

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

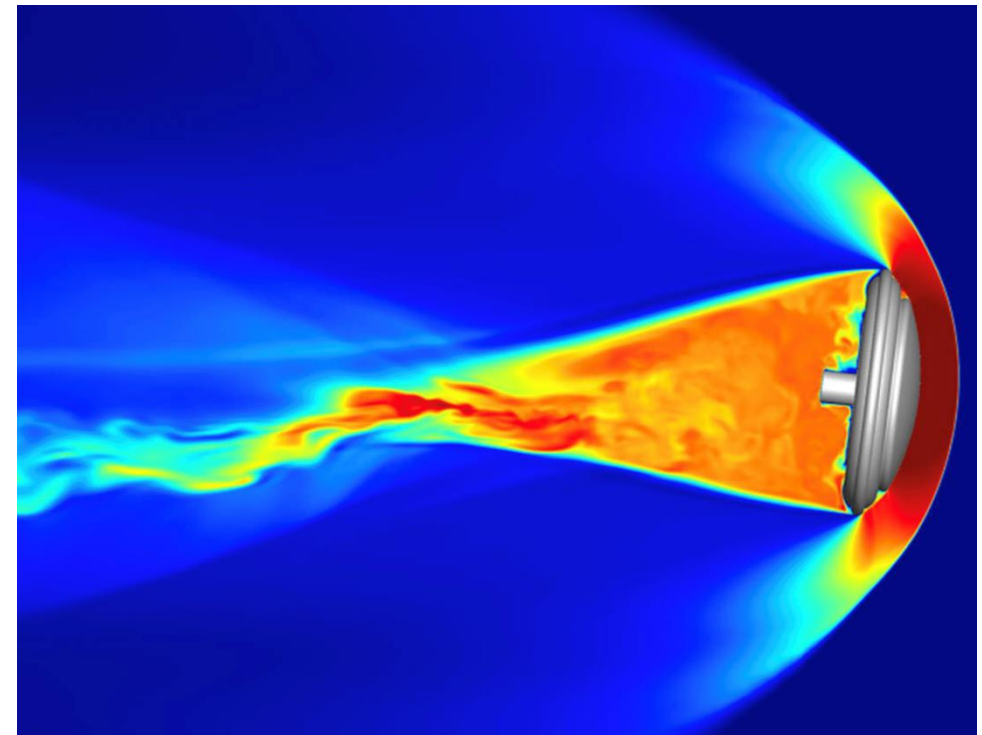
Padova, 15/07/2022

**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.

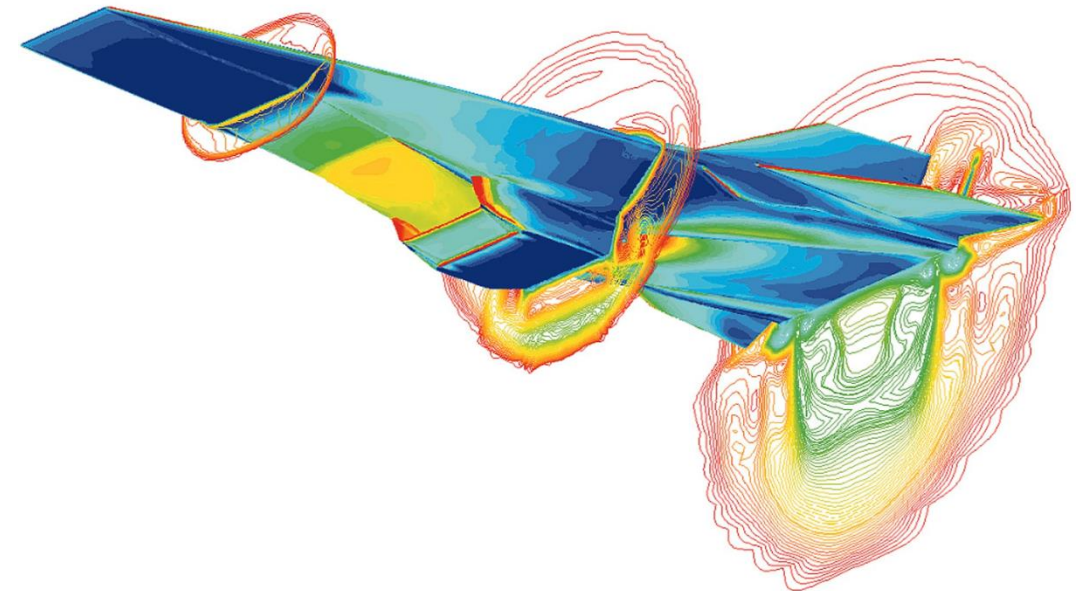
Esistono due modalità di rientro:

- 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

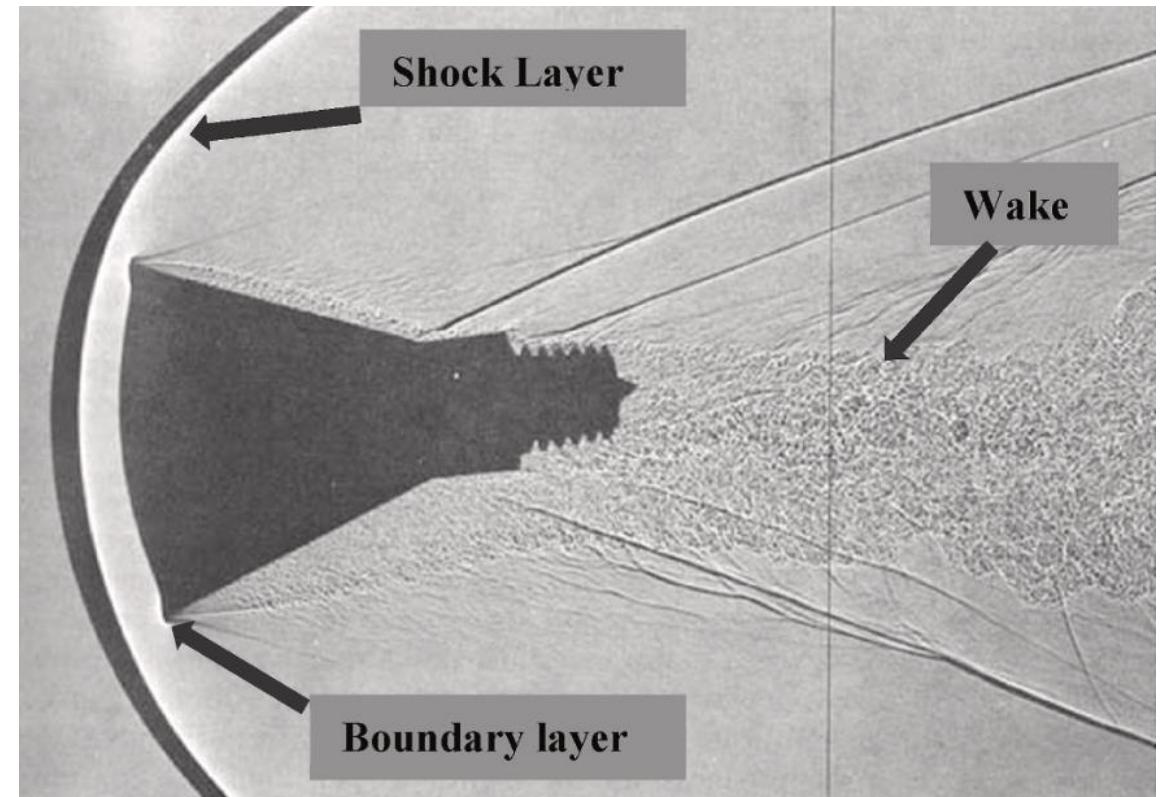
Numero di Mach > 5: soglia convenzionale.

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

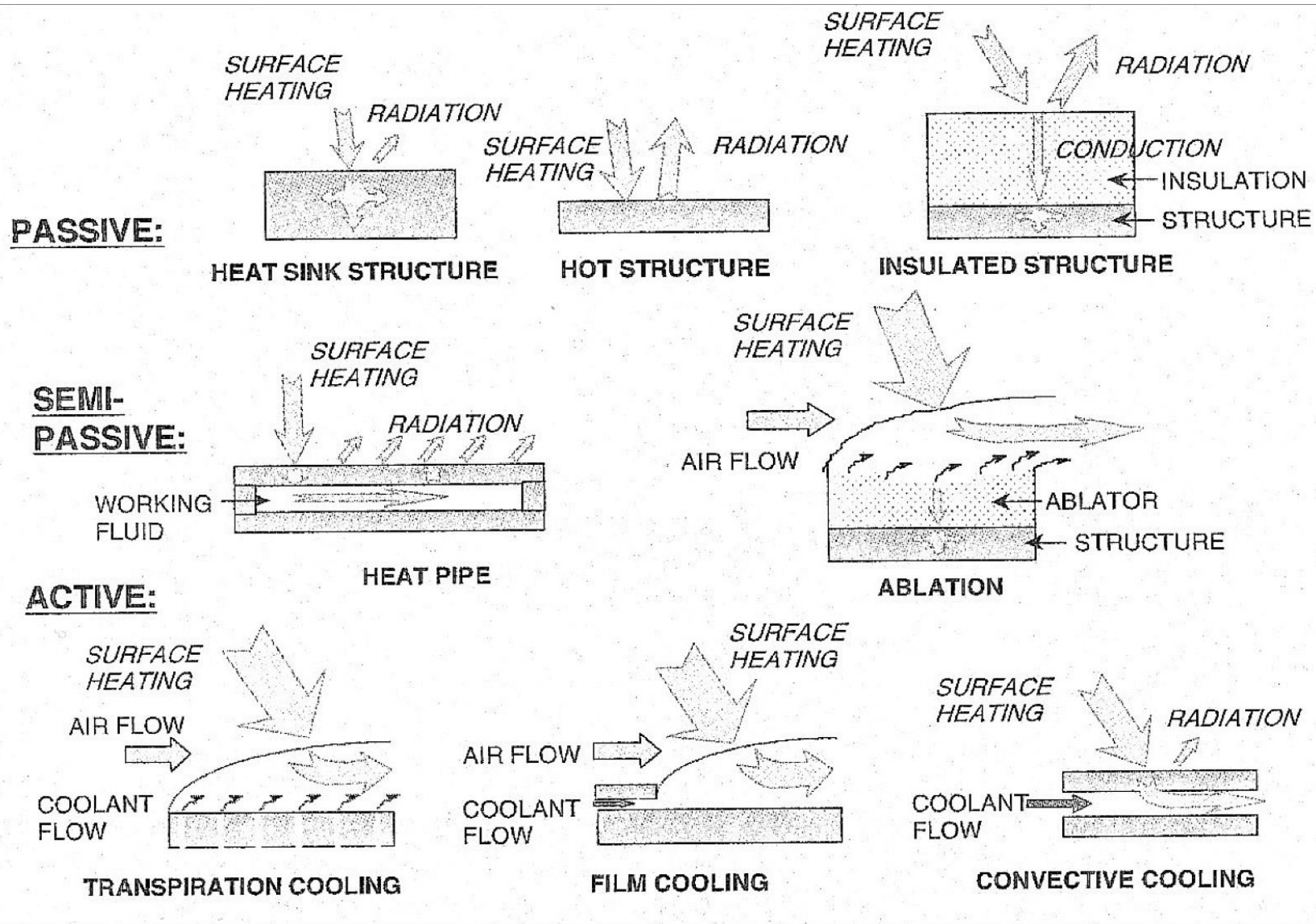


Un design efficace del TPS deve essere in grado di:

- 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.







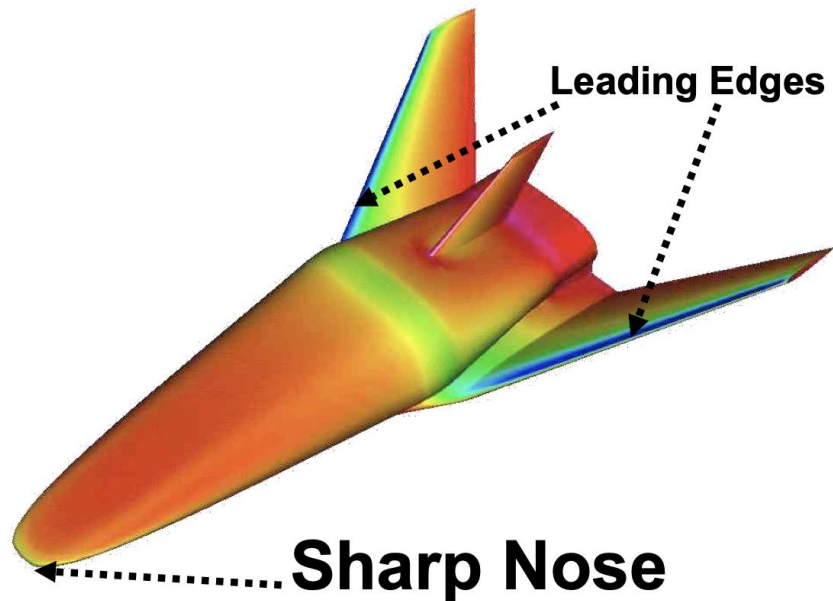
www.dii.unipd.it



## DENSITÀ $\rho$ [kg/m<sup>3</sup>]

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<sup>-1</sup>]

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.

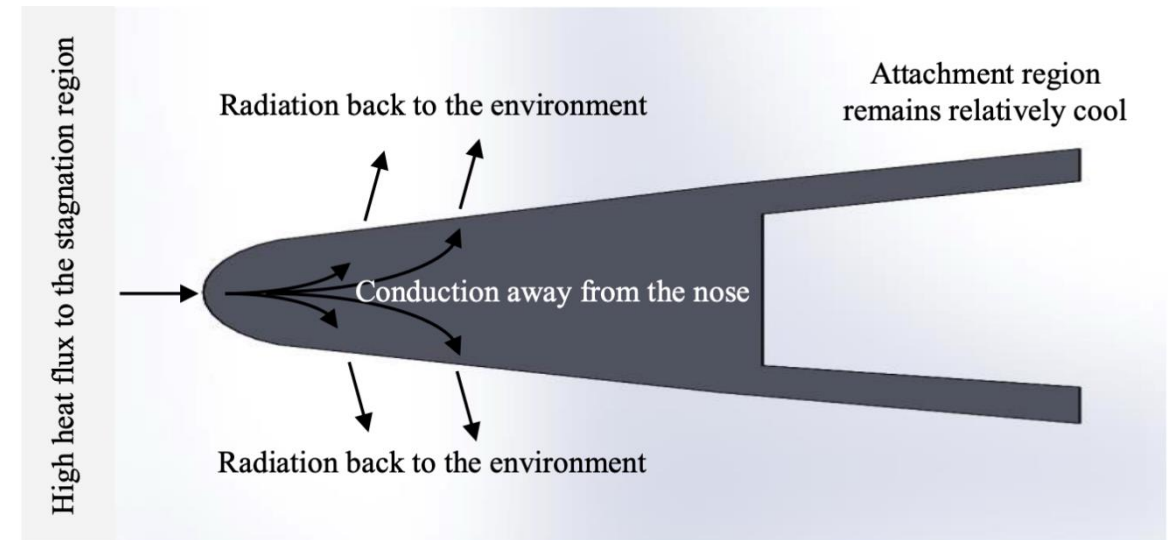
Influenza la risposta termica durante il riscaldamento o il raffreddamento.

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).

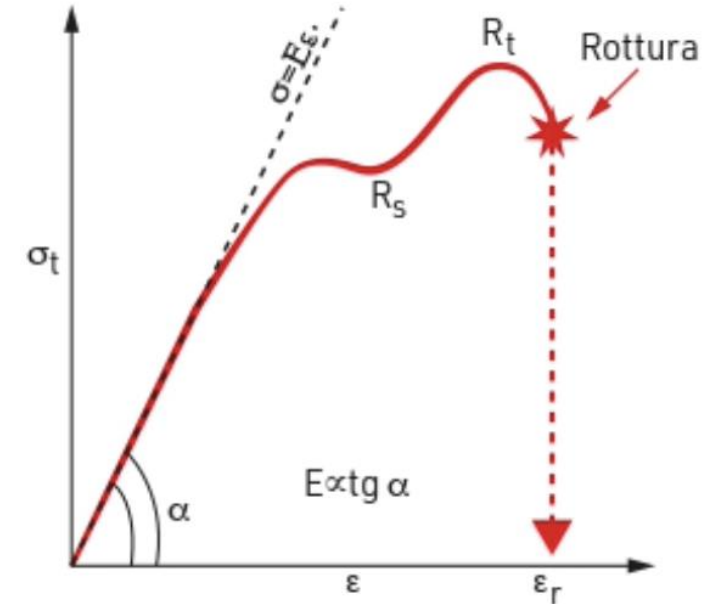
$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Ha un grande effetto sulla risposta meccanica del materiale.

## COEFFICIENTE DI POISSON $\nu$ [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 $\varepsilon$

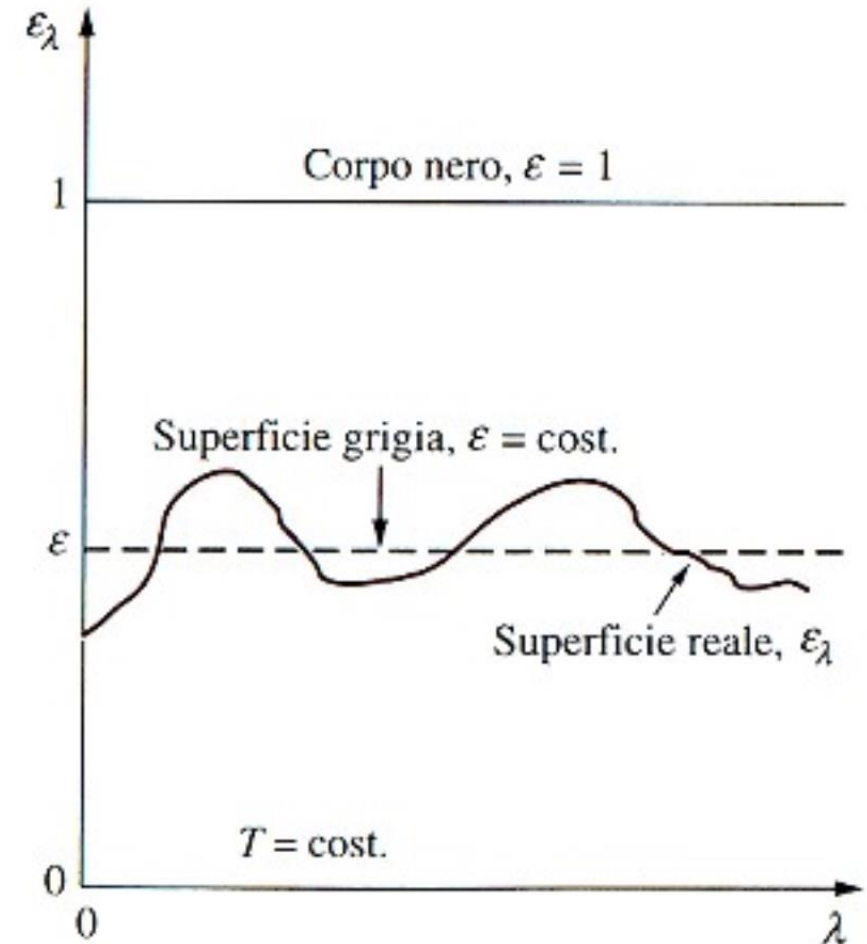
Frazione di energia irraggiata da un materiale rispetto all'energia irraggiata da un corpo nero che si trovi alla stessa temperatura.

*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  $\varepsilon$  elevata (prossima a 1) per consentire la massima emissione di calore.



## RUGOSITÀ SUPERFICIALE $R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]

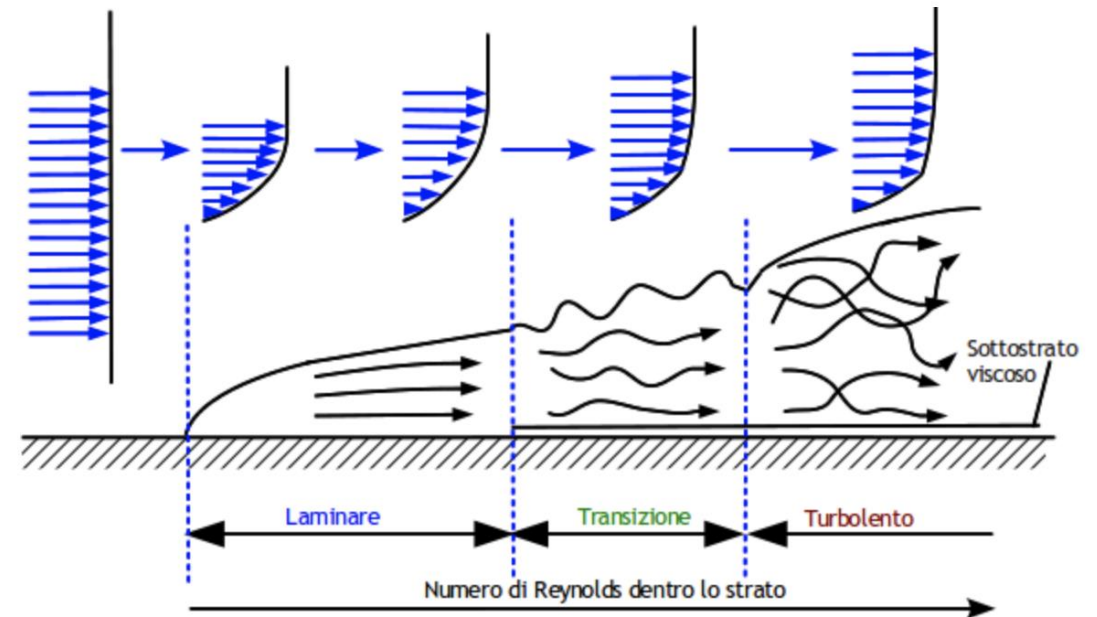
I veicoli ipersonici con sharp leading edges sono progettati per funzionare in ambienti a flusso laminare.

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

## EFFICIENZA CATALITICA $\gamma$

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

È preferibile avere valori bassi relativi alle specie presenti ( $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  in particolare), per contenere il flusso termico convettivo.



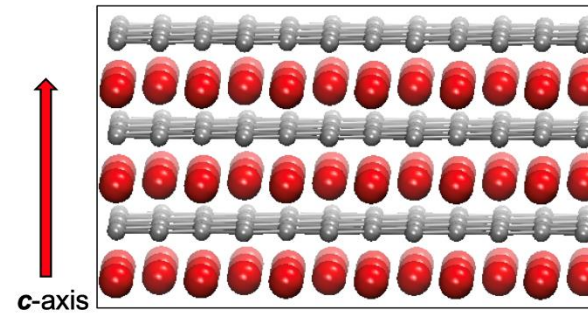
Punti di fusione  
ZrB<sub>2</sub>: 3519 K  
HfB<sub>2</sub>: 3523 K

Densità  
ZrB<sub>2</sub>: 6,09 g/cm<sup>3</sup>  
HfB<sub>2</sub>: 10,5 g/cm<sup>3</sup>

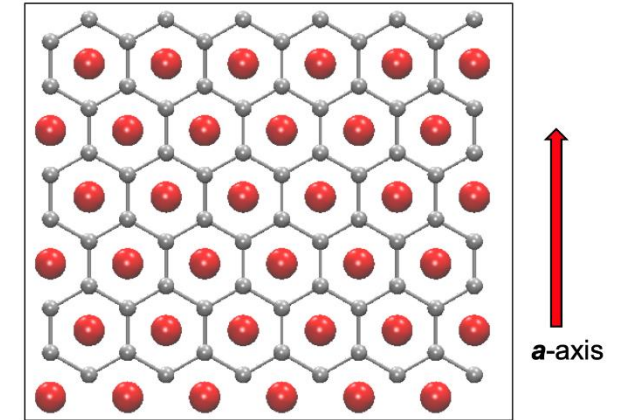
Struttura cristallina: esagonale, con strati di boro posizionati in anelli 2D alternati a strati di Zr o Hf.

## Proprietà

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



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



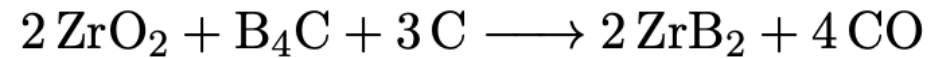
Graphitic Boron layers  
with Zr over each ring

## Resistenza all'ossidazione

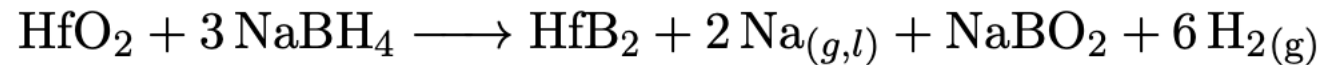
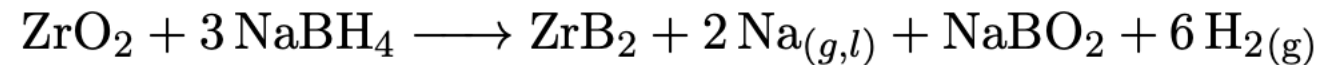
La presenza di una specie costituita da Si aumenta notevolmente la resistenza all'ossidazione. Solitamente viene aggiunto SiC dal 20 al 30% in volume.

**Sintesi  $ZrB_2$  e  $HfB_2$**  = Produzione dei materiali in polvere + densificazione delle polveri e ottenimento del prodotto finale

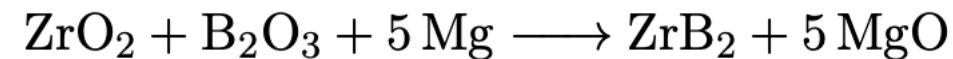
**Riduzione boro/carbotermica**



**Riduzione borotermica**



**Reazione con  $B_2O_3$**

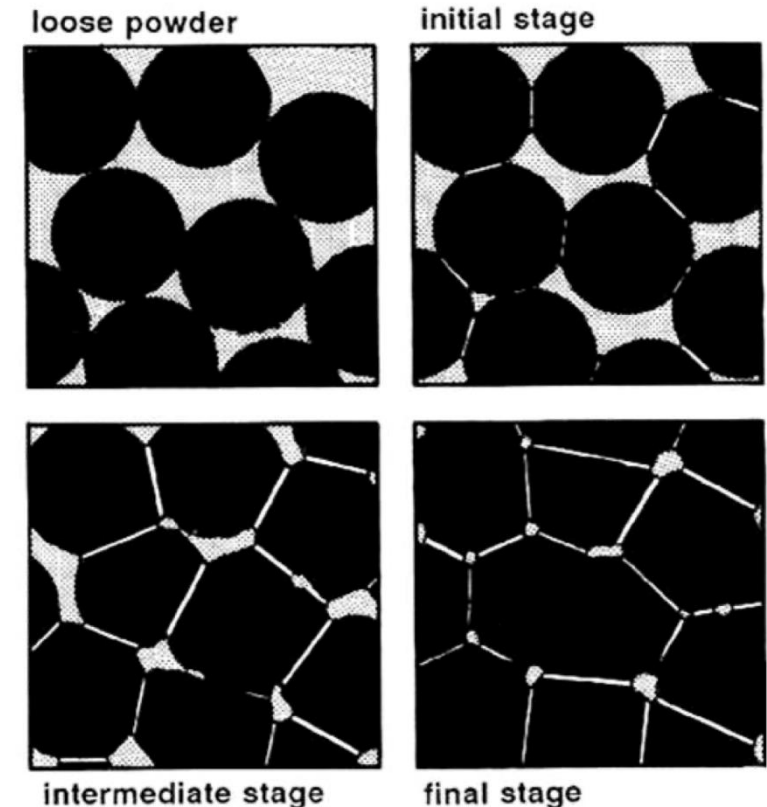




Processi di fabbricazione: influenzano lo sviluppo della microstruttura e le proprietà meccaniche e fisiche del materiale ceramico finale.

- 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.

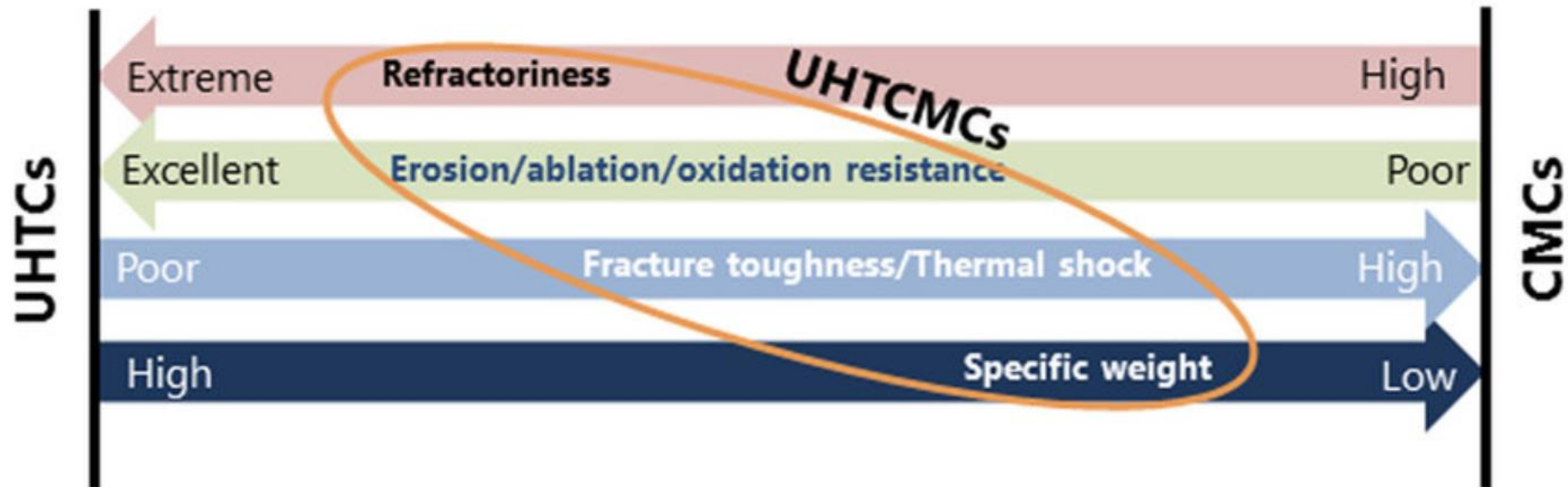


- Lavorazioni alternative:**
- sinterizzazione senza pressione (impiegando  $\text{MoSi}_2$  come additivo di sinterizzazione): proprietà meccaniche degradate rispetto alla pressatura a caldo
  - sinterizzazione reattiva a partire da precursori: elevata resistenza a flessione e ottime proprietà meccaniche
  - 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 ( $\text{MoSi}_2$ ): 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 ZrB<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub> 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 ZrO<sub>2</sub> and B<sub>4</sub>C 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 HfB<sub>2</sub>-SiC composite, Composites Science and Technology, 12 maggio 2005.