

ANÁLISES TÉRMICAS DE COMPÓSITOS CERÂMICOS A BASE DE ALUMINA-NbC OBTIDO A PARTIR DE PRECURSORES POLIMÉRICOS

Ygor Alexandre de Aquino Fonsêca

Departamento de Engenharia Mecânica, UFRN, 59072-970, Natal-RN, Brasil,
ygoralexandre@click21.com.br.

Wilson Acchar

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

Neyde Tomazim Floreoto

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

Resumo. *Materiais compósitos cerâmicos a base de alumina e reforçados com carbeto refratários vem sendo intensamente investigado nas últimas décadas. Os resultados obtidos na literatura mostram que estes materiais apresentam um bom potencial para serem utilizados como ferramentas de corte, em alternativa aos carbeto cementados. A grande desvantagem na obtenção destes materiais são as altas temperaturas de sinterização necessárias para a obtenção de corpos cerâmicos densos. Recentemente foi desenvolvida uma nova técnica de produção de materiais cerâmicos compósitos que se baseiam na utilização de precursores poliméricos. A grande vantagem dessa técnica são as baixas temperaturas de sinterização e a possibilidade de produção de peças com formato complexo. Este trabalho tem como objetivo a produção de compósitos cerâmicos a partir de precursores poliméricos. Pós de polisilsesquioxano (polímero), nióbio metálico (active filler) e alumina (inert filler) foram misturados e homogeneizados em moinho de bolas e prensados a quente (warm pressing) na temperatura de aproximadamente 200°C numa matriz metálica. As amostras prensadas foram sinterizadas em forno tubular com atmosfera protetora de argônio na faixa de temperatura entre 1200 e 1400 °C. Os corpos de prova foram analisados por difração de raios x, análise termogravimétrica e análise termodiferencial. Os resultados mostram que esse processo apresenta um grande potencial para ser usado na obtenção de corpos de matriz cerâmica reforçados com carbeto.*

Palavras-chaves: *Compósitos Cerâmicos, Precursores Poliméricos, Nióbio, Carbeto de Nióbio*

1. INTRODUÇÃO

As técnicas de processamento de materiais cerâmicos têm evoluído intensamente nos últimos anos. O processamento e obtenção de materiais cerâmicos compósitos utilizam atualmente altas pressões, altas taxas de aquecimento e temperaturas de sinterização ou processos mais sofisticados como prensagem a quente ou prensagem isostática a quente (Acchar et al, 2000 e Passotti et al, 1998). Resultados recentes publicados na literatura mostram o desenvolvimento de uma nova técnica de processamento dessa classe de materiais (Acchar et al, 2001; Dernovsek et al 2000;

Greil, 1995 e Greil 1998). O método de obtenção de materiais compósitos através do uso de precursores poliméricos (active-filler-controlled polymer pyrolysis process) apresenta como grandes vantagens, em comparação aos outros métodos usuais, o uso de temperaturas inferiores de sinterização e a facilidade na obtenção de peças de geometria complexa (Greil, 1995 e Greil, 1992). Essa nova técnica se baseia no uso de precursores poliméricos, que agem como fonte de carbono, uma carga inerte para dar sustentação mecânica ao material e uma carga metálica ativa. Durante a pirólise o polímero se decompõe, ocorrendo a reação entre os produtos de decomposição com a carga reativa, formando os carbetas refratários. Alguns trabalhos publicados na literatura mostram o potencial uso dessa técnica na obtenção do compósito alumina-NbC (Dernovsek et al, 2000). Os resultados obtidos mostram que esse novo método produz, entretanto, corpos de prova com porosidade excessiva e que a obtenção dos materiais compósitos necessita ainda ser otimizada, para que o material possa ser utilizado em aplicações que exigem alta resistência ao desgaste.

O objetivo desse trabalho é apresentar as análises térmicas e estrutural de compósitos cerâmicos a base de alumina-NbC obtidos a partir de precursores poliméricos. As amostras foram caracterizadas termicamente, investigando-se as reações no processamento da conversão polímero/cerâmica e as fases presentes após a pirólise.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiais Utilizados

Para a preparação das amostras utilizou-se como precursor o polímero polisilsesquioxano (PSS - $C_6H_5SiO_{1,5}$), (Silres 601, Wacker-Chemie GmbH, Alemanha) com 48% de Carbono; Pó de Nb metálico como carga reativa ($D_{50} = 32,62 \mu m$); $\alpha-Al_2O_3$ Alcoa (APC 2011 G) como carga inerte ($D_{50} = 2,24 \mu m$).

2.2. Preparação das amostras

As amostras foram preparadas em diferentes composições, fixando-se uma quantidade de 60% em peso do polímero precursor e variando as proporções em peso de nióbio e $\alpha-Al_2O_3$, respectivamente para 40/0 (%) e 10/30 (%). Estas misturas foram homogeneizadas em um misturador convencional por cerca de 1 hora com adição de uma quantidade de 100ml de acetona e 100ml de isopropanol e, em seguida levados a uma estufa por cerca de 24h para a retirada dos solventes. Após este procedimento, a mistura foi retirada e submetida à moagem em moinho planetário por aproximadamente 15 minutos. Para eliminar ainda alguns agregados que não tiveram granulometria reduzida o suficiente, o pó obtido foi peneirado em uma peneira de 60 mesh.($250\mu m$). A etapa de conformação foi realizada com uma quantidade de aproximadamente 1g do pó em uma matriz de 10mm de diâmetro e carga aplicada de aproximadamente 100 MPa e 200°C. Corpos verdes sob a forma de pastilhas de 10mm de diâmetro foram pirolisados a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min em um forno resistivo tubular modelo MAITEC FTE – 1600/H em temperaturas de 1200, 1300 e 1400°C por uma isoterma de 120 minutos com fluxo de argônio a uma taxa de aproximadamente 100 cm^3/min .

2.3. Caracterização dos Materiais

As amostras foram caracterizadas através de análise térmica diferencial (DTA50, Shimadzu) e análise termogravimétrica (TGA51H, Shimadzu), até temperaturas da ordem de 1200°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. As fases cristalinas presentes também foram analisadas através da difração de raios X em um difratômetro (XRD 6000, Shimadzu).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Na análise termogravimétrica pode-se observar a variação de massa do material em função da temperatura. A partir daí pode-se obter os respectivos rendimentos cerâmicos, que correspondem à razão entre a massa final do composto e a massa inicial da mistura. Os rendimentos são mostrados na Tab.(1).

Tabela 1- Amostras e rendimentos cerâmicos.

Amostra	Rendimento Cerâmico (%)
Polímero	81,417
40Nb	91,076
10Nb-30Al ₂ O ₃	102,278

Nas análises termogravimétricas das amostras contendo 10 e 40% de Nb, foram observados ganhos de massa do material, o que proporcionou um aumento nos rendimentos cerâmicos, ficando a amostra 10Nb-30Al₂O₃, acima de 100%. Isto é possivelmente decorrente de oxidação, causado por impurezas presente no gás utilizado ou devido ao uso de um fluxo inferior ao necessário. Embora tenha se observado ganho de massa nas amostras, decorrente de oxidação, pode se verificar que o aumento da quantidade de Nb diminuiu a perda de massa do corpo cerâmico e os rendimentos cerâmicos foram acima de 80%. Isto se deveu à reação entre a carga reativa e os gases resultantes da degradação do polímero.

As curvas obtidas por TGA dos corpos verdes dos compósitos e do polímero podem ser observadas na Fig. (1). Pode-se notar, para todos os materiais investigados, uma perda de massa entre 120 e 500 °C, a qual está associada a perda de água adsorvida, a liberação de voláteis e a perda de orgânicos devido a decomposição do polímero (Dantas, 2002) . O polímero puro apresenta uma perda significativa de massa nessa faixa de temperatura, o que pode ser atribuída a sua decomposição. A presença da carga reativa mostra um comportamento distinto do polímero. Os dois compósitos apresentam uma menor perda de massa em relação ao polímero puro e também um ganho de massa na temperatura em torno 650 °C. O ganho de massa mostrado na análise termogravimétrica ocorre devido a oxidação do nióbio (NbO e NbO₂), conforme mostra a análise de difração de raios X, Fig. (3 e 4). A partir de 800 °C, a perda de massa torna-se praticamente nula para todos os materiais. A perda de massa mostrou ser dependente da concentração da carga reativa, mostrando o material com 40% em peso de nióbio, os menores valores. A maior presença de nióbio irá acarretar uma maior reação entre a carga reativa e os produtos de decomposição do polímero, diminuindo assim a perda de massa do material compósito.

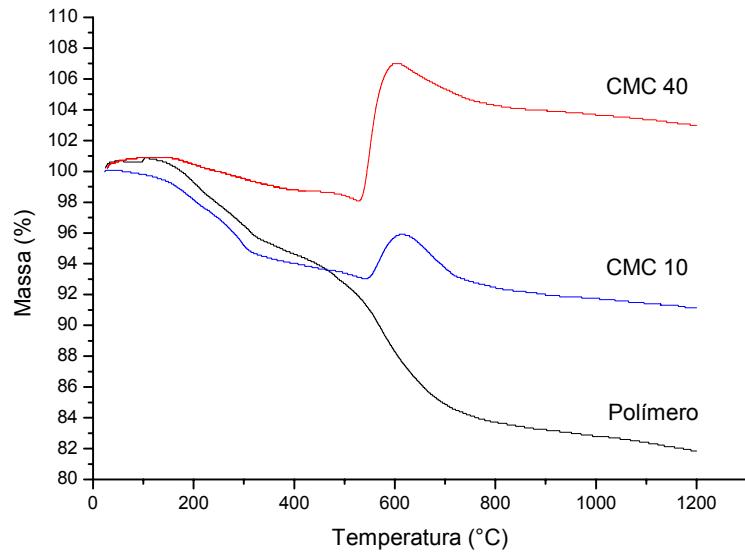


Figura 1. TGA das amostras do polímero e das misturas.

A Figura (2) mostra as curvas de análises térmicas diferenciais do polímero puro e dos compósitos com 10% e 40% de carga reativa de nióbio respectivamente. Pode-se observar, tanto no polímero puro quanto na amostra com 10% de Nb, um pico exotérmico entre 250 e 280°C, que deve estar associado ao início da decomposição do polímero. A curva de DTA do material com 40 % em peso de nióbio mostra na temperatura da ordem de 850 °C um pico exotérmico, que pode ser devido a formação da sílica (SiO_2) e do óxido de nióbio (Nb_2O_5), ambos identificados na difração de raio X da Fig. (4).

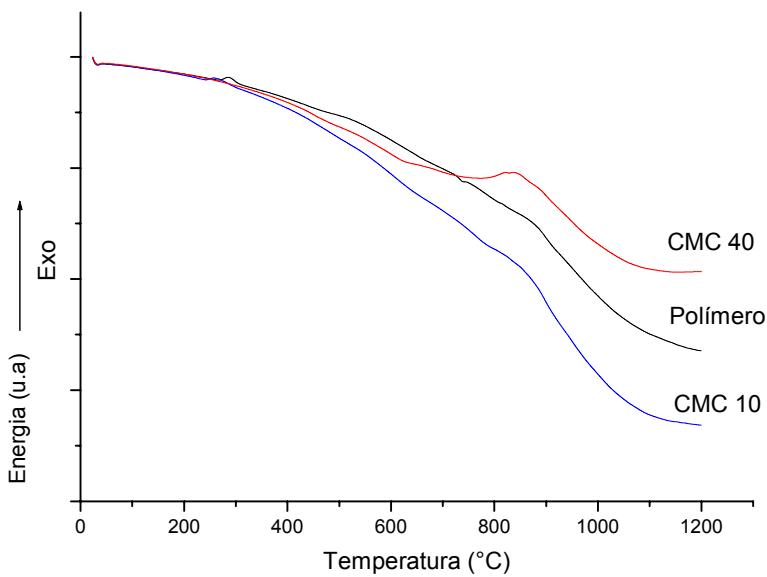


Figura 2. DTA das amostras do polímero e das misturas

As Figuras (3 e 4) mostram os difratogramas de raios X, em função da temperatura, das amostras 10%Nb/30Al₂O₃ e 40% Nb, respectivamente. Pode observar a partir dos difratogramas que as fases presentes após a pirólise foram NbC, Nb₂C, NbO, NbO₂, Nb₂O₅ e SiO₂.

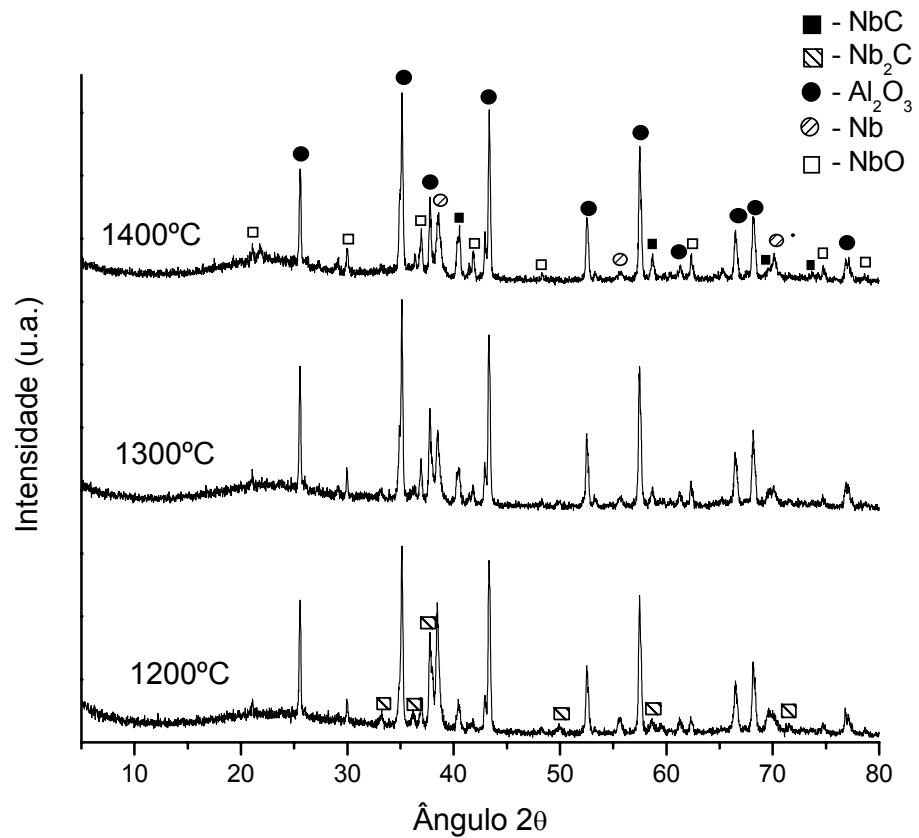


Figura 3. Difratograma de raios-X da amostra 10%Nb/30% Al_2O_3

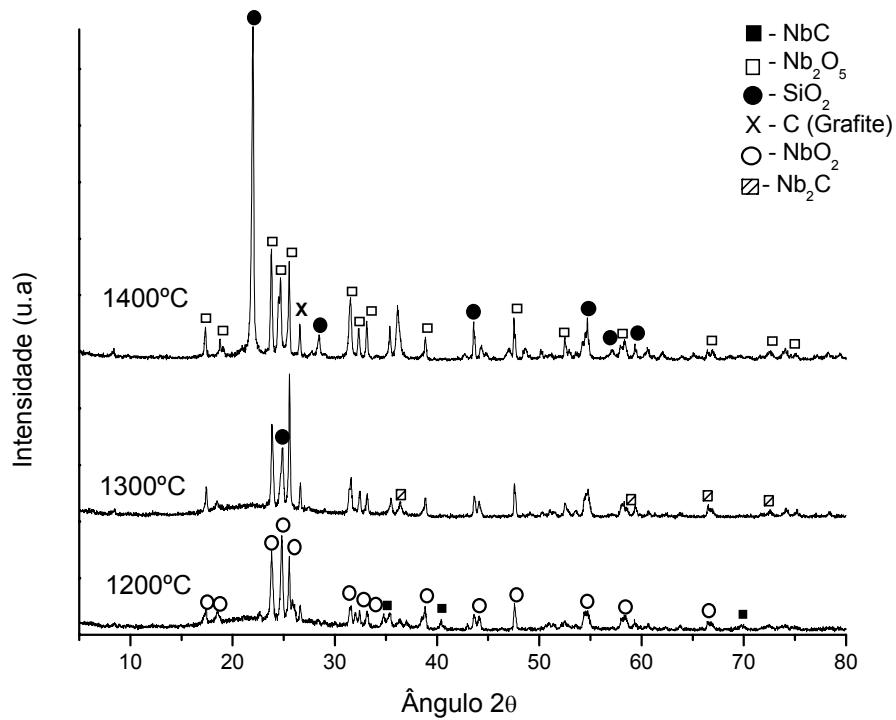


Figura 4. Difratograma de raios-X das amostras 40%Nb.

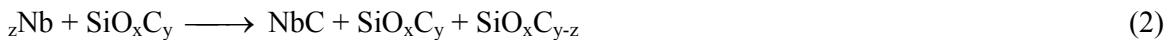
Analizando os gráficos mostrados na Fig. (3) pode-se observar também que, para as amostras contendo 10% de Nb e 30% de Al₂O₃ apresentam um aumento na intensidade dos picos de NbC e uma consequente queda dos picos de Nb₂C para temperaturas superiores a 1200 °C. Este comportamento é devido a uma maior formação desta fase cristalina, proveniente da reação do nióbio com o carbono e reação do Nb₂C que se combina com o carbono produzindo NbC segundo a reação descrita na Eq. (1) (Dernovsek et al, 2000):



A presença de Nb₂C só foi observada na amostra pirolisada a 1200°C, esta fase é uma fase intermediária da carbonização do Nb. A 1300 e 1400°C não ocorreu a presença desta fase reforçando a idéia de que esta é uma fase intermediária, sendo totalmente consumida para a formação de NbC.

Pode-se observar ainda, a presença de NbO nas amostras, em todas as temperaturas de pirólise, o que está em concordância com o ganho de massa observado nas análises termogravimétricas, Fig. (1). Além disso, ainda encontra-se picos de Nb metálico, mostrando que não ocorreu a total conversão da carga reativa em carbeto.

Torna-se importante salientar que todos os picos de NbO coincidem com os picos de Nb₅Si₃, havendo apenas variação das intensidades de alguns picos. Deste modo é possível que exista a presença destas duas fases simultaneamente. A presença das fases formadas podem ser explicadas devido as reações descritas nas Eq. (2 e 3) (Dernovsek et al, 2000) :



De acordo com estas equações, podemos presumir a existência de silicetos Nb₅Si₃ que não foram levados em conta devido a sobreposição com os picos de NbO.

Estudos estão ainda em andamento e tem como objetivos investigar as propriedades mecânicas e a influência da concentração da carga reativa e da carga inerte nas propriedades físicas e térmicas dos materiais.

4.CONCLUSÕES

- Neste trabalho comprovou-se a possibilidade de produzir compósitos cerâmicos de Al₂O₃ reforçados com NbC a partir de uma mistura de polisilsesquioxano, carga reativa de Nb e carga inerte de Al₂O₃.

- A formação de Nb em NbC ocorre provavelmente a partir de uma fase intermediária de Nb₂C.
- Não foi possível observar a formação de silicetos de Nb devido a sobreposição com os picos de óxidos de nióbio que foram preferencialmente atribuídos.
- As condições utilizadas durante a pirólise propiciou a formação de óxidos de nióbio.

5. REFERÊNCIAS

Acchar, W., Greil, P., Martinelli, A.E., Cairo, C.A.A., Bressiani, A.H.A., Bressiani, J.C., (2000), "Sintering behaviour of alumina-niobium carbide composites", Journal European ceramic Society, Vol.20 pp. 1765 -1769.

- Acchar, W. E Wolff, D.M.B., (2001), "production de niobium carbide ceramics composites derived from polymer/filler mixtures: preliminaries results", international journal of refractory Metals and Hard Materials, Vol.19, pp. 405-408.
- 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., 1998, "Near Net Shape manufacturing of polymers derives ceramics", journal of the Europea Ceramic Society,Vol.18, pp.1905-1914.
- Pasotti, R.M.R., Bressiani, A.H.A., Bressiani, J.C., (1998), "Sintering of alumina-niobium carbide composite",Internacional Journal of Refractory Metals & Hard Materials, Vol.16, pp.423-427.

THERMAL ANALYSYS OF CERAMICS COMPOSITES BASED ALUMINA-NbC OBTAINED BY POLYMER PRECURSORS

Ygor Alexandre de Aquino Fonsêca

Departamento de Engenharia Mecânica, UFRN, 59072-970, Natal-RN, Brasil,
ygoralexandre@click21.com.br.

Wilson Acchar

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

Neyde Tomazim Floreoto

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

Abstract. Alumina-based ceramic composite materials reinforced with refractory carbides has been widely investigated. The results obtained in the literature has showed that these materials present a good potential to be used as cutting tools as an alternative to cemented carbides. The main disvantage of these materials is the high sintering temperatures necessary to obtain dense bodies. Recently a new processing to prepare ceramic composite materials based an active-filler-controlled polymer pyrolysis has been developed. The advantage of this process is the lower sintering temperature and the possibility to produce samples whith complex geometrie. In this work the formation of reaction bonded carbide ceramics derived from poly(silsesquioxane)-Nb-Al₂O₃ mixture was investigated. Polysilsesquioxane (polymer), metallic niobium (active filler) and alumina (inert filler) powders were mixtured and homogenized in a ball Mill and warm pressed at 200 °C. The samples were pyrolysed in a tubular furnace in a protective argon atmosphere in at temperature between 1200 and 1400 °C. The samples were analysed by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and differential thermal analysis. The results show that this process present a good potential to be used to obtain Al₂O₃-NbC composite materials.

Keywords. Ceramic composite, polymer precursors, niobium, niobium carbide.