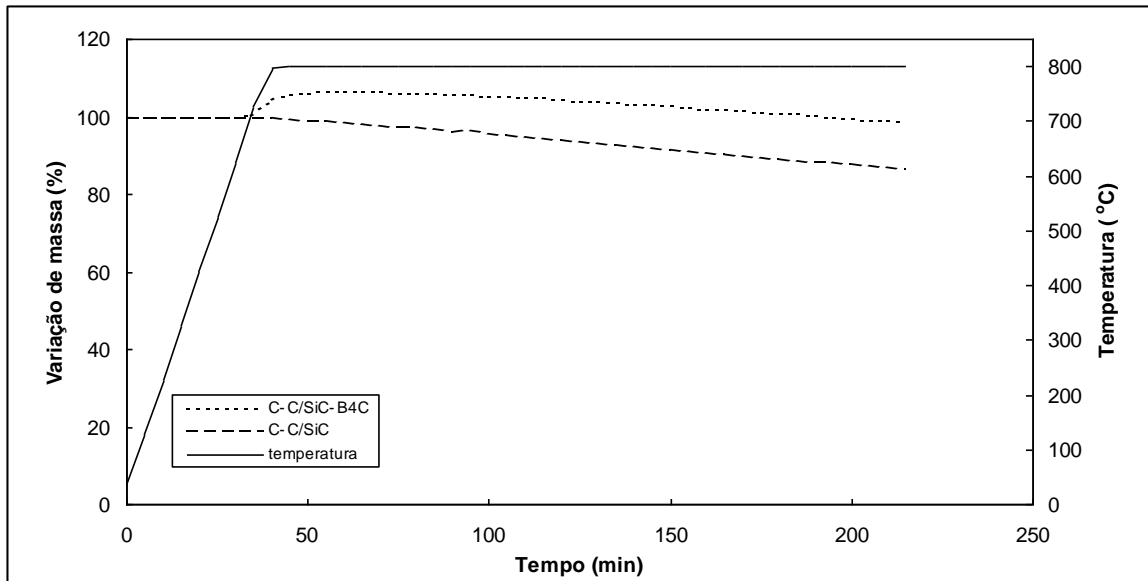
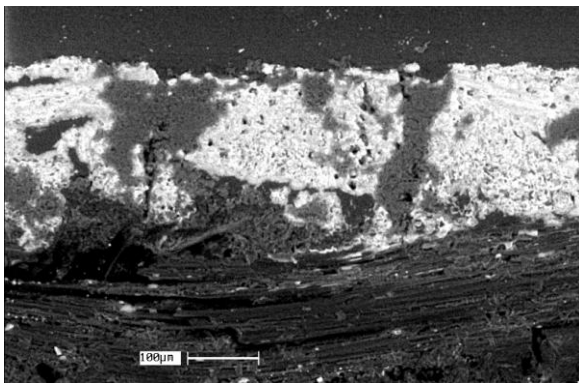
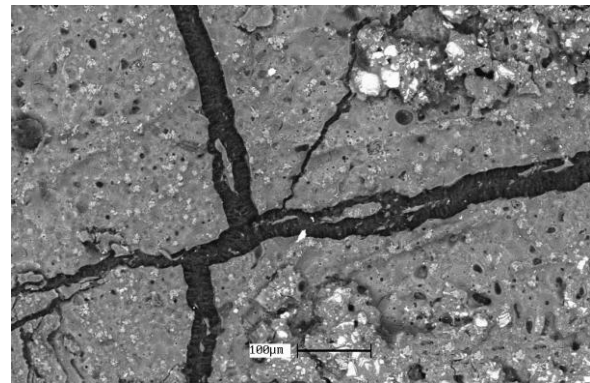


Figura 4 – Variação de massa por oxidação do compósito recoberto a 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar sintético de 100 ml/min.



(a)



(b)

Figura 5 – Trincas na superfície do recobrimento seladas com vidro após a oxidação, (a) seção transversal e (b) superfície.

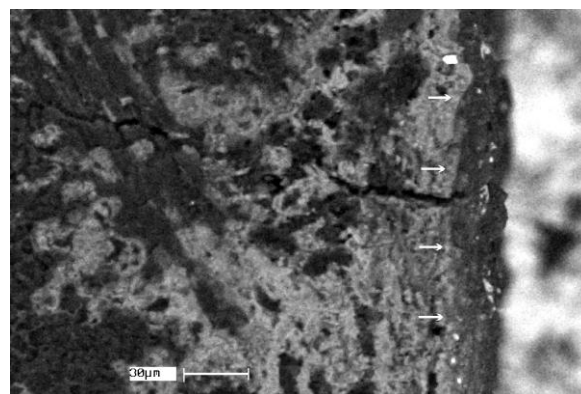


Figura 6 – Filme de SiO<sub>2</sub> formado após oxidação em 1100°C do compósito C-C/SiC-B<sub>4</sub>C.

## CONCLUSÃO

O recobrimento funcionalmente ativo obtido pelo gradiente de composição das fases SiC e B<sub>4</sub>C na camada formada na superfície do compósito carbono-carbono por cementação, utilizando a mistura de pós cementantes na proporção 40% ZrB<sub>2</sub> + 50% SiC + 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em peso, desenvolve um mecanismo de auto proteção pela oxidação da fase rica em boro, de forma a prover a necessária proteção do compósito em temperaturas abaixo da temperatura de proteção intrínseca do recobrimento de SiC, e dispensa a aplicação dos selantes vítreos usualmente aplicados na superfície do recobrimento.

## REFERÊNCIAS:

- [1] - Shiroky, G. H.; Price, R. J.; Sheehan, J. E. – "Oxidation Characteristics of Silicon Carbide and Silicon Nitride"- G. A. Technologies Report N<sup>o</sup> G. A. – A18696, Dec, 1986.
- [2] – Hirai, T.; Niihara, K.; Goto, T. – "Oxidation of CVD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at 1550°C to 1650°C" – J. Am. Ceram. Soc., 419 [63] 1980.
- [3] – Bines, E. B. – in "Essentials of Carbon-Carbon Composites", pp. 204, Edited by Thomas, C. R., Royal Soc. Chem., Great Britain, 1993.
- [4] – Savage, G. – "Carbon-carbon Composites", pp. 193, Chapman & Hall, ed. 1, London, 1993.
- [5] – Depine, L. C. – PhD Thesis, University of Bath, 1991.
- [6] – Rogers, D. C.; Scott, R. O.; Shuford, D. M. – "Material Development Aspects of na Oxidation Protection System for a Reinforced Carbon-Carbon Composite, in Proceedings of the 8<sup>th</sup> National SAMPE Technical Conference, pp. 308, 1976.
- [7] – Wei, W. C. J.; Wu, T. M. – "Oxidation of Carbon-Carbon Composite Coated With SiC-(Si/ZrSi<sub>2</sub>)-ZrSi<sub>2</sub>, Carbon 605 (32) 1994.
- [8] – Fergus, J. W.; Worrel, W. L., "Silicon-carbide/Boron Containing Coatings for the Oxidation Protection of Graphite", Carbon, 537 (33) 1995.
- [9] – Buchanan, F. J.; Little, J. A. – "Particulate-Containing Glass Sealantes for carbon-Carbon Composites", Carbon, 49 (33) 1995.
- [10] – Morimoto, T.; Ogura, Y.; Kondo, M.; Ueda, T. – "Multilayer Coating for Carbon-Carbon Composites", Carbon, 351 (33) 1995.