

OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS REFORÇADOS POR CARBONETO DE TÂNTALO OBTIDOS A PARTIR DE UMA MISTURA DE POLI(FENILSILOXANO) E CARGA REATIVA DE TÂNTALO

Eduardo Galvão Ramalho

Departamento de Engenharia Mecânica, UFRN, 59072-970, Natal-RN, Brasil, edugalvao@dnmail.com.br

Neyde Tomazim Floreoto

Departamento de Engenharia Mecânica, UFRN, 59072-970, Natal-RN, Brasil, neyde@dem.ufrn.br

Wilson Acchar

Departamento de Física Teórica e Experimental, 59072-970, UFRN, Natal-RN, Brasil, acchar@dfte.ufrn.br

Resumo: *Compósitos possibilitam a combinação das propriedades encontradas nos diferentes tipos de materiais. O processamento de compósitos cerâmicos a partir de precursores poliméricos é uma técnica recente, que se baseia na pirólise de polímeros para formação de uma fase cerâmica em presença de cargas reativas e/ou inertes. Este trabalho visa a obtenção e a caracterização de um compósito cerâmico reforçado com carbonetos de tântalo, os quais foram obtidos a partir de precursores poliméricos. A mistura destes componentes foi prensada a quente e pirolisada em temperaturas entre 1200°C a 1400°C. O comportamento da variação de massa com a temperatura foi analisado através da técnica termogravimétrica (TGA). Também foram realizadas análises térmicas diferenciais (DTA) para a avaliação das reações durante o processo de pirólise. As fases resultantes deste processo foram caracterizadas através da difratometria de raios X. Os resultados obtidos revelaram que esta técnica é eficiente na obtenção da fase de reforço (TaC), como também promoveu um aumento no rendimento cerâmico do material obtido em relação ao polímero puro.*

Palavras-chave: *Pirólise, Precursores Poliméricos, Carboneto de Tântalo, Materiais Compósitos*

1. INTRODUÇÃO

A obtenção de compósitos cerâmicos a partir de precursores poliméricos é uma técnica relativamente recente e vem se mostrando bastante promissora na produção de corpos cerâmicos, principalmente do sistema silício/carbono e silício/carbono/oxigênio (Yajima et al, 1978; Radovanovic et al, 1999; Riedel e Dressler, 1996). Este método baseia na pirólise de polímeros com ou sem a presença de cargas inertes e reativas para formação de fases cerâmicas. Trabalhos recentes mostram que esta técnica permite a obtenção de compósitos cerâmicos de alumina com MoC₂, TiC, que tem apresentado boas propriedades (Kaindl et al, 1999; Greil e Seibold, 1992). Esta técnica permite também a obtenção de corpos cerâmicos com geometria complexa, pois permite o emprego de vários métodos de conformação, tais como moldagem por injeção, extrusão e colagem (Riedel e Dressler, 1996; Walter et al, 1996).

A produção de carboneto de tântalo através deste método torna-se atrativa devido as excelentes propriedades que este material tem apresentado e também pelo Brasil também possuir expressivas reservas deste material (Che et al, 2002; Andrade et al, 2002).

Este trabalho visa a obtenção e a caracterização de compósitos cerâmicos reforçados com carboneto de tântalo obtidos a partir de precursores poliméricos. Foram realizadas análises termogravimétrica (TGA), térmica diferencial (DTA) e difratometria de raios-X (XRD), com o objetivo de caracterizar estes materiais térmica e estruturalmente.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 Materiais de Partida

Os materiais (pós) utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho foram o polímero poli(fenilsiloxano) – $[C_6H_5SiO_{1,5}]_n$ – Silres 601, Wacker Chemie GmbH, com 48% de teor de carbono em massa, α -alumina (Al_2O_3) APC-2011 G, Alcoa, $D_{50} = 2,22\mu m$ e pó de tântalo metálico, $D_{50} = 4,01\mu m$. Os valores do D_{50} foram obtidos em granulômetro a laser 920L da Cilas.

2.2 Preparação das Amostras

A primeira etapa na realização deste trabalho foi a mistura e homogeneização dos pós (composições) do tântalo metálico, da alumina e do material polimérico (Poli(fenilsiloxano)). Foi adicionado a mistura (composições) 0,1% em massa de acetil-acetonato de alumínio ($AlO_6C_{15}H_{12}$) como catalisador para cura (reticulação).

A execução desta etapa foi realizada por agitação mecânica por um período de aproximadamente 50 minutos utilizando-se como solventes isopropanol (C_3H_7OH) e acetona ($(CH_3)_2CO$) na proporção 1:1, os quais foram removidos posteriormente em estufa a temperatura de $80^\circ C$ durante o período de 24 horas. Após a retirada dos solventes as misturas foram desagregadas em moinho planetário e peneirados em uma peneira de 60 mesh (abertura de $250\mu m$). Foram utilizadas duas composições com diferentes teores de tântalo, com uma contendo delas contendo alumina, mas tomando por base uma quantidade fixa de 60% em massa de polímero. As composições estão descritas na Tab. (1).

Tabela 1. Composição das amostras

| | Polímero (%) | Ta (%) | Al_2O_3 (%) |
|--------|-----------------|-----------|------------------|
| CMC 40 | 60 | 40 | - |
| CMC 10 | 60 | 10 | 30 |

Realizada a etapa de mistura e homogeneização os materiais foram compactados uniaxialmente a temperatura de $200^\circ C$ sob uma pressão constante de 100 MPa, durante 50 minutos, (warm pressing). A pirolise dos compósitos foi realizada em forno resistivo tubular MAITEC FTE-1600/H em atmosfera de argônio a temperaturas entre 1200 e $1400^\circ C$ durante 2 horas, a uma taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$.

2.3 Técnicas de Caracterização

Foi realizada análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) do polímero utilizado e dos compósitos em atmosfera de hélio, utilizando um analisador termogravimétrico (TGA51H, Shimadzu) e um analisador térmico diferencial (DTA50, Shimadzu), respectivamente. Ambas as análises foram realizadas até a temperatura de $1200^\circ C$ com uma taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$. Estas análises têm o objetivo de investigar o comportamento de variação de massa deste

material em função do aumento da temperatura, como também identificar a natureza das reações que acontecem no processo de pirólise. Os compósitos pirolisados foram analisados através da difração de raios-x em difratômetro modelo XRD 6000 da Shimadzu , com objetivo de observar as fases cristalinas formadas após o processo de pirólise.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados obtidos das análises termogravimétricas foi possível observar o efeito da carga reativa no rendimento cerâmico dos compósitos. Os valores de rendimento cerâmico do polímero puro e dos compósitos foram obtidos na temperatura de 1200°C e estão descritos na Tab. (2).

Tabela 2. Rendimento cerâmico do polímero puro e dos compósitos

| | Rendimento cerâmico (%) |
|----------|-------------------------|
| Polímero | 81,65 |
| CMC 10 | 87,44 |
| CMC 40 | 94,13 |

A adição da carga reativa ocasionou um maior rendimento dos compósitos em relação ao polímero puro, mas apesar do CMC 40 obter um maior valor, com cerca de 94,13% de rendimento cerâmico, este não pode ser comparado com os resultados das demais análises, pois este apresentou um ganho anormal de massa entre as temperaturas de 700 e 800°C, o qual será discutido posteriormente. A adição de (carga inerte) na mistura tem a função de propiciar uma distribuição mais uniforme dos componentes durante o processo de mistura, dificultando a sedimentação do tântalo metálico (componente de maior densidade na mistura), além de aumentar o rendimento cerâmico.

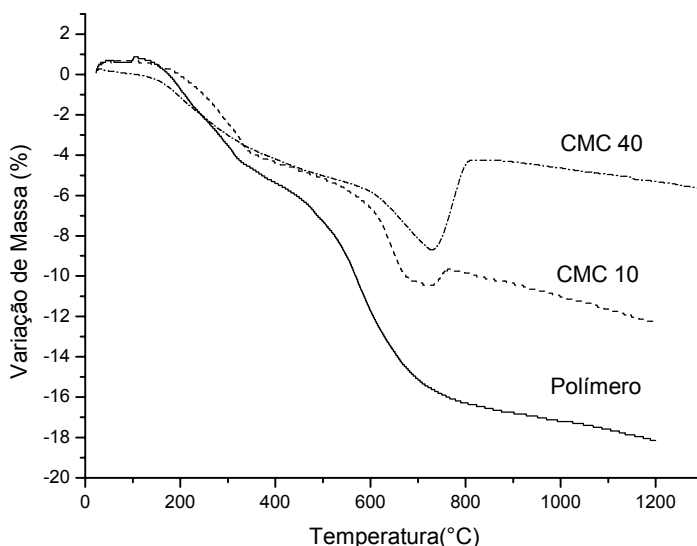


Figura 1. Curvas de TGA das amostras investigadas

Na Figura (1) está ilustrada a curva TGA do polímero e dos materiais compósitos. Neste gráfico observa-se, para o polímero puro, que houve faixas de temperaturas onde ocorreram perdas de massa mais acentuadas. A primeira perda de massa ocorreu à faixa de temperatura de 150°C a 500°C, e deve estar ligada provavelmente à liberação de voláteis orgânicos (como CH₄, C₂H₄, C₆H₆,

etc) durante a quebra das ligações, geralmente observados na decomposição dos polissiloxanos (Radovanovic et al,1999; Shiavon et al, 2000). A segunda perda ocorre entre as temperaturas de 550°C e 800°C e está ligada ao processo de mineralização (conversão) do polímero ocorrendo uma liberação de massa de H₂ proveniente da quebra das ligações Si-H e C-H, como também de voláteis orgânicos mais leves, como CH₄ (Dantas, 2002; Shiavon et al, 2000; Shiavon et al, 2002). Após 1000°C a perda de massa é menos acentuada, estando esta ligada principalmente ao início do processo de redução carbotérmica, com liberação de CO e SiO (Greil, 1995; Dantas, 2002; Wolff, 2002).

No caso dos compósitos, observa-se um comportamento semelhante ao polímero puro quanto às faixas de temperatura que houve maior perda de massa, mas em termos de perda total de massa, esta composição obteve um valor bem inferior, o que está possivelmente ligado a reação do tântalo com os produtos da decomposição do polímero, como está exemplificado nas Eq. (1) e (2) (Dernovseck et al, 2000; Greil, 1995; Dantas, 2002; Wolff, 2002):



A amostra com 40% de carga reativa de Ta foi a que apresentou maior rendimento cerâmico, pois esta apresentou um ganho de massa entre as temperaturas de 700 e 800°C, o que pode está ligado possivelmente as reações de oxidação do tântalo.

A Figura (2) mostra as curvas DTA do polímero e dos CMC 10 e 40. Observou-se em todas as amostras um pico exotérmico numa faixa de temperatura de entre 260 e 290°C, sendo este mais intenso no polímero puro. Este comportamento está ligado ao início da decomposição do polímero precursor, bem como ao processo de reticulação deste, que em alguns casos pode continuar até a temperatura de 400°C (Dantas, 2002; Wolff, 2002).

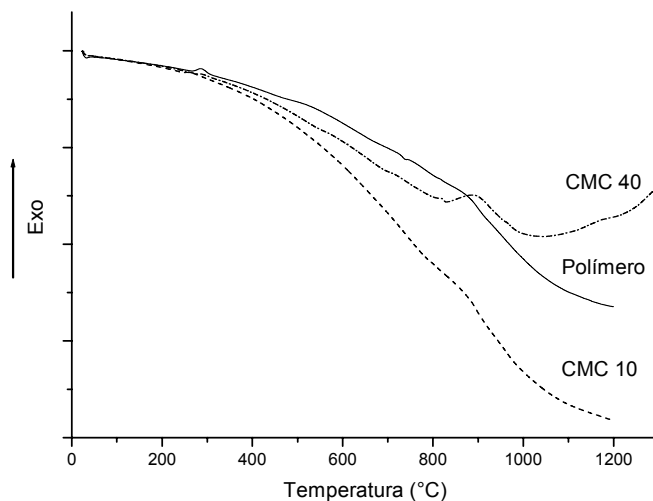


Figura 2. Curvas DTA das amostras investigadas

As análises dos materiais compósitos, especialmente o CMC 40, mostra um pico exotérmico em torno de 900°C, possivelmente ligado a oxidação do tântalo.

As Figuras (3) e (4) mostram os difratogramas de raios-x do CMC 10 e CMC 40, respectivamente, pirolisado nas temperaturas de 1200, 1300 e 1400°C. Pode-se observar claramente a presença do carbetto de tântalo nos dois materiais compósitos. O CMC 10 apresenta ainda a presença de alumina, adicionada como carga inerte e também a presença de tântalo metálico (varga reativa), na temperatura de 1200°C. Em temperaturas superiores o tântalo reage com o carbono do

polímero, aumentando a intensidade do pico de TaC. O CMC 40 (Fig. 4) mostra que além da presença do TaC, formou-se uma fase sólida de Ta_2O_5 , conforme já mencionada na literatura (Dernovseck et al, 2000). Este compósito também apresentou picos referentes ao tântalo em 1200°C. A presença do óxido de tântalo está em concordância com o ganho de massa observado na análise termogravimétrica e com o pico exotérmico na análise termodiferencial. Não foi possível identificar na análise de difração de raios X a presença de silicetos. A formação de silicetos é reportada em outros trabalhos que utilizaram carga reativa metálica como nióbio e molibdenio (Dantas, 2002; Wolff, 2002, Kaindl et al, 1999).

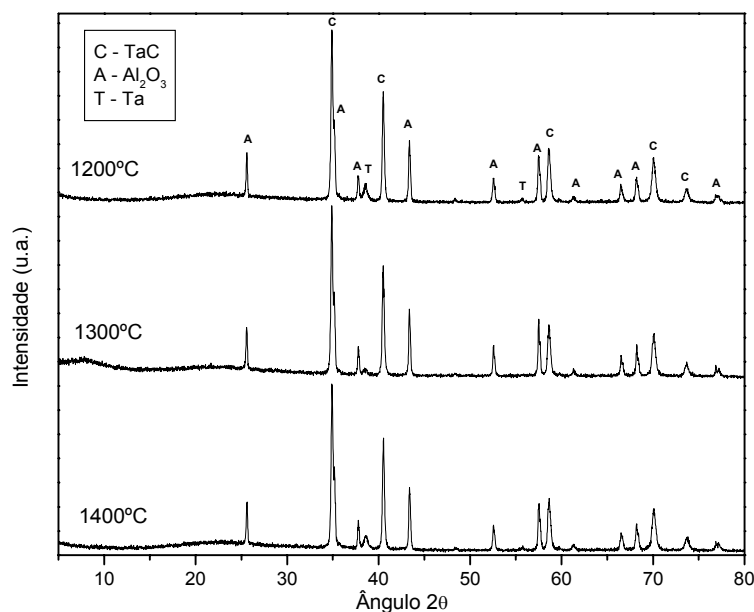


Figura 3. Difratomogramas de raios-X do CMC 10

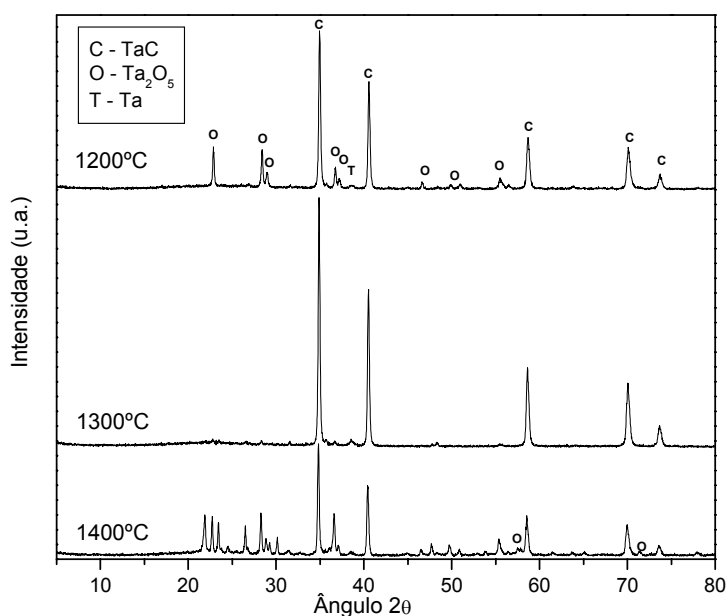


Figura 4. Difratomogramas de raios-X do CMC 40

Estudos estão em andamento e tem como objetivo investigar as propriedades mecânicas destes materiais compósitos.

4. CONCLUSÕES

- A técnica de precursores poliméricos mostrou ser adequada na produção de compósitos alumina-TaC.
- O acréscimo carga reativa os compósitos propiciou um aumento do rendimento.
- A composição com 40% de carga reativa de Ta apresentou um ganho de massa na faixa de temperatura de 700 a 800°C, provavelmente devido a oxidação da carga reativa.
- Todas as amostras revelaram em seus difratogramas a presença de carboneto de tântalo (TaC), mostrando assim que a técnica foi eficiente na formação da fase de reforço.
- Nas composições com 40% de Ta ocorreu a formação de fase óxida (Ta₂O₅), o que possivelmente se deve a maior concentração de carga reativa.

5. REFERÊNCIAS

- Andrade, M. L. A., Cunha, L. M. S., Silva, M. C., 2002, "Tântalo: a relevância da produção brasileira", *Mineração e Metalurgia*, nº 4.
- Chen, Y.J., Li, J.B., Wei, Q.M., Zhai, H.Z., 2002, "Preparation of different morphology of TaC_x whiskers", *Materials Letters*, Vol. 56 pp. 279-283.
- Dantas, A. C. S., 2002, "Análise térmica e estrutural de compósitos cerâmicos obtidos a partir de um mistura de poli(metilsilsesquioxano)/Al₂O₃ e carga reativa de Nb", *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Dernovseck, O., Bressiani, A. H. A., Bressiani, J. C., Acchar, W., Greil, P., 2000, "Reaction bonded niobium carbides ceramics from polymer-filler mixtures", *Journal of Materials Science* Vol. 35 pp. 2201-2207.
- Greil, P., 1995, "Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 78 [4] pp. 835-848.
- Greil, P., Seibold, M., 1992, "Active filler controlled pyrolysis (AFCOP) - a novel fabrication route to ceramic composite materials", *Ceramic Transactions: Advanced Composite Materials*, Vol. 19 pp. 43-49.
- Kaindl, A., Lehner, W., Greil, P., Kim, D. J., 1999, "Polymer-filler derives Mo₂C ceramics", *Materials Science and Engineering*, Vol. A260 pp. 101-107.
- Radovanovic, E., Gozzi, M. F., Gonsalves, M. C., Yoshida, I. V. P., 1999, "Silicon oxycarbides glasses from silicone networks", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 248 pp. 37-48.
- Reidel, R., Dressler, W., 1996, "Chemical formation of ceramics", *Ceramics International*, Vol. 22 pp. 233-239.
- Schiavon, M. A., Frasson, S. C., Radovanovic, E., Yoshida, I. V. P., 2000, "Caracterização microestrutural e morfológica de compósitos de matriz cerâmica obtidos via pirólise de polissiloxano", 44º Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, São Pedro, Brasil.
- Schiavon, M. A., Radovanovic, E., Yoshida, I. V. P., 2002, "Microstructural characterisation of monolithic ceramic matrix composites from polysiloxane and SiC powder", *Powder Technology*, Vol. 123 pp. 232-241.
- Walter, S., Suttor, D., Erny, T., Hahn, B., Greil, P., 1996, "Injection moulding of polysiloxane/filler mixtures for oxycarbides ceramics composites", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 16 pp. 387-393.
- Wolff, D. M. B., 2002, "Produção de materiais cerâmicos através de precursores poliméricos", *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Yajima, S., Hasegawa, Y., Okamura, K., Matsuzawa, T., 1978, "Development of high-tensile-strength silicon carbide fibre using a organosilicon polymer precursor", *Nature*, Vol. 273 pp. 525-527.

CERAMIC COMPOSITE REINFORCED BY TANTALUM CARBIDE OBTAINED STARTING FROM A MIXTURE OF POLYPHENYLSILOXANE AND TANTALUM ACTIVE FILLER

Eduardo Galvão Ramalho

Departamento de Engenharia Mecânica, UFRN, 59072-970, Natal-RN, Brazil, edugalvao@dnmail.com.br

Neyde Tomazim Floreoto

Departamento de Engenharia Mecânica, UFRN, 59072-970, Natal-RN, Brazil, neyde@dem.ufrn.br

Wilson Acchar

Departamento de Física Teórica e Experimental, 59072-970, UFRN, Natal-RN, Brazil, acchar@dfte.ufrn.br

Abstract: *Composite materials combine the properties found in different types of materials. Active-filler-controlled polymer pyrolysis process (AFCOP) is a recent technique, that uses a polymer, an active filler and an inert filler to forming ceramic phases. This work has the objective to obtain and characterize a ceramic composite reinforced with tantalum carbide by using the polymer precursors method. The mixtures of powders were warm pressed and pyrolysed at temperatures between 1200°C and 1400°C. The material was characterized by thermal analysis (TGA, DTA). X-ray diffraction was carried out in order to identify the formation of crystalline phases. The results have showed that it is possible to obtain ceramic matrix reinforced with TaC by using polymer precursors technique.*

Keywords: *Pyrolysis, Polymer Precursors, Tantalum Carbide, Composite Materials*