

EFEITO DA INFILTRAÇÃO DO Al NAS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO CERÂMICO $\text{SiC}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$

**Marcus Alexandre DINIZ (1); Wilson ACCHAR (2); Clawsio Rogério Cruz de SOUZA (3);
Wagner Lopes TORQUATO (4); Eduardo Galvão RAMALHO (5)**

(1) Centro Federal de Educação Tecnológica do RN, CEFET/Mossoró, (84) 3315-2769

marcusalexandrediniz@hotmail.com

(2) Departamento de Física Teórica e Experimental, UFRN, e-mail: acchar@dfte.ufrn.br

(3) Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, UFRN, e-mail: clawsiocruz@gmail.com

(4) Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFRN, e-mail: wtorquato@ufrnet.br

(5) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFRN, e-mail: eduardo@ufrnet.br

RESUMO

Neste trabalho foram produzidos compósitos de matriz cerâmica baseados em SiC_xO_y e Al_2O_3 reforçados com NbC, a partir da hidrossilação entre polissiloxanos misturados com alumina (carga inerte), nióbio e alumínio (carga reativa). Após a mistura e compactação a 80°C (*warm pressing*) as amostras foram pirolisadas a uma temperatura de 1200°C e infiltradas com Al e caracterizadas através de difratometria de raios-x, densidade, porosidade, resistência mecânica à flexão e superfície de fratura por microscopia eletrônica de varredura. As fases formadas após a pirólise foram identificadas como sendo Nb_5Si_3 , Nb_3Si , Al, Al_2O_3 e NbC. Os compósitos apresentaram porosidade aparente variando de 32 a 38 por cento e resistência mecânica à flexão, de 21,7 a 33,8 MPa. Os compósitos infiltrados apresentaram redução da porosidade, bem como uma melhoria na densificação e resistência mecânica à flexão.

Palavras-chave: compósitos cerâmicos, polissiloxano, pirólise de polímeros, infiltração.

1. INTRODUÇÃO

Os compósitos cerâmicos têm sido alvo de intensos estudos nos últimos anos. Esses apresentam um grande atrativo tecnológico devido à possibilidade de combinação das boas propriedades encontradas tanto nos materiais metálicos (tenacidade, ductibilidade) quanto nos materiais cerâmicos (dureza, resistência ao desgaste, fluência) (SCHIAVON, 2005).

Ao longo das últimas décadas estudos a cerca de compósitos cerâmicos apresentaram um grande crescimento tecnológico no que se refere aos materiais e técnicas de processamento, promovendo o desenvolvimento de vários métodos de conformação e sinterização, dentre os quais, podemos destacar o desenvolvimento de compósitos de alta dureza e resistência à abrasão que podem ser empregados na indústria metalúrgica/mecânica. Todavia, os altos custos oriundos das grandes pressões e temperaturas envolvidas no processo, tornam necessário o estudo de novas técnicas que permitam produzir materiais a pressões e temperaturas mais baixas, bem como a obtenção de formas mais estáveis e variadas (GREIL, 1998).

Novos métodos de obtenção de materiais cerâmicos baseados na utilização de precursores organometálicos como os polímeros baseados em silício têm sido estudados nas últimas décadas. Este método se baseia na produção de um corpo cerâmico a partir da degradação de um polímero com alta densidade de ligações cruzadas, com ou sem a presença de cargas (YAJIMA, 1975; GREIL, 1995). Este processamento se dá inicialmente pela síntese do polímero a partir de monômeros ou oligômeros, seguida da moldagem (conformação) e cura à temperaturas que variam de acordo com o tipo de polímero utilizado (geralmente entre 100 e 250°C). A última etapa consiste na pirólise sob o efeito de atmosfera inerte ou reativa (geralmente entre 500 e 1600°C), que envolve a transição orgânica/inorgânica entre 400 e 800°C, e a etapa de cristalização entre 1300 e 1600°C (REIDEL, 1996).

Esta técnica é um meio viável para o processamento de materiais cerâmicos, devido ao fato de permitir um maior controle na composição da cerâmica, maior precisão geométrica, obtenção de formas complexas, diversidade de processos de conformação, além da possibilidade de utilização de um polímero de baixo custo e alta pureza (GREIL, 1992).

Neste trabalho foram produzidos compósitos cerâmicos, a partir da pirólise da mistura dos oligômeros D4Vi (1, 3, 5, 7 – tetravinil – 1, 3, 5, 7 – tetrametilciclotetrassiloxano) e D1107 (polimetilhidrogeniossiloxano), alumina (carga inerte) e alumínio e nióbio (carga reativa). A compactação foi realizada a uma temperatura de 80°C. As amostras foram pirolisadas a uma temperatura de 1200°C e em seguida foram infiltradas com Al, visando a redução da porosidade originada após a pirólise e conseqüente aumento da resistência mecânica. Foram realizadas caracterizações físicas e mecânicas de densidade, porosidade, difratometria de raios-x, resistência à flexão em quatro pontos e microscopia eletrônica de varredura para observação da superfície de fratura.

2. MATERIAIS E METODOS

Foram utilizados dois oligômeros de siliconas: D4Vi (1, 3, 5, 7 – tetravinil – 1, 3, 5, 7 – tetrametilciclotetrassiloxano) e D1107 (polimetilhidrogeniossiloxano), obtidos na forma fluida, o complexo de platina (dicloro – 1, 3 – divinil – 1, 1, 3, 3 – tetrametildissiloxano platina II), usado como catalisador. Alumina- α , alumínio e nióbio metálico com tamanho médio de partícula de 2,93, 8,09 e 35,91 μ m, respectivamente. O material utilizado para infiltração foi o Alumínio.

Os polissiloxanos, juntamente com o catalisador, foram misturados em um becker de teflon por um tempo de 1 hora através de um agitador magnético. Em seguida os pós de alumina, alumínio e nióbio já misturados foram inseridos em um becker juntamente a mistura dos polissiloxanos e homogeneizados. Após a homogeneização foi feita a compactação em uma matriz de aço inox e prensada a uma pressão de 40MPa e temperatura de 80°C por um tempo de 1 hora. A pirólise foi realizada em forno resistivo tubular sob atmosfera de argônio com fluxo de 100cm³/min. à temperatura de 1200°C. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 1°C/min até a temperatura de 800°C. A partir desta temperatura, a taxa foi elevada para 5°C/min, seguida de uma isoterma de 3 horas. A taxa de resfriamento até a temperatura ambiente foi controlada a uma taxa de 5°C/min. Terminada a pirólise, as amostras foram infiltradas com alumínio. Tal infiltração consistiu na deposição do material na superfície da amostra, que foram aquecidas à taxa de 5°C/min até 1150°C por um tempo de 30 minutos.

Foram realizadas caracterizações de densidade e porosidade aparente baseadas no princípio de Arquimedes. A resistência mecânica à flexão em 4 pontos foi realizada por meio de um equipamento modelo Zwick / Roel Z2.5, baseado na Norma ASTM C1161-94 com velocidade de aplicação de carga de 0,5mm/min. As análises

de difratometria de raios-x foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XD6000, radiação $\text{CuK}\alpha$, no intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada nas superfícies de fratura das amostras após o ensaio de flexão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Densidade e porosidade

A tabela 1 mostra os valores de densidade e porosidade das amostras pirolisadas a 1200°C do compósito cerâmico com e sem infiltração.

Tabela 1 – Densidade e porosidade aparente das amostras após pirólise e infiltração.

Amostras	Densidade Aparente (g/cm^3)	Desvio Padrão	Porosidade Aparente (%)	Desvio Padrão
CMC 1200°C sem infiltração	2,41	0,01	37,95	0,50
CMC 1200°C com infiltração (Al)	2,42	0,01	35,68	0,09
CMC 1200°C com infiltração (Al – Vácuo)	2,46	0,01	31,63	0,37

Verifica-se através da tabela que as amostras apresentam densidade média entre 2,41 e 2,46.

Os compósitos cerâmicos submetidos ao processo de infiltração apresentaram uma melhoria nos valores de densidade, bem como uma redução de porosidade em relação ao material sem infiltração. Tal fato sugere que ocorreu a formação de uma camada na superfície do material, promovendo uma sensível impermeabilização.

3.2. Difratometria de raios-x

Através dos diagramas mostrados na figura 1, observa-se nas amostras sem e com infiltração a formação das fases cristalinas Nb_5Si_3 , Nb_3Si , NbC , Al_2O_3 e Al. Estas fases foram formadas pelas reações entre as cargas reativas e entre as cargas reativas e os produtos da decomposição do polímero precursor. Contudo foram observados picos de difração referentes à Al_2O_3 . Trabalhos publicados na literatura mostraram a presença de Si e Al_2O_3 em uma mistura composta por Al, Nb e polissiloxano pirolisado a 1200°C , isto sugere a ocorrência de reações de oxi-redução entre o Al e a rede do polissiloxano.

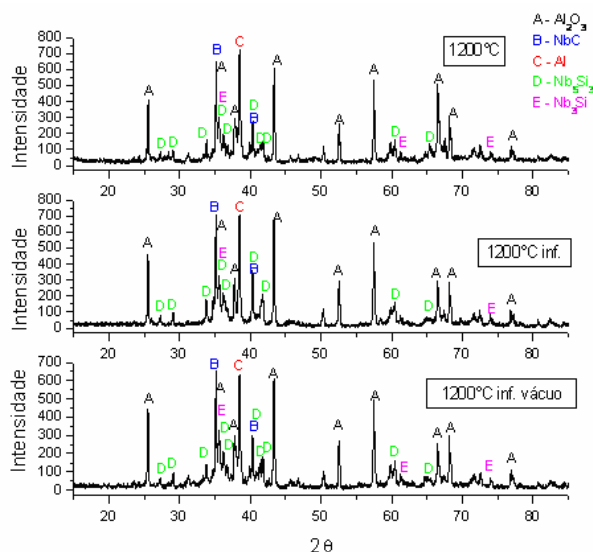


Figura 1 – Difratogramas de raios-x das amostras pirolisadas a 1200°C sem e com infiltração (Al)

3.3. Resistência mecânica à flexão

Podem-se observar os valores obtidos de resistência mecânica à flexão através da tabela 2 abaixo.

Tabela 2 – Resistência mecânica das amostras após a pirólise e infiltração.

Amostras	Resistência Mecânica à Flexão (MPa)	Desvio Padrão
CMC 1200°C sem infiltração	21,75	1,23
CMC 1200°C com infiltração (Al)	25,88	1,04
CMC 1200°C com infiltração (Al – Vácuo)	33,79	0,67

Através da tabela 2, pode-se observar que os valores de resistência mecânica à flexão dos compósitos estão entre 21,75 e 33,79 MPa.

Constata-se que houve um aumento da resistência mecânica pela diminuição da porosidade e acréscimo da densidade. Tal fato não foi mais acentuado, pois tivemos apenas um preenchimento superficial da camada do material após o processo de infiltração, comprovado através da análise da microscopia eletrônica de varredura.

A utilização de carga reativa, bem como a formação da fase de reforço (carbeto) são elementos que contribuem para a redução da provável formação de vazios e trincas, que geralmente ocorrem durante o processo de degradação e mineralização do polímero, todavia a melhoria obtida neste trabalho precisa ser aperfeiçoada, a fim de que se possa utilizar em aplicações que requeiram alta resistência mecânica e à abrasão. Contudo, este estudo demonstra claramente o grande potencial que esta técnica de infiltração representa.

3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As figuras 2, 3 e 4 mostram as micrografias obtidas para a superfície de fratura dos compósitos cerâmicos sem e com infiltração, respectivamente.

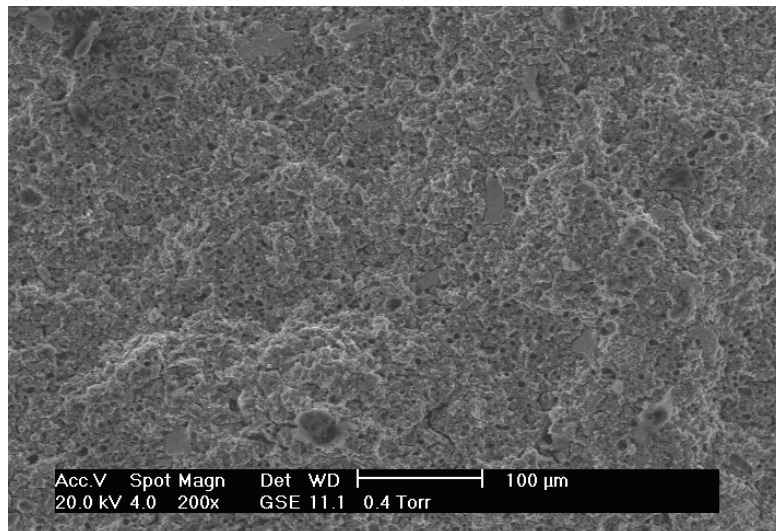


Figura 2 – Micrografia da amostra pirolisada a 1200°C sem infiltração (aumento de 200 X).

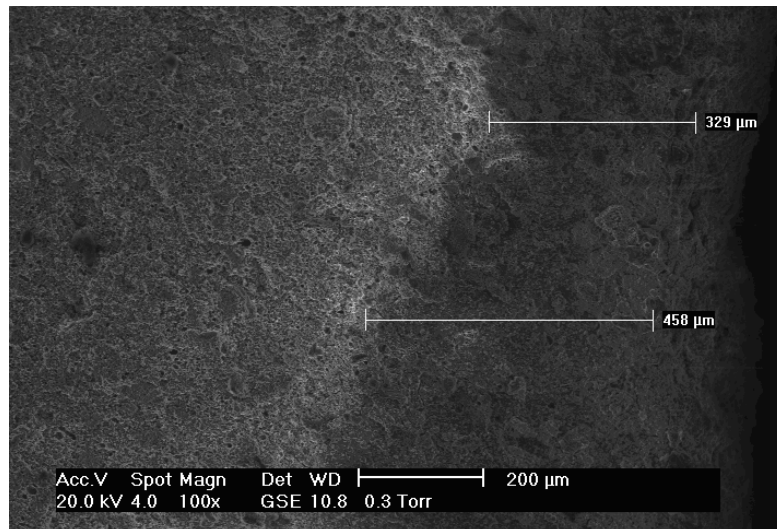


Figura 3 – Micrografia da amostra pirolisada a 1200°C com infiltração Al (aumento de 100 X).

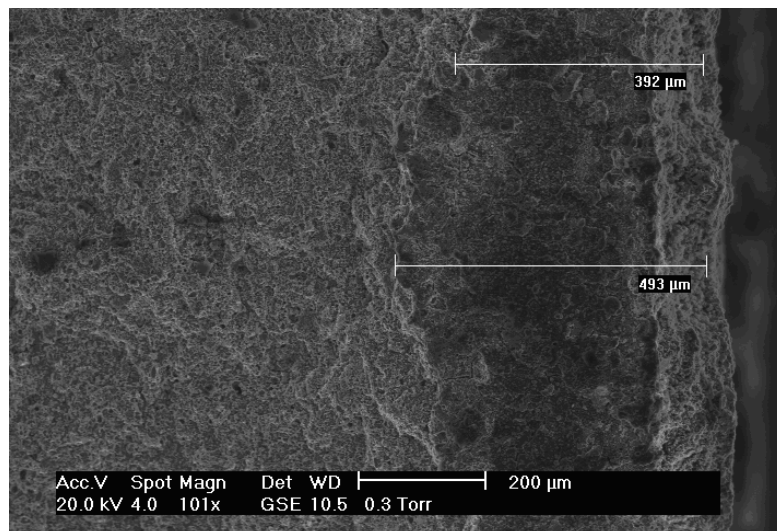


Figura 4 – Micrografia da amostra pirolisada a 1200°C – vácuo, com infiltração Al (aumento de 100 X).

Através da micrografia da figura 2, observa-se uma região de aspecto homogêneo. Como era de se esperar, verificou-se também uma diminuição da porosidade nos compósitos infiltrados com Al. Neste caso teve-se um aumento na profundidade de penetração do material infiltrante, figura 3. Observando-se a figura 4, verifica-se que a utilização do vácuo como método de infiltração permitiu atingir uma maior profundidade de penetração do material infiltrante, de maneira que promoveu uma melhor formação da camada impermeabilizante no material. Tais menções são comprovadas através dos resultados de porosidade e densidade obtidos, tabela I e de resistência mecânica, tabela 2.

Com base nos valores de porosidade citados anteriormente, esta camada de material infiltrante promoveu uma impermeabilização da superfície do compósito, fato este que reduziu sua porosidade aparente, melhorou a densificação, bem como a resistência mecânica à flexão do compósito.

4. CONCLUSÕES

Com base na análise dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se verificar que a produção de compósitos cerâmicos reforçados com NbC a partir de precursores organometálicos pode ser realizada com temperaturas mais baixas do que as utilizadas usualmente. A presença do alumínio mostrou-se eficiente na prevenção da formação dos óxidos de nióbio geralmente encontrados em trabalhos reportados da literatura. Nos compósitos, além da fase cristalina NbC desejada, outras fases como Nb₅Si₃, Nb₃Si, Al₂O₃ e Al foram encontradas. Os compósitos obtidos possuem fases cristalinas dispersas em uma matriz SiC_xO_y/Al₂O₃. Os compósitos apresentaram baixa resistência mecânica, da ordem de 21,75 a 33,79 MPa, as quais são devidas à alta porosidade gerada após a pirólise. A técnica de infiltração com Al demonstrou-se eficiente na redução da porosidade, todavia não atingiu todo o volume do material, ficando dispersa em uma camada mais superficial.

REFERÊNCIAS

GREIL, P. **Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers**. Journal of American Society, v.78, p.835-848, 1995.

_____. **Near net shape manufacturing of polymer derives ceramics**. Journal of the European Ceramic Society, v.18, p.1905-1914, 1998.

GREIL, P.; SEIBOLD M. **Modeling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication**. Journal of Materials Science, v.27, p. 1053-1060, 1992.

RIEDEL, R.; DRESSLER, W. **Chemical formation of ceramics**. Ceramics International, v.22, p.233-239, 1996.

SCHIAVON, M. A.; YOSHIDA I. V. P.; BRESSIANI, J. C.; ACCHAR, W. **Ceramic composites derived from polysiloxane/Al/Nb by AFCOP process**. Materials Science Forum, v.498, p.375-380, 2005.

YAJIMA, S. J.; HAYASHI, M. Omori, Chem. Lett., 1209, 1975

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e ao Centro Federal de Educação Tecnológica do RN (CEFET/RN) pelo incentivo e apoio no desenvolvimento deste trabalho.