

## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Avaliação por espectroscopia de impedância do processamento de compósitos de matriz híbrida C/SiC reforçados com fibras de carbono  
Bolsista: Suelen Christiane Nunes Alves  
Orientador(a): Dr. Luiz Claudio Pardini  
Período a que se refere o relatório: Fevereiro de 2016 a Julho de 2016

### Resumo

Na primeira parte do trabalho, foram apresentados cálculos de micromecânica, como uma primeira estimativa, para obtenção dos valores de frações mássicas e volumétricas dos constituintes em cada etapa do processamento. Além disso, foi verificada a conversão *in situ* do carbono vítreo e do silício em carbetos de silício, na amostra com 20% m/m Si, por meio da técnica de difração de raios-X. Por fim, foram mensurados a impedância no plano das fibras em uma faixa de frequência de 10 Hz a 13 MHz, e a partir da impedância a condutividade elétrica foi calculada. Dando continuidade ao trabalho, foi realizada uma análise do comportamento elétrico na espessura do compósito durante cada etapa do processamento por meio da condutividade elétrica.

Comparando as condutividades dos compósitos com diferentes porcentagens de massa de silício, foi observado que o compósito de 5% m/m Si é mais condutivo do que o de 20% m/m Si na direção da espessura do compósito, e menos condutivo na direção do plano de fibras. Este comportamento oposto é devido a anisotropia destes materiais. No plano das fibras a condutividade é governada majoritariamente pelas fibras e pelo silício. Em contrapartida, o comportamento elétrico na espessura dos compósitos é em função das propriedades da matriz. No entanto, o aumento da condutividade a cada etapa do processamento foi independente da direção de medição e do aumento de porosidade. Isto ocorre porque a condução elétrica é predominante no carbono vítreo e nas fibras de carbono, pois apresentam menor resistividade.

**Palavras chaves:** espectroscopia de impedância, matriz híbrida de carbono-carbeto de silício.

### 1. Introdução

Compósitos de matriz híbrida de Carbono/SiC reforçado com fibras de carbono (CRFC/SiC) apresentam boas propriedades térmicas e mecânicas, baixa massa específica, excelentes propriedades tribológicas e são utilizados em aplicações de alta performance no setor aeroespacial<sup>[1,2]</sup>.

Comercialmente o processamento destes compósitos pode ser dividido em duas etapas, a primeira consiste em obter um compósito de carbono reforçado com fibras de carbono, seguido de uma etapa de infiltração. A infiltração pode ser realizada por três principais rotas, infiltração de silício líquido, infiltração química a vapor de metiltriclorossilano ( $\text{CH}_3\text{Cl}_3\text{Si}/\text{H}_2$ ) ou infiltração polimérica de organossilanos seguida de pirólise<sup>[3]</sup>. Todas elas consistem basicamente em infiltrar um precursor de Si em uma preforma porosa de carbono, a fim de reagir o carbono com o silício para obter SiC. Em geral, a manufatura por estes processamentos é de alto custo, consequência de um ciclo de produção de longa duração.

A técnica utilizada no presente trabalho envolve a impregnação por *handlayup* do tecido de fibras de carbono com uma mistura de resina fenólica do tipo resol e silício em pó. Após a cura o laminado é tratado termicamente até 1600 °C, com o propósito de obter no curso do tratamento uma conversão do termorrígido em carbono vítreo, e conversões *in situ* entre carbono vítreo e silício formando carбето de silício. Esta metodologia é mais rápida e de menor custo que os métodos citados anteriormente. Além disso, durante o tratamento térmico ocorrem mudanças microestruturais no material, conduzindo às mudanças nas propriedades físicas, como massa específica, resistência, condutividade térmica e resistividade/condutividade elétrica.

Existem diversas maneiras de monitorar as mudanças das propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e analíticas dos materiais compósitos termoestruturais durante os processos de tratamento térmico. Neste trabalho, foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância para avaliar o comportamento elétrico durante as etapas de processamento dos compósitos CRFC/SiC. A impedância elétrica representa a oposição que o material oferece ao fluxo de corrente alternada a uma dada frequência<sup>[4]</sup>. A sua medição é efetuada por meio da aplicação de uma corrente senoidal que flui entre os eletrodos conectados nas fases da amostra. Assim,

o analisador mede o nível de corrente e a tensão entre os eletrodos. Esta técnica pode avaliar propriedades elétricas na escala de materiais isolantes até materiais condutores. Desta forma, o presente estudo teve como objetivo avaliar e estabelecer uma ferramenta de controle de qualidade e de processo dos compósitos termoestruturais pela técnica de espectroscopia de impedância.

## 2. Material e métodos

### 2.1. Materiais

O reforço utilizado na confecção dos compósitos foi o tecido tipo *plain* com gramatura de 190 g/m<sup>2</sup>, massa específica de 1,78 g/cm<sup>3</sup>, fornecido pela empresa Hexcel Co. A resina fenólica do tipo resol (CR-2830) foi empregada na impregnação e foi disponibilizada pela empresa SI Group Crios Resinas S.A. Esta resina tem peso molecular de 194 Daltons, com o início de gel em torno de 120 °C, e apresenta massa específica final de 1,22 g/cm<sup>3</sup>. Por fim, o silício em pó de alta pureza foi utilizado como carga, com tamanho médio de partícula de 4,5 µm, proporcionado pela empresa H.C. Starck GmbH & Co. KG.

### 2.2. Moldagem dos compósitos

O processamento dos compósitos CRFC/SiC são efetuados em 3 etapas. A primeira consiste em manufaturar os compósitos por conformação manual (*hand layup*), empilhando camadas de tecido e impregnando-os com o sistema homogeneizado (resina resol + silício) até atingir 50 camadas. Então as camadas empilhadas são ensacadas a vácuo e a cura é controlada em uma prensa hidráulica. A segunda etapa é a carbonização com taxa de aquecimento de 2°C/min até 1000°C, com tempo de residência de 30 min, e por último um tratamento térmico com taxa de aquecimento de 4°C/min até atingir 1600°C, com tempo de permanência de 30 min. Ambos os tratamentos foram realizados em atmosfera inerte (argônio). Foram confeccionados compósitos com proporções de 5% m/m e de 20% m/m em relação a massa de resina fenólica, e serão doravante denominadas como 5% Si e 20% Si respectivamente, por simplicidade.

### 2.3. Espectroscopia de impedância

A metodologia utilizada para a medida das impedâncias na direção da espessura dos compósitos foi a mesma metodologia apresentada na medição no plano das fibras. Assim, amostras com dimensões aproximadas de (15x15x15) mm foram pintadas nas faces opostas com tinta de prata. As medidas de impedância foram realizadas em temperatura ambiente no Analisador de impedância HP 4192A LF, em uma faixa de frequência de 10 Hz a 13 MHz.

### 3. Resultados

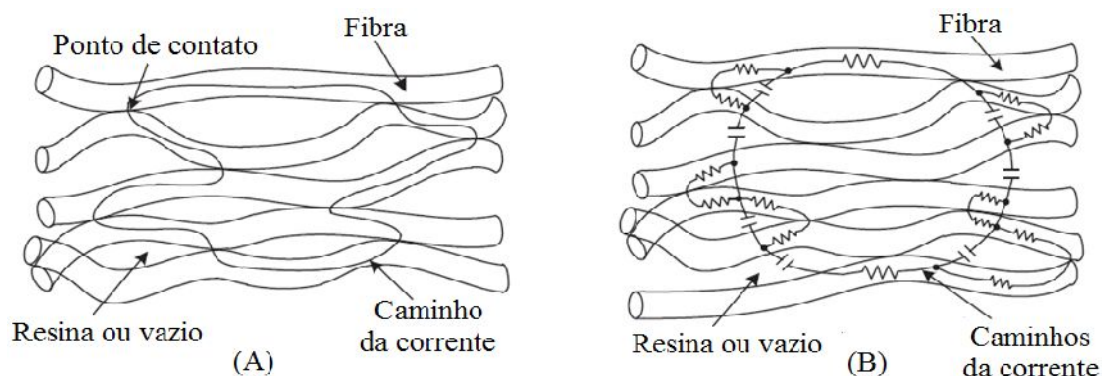
Como mostrado no relatório anterior, os resultados dos cálculos das frações mássicas e volumétricas dos constituintes dos compósitos, em cada etapa do processamento, são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Frações volumétricas (V) e mássicas (W) dos constituintes dos compósitos.

<i>05%<sub>m/m</sub> Si</i>		FC	Si	Matriz fenólica	Matriz carbono	SiC	Massa específica	Porosidade
Compósito Moldado	W	56	2	42	-	-	1,21	19
	V	38	1	42	-	-		
Compósito - 1000°C	W	67	3	-	30	-	1,19	30
	V	45	1	-	24	-		
Compósito - 1600°C	W	67	-	-	30	3	1,14	33
	V	43	-	-	23	1		
<i>20%<sub>m/m</sub> Si</i>		FC	Si	Matriz fenólica	Matriz carbono	SiC	Massa específica	Porosidade
Compósito Moldado	W	55	9	36	-	-	1,25	20
	V	39	5	37	-	-		
Compósito - 1000°C	W	64	10	-	25	-	1,12	36
	V	41	5	-	19	-		
Compósito - 1600°C	W	64	-	-	25	10	1,10	38
	V	40	-	-	18	4		

Os comportamentos da condutividade elétrica em função da frequência dos compósitos moldados com 5%<sub>m/m</sub> Si e 20%<sub>m/m</sub> Si são mostrados na Fig. 1. Nota-se uma condutividade constante até a frequência aproximada de  $10^7$  Hz, em ambos compósitos. O mecanismo de condução elétrica nesta faixa de frequência ocorre quando tem um contato físico entre fibras desalinhadas e/ou silício através da matriz polimérica formando um caminho contínuo por onde ocorre a percolação da corrente pelo material, como ilustrado na Fig. 1(A).

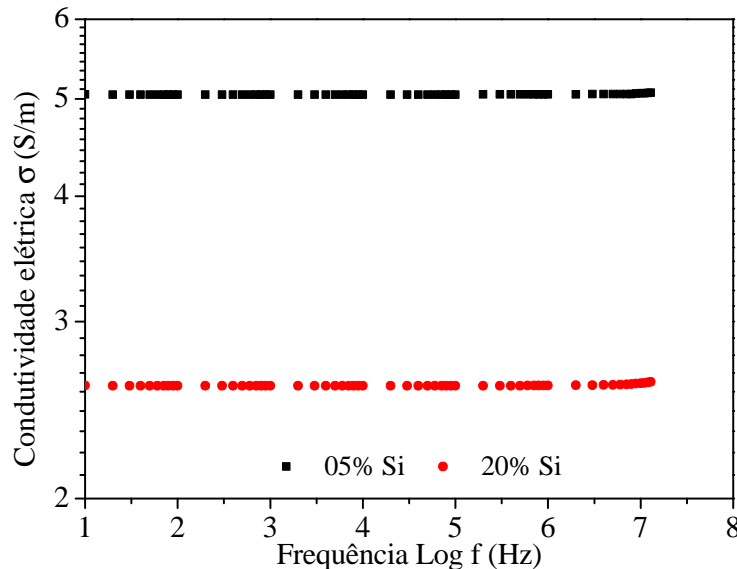
No entanto, em altas frequências verifica-se um pequeno aumento de condutividade. Este aumento está relacionado com outros dois mecanismos de condução, tunelamento e salto de elétrons. A condução por tunelamento (*tunneling*) ocorre quando elétrons “atravessam” uma barreira de potencial mesmo possuindo uma energia menor. Além disso, para que o processo ocorra, as distâncias entre as fibras devem ser pequenas<sup>[5]</sup>. Outro mecanismo que pode estar presente na condução do compósito moldado é por salto de elétrons (*hopping*). Este mecanismo depende da frequência de oscilação do campo quando um compósito polimérico condutor é submetido a um campo elétrico alternado externo. Assim, em baixas frequências as cargas condutoras podem saltar barreiras longas e de grande energia. Com o aumento da frequência as cargas ficam em regiões localizadas que contém barreiras de baixa energia<sup>[5]</sup>. Desse modo a condutividade torna-se mais significativa em altas frequências, pois é possível ter condução inter-fibras, como mostra o modelo resistivo-capacitivo mostrado no trabalho de Cheng, 2014, presente na Fig. 1(B). Estes mecanismos são importantes nas medidas realizadas na espessura do compósito, pois resultam no aumento do número de caminhos condutores e conseqüentemente colaboram no aumento de condutividade no compósito.



**Figura 1.** (A) mecanismo de condução em baixas frequências, (B) mecanismo em altas frequências<sup>[6]</sup>.

Além disso, nota-se que o compósito moldado de 5% m/m Si é ligeiramente mais condutivo do que o de 20% m/m Si, comportamento oposto ao encontrado nas medidas no plano das fibras, visto que o compósito de 20% Si foi mais condutor que o de 5% Si. A condutividade/resistividade na espessura do compósito é governada pela matriz. Assim, no compósito moldado de 5% m/m Si, verifica-se que a fração volumétrica de constituintes isolantes (fenólica e poros) é de 57%, já no compósito de 20% m/m Si de 61%, ou seja, o compósito de 20% Si é mais resistivo do que o de 5% Si. Ademais, a adição de Si

proporcionou efeito significativo na condutividade elétrica, uma vez que as partículas estariam envoltas pela matriz. Por outro lado, no plano das fibras o fluxo de condução dos elétrons se dá preferencialmente por meio das fibras de carbono que são bons condutores elétricos, e por meio do Si presente, delimitado pelos feixes da fibra de carbono. Ambos contribuíram no aumento de caminhos de condução de elétrons.

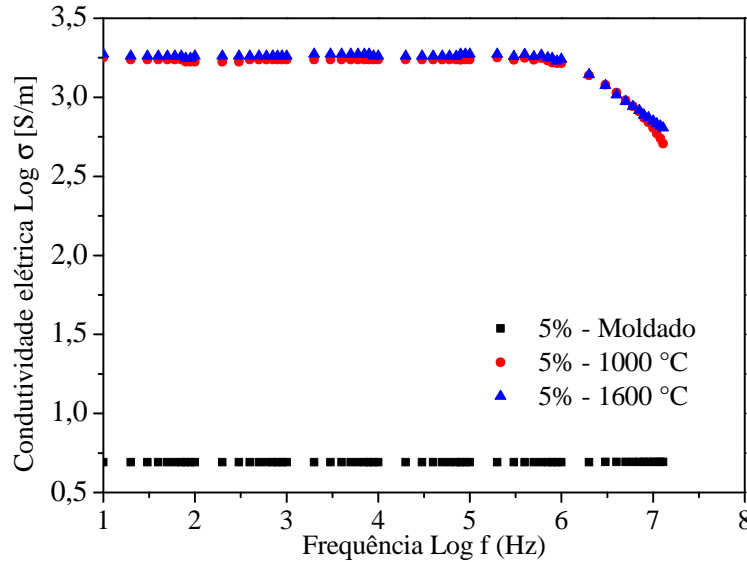


**Figura 2.** Condutividade em função da frequência dos compósitos moldados com composições de 05% m/m Si e 20% m/m Si com relação a matriz fenólica.

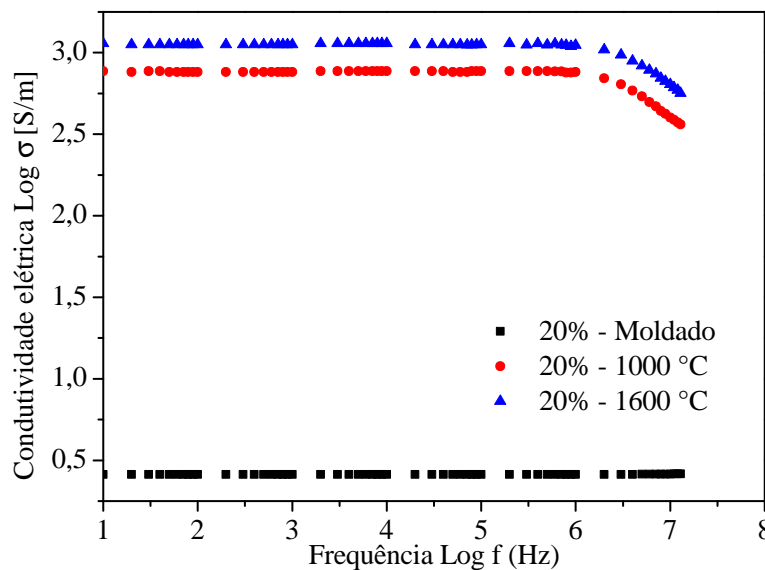
Durante o processo de carbonização ocorrem reações químicas que resultam na liberação de voláteis, conduzindo a uma perda de peso de 40% m/m da resina fenólica<sup>[7]</sup>. Estas reações resultam em mudanças estruturais e conseqüentemente nas propriedades dos compósitos, onde a matriz orgânica polimérica, com caráter isolante, é convertida em matriz condutora de carbono vítreo.

Nas Fig.3 e 4 é possível notar que houve um salto de condutividade dos compósitos moldados para os carbonizados, pois o carbono vítreo oferece menor oposição à passagem da corrente elétrica. Além disso, observa-se uma independência da condutividade em função da frequência até  $10^6$  Hz. Todavia, a partir desta frequência verifica-se uma inflexão seguida de uma redução da condutividade em função do aumento da frequência. Este evento é atribuído ao efeito pelicular (*skin effect*) que resulta na redução da área em que a corrente pode fluir resultando em um aumento de resistividade<sup>[2]</sup>. Ademais, é notório que o compósito de 5% m/m Si é mais condutivo que o compósito de 20% m/m Si, mantendo a tendência do compósito moldado. A explicação para este fato é que a soma das frações volumétricas dos constituintes

condutores (fibras de carbono, carbono vítreo e silício) é maior para os compósitos com 5% m/m Si do que nos compósitos com 20% m/m Si, sendo 70% e 65% respectivamente.



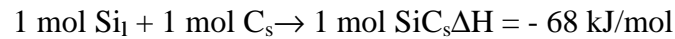
**Figura 3.** Condutividade em função da frequência do compósito com 05% m/m Si com relação a matriz fenólica.



**Figura 4.** Condutividade em função da frequência do compósito com 20% m/m Si com relação a matriz fenólica.

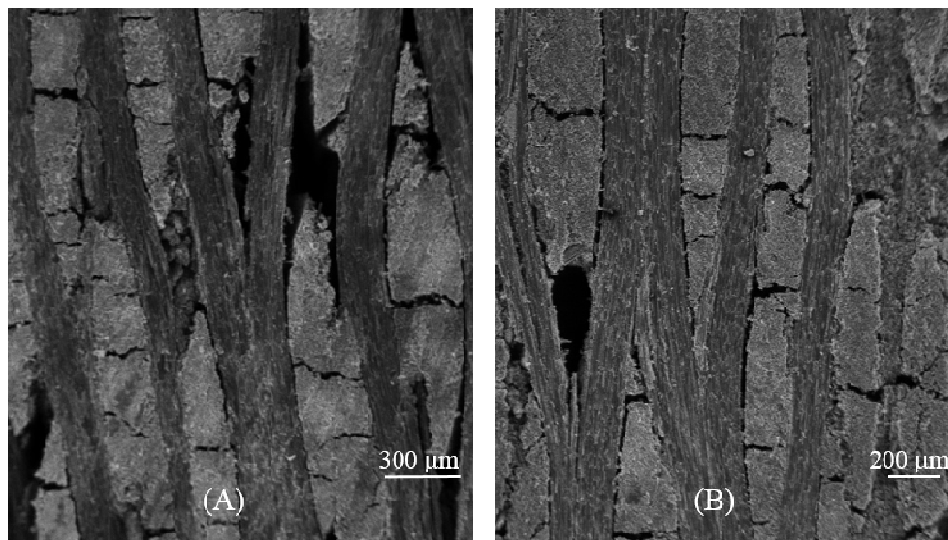
Quando excede a temperatura de fusão do silício (1410 °C) a reação entre carbono e silício é rapidamente iniciada resultando em uma nucleação heterogênea e o crescimento de uma camada de  $\beta$ -SiC. O crescimento subsequente da camada de carbeto de silício é controlado pela difusão de átomos de carbono e/ou silício através da camada de SiC<sup>[8,9]</sup>. A razão estequiométrica da reação, em um caso ideal, é equimolar na formação de SiC é altamente

exotérmica com entalpia de  $-68 \text{ kJ/mol}$ , como mostra a reação adiante<sup>[10]</sup>. Entretanto, pode ocorrer também a formação, não comprovada experimentalmente, de  $\text{Si}_x\text{C}_y$ <sup>[11]</sup>.



Além disso, durante o tratamento térmico a estrutura do carbono vítreo tende a organizar devido a exposição a altas temperaturas, facilitando assim a condução elétrica pelo material. O compósito CRFC/SiC de 5% m/m Si é mais condutor que o de 20% m/m Si, pois apresenta menor fração volumétrica de fases com características isolantes (SiC e poros), equivalente a 34%, em contraste com 42% no compósito de 20% Si. O comportamento esperado seria um maior aumento de condutividade no de 5% Si, que não se observa, em relação ao compósito de 20% Si, devido a maior presença de poros neste, conforme mostrado nas Fig. 3 e 4. Por outro lado, no compósito de 20% m/m Si ocorreram diferenças evidentes, provavelmente devido à presença de maior número de contatos elétricos presentes no material a  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A Fig. 5 mostra as micrografias dos compósitos tratados termicamente à  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  com 5% m/m Si e 20% m/m Si. Na matriz é possível notar a presença de porosidade, trincas, microdelaminações entre fibra-matriz que foram formadas durante todo o processamento.



**Figura 5.** Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 100 vezes dos compósitos CRFC/SiC com (A) 5% m/m Si e (B) 20% m/m Si.

#### 4. Conclusões



A espectroscopia foi utilizada para avaliar as mudanças elétricas no material decorrente das transformações térmicas na matriz híbrida durante as etapas de processamento. Durante a carbonização a matriz termorrígida isolante é convertida em uma matriz condutora de carbono vítreo. Nesta conversão ocorre reações de rearranjo e de decomposição que resulta na liberação de voláteis que conduz ao aumento de porosidade e na diminuição da densidade. No tratamento térmico ocorre a formação de carbeto de silício e a organização da estrutura de carbono vítreo que foram evidenciados pela difração de raios-X. Estas transformações na matriz híbrida e os valores de frações volumétricas dos constituintes influem no comportamento elétrico do compósito. Observou o aumento da condutividade a cada etapa do processamento, independente da direção de medição e do aumento de porosidade. Isto se deve à predominância da condução elétrica pelas fibras de carbono e pelo carbono vítreo. No entanto, a condutividade nos compósitos de 5% Si e 20% Si mostraram comportamentos opostos quando medido no plano das fibras e na espessura do compósito, sendo o compósito de 5% m/m Si mais condutivo do que o de 20% m/m Si na espessura do compósito e menos condutivo no plano das fibras. A condutividade no plano das fibras é regida primordialmente pelas fibras de carbono, já que elas formam redes condutoras bem orientadas e contínuas com poucos defeitos que favorecem a condução dos elétrons. Além disso, as partículas de silício em torno dos feixes das fibras também colaboram no aumento dos caminhos de condução. Entretanto, nas medidas através da espessura do compósito a propriedade elétrica é influenciada diretamente pela matriz e pelos possíveis contatos elétricos entre fibras desalinhadas no compósito.

## 5. Publicações

ALVES, N. S; FERREIRA, A; FERNANDES, J. S; SOUZA, M. A. M; PARDINI, L. C. Impedance Spectroscopy of Carbon-Silicon Carbide composites. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 60, 2016, Águas de Lindóia.

FERREIRA, A; ALVES, N. S; PARDINI, L. C. Measurement of impedances spectroscopy of carbon fiber/phenolic composites during progressive heat treatment. Journal of Aerospace Technology and Management. São José dos Campos, 2016 (Artigo submetido)

ALVES, N. S; FERREIRA, A; PARDINI, L. C. Evaluation of conductivity during the processing steps of the carbon-silicon carbide composites. In: SBPMat, 22, 2016, Campinas.

## Referências

- [1] SINGH, S.; SRIVASTAVA, V.K. Electrical properties of C/C and C/C–SiC ceramic fibre composites. *Ceramics International*, [s.l.], v. 37, n. 1, p.93-98, jan. 2011.
- [2] QIAN, L.; LU, L.; FAN, R. Tunable negative permittivity based on phenolic resin and multi-walled carbon nanotubes. *Royal Society of Chemistry*, [s.l.], v. 5, n. 22, p. 16618-16621, 2015.
- [3] LENZ, F; KRENKEL, W. Carbon Fiber Reinforced Ceramics based on Reactive Melt Infiltration Processes. *Journal of The Korean Ceramic Society*, [s.l.], v. 49, n. 4, p.287-294, jul. 2012. Korean Ceramic Society. DOI: 10.4191/kcers.2012.49.4.287.
- [4] FERREIRA, A.; PARDINI, L. In-plane and through-the-thickness impedance spectroscopy of a carbon fiber/epoxy composite. In: *Brazilian Conference on Composite Materials*, 2, São José dos Campos, 2014. Anais... São J. dos Campos: BCCM, 2014. p.1-6.
- [5] REBEQUE, P.V.S. Síntese e caracterização elétrica de compósitos poliméricos condutores com o poliuretano derivado de óleo de mamona como matriz. 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2011.
- [6] CHENG, J. et al. Novel electromagnetic modeling approach of carbon fiber-reinforced polymer laminate for calculation of eddy currents and eddy current testing signals. *Journal of Composite Materials*, v. 49, n. 5, p. 617-631, Feb. 2014.
- [7] SOUZA, W. O. *et al.* Electrical Behavior of Carbon Fiber/Phenolic Composite during Pyrolysis. *Mat. Res.*, [s.l.], v. 18, n. 6, p.1209-1216, dez. 2015. Scielo.
- [8] SCHULTE-FISCHEDICK, J. et al. The morphology of silicon carbide in C/C–SiC composites. *Materials Science and Engineering: A*, [s.l.], v. 332, n. 1-2, p.146-152, jul. 2002. Elsevier BV.
- [9] PENG, X *et al.* The morphology and mechanism of formation of SiC in C/C–SiC composites fabricated by liquid silicon infiltration. *Journal of Ceramic Processing Research*. v. 11, n. 3, p. 335-340, 2010.
- [10] KRENKEL, W., LÜTZENBURGER, N. Near net shape manufacture of CMC components. In: 12<sup>th</sup> Int. conference on composite materials, 12., 1999. Proceedings. Paris, 1999. p. 1-10.
- [11] GAO, G; ASHCROFT, N. W.; HOFFMANN, R. The Unusual and the Expected in the Si/C Phase Diagram. *J. Am. Chem. Soc.*, [s.l.], v. 135, n. 31, p.11651-11656, ago. 2013. American Chemical Society (ACS).