

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA - DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

Corso di Laurea in INGEGNERIA AEROSPAZIALE

Relazione per la prova finale

LE CERAMICHE ULTRA REFRATTARIE NEI SISTEMI DI PROTEZIONE
TERMICA

Tutor universitario: Prof.ssa Roberta Bertani

Laureanda: Sara Caliori
Matricola: 1217888

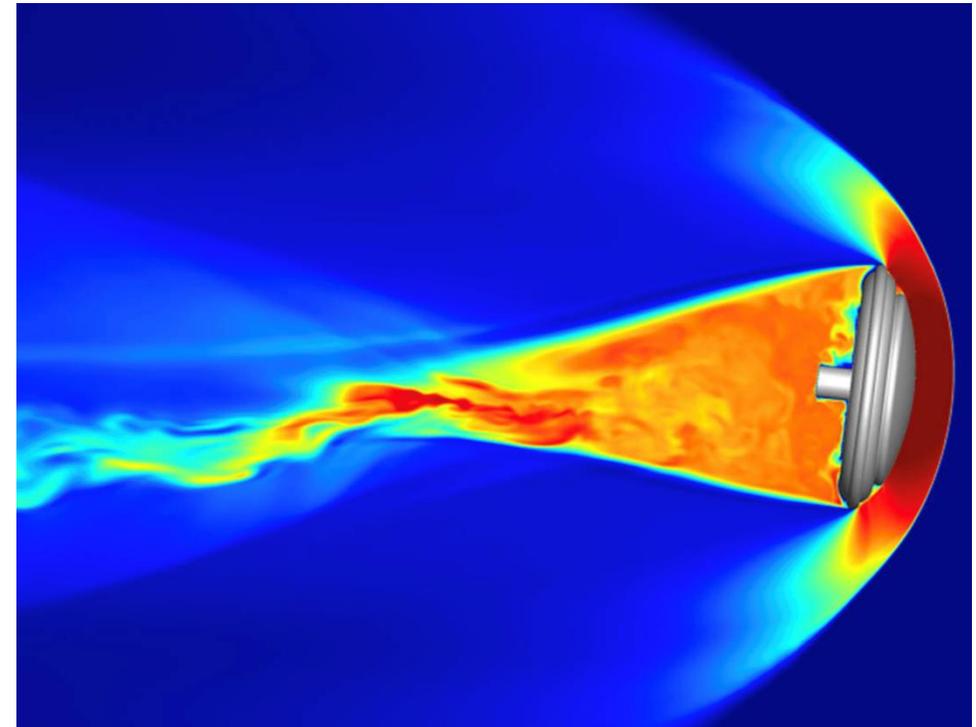
Padova, 15/07/2022

Ritorno sulla Terra: rappresenta una fase critica della missione a causa dell'intenso regime di stress termico che il veicolo deve sopportare.

Obiettivo: sviluppare dei sistemi di protezione termica adatti a proteggere il veicolo e l'equipaggio nella fase di rientro.

Materiali: devono avere buone caratteristiche strutturali a temperature elevate.

UHTM (Ultra High Temperature Materials): classe di materiali chimicamente e fisicamente stabili alle alte temperature e in atmosfere reattive. Gli UHTM includono compositi carbonio/carbonio, metalli refrattari e ceramiche ultra refrattarie.



Il veicolo è soggetto a forti sollecitazioni:

- inerziali: dalle decelerazioni dovute all'ingresso nell'atmosfera a Mach > 5
- termiche: dovute al surriscaldamento dovuto alla resistenza atmosferica.

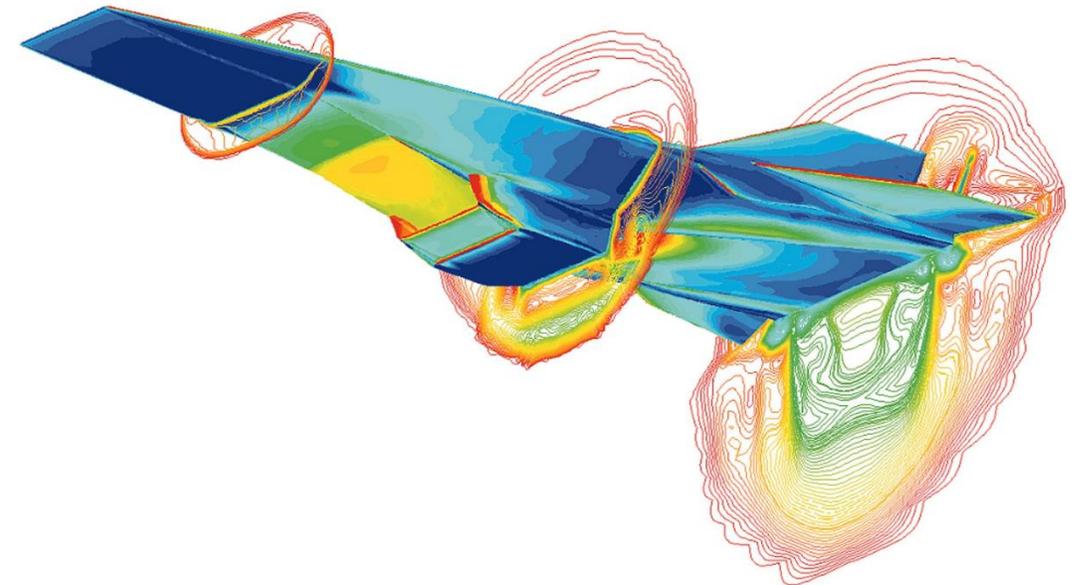
Esistono due modalità di rientro:

- rientro di tipo balistico: rapido attraversamento degli strati atmosferici
- rientro di tipo portante: traiettoria più lunga, in modo da diminuire il flusso di calore a cui la struttura è sottoposta.

Regime ipersonico

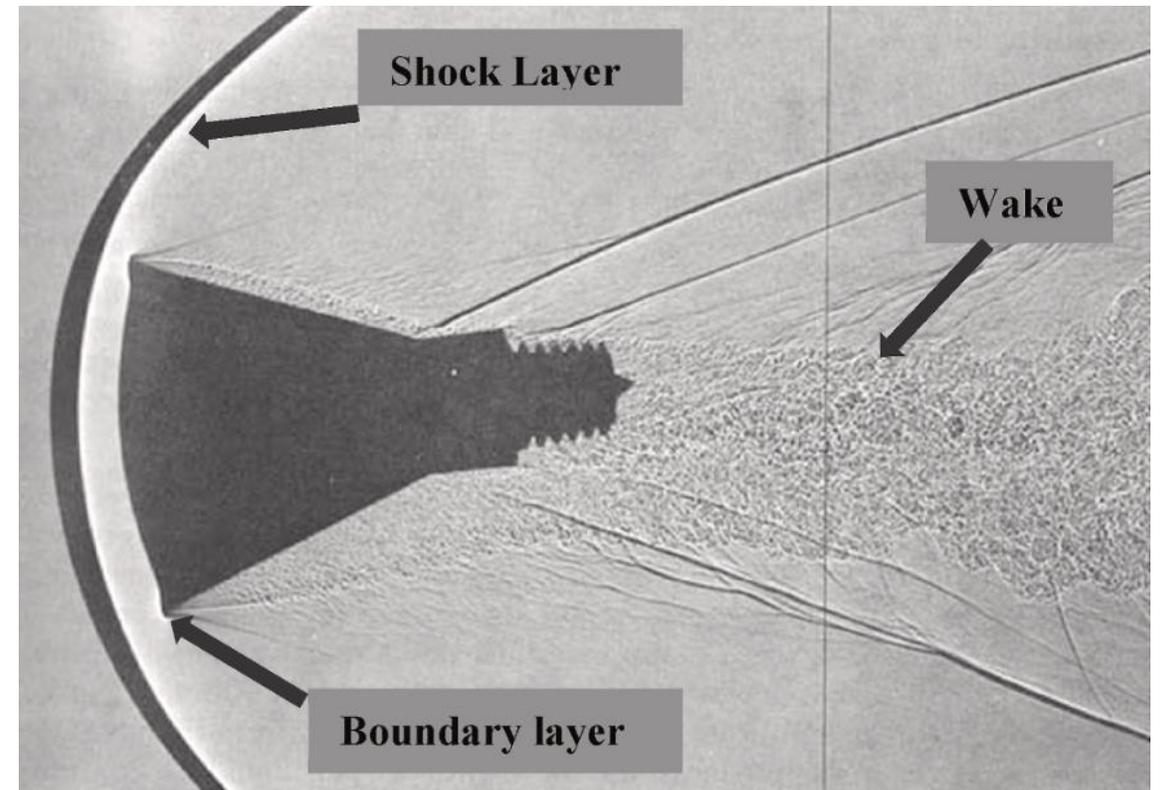
Numero di Mach > 5: soglia convenzionale.

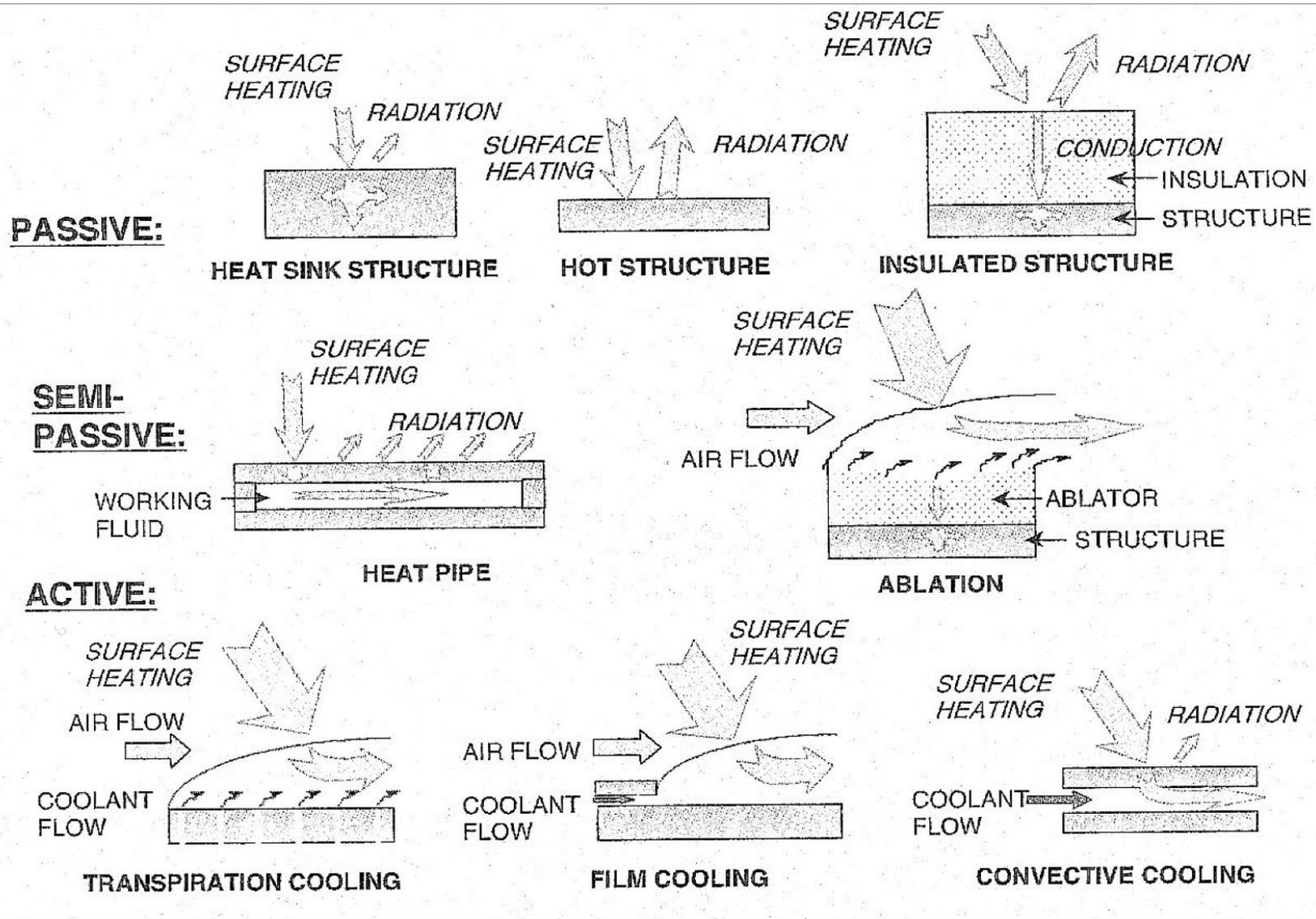
Caratteristiche: le onde d'urto alterano chimicamente l'aria circostante, creando un plasma parzialmente ionizzato e raggiungendo temperature elevate.



Un design efficace del TPS deve essere in grado di:

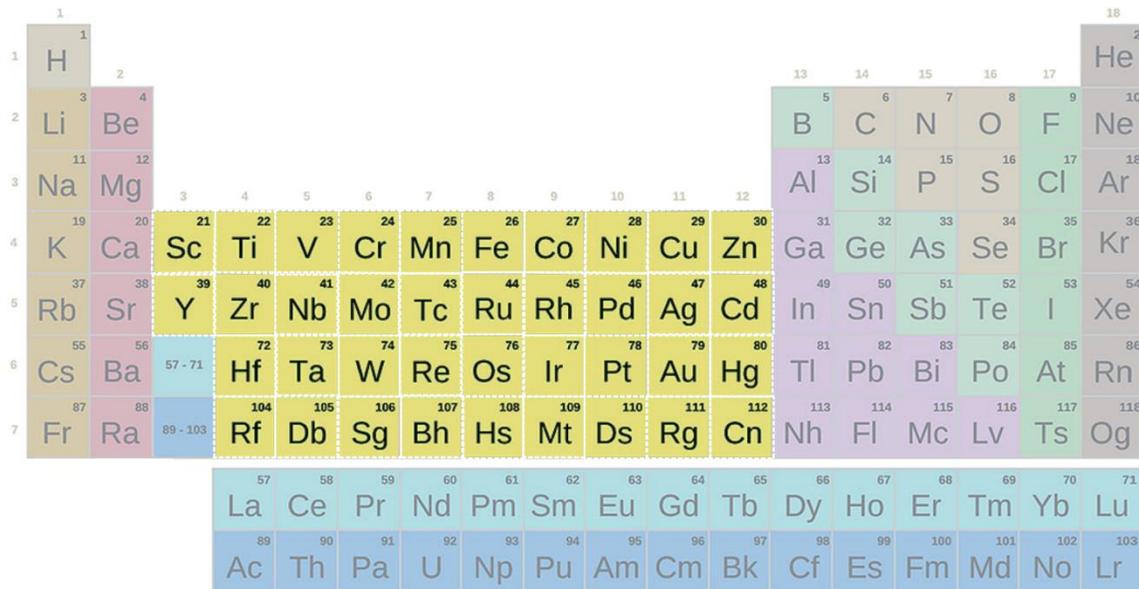
- fornire uno scudo affidabile
- proteggere il veicolo e il carico utile dall'elevato riscaldamento
- fornire una buona superficie aerodinamica per l'attraversamento dell'atmosfera
- assicurare l'integrità strutturale del veicolo
- resistere a pressioni aerodinamiche, a carichi acustici e dinamici e a sollecitazioni
- sopportare disallineamenti di dilatazione termica tra il TPS e la struttura sottostante
- avere un rischio accettabile di guasto dopo un impatto
- non aumentare considerevolmente la massa e i costi.





www.dii.unipd.it

UHTC: boruri, carburi, nitruri e ossidi dei metalli di transizione dei gruppi dal III al V.



1	2											13	14	15	16	17	18																																									
1	H											10	Ne																																													
2	3	4											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	11	Na	12	Mg	18	Ar																														
3	11	12											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	19	K	20	Ca	36	Kr																														
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
5	37	38											49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	55	Cs	56	Ba	57-71	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn	
6	55	56											81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	87	Fr	88	Ra	89-103	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og	
7	87	88											113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og																																		
	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																											
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																											
	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																											
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																											

Selezione

Ossidi: scarsa resistenza agli shock termici.

Composti a base di Si: non resistenti all'ossidazione a temperature elevate.

Altri materiali (TiB_2 , TiC , NbB_2 , NbC): basse temperature di fusione.

Boruri, carburi, nitruri degli elementi del gruppo IV e V

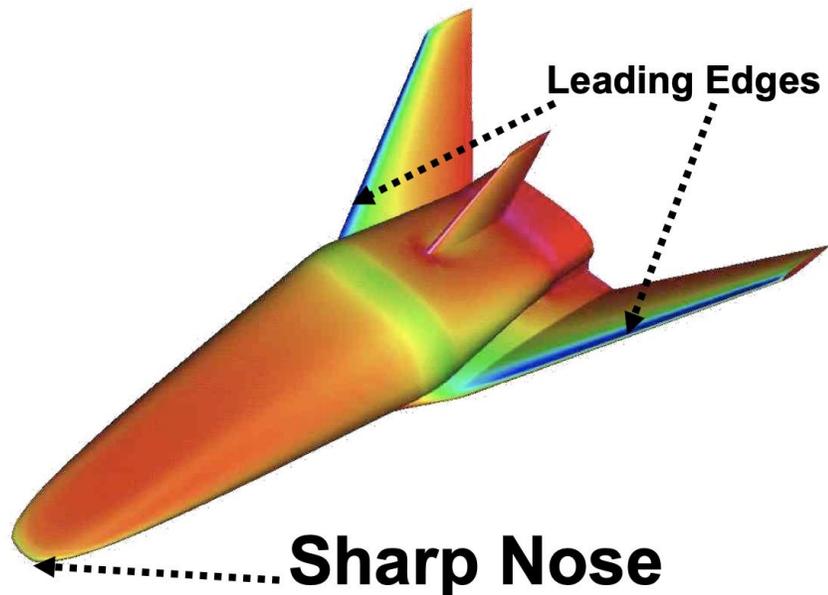
Adatti a proteggere i veicoli spaziali dal surriscaldamento grazie alle loro proprietà:

- fisiche
- termiche
- meccaniche
- superficiali.

DENSITÀ ρ [kg/m³]

Materiali UHTC più densi dei materiali aerospaziali solitamente utilizzati.

Tipicamente viene richiesto poco materiale grazie alla loro elevata conducibilità termica.



COEFFICIENTE di DILATAZIONE TERMICA LINEARE (CTE) [K⁻¹]

L'espansione termica può causare deformazioni e sollecitazioni interne, quindi viene richiesto un CTE basso.

Per i materiali isotropi il CTE vale $\alpha/3$:

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Per i materiali non isotropi il CTE deve essere fornito per ciascuna direzione.

CALORE SPECIFICO c_p [J/kgK]

Quantità di energia necessaria per innalzare, o diminuire, di un valore assegnato la temperatura di una quantità fissata di sostanza.

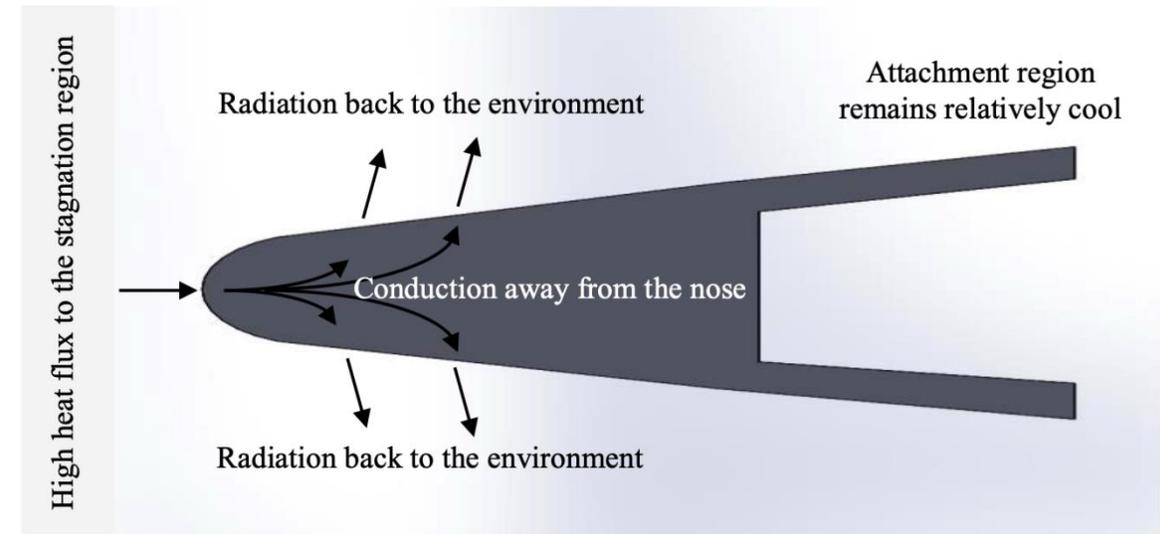
Influenza la risposta termica durante il riscaldamento o il raffreddamento.

Dipende fortemente dalla temperatura.

CONDUCIBILITÀ TERMICA k [W/mK]

Misura l'attitudine di una sostanza a trasmettere calore attraverso conduzione termica.

Gli UHTC a base di boruro presentano alti valori di k , permettendo loro di avere notevoli vantaggi in termini di prestazioni.



MODULO DI ELASTICITÀ E [Pa]

Rapporto tra la tensione e la deformazione (in condizioni di carico monoassiale e comportamento elastico del materiale).

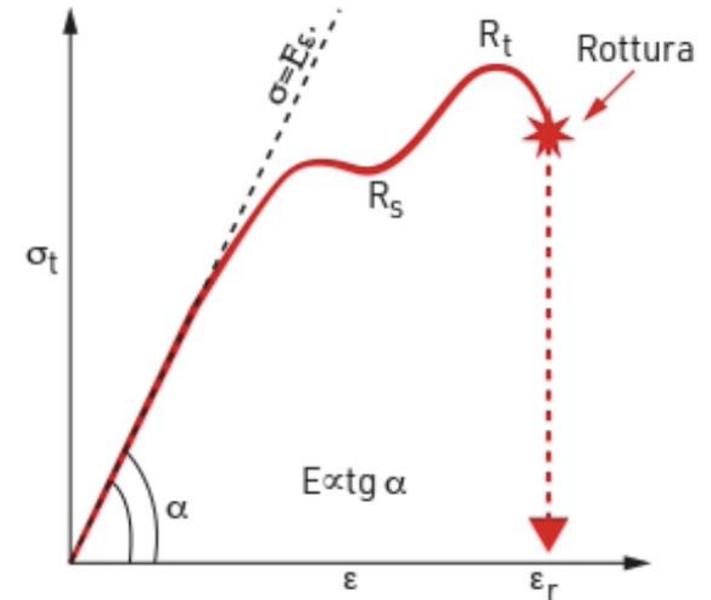
$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Ha un grande effetto sulla risposta meccanica del materiale.

COEFFICIENTE DI POISSON ν [adimensionale]

È il grado con cui un campione di materiale si restringe o si dilata trasversalmente in presenza di una sollecitazione monodirezionale longitudinale.

Non ha solitamente una grande influenza sull'entità delle sollecitazioni e delle deformazioni ma ne influenza la distribuzione e l'orientamento.



EMISSIVITÀ ε

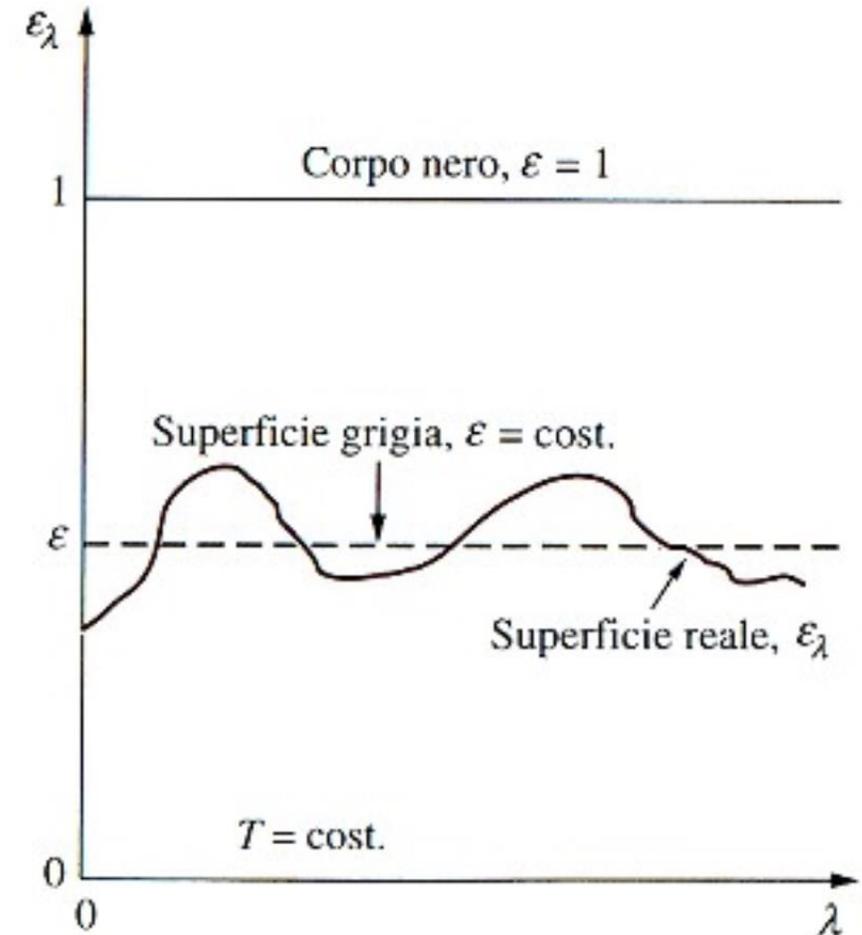
Frazione di energia irraggiata da un materiale rispetto all'energia irraggiata da un corpo nero che si trovi alla stessa temperatura.

Funzione di: temperatura, lunghezza d'onda, direzione di emissione e natura, finitura e pulizia della superficie.

Determina la capacità della superficie di irraggiare energia, quindi influenza la temperatura superficiale.

$$q = \varepsilon \sigma T^4$$

Viene richiesta una ε elevata (prossima a 1) per consentire la massima emissione di calore.



RUGOSITÀ SUPERFICIALE R_a [μm]

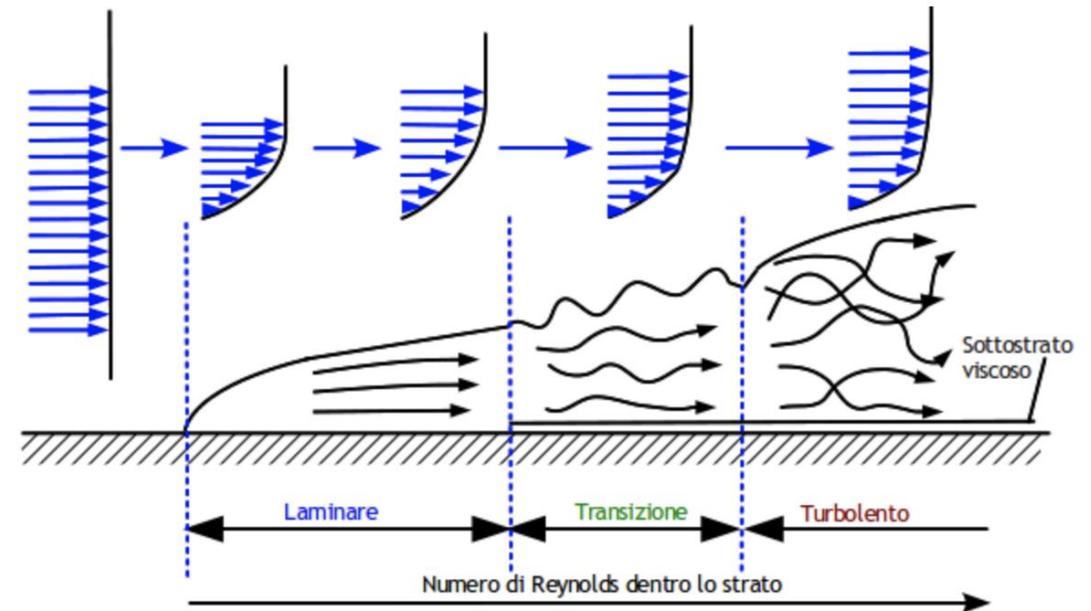
I veicoli ipersonici con sharp leading edges sono progettati per funzionare in ambienti a flusso laminare.

Se lo strato limite diventa turbolento, la rugosità superficiale aumenta il riscaldamento convettivo in superficie.

EFFICIENZA CATALITICA γ

Capacità di un materiale di catalizzare le reazioni chimiche di ricombinazione delle specie dissociate.

È preferibile avere valori bassi relativi alle specie presenti (O_2 e N_2 in particolare), per contenere il flusso termico convettivo.



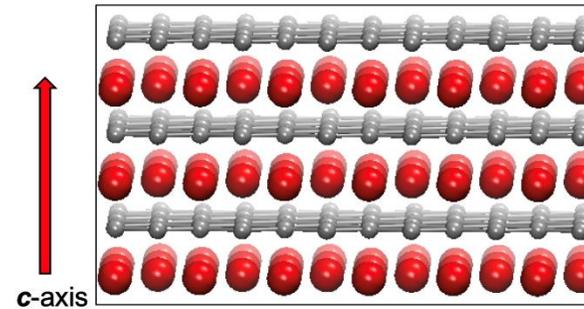
Punti di fusione
ZrB₂: 3519 K
HfB₂: 3523 K

Densità
ZrB₂: 6,09 g/cm³
HfB₂: 10,5 g/cm³

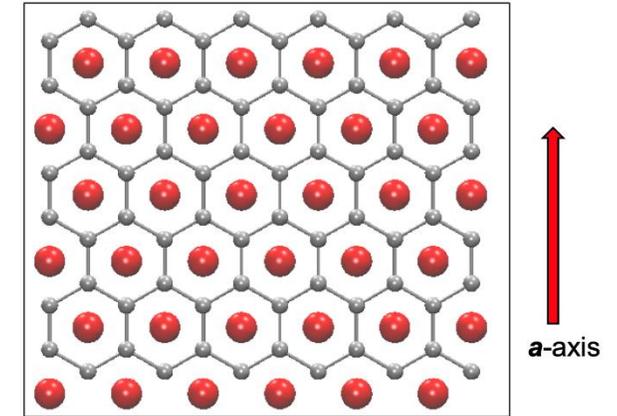
Struttura cristallina: esagonale, con strati di boro posizionati in anelli 2D alternati a strati di Zr o Hf.

Proprietà

- resistenza a temperature molto elevate
- elevate conducibilità elettriche e termiche
- buone proprietà termochimiche e termomeccaniche.



Alternating layers of
Zr (red) and Boron (gray)



Graphitic Boron layers
with Zr over each ring

Resistenza all'ossidazione

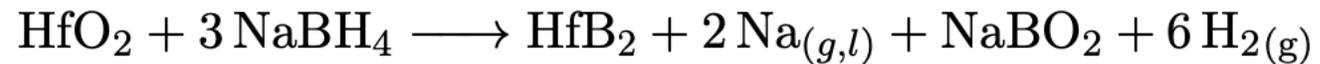
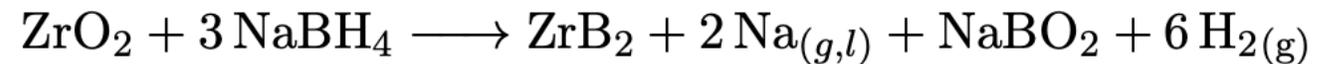
La presenza di una specie costituita da Si aumenta notevolmente la resistenza all'ossidazione. Solitamente viene aggiunto SiC dal 20 al 30% in volume.

Sintesi ZrB₂ e HfB₂ = Produzione dei materiali in polvere + densificazione delle polveri e ottenimento del prodotto finale

Riduzione boro/carbotermica



Riduzione borotermica



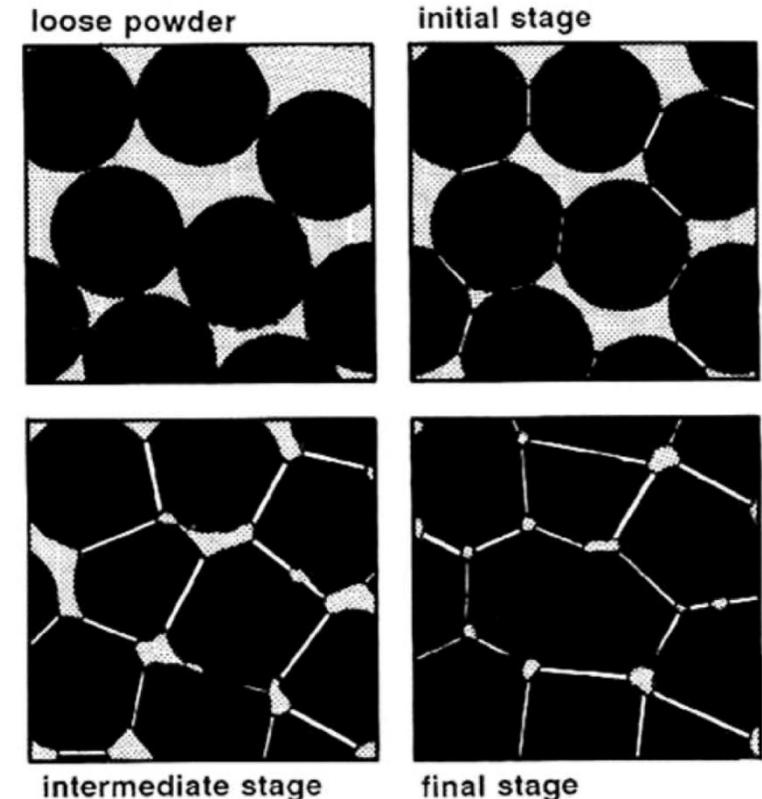
Reazione con B₂O₃



Processi di fabbricazione: influenzano lo sviluppo della microstruttura e le proprietà meccaniche e fisiche del materiale ceramico finale.

- Processo:**
- diminuzione della porosità interstiziale
 - sviluppo di forti legami tra particelle adiacenti
 - le particelle di polvere si saldano tra loro diventando grani cristallini
 - consolidamento delle polveri in una massa densa e policristallina.

Pressatura a caldo: processo che applica pressione alle polveri riscaldate. Svantaggi: natura covalente di ZrB_2 e HfB_2 e presenza di ossidi superficiali, che aumentano l'ingrossamento dei grani del cristallo.

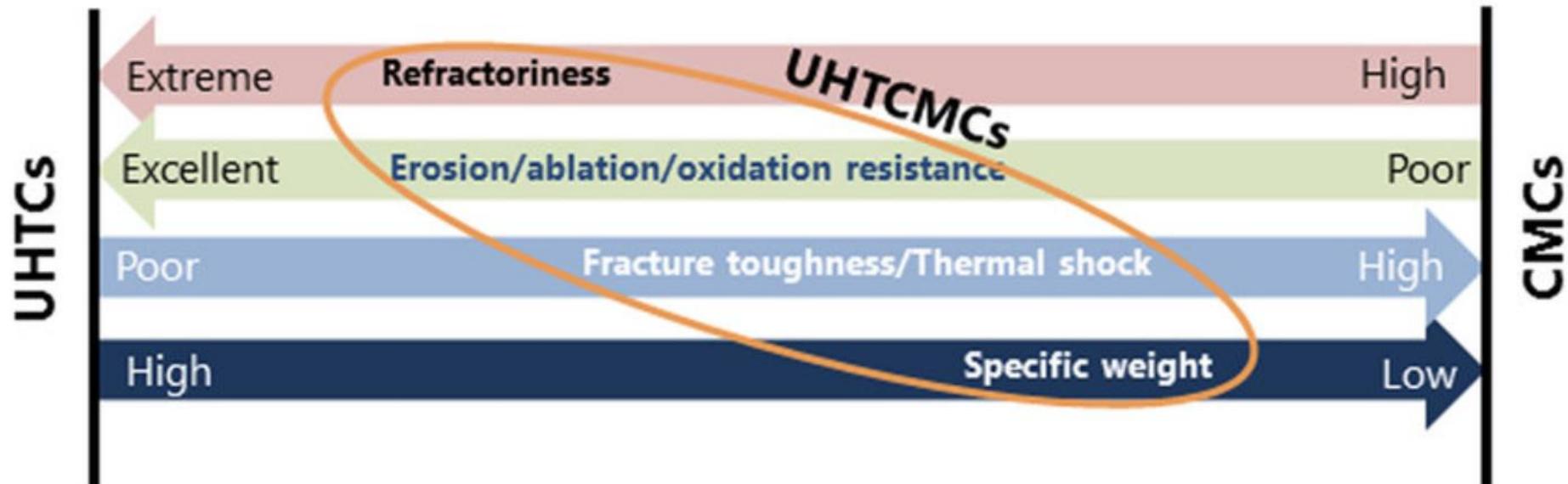


- Lavorazioni alternative:**
- sinterizzazione senza pressione (impiegando MoSi_2 come additivo di sinterizzazione): proprietà meccaniche degradate rispetto alla pressatura a caldo
 - sinterizzazione reattiva a partire da precursori: elevata resistenza a flessione e ottime proprietà meccaniche
 - sinterizzazione al plasma a scintilla (SPS): efficace per ottenere microstrutture fini ed uniformi, con tempi di sinterizzazione molto brevi.
- Utilizzo di additivi di sinterizzazione:**
- disiliciuro di molibdeno (MoSi_2): favorisce la sinterizzazione delle ceramiche e, una volta densificate, le protegge dall'ossidazione
 - fase secondaria (carburo di silicio): limita l'ingrossamento dei grani e conferisce una resistenza migliore all'ossidazione.

Applicazioni UHTC: TPS, ugelli dei razzi e impianti frenanti.

Nuova tecnologia: UHTCMC (Ultra High Temperature Ceramic Matrix Composite), cioè CMC (Ceramic Matrix Composite) con matrici di ceramiche ultra refrattarie.

Test in galleria al plasma su ZrB_2/SiC : stabile tra i $1700^\circ C$ e i $2800^\circ C$, resistente agli shock termici e alla fatica.



- [1] John D. Anderson Jr., Hypersonic High Temperature Gas Dynamics, Second Edition, AIAA Education Series, 2006.
- [2] R.G. Grant, Il volo-100 anni di aviazione, Novara, DeAgostini, 2003.
- [3] John Uri, 30 Years Ago: Galileo off to Orbit Jupiter, Oct 17, 2019, NASA Johnson Space Center, 19 ottobre 2019.
- [4] Michael Meltzer, Mission to Jupiter: a History of the Galileo Project, NASA, 2007.
- [5] Roger D. Launius, Dennis R. Jenkins, Coming Home: reentry and recovery from space, NASA aeronautics book series, 10 ottobre 2012.
- [6] Theodore von Karman, Aerodynamics: Selected Topics in the Light of their Historical Development, Ithaca, NY: Cornell University Press, 1954.
- [7] Ethiraj Venkatapathy, Christine E. Szalai, Bernard Laub, Helen H. Hwang, Joseph L. Conley, James Arnold, White Paper to the NRC Decadal Primitive Bodies Sub-Panel: Thermal Protection System Technologies for Enabling Future Sample Return Missions, 2010.
- [8] M.L. Biosser, R.R. Chen, I.H. Schmidt, J.T. Dorsey, C.C. Poteet, R.K. Bird, Advanced Metallic Thermal Protection System Development, AIAA, 40th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, 14-17 gennaio 2002, Nevada.
- [9] Burkhard Behrens, Mark Muller, Technologies for Thermal Protection Systems Applied on Re-Usable Launcher, Acta Astronautica, 2004.
- [10] Obinna Uyanna, Hamidreza Najafi, Thermal protection systems for space vehicles: a review on technology development, current challenges and future prospects, Elsevier NV, 2 July 2020.
- [11] Peter Fortescue, John Stark, Graham Swinerd, Spacecraft systems engineering, Third Edition, John Wiley & Sons Inc, 24 marzo 2003.
- [12] Thomas H. Squire, Jochen Marschall, Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic applications, Elsevier NV, 19 febbraio 2010.
- [13] Al-Jothery, Albarody, Yusoff, A review of ultra-high temperature materials for thermal protection system, Conference Series: Materials Science and Engineering, maggio 2020.
- [14] Guo-Jun Zhang, Wei-Ming Guo, De-Wei Ni, Yan-Mei Kan, Ultrahigh temperature ceramics (UHTCs) based on ZrB₂ and HfB₂ systems: powder synthesis, densification and mechanical properties, Journal of Physics: Conference Series, giugno 2009.
- [15] Alida Bellosi, Boruri ceramici ultra refrattari: processo, propriet`a, applicazioni, Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici, Faenza, ottobre 2005.
- [16] D.N. Øvrebø, F.L. Riley, Densification of zirconium diboride, 6th ECerS Conference & Exhibition, Vol. 2, 1999.
- [17] Sylvia M. Johnson, Ultra High Temperature Ceramics, NASA, settembre 2015
- [18] Eric Wuchina, Elizabeth Opila, Mark Opeka, Bill Fahrenholtz, Inna Talmy, UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications, The Electrochemical Society, Volume 16, dicembre 2007.
- [19] I. Talmy, J. Zaykoski, M. Opeka, S. Dallek, High Temperature Corrosion and Materials Chemistry III, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, 2001.
- [20] Z. Munir, N. Sata, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 1992.
- [21] R. Thomson, The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.
- [22] P. Karuna Purnapu Rupa, Prashant Sharma, R. M. Mohanty, K. Balasubramanian, Microstructure and Phase Composition of Composite Coatings Formed by Plasma Spraying of ZrO₂ and B₄C Powders, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 19, 2010.
- [23] P. Peshev, G. Bliznakov On the borothermic preparation of titanium, zirconium and hafnium diborides, Journal of the Less Common Metals, vol. 14, 1968.
- [24] Luca Zoli, Pietro Galizia, Laura Silvestroni, Diletta Sciti, Synthesis of group IV and V metal diboride nanocrystals via borothermal reduction with sodium borohydride, Journal of the American Ceramic Society, vol. 101, 23 gennaio 2018.
- [25] Luca Zoli, Anna Luisa Costa, Diletta Sciti, Synthesis of nanosized zirconium diboride powder via oxide-borohydride solid-state reaction, Scripta Materialia, vol. 109, dicembre 2015.
- [26] Fr`ed`eric Monteverde, Progress in the fabrication of ultra-high temperature ceramics: in-situ synthesis, microstructure and properties of a reactive hot-pressed HfB₂-SiC composite, Composites Science and Technology, 12 maggio 2005.