

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Comportamento tribológico de compósitos de matriz híbrida C/SiC reforçados com fibras de carbono
Bolsista: Jéssica Fernandes Silva
Orientador(a): Dr. Luiz Claudio Pardini
Período a que se refere o relatório: Agosto de 2015 à Janeiro de 2016

Resumo

Os compósitos de matriz híbrida Carbono/SiC reforçados com fibras de carbono (CRFC-SiC) tem sido utilizados em sistemas de proteção térmica e sistemas de fricção. O uso desses compósitos em sistemas de fricção se prende ao fato de que apresentam maior estabilidade do coeficiente de fricção ou atrito (CoF) sob condições de alta umidade e resistência à oxidação, em relação aos compósitos de carbono reforçado com fibras de carbono (CRFC). O projeto de iniciação científica teve como objetivo primordial a avaliação do comportamento tribológico de compósitos CRFC-SiC, por meio de ensaios pino-disco e compará-los a um compósito CRFC e a uma amostra monolítica de SiC. A metodologia utilizada compreendeu a moldagem de corpos de prova na forma de placas, também descrito no Relatório Parcial. Os pinos de ensaio foram obtidos (usinados) das mesmas placas. A moldagem foi realizada com tecidos de fibras de carbono com a matriz fenólica modificada com partículas de SiC, em proporções de até 20%/massa de silício. A adição desse agregado (Si) permite também reduzir o encolhimento do material compósito durante o processo de tratamento térmico (carbonização). Os ensaios foram efetuados com pares tribológicos fabricados a partir de material semelhante. O CoF médio para o par CRFC/SiC (5% de Si) foi 0,194; para o par CRFC/SiC (15% de Si) foi 0,2074; para o par CRFC/SiC (20% de Si) foi 0,4333. Com a elevação da porcentagem de SiC presente no compósito, as propriedades lubrificantes do carbono deram espaço às de alta dureza do SiC. Consequentemente aumentando os valores de CoF. Para os pares de compósito CRFC obteve-se CoF de 0,2178, e de 0,5753 para a amostra monolítica de SiC, ambos com baixo coeficiente de desgaste devido a baixa porosidade e alta dureza.

1. Introdução

Continuando a avaliação de coeficiente de fricção e desgaste iniciada no Relatório Parcial ressalta-se que a engenharia encontra nos novos materiais a resposta para as necessidades da humanidade, devido características de baixa massa específica, resistência e rigidez, termicamente estáveis e inertes. Os materiais convencionais, como metais, cerâmicos e poliméricos comuns, já não atendem essas necessidades, e assim, os compósitos, de diversas naturezas, vem suprir demandas. Os compósitos são uma família de materiais com a possibilidade de combinações infinitas na busca de características mecânicas adequadas, como rigidez, tenacidade e resistência, necessárias para suportar condições do ambiente e condições severas de serviço. As fibras de reforço, mormente as fibras de carbono tem destaque nessa classe de materiais devido ao baixo peso, alta resistência e módulo elástico (CALLISTER, 2008).

Os compósitos CRFC/SiC possuem ótimas características tribológicas, pois com o aumento fração de carvão de silício eleva-se o coeficiente de atrito, podendo variar de 0,05 para C/C até 0,45 para um compósito C/SiC com 60% vol. SiC (FOUQUET, 2008). O CoF em compósitos pode alterar de acordo com a rugosidade, dureza de inclusões, fração em volume fibra/matriz, tipo de matriz, condições de processamento, temperatura de ensaio, pressão de contato e a umidade do ambiente. Assim, essas influências determinarão as características tribológicas do mesmo, sendo necessário avaliar o CoF em condições básicas para posterior comparação com o desempenho de outros materiais.

Os compósitos CRFC/SiC podem ser utilizados em discos de freio e pastilhas de freio para veículos pesados, e também em aeronaves. Além disso, os compósitos CRFC/SiC podem ser utilizados em componentes eletrônicos, elementos de aquecimento, blindagens térmicas, dentre outros usos. O material apresenta alta dureza, resistência à corrosão, boa condutividade térmica, alto módulo de Young, baixo desgaste, e resistência ao choque térmico (KRENKEL, HEIDENREICH, RENZ, 2002; PLACETTE et al, 2013). Isso confere maior durabilidade, menor custo em manutenção e melhor segurança a sistemas veiculares de grande porte, os quais podem atingir altas velocidades.

Dentre os métodos mais utilizados para obter os compósitos de CRFC/SiC pode-se citar o método CVI (Chemical Vapor Infiltration), o método PIP (Polymer Infiltration/Pyrolysis) e a infiltração de silício líquido. O método CVI mostra-se eficiente pela alta pureza do produto obtido e a alta estabilidade da reação. Sendo a técnica mais empregada nas indústrias para uso aeronáutico ou em compósitos que necessitam resistir a altas temperaturas. Entretanto, o leito poroso de fibras restringe propriedades relacionadas à rigidez na presença de poros, além de apresentar elevado custo (KATO et al., 2004 ; ZHUAN et al, 2008). Já o método PIP, o qual consiste na impregnação de um polímero de silícônio por pirólise, mostra-se interessante, mas depende da disponibilidade do polímero. O método de infiltração de silício líquido em compósitos CRFC, por sua vez, é conduzido mediante preenchimento dos macroporos desse material, reduzindo óbices do processo CVI (alta porosidade) e do processo PIP (disponibilidade de matéria-prima) (ZHUAN et al, 2008).

No presente trabalho, a formação do carvão de silício no compósito CRFC/SiC ocorre pela reação in situ da matriz carbonosa e o silício à temperaturas próximas de 1500°C-1600°C, correspondente à temperatura de fusão do silício com imediata reação do mesmo em fase líquida (BIALOSKÓRSKI, PYZALSKI, WALAESEK, 1990). Foram avaliadas as características tribológicas de compósitos CRFC/SiC por meio de ensaios pino-disco, disponível na Divisão de Mecânica/ITA, além da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica (MO), disponíveis na Divisão dos Materiais/IAE.

2. Materiais e metodologia

Para o texto ficar independente o processo de moldagem dos compósitos é abordado novamente. Primeiramente 300 lâminas de tecidos de fibras de carbono ex-PAN, com malha tipo plain de alta resistência, foram cortadas (11,5cm×11,5cm), sendo 50 lâminas para cada corpo de prova. A massa de cada conjunto foi registrada. Para a laminação manual utilizou-se uma mistura homogênea de resina fenólica CR-2830, tipo resol, disponibilizada pela empresa SI Group Crios Resinas S.A., utilizado nas proporções de 5, 10, 15 e 20% em massa de silício em relação a massa total de resina e silício, ou seja, 5%(Si)/95% (resina fenólica), por exemplo. Cuidado especial foi empregado na pesagem de cada conjunto de lâminas, que

posteriormente foi envolvido com lâmina desmoldante de fibra de vidro impregnada com teflon.

O processo de cura ocorreu em uma prensa hidráulica térmica em pressão mínima e com ciclo obedecendo: 15 minutos a 80°C, 15 minutos a 100°C, 15 minutos a 120°C, 60 minutos a 150°C, 60 minutos a 180°C. Uma bolsa de vácuo envolveu as duas placas metálicas, utilizada com a função de placa extensora, e conjunto de moldagem é mostrado conforme Figura 1.

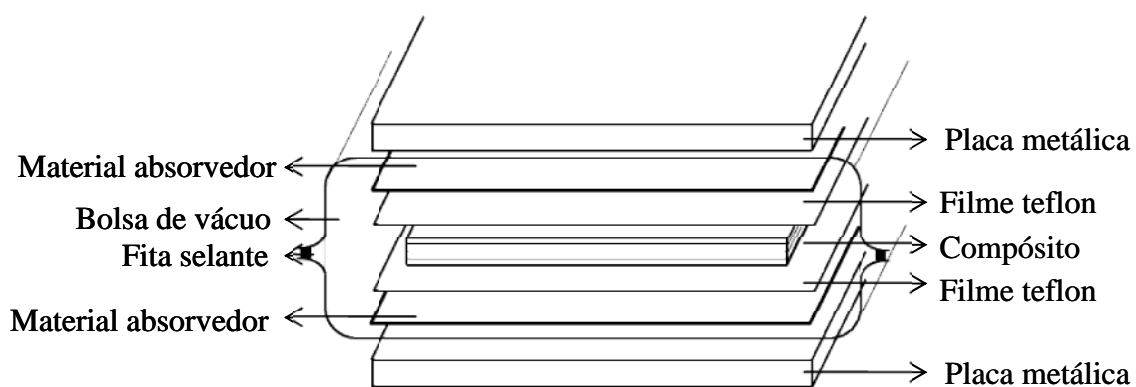


Figura 1: Esquema do processo de cura

Após o processo de cura e retorno para a temperatura, o material foi desmoldado, e a placa curada foi submetida à medida de dimensões e massa. A placa obtida foi cortada com serra diamantada para as devidas caracterizações. Após moldagem, um lote de amostras foi submetido à tratamento térmico (carbonização) à 1000 °C com taxa de 2°C/minuto, mantida à essa temperatura por 30 min, e resfriada até temperatura ambiente. Assim foi obtido o compósito de carbono reforçado com fibras de carbono modificado por SiC (CRFC/SiC). Posteriormente, foi realizado tratamento térmico neste lote de amostras em cadinho de grafite e preenchido com grãos de coque até 1600°C, com taxa de ~4,0 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 30 min. O resfriamento ocorreu em queda livre até temperatura ambiente.

Obtidas as amostras, os pinos foram usinados em duas direções. Um inserto metálico foi utilizado para possibilitar ampliação da altura suficiente para uso no tribômetro. O pino tipo 1: cortado no sentido longitudinal às fibras (a área de contato com o disco perpendicular à

fibra do pino) conforme Figura 2a. O pino tipo 2: cortado transversal às fibras (a área de contato com o disco paralela à fibra do pino) conforme Figura 2b.

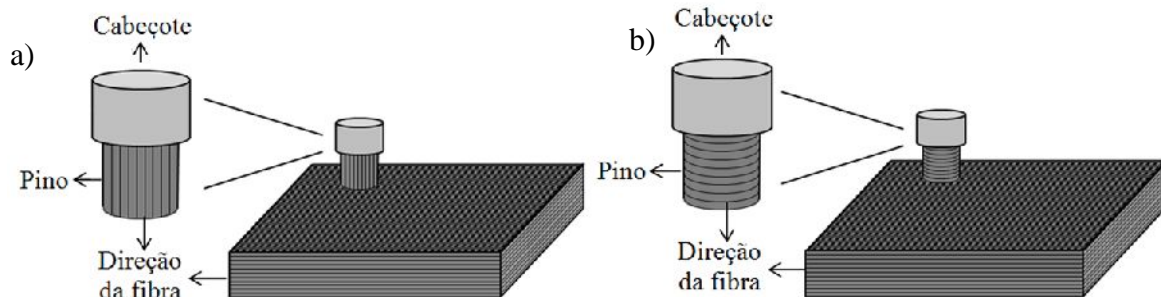


Figura 2: Representação do corpo de prova e pino: a) pino tipo 1 b) pino tipo 2.

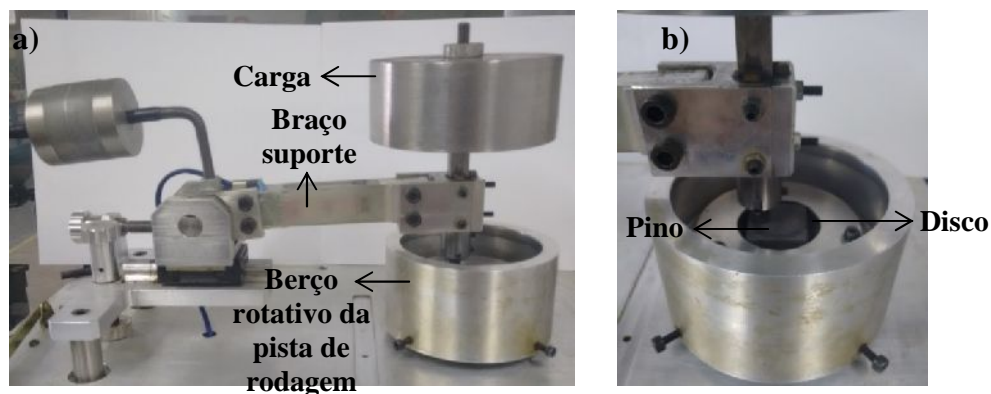


Figura 3: a) Tribômetro pino disco b) Detalhe do tribômetro

As bases de deslizamento foram polidas com lixas d'água 320, 360 e 600, respectivamente, para reduzir a rugosidade da superfície a $15 \mu\text{m}$ aproximadamente. Os ensaios tribológicos foram realizados em um tribômetro de pino sobre disco (Figura 3), localizado no CCM (Centro de Competência em Manufatura)/ITA (Instituto Tecnológico de Aeronáutica). As condições dos ensaios foram carga de 37,559 N; diâmetro de rotação do pino de 22 mm, 313 rpm (0,36 m/s), umidade do ambiente de 30% e temperatura de 25°C. O coeficiente de atrito (μ) pode ser dado por $\mu = \frac{F_{at}}{F_n}$, sendo F_{at} a força de atrito (N) e F_n a força normal (N). E a taxa de desgaste é descrita por $\omega = \frac{m}{\rho \cdot 1000 \cdot F_n \cdot S}$ sendo m a massa perdida durante o ensaio (g), ρ a massa específica e S a distância percorrida (m) (SOUZA, 2015). Além das amostras confeccionadas foi utilizado um CRFC (C-C pirolítico liso laminar) e uma amostra monolítica de SiC, sem reforços, ativado com 5% de YAG (óxido de ítrio e

óxido de alumínio) sinterizado a 1900° C com patamar de 30 minutos em atmosfera de argônio.

Os testes de microscopia foram realizados no AMR (Divisão dos Materiais)/IAE (Instituto de Aeronáutica e Espaço), a microscopia ótica em um microscópio Axio Imager A2M da Zeiss, e a microscopia eletrônica de varredura foi realizada em no aparelho MEV LEO 435VPi da Zeiss nas amostras carbonizadas a 1000°C.

3. Resultados

Foi relatado no relatório anterior que melhores resultados foram obtidos para o pino do tipo 1, Figura 2a, pois há maior estabilidade durante os ensaios e maior resistência mecânica. Desta forma os testes continuaram somente com o pino na forma cortado no sentido longitudinal às fibras (a área de contato com o disco perpendicular à fibra do pino). O coeficiente de atrito médio obtido nos testes tribológico foi de 0,1376, desgaste para o pino de 263,18 ($\text{mm}^3/\text{MPa}\cdot\text{m}$) e para a pista de 23,23 ($\text{mm}^3/\text{MPa}\cdot\text{m}$) no par CRFC/SiC (5% de Si) com pino tipo 1.

3.1. Teste tribológico

A Figura 4 mostra que para o compósito CRFC ocorre alta estabilidade do CoF, e o valor médio de CoF após a rápida estabilização (a partir dos 0,5 m) é de 0,2178. A estabilização foi a mais rápida dentre as amostras analisadas devido à rápida formação do filme lubrificante pelo carbono contido na amostra.

Para a amostra CRFC/SiC (5% Si) a estabilização foi rápida, em 4,5 metros, o CoF manteve linear até 55 metros com valor médio 0,160 (Figura 4). Após esta distância (55m) ocorreram ruídos no sistema pino/disco devido a debris. Neste ponto o CoF chegou no seu valor máximo em 0,6. Após 70 metros a estabilidade retornou, com valor médio do CoF em 0,194. Comparando com o CoF do compósito CRFC, observa-se proximidade entre os valores, embora a teoria apresente valores de CoF mais elevados devido a adição de SiC, neste caso o carbono mascara característica de dureza devido a pequena porcentagem de SiC.

Para a amostra do compósito CRFC/SiC (15% Si), através da Figura 4 observa obtenção de um elevado CoF no início (pico em 0,584 aos 4 metros) e estabilizado apenas aos 25 m, cujo valor médio foi de 0,2074, superior ao de CRFC/SiC (5% de Si). Houve uma pequena elevação do CoF aos 50 metros pelo desprendimento de debris, estabilizando devida a natureza lubrificante do carbono.

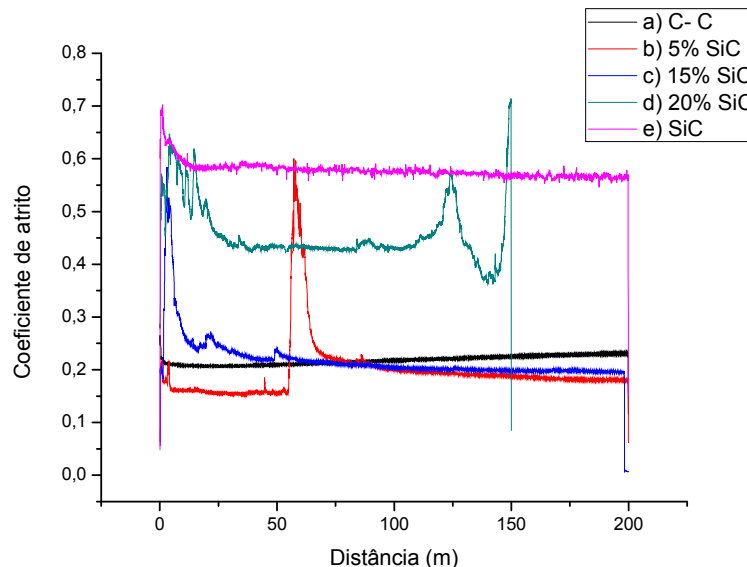


Figura 4: Teste tribológico para os pares CRFC/SiC (5% Si), CRFC/SiC (15% Si), CRFC/SiC (20% Si), CRFC e SiC monolítico.

Observa-se, ainda, na Figura 4 que entre os compósitos de matriz híbrida SiC reforçado com fibra de carbono, a amostra CRFC/SiC (20% Si) apresentou um maior valor médio de CoF (0,433), no intervalo de 30 a 110 metros. A estabilização foi lenta devido aos debris formados no início, evidenciado pelos picos do CoF presentes entre 0 e 30 metros. Após os 110 metros elevou o CoF pela grande quantidade de debris formado. O desgaste do pino foi completo. A elevada formação de debris, e consequentemente, o alto desgaste ocorreu devido a grande porosidade do material, gerada na carbonização, onde voláteis da resina são liberados, além da elevada dureza do SiC e a presença de carbono no mesmo material, potencializando o desgaste.

A Figura 4 mostra que o CoF da amostra de SiC apresentou estabilização rápida, aos 10 metros ocorre linearidade durante o ensaio. O CoF médio após a estabilização foi de 0,5753, o maior dentre todas as amostras analisadas, resultado esperado devido a natureza abrasiva do SiC. A

rápida estabilidade e linearidade da curva é relacionada ao baixo coeficiente de desgaste, pois a ocorrência de poucos debrís e a formação do filme é rápida e permanente ao longo do ensaio.

3.2. Perda de massa e coeficiente de desgaste

Os cálculos de coeficiente de desgaste foram calculados tendo por base os resultados de massa específicos dos compósitos após tratamento térmico a 1600°C, apresentados no relatório parcial, ou seja, 1,14 g/cm³ (5%), 1,05 g/cm³ (15%) e 1,1 g/cm³ (20%). Além dos valores de massa específica dos pares de comparação 2,80 g/cm³ (SiC) e 1,75 g/cm³ (CRFC).

Tabela 1: Perda de massa e coeficiente de desgaste

Fração silício	Material	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Coeficiente de desgaste K (mm ³ /MPa·m)
C-C	Pino	1,7470	1,7459	0,08
	Disco	15,6358	15,6348	0,15
5%	Pino	4,4896	4,3286	16,24
	Disco	12,0940	12,0152	9,20
15%	Pino	6,2187	6,0707	22,83
	Disco	12,4464	12,3586	11,12
20%	Pino	4,7647	4,1834	93,73
	Disco	9,7216	8,2968	223,73
SiC	Pino	0,8424	0,8420	0,018
	Disco	38,8184	38,8181	0,014

O desgaste aumentou para os compósitos modificados com SiC de acordo com o aumento na porcentagem de SiC, por que o mesmo tem alta dureza comparado ao carbono presente nas amostras, que não se converteram. A porosidade também contribuiu para a potencialização do desgaste. Para os pares de comparação (SiC e CRFC) observa-se baixo coeficiente de desgaste pois o grau de compactação dos mesmos é superior aos demais.

3.3. Microestrutura

A análise das amostras por microscopia eletrônica de varredura, Figura 5a, na área 1 foi detectado somente carbono (100%) enquanto na área 2, 83,8%/massa foi de Carbono e 16,24%/massa em silício. Pode-se verificar que a área 1 é uma fibra de carbono exposta, e a

área 2 representa a matriz de fenólica com silício, compondo uma porcentagem próxima aos 15%/massade Silício na preparação da mistura.

Por meio da microscopia ótica pode-se identificação as fases, é realizada da seguinte maneira:os poros com regiões negras ou cinza escuro representa a matriz, enquanto a fibra de carbono pelas regiões brancas alongadas, e as regiões de silício pelas regiões brancas. Identifica-se o aumento da quantidade de silício de acordo com a porcentagem de silício adicionado à matriz evoluindo de 5 a 15%, conforme Figuras 5a, 5b e 5c, que está presente principalmente na interface fibra/matriz.

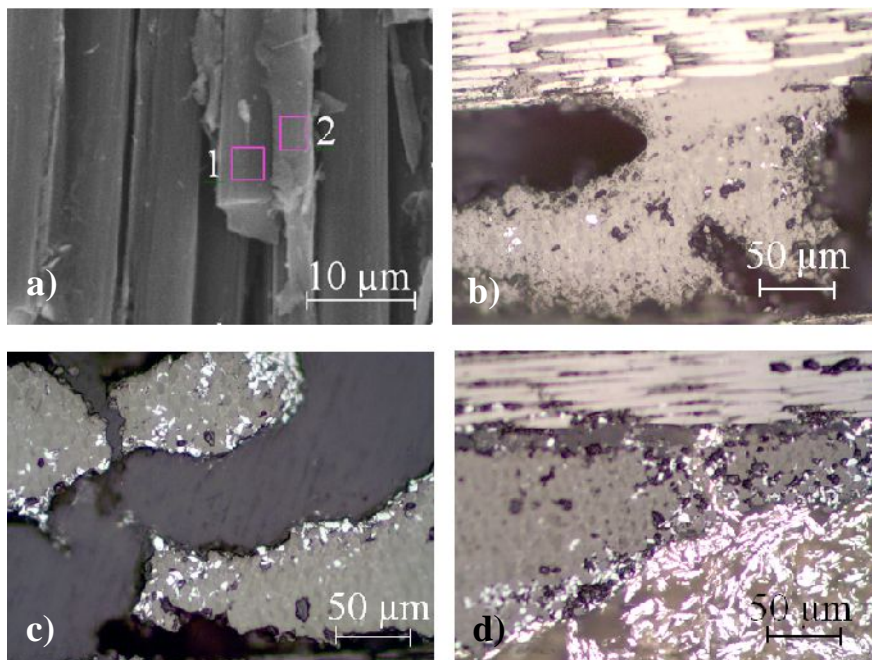


Figura 5 – a) MEV da amostra 15% SiC, ME à 500X das amostras com b) 5% c) 10% e d) 15% de SiC

4. Conclusões

- Foram obtidos compósitos CRFC/SiC pela adição de silício à massa da matriz de resina fenólica e reação in situ à 1600 °C, com tempo de residência nessa temperatura de 1 hora.
- O CoF médio para o par CRFC/SiC (5%/massa Si) foi 0,194; CRFC/SiC (15%/massa) de Si foi 0,2074; 20% de Si foi 0,4333. O valor do CoF elevou-se de acordo com o aumento do

conteúdo (fração) de SiC, os quais apresentam elevada dureza, diminuindo a lubrificação do carbono.

- Os pares de comparação apresentaram CoF de 0,2178 para o compósito de carbono CRFC e 0,5753 para a amostra monolítica de SiC.
- A microscopia ótica e MEV detectaram a presença de silício no material.

5. Divulgação dos Resultados

Artigo apresentado no 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, com o título “Impedance Spectroscopy of Carbon-Silicon Carbide composites”.

Artigo a ser apresentado no XV Brazil MRS Meeting, com o título “Friction properties of carbon fiber reinforced carbon composites modified with SiC”.

Referências

1. BIALOSKÓRSKI, J; PYZALSKI, M; WALAESEK, E.. Studies of the reaction between the amorphous carbon and silicon. **Journal of Thermal Analysis**, Vol. 36, p. 2033-2036, 1990.
2. CALLISTER, Jr. William D.. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: Abdr, p. 424, 2008. Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares.
3. FOUQUET, S.; Tribological behaviour of composites made of carbon fibres and ceramic matrix in the Si-C system. **Wear**, p. 850-856, 2008.
4. KATOH, Y. et al.. **Characterization of silicon carbide composites produced by polymer impregnation and high temperature pyrolysis process**. p. 20 – 26, 2004.
5. KRENKEL, W; HEIDENREICH, B; RENZ, R.. C/C-SiC Composites for advanced friction systems. **Advanced engineering materials**, N° 7, p. 427-436, 2002.
6. PLACETTE, L. et al.. **Tribological behavior of a silicon carbide/carbon dry contact**, 2013.
7. SOUZA, M. A. P.. Comportamento tribológico de materiais de carbono. Dissertação (Curso de Pós Graduação em Ciências no Programa de Pós Graduação em Ciências e Tecnologias Espaciais, área de Química dos Materiais). **Instituto Tecnológico de Aeronáutica (DCTA/ITA)**, São José dos Campos, 2015.
8. ZHUAN, L. I. et al.. **Tribological characteristics of C/C-SiC braking composites under dry and wet conditions**. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, p. 1071-1075, 2008.