

# OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS A PARTIR DE MISTURA DE ALUMINA E POLISSILSESQUIOXANO

G.A .F. Machado<sup>1</sup>; R.M. Rocha<sup>2</sup> ; J.C. Bressiani<sup>1</sup> ; A.H.A.Bressiani <sup>1</sup>

1- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN

2- Comando Geral de Tecnologia Aeroespacial; CTA-IAE

gmachado@ipen.br

## RESUMO

*Processamento de materiais cerâmicos com a utilização de polímeros pré-cerâmicos possibilita a confecção de peças com formato complexo e obtenção de compósitos com diferentes fases, formadas por reação durante a pirólise e tratamento térmico. Neste trabalho são estudados materiais à base de alumina com adição de 20% (em massa) de polissiloxano, com e sem o uso de catalisador. Os materiais após pirólise à 900°C, foram tratados termicamente no intervalo de temperatura de 1100 a 1500°C, em atmosfera dinâmica de nitrogênio. A caracterização envolveu determinação de fases cristalinas, por DRX, microestrutura (MEV) e densidade aparente. Foi realizada análise térmica para determinação da perda de massa (ATG). Até a temperatura de 1300°C, as amostras com e sem catalisador apresentaram as fases: amorfa de SiOC e cristalina, de alumina; a 1500°C, observa-se a presença das fases cristalinas: alumina e mulita. Em todas as temperaturas de tratamento, os valores da densidade são maiores nas amostras sem adição de catalisador, em relação às com adição.*

*Palavras-chaves: alumina ; polissiloxanos; pré-cerâmico.*

## INTRODUÇÃO

Polímeros, como os organossilanos, têm sido intensamente pesquisados nos últimos trinta anos como precursores de materiais cerâmicos do sistema Si-C-N-O. Tais polímeros possibilitam a confecção de fibras, pós, espumas e recobrimentos cerâmicos. Estes produtos são resultantes da transformação polímero precursor-cerâmica, a qual se dá por termólise no estado sólido (pirólise), sob atmosfera inerte, em temperaturas na faixa de 550 a 800°C, resultando em cerâmicas amorfas, entre 600 e 1200°C, ou cristalinas, acima desta temperatura.<sup>(1)</sup> Durante a pirólise observa-se grande perda de massa (20-30%), em consequência da evolução de espécies gasosas de baixa massa molecular, como CH<sub>4</sub> e C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, provenientes da remoção de hidrocarbonetos (alquilas, arilas) ligados à cadeia principal, ou ainda, da cisão desta<sup>(2)</sup>. Outro fenômeno decorrente da transição polímero-cerâmica é o aumento da densidade, de valores em torno de 1g/cm<sup>3</sup>, para os polímeros, pode chegar até 3 g/cm<sup>3</sup> quando estes se convertem em materiais cerâmicos. A relação entre a massa inicial do precursor polimérico e a massa do remanescente cerâmico após pirólise é denominado rendimento cerâmico. Nos organossilanos pode ser da ordem de até 75%<sup>(3)</sup>. A evolução de gases e aumento da densidade são respectivamente responsáveis pela formação de elevada porosidade e trincas de retração, que inviabiliza a pirólise de polímeros para obtenção de peças densas e de maior volume. O processo AFCOP (Active Filler Controlled Polymer Pyrolysis), desenvolvido por Greil e colaboradores<sup>(2)</sup>, possibilitou que tais problemas fossem contornados, pela adição de cargas, na forma de pó, aos polímeros precursores. As cargas podem ser ativas: que reajam com os gases provenientes da decomposição polimérica ou atmosfera de tratamento térmico, originando compostos que, ao se formar, sofram expansão volumétrica, compensando assim, a retração. Cargas inertes (que não reagem com os produtos da decomposição polimérica) também são utilizados com o propósito de reduzir a retração do material durante a pirólise<sup>(2)</sup>. Cargas consideradas inertes de óxidos, alumina por exemplo, podem ser adicionados a polímeros como os organosiloxanos, que são precursores de oxicarbeto de silício,

e a reação entre estes componentes pode formar cerâmicas de importância tecnológica como mulita<sup>(4)</sup>.

Antes que o material polimérico seja submetido à pirólise é necessário que ocorra a reticulação deste, para que se torne um termo-rígido estável e não se funda durante o tratamento térmico. A reticulação pode ocorrer por meio da aplicação de radiação de alta energia (feixe de elétrons, por exemplo) ou ainda, ser termicamente induzida.<sup>(1;4)</sup> A adição de agentes catalisadores aos polímeros tem papel relevante na cinética de formação de redes poliméricas, influenciando a densidade de reiculação e conseqüentemente, o comportamento visco-elástico dos polímeros.

No presente trabalho foi empregada uma variante do processo AFCOP. Foi feita a adição do polímero, no caso um polissilsesquioxano, precursor de SiOC, à alumina. Foram confeccionadas amostras, com e sem adição de agente catalisador, para que fosse estudada a influência deste no processamento e microestrutura

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Processamento dos Materiais

No processamento os materiais empregados foram: alumina alfa ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), A16 SG Alcoa (E.U.A), grau de pureza 99,9% e polímero precursor cerâmico poli(metilsilsesquioxano) PMS, resina MK Wacker Quemie (Alemanha), na forma de pó, formulação geral  $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$ ,  $n = 130\text{-}150$ . Nas amostras com catalisador, foi utilizado acetil-acetilacetato de alumínio Merck (Alemanha). A composição das amostras foi de 80% de alumina e 20% de PMS (em massa); na amostra contendo catalisador a proporção deste foi de 2%, em relação à massa do polímero. A mistura dos componentes foi feita na seguinte seqüência: dissolução do polímero em isopropanol, sob constante agitação; adição gradual da alumina, sob agitação e com a utilização de ultra-som para quebra de aglomerados.

Catalisador foi adicionado à uma das amostras. As suspensões obtidas foram então secas em estufa, entre 40 e 50°C, por 12 horas.

Após secagem, os pós resultantes foram desaglomerados em almofariz de ágata, peneirados em malha 100 Mesh, e compactados uniaxialmente, sob carga de 60MPa, em temperatura de 200°C, por uma hora, para promover a reticulação do polímero precursor. A compactação resultou em pastilhas rígidas e resistentes à manipulação, estas foram pirolisadas à 900°C por uma hora, em atmosfera dinâmica de nitrogênio, em forno de resistência de super kantal (Lindberg Blue); e taxa de aquecimento de 5°C/ min. Após pirólise as amostras com e sem catalisador, foram seccionadas e tratadas a 1100, 1300 e 1500°C, por uma hora, em atmosfera de nitrogênio.

### Análises

A densidade das amostras, após os tratamentos térmicos, foi determinada pelo princípio de Arquimedes. As fases cristalinas formadas foram identificadas por difratometria de raios X (Rigaku Demax 2000), com radiação de  $\text{CuK}\alpha$ ,  $2\theta$  na faixa de 20 a 80°. As amostras foram moídas e peneiradas em malha 100 Mesh. A caracterização da microestrutura dos materiais foi realizada utilizando superfícies polidas, em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL30, dotado de espectômetro de energia dispersiva (EDS) Edax. Para análise de perda de massa, foi utilizado analisador termogravimétrico (ATG) Shimadzu TGA50, nas amostras na condição após prensagem (antes da pirólise); a atmosfera empregada foi de nitrogênio.

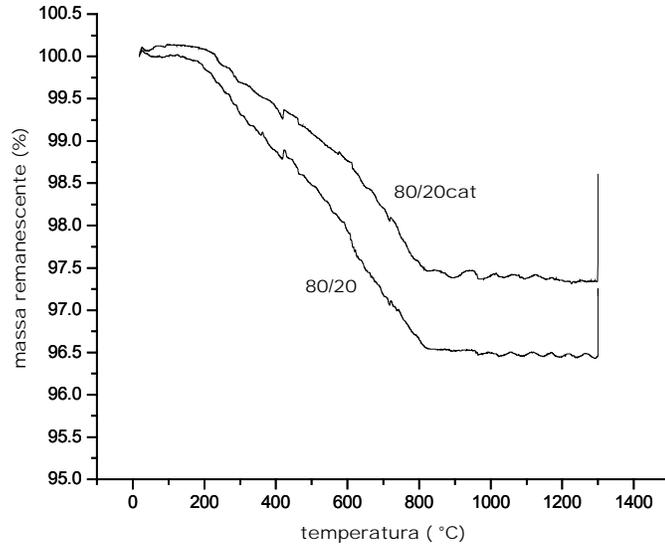
As amostras confeccionadas receberam designações relativas à sua composição, adição ou não de agente catalisador e temperatura de tratamento térmico. Por exemplo: a amostra 80/20-11cat; o número antes da barra representa a porcentagem em massa de alumina; após a barra indica, a porcentagem de polímero; 11 indica que a amostra foi tratada à 1100°C e a designação “cat”, indica a adição de catalisador.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Termogravimetria

A perda de massa nos polissiloxanos quando, submetidos à temperaturas elevadas está relacionada aos fenômenos de reticulação (150-300°C), com a formação de vapores de água e etanol e também à perda de metano e hidrogênio (600-800°C), resultantes da degradação do polímero e quebra de ligações, com conseqüente mineralização.<sup>[1]</sup> A atmosfera de tratamento exerce grande influência, redutora ou oxidante, será determinante da perda ou ganho de massa do material

Os resultados da análise termogravimétrica permitem a comparação da perda de massa em função da temperatura, das amostras, com e sem catalisador, é mostrada na figura 1. As curvas das duas amostras têm o mesmo perfil, embora a amostra sem adição de catalisador sofra maior perda de massa na faixa de temperatura de reticulação (50-200°C). Há, no entanto, um diferencial no remanescente de massa; a amostra contendo catalisador apresenta resíduo de aproximadamente 97,5%, enquanto para a amostra sem catalisador este foi em torno de 96,5%. Como na faixa de temperatura do ensaio, a alumina não sofre perda de massa, as perdas de 2,5%(amostra 80/20) e 3,5%(amostra 80/20cat) ocorrem exclusivamente na fase polimérica. Como a proporção de polímero nas amostras é de 20%, então os respectivos rendimentos cerâmicos são de 87,5% e 82,5%. Também pode ser, da figura 1 que estas perdas de massa ocorrem somente até temperaturas Próximas a 800°C, a partir da qual, o processo de ceramização do polímero já se completou. O fato da amostra 80/20cat apresentar perda de massa relativamente menor, provavelmente está relacionado à maior estabilidade térmica, decorrente de maior densidade de reticulação, proporcionada pela presença do agente catalisador, resultando em um menor número de moléculas disponíveis para a formação de produtos voláteis . Desta forma o rendimento cerâmico do polímero também é influenciado.<sup>(5;6)</sup>



**Figura 1- Perda de massa em função da temperatura, nas amostras com e sem adição de catalisador**

### Determinação de fases cristalinas

As fases cristalinas formadas durante cada tratamento térmico realizado, foram as mesmas para as amostras com e sem catalisador. Na figura 2 são mostrados somente os gráficos referentes às temperaturas 1300 e 1500°C, pois em todas as amostras tratadas em temperaturas até 1300°C, a única fase cristalina detectada é a alumina. O difratograma relativo à temperatura de tratamento de 1500°C apresenta além dos picos de alumina, picos relativos à fase mulita. Os polissiloxanos são polímeros precursores do oxicarbeto de silício, ou seja, quando submetidos à pirólise, são convertidos em material amorfo, de composição  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  ( $x+y=4$ ) constituído por um arranjo aleatório tridimensional de sítios tetracoordenados, formados pela ligação de átomos: Si-O; SiC e C-C.<sup>(2;5)</sup> Em temperaturas em torno de 1300°C tem início a cristalização da fase vítrea, caracterizada pela precipitação de carbono na forma livre, nanocristais de SiC e formação de  $\text{SiO}_2$ <sup>(7)</sup>. A formação de mulita, evidenciada pelos picos observados no difratograma, provavelmente é decorrente da reação da alumina com a sílica proveniente da degradação da fase amorfa.<sup>(8)</sup>

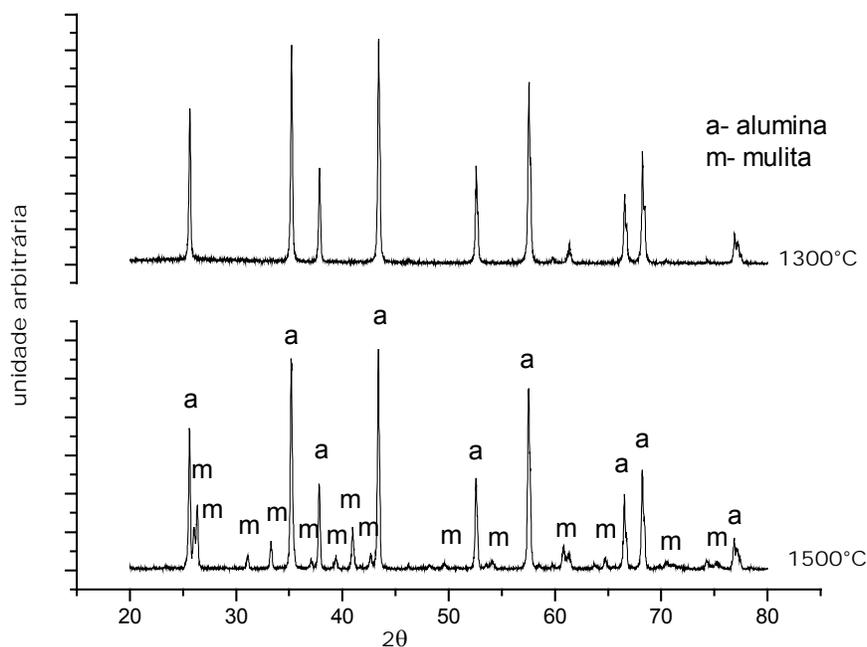


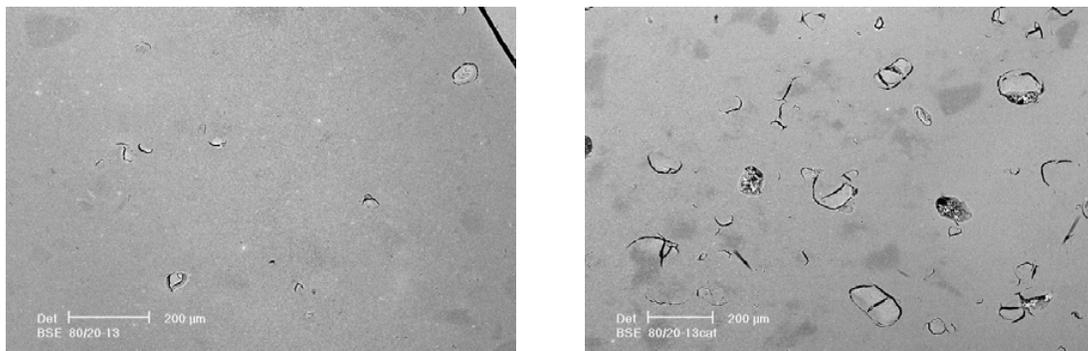
Figura 2-Difratograma das amostras tratadas à 1300 e 1500°C

### Análise Microestrutural

Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura, utilizando elétrons retroespalhados, são apresentadas na figura 3 e permitem observar a microestrutura das amostras, com e sem catalisador; 80/20-13cat e 80/20-13. É possível observar a presença de microfissuras, provavelmente formadas devido retração diferenciada, durante o tratamento térmico. Estas fissuras estão presentes em todas as amostras e têm como característica o fato de se formar em regiões com maior concentração de fase vítrea. As micrografias também evidenciam que as amostras sem catalisador, apresentam maior homogeneidade de estrutura e menor quantidade de fissuras.

A figura 4 mostra micrografias das regiões confinadas entre as fissuras, nas amostras 80/20-9cat e 80/20-9 e os espectros de EDS das regiões. A análise revelou que a amostra 80/20-9, nestas regiões, apresenta menor quantidade de silício em relação à 80/20-9cat, em regiões similares. A hipótese para este fenômeno envolve a influência do agente catalisador no comportamento visco-

elástico do polímero precursor durante a etapa de reticulação termo-induzida. O polímero sem adição de catalisador, com o aumento da temperatura, praticamente se funde, tornando-se um líquido de baixa viscosidade, antes que tenha início a reticulação. Esta condição permite que, sob a pressão de compactação, este líquido flua entre o particulado cerâmico (no caso, alumina). O comportamento do polímero com adição de catalisador difere pelo fato de que, à medida que a temperatura aumenta, durante a etapa de reticulação, este tem sua viscosidade aumentada, diminuindo sua fluidez<sup>(9)</sup>, o que justifica a maior concentração de silício em algumas regiões, após a pirólise.



**Figura 3-Micgrafia das amostra 80/20-13 (a); 80/20-13cat ( b)**

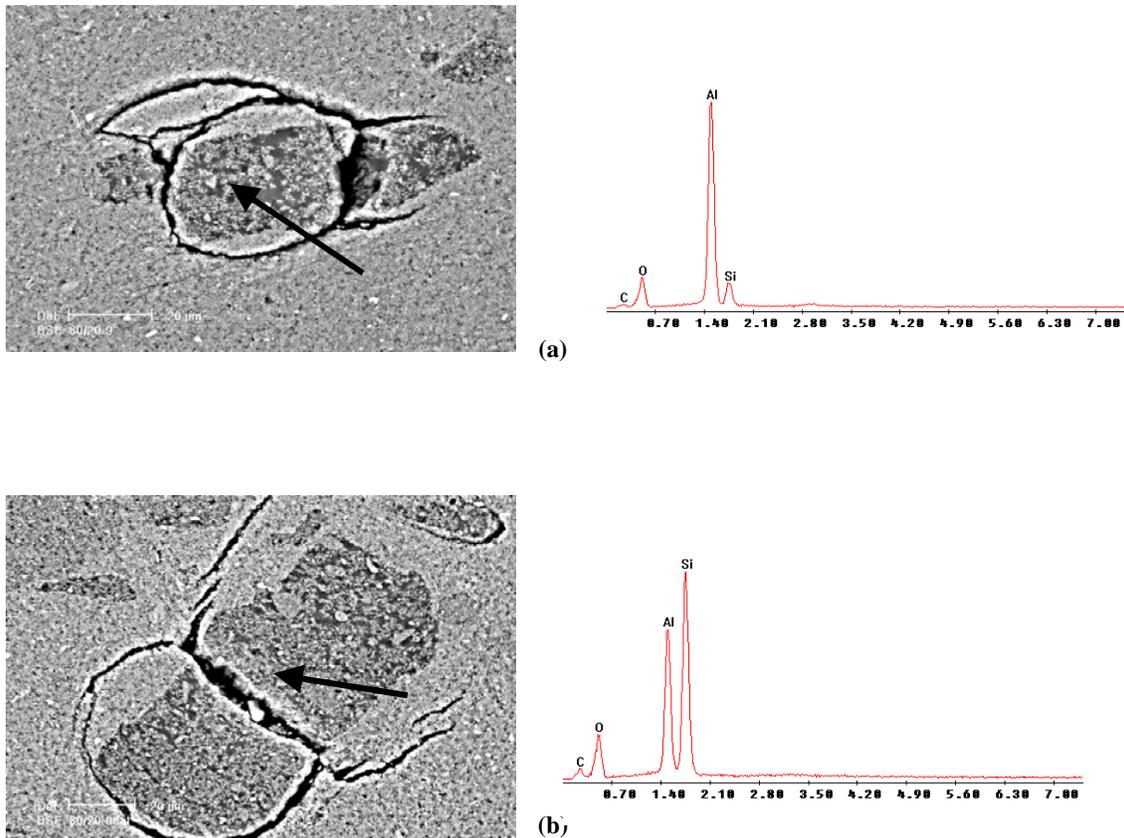


Figura 4- Micrografias das amostras 80/20-9 (a) e 80/20-9cat (b) e respectivos picos de EDS

### Densidade

A tabela 1 mostra os valores de densidade aparente, obtidos pelo método de Arquimedes, das amostras com e sem adição de catalisador, tratadas em diferentes temperaturas. Pode-se observar os valores superiores obtidos para as amostras sem catalisador, em relação às que o contém. Isto deve estar relacionado à maior fluidez do polímero sem adição do catalisador, permitindo maior permeação e molhabilidade no particulado cerâmico, favorecendo a sinterização.

As amostras tratadas à 1100°C, com e sem adição de catalisador, sofrem um decréscimo nos valores da densidade. Isto pode decorrer do fato de nesta faixa de temperatura, ter início a separação de fases no oxycarbeto de silício, com a formação de SiO<sub>2</sub>, nanocristais de SiC e carbono livre.<sup>(10)</sup> Em torno de 1200°C, a consolidação de SiO<sub>2</sub> favorece a densificação via fase viscosa, que pode justificar

o aumento da densidade à 1300°C.<sup>(9)</sup> Comparando-se os valores de densidade das amostras tratadas à 1300 e 1500°C, se observa: um aumento destes (com aumento da temperatura) nas amostras contendo catalisador e diminuição, nas amostras sem catalisador. A perda de carbono pela eliminação dos radicais (arila, alquila) durante a pirólise, é mais intensa nas amostras sem adição de catalisador. A menor quantidade de carbono presente após pirólise, tende a estabilizar a fase SiO<sub>2</sub>, e a maior disponibilidade desta favorece que haja maior formação de mulita. Isto pode justificar os menores valores de densidade

**Tabela 1-Valores de densidade aparente**

Amostra	Densidade
80/20-9 cat	2,70±0,01
80/20-11cat	2,66±0,01
80/20-13cat	2,79±0,01
80/20-15cat	2,83±0,01
80/20-9	2,80±0,01
80/20-11	2,78±0,01
80/20-13	2,82±0,01
80/20-15	2,77±0,01

## CONCLUSÕES

Os resultados demonstram que a adição de agente catalisador aos polímeros precursores tem, de fato, influência relevante nas características avaliadas pelas análises. Destas características, a única que não é diretamente afetada é a estrutura cristalina das fases formadas (mulita) que depende em maior grau, de variáveis termodinâmicas e da composição química. A influência do catalisador na densidade, microestrutura e perda de massa (relacionada ao

rendimento cerâmico), é exercida pela maneira como este afeta a viscosidade do material polimérico durante a pirólise. No caso de pós compactados, como o objeto deste estudo, a utilização de polímeros sem adição de catalisador, apresentou melhores resultados.

Agradecimentos: CNPq e aos laboratórios de Corrosão, Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica do IPEN

## REFERÊNCIAS

1. Narizawa, M.; Okamura, K. Polymer Pyrolysis: **Chemical Processing of Ceramics**, New York, Marcel Dekker, 1994. p. 375-394
2. Greil, P. Near net shape manufacturing of polymer derived ceramic. **J.Eur.Ceram.Soc**, 18, 1905-1914, 1998
3. Greil, P.; Seibold, M.; Erny, T. Microcrystalline ceramic composites by active controlled reaction pyrolysis of polymers. In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY SIMPOSIUM PROCEEDINGS ,274, São Francisco, California.U.S.A., 1992
4. Delides, C.G.; Shepherd, I.W. Dose effect in the crosslinking of irradiated polysiloxane. **Radiat. Phys.Chem.**, 10, 379-385, 1977
5. Schiavon, M.A.; Redondo, S.U.A.; Pina S.R.O.; Yoshida i.V.P. Investigation on kinetics of thermal decomposition in polysiloxane networks used as precursor of silicon oxycarbide glasses. **J. Non-Crystal. Sol.** , 304, 92-100, 2002
6. Charlesby, A. **Atomic radiation and polymers**. Oxford: Pergamon, 1960
7. Monthieux, M.; Delvedier, O. Thermal behaviour of organosilicon polymer derived ceramic. V: Main facts and trends. **J.Eur.Ceram.Soc**, 16, 721-737, 1996
8. Suttor, D.; Kleebe, H.; Ziegler Formation of mullite from filled siloxanes. **J. Am. Cer. Soc.** 80, 2541-48, 1997
9. Harshe, R.; Balan, C.; Riedel R. Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: processing, crystallization behaviour and applications. **J. Eur. Cer. Soc.** , 24, 3471-3482, 2004

10- Kroll, P. Modeling the free carbon phase in amorphous silicon oxycarbide. **J. Non- Crystal. Sol.** , 351, 1121-1126, 2005

## CHARACTERIZATION OF CERAMIC COMPOSITES OBTAINED FROM MIXTURES OF ALUMINA AND CERAMIC POLYMER PRECURSOR

### ABSTRACTS

*Processing of ceramic materials using preceramic polymers make possible the manufacturing of complex shaped ceramic components and obtaining composites with different phases, formed during pyrolysis and heat treatment. In this work alumina based materials, with addition of 20 wt% of polysiloxane were synthesized, with and without catalyst. After pyrolysis at 900°C, materials were heat treated in a temperature range of 1100-1500°C, under dynamic nitrogen atmosphere. Characterization involved: crystalline phase determination by X-ray diffraction (DRX); microstructural analysis by optical and scanning electron microscopy (SEM) and bulk density measurement. Thermal analysis was also carried out to determine mass loss (TGA).*

Code words: alumina; polysiloxane; preceramic