

**DUQUE; Mariana Martins<sup>1</sup>, SOUZA; Maria Aparecida Miranda de<sup>2</sup>, DOLLINGER; Christian Frederico de Ávila Von<sup>3</sup>, PARDINI; Luiz Claudio<sup>4</sup>**

**RESUMO**

Resumo

Materiais híbridos estão sendo amplamente estudados de forma a obter materiais com propriedades cada vez mais específicas que atendam aos requisitos de projetos desde a área da saúde até o setor aeroespacial. A crescente preocupação em reduzir custos e impactos ambientais ocasionou no aumento de pesquisas relacionadas a estes materiais e seus métodos de fabricação. Os carbetos são compostos binários entre carbono e outro elemento mais eletronegativo sendo os de silício (Si) e titânio (Ti) amplamente estudados nos setores de defesa e aeroespacial devido principalmente às suas propriedades térmicas e elétricas. O presente trabalho teve como objetivo obter o material híbrido C/TiC/SiC a partir da mistura de grafite, resina fenólica, silício e titânio hidrogenado seguindo a metodologia da metalurgia do pó. A Difração de Raio-X (DRX) permitiu realizar o acompanhamento do processo e as reações químicas de cada etapa, desde a fabricação até o último tratamento térmico.

Abstract

Hybrid materials are being extensively studied in order to obtain materials with increasingly specific properties that meet the requirements of projects from the health area to the aerospace sector. The growing concern to reduce costs and environmental impacts has led to an increase in research related to these materials and their manufacturing methods. Carbides are binary compounds between carbon and another more electronegative element, being silicon (Si) and titanium (Ti) widely studied in the defense and aerospace sectors due mainly to their thermal and electrical properties. The present work aimed to obtain the hybrid material C / TiC / SiC from the mixture of graphite, phenolic resin, silicon and hydrogenated titanium following the methodology of powder metallurgy. X-Ray Diffraction (XRD) allowed the monitoring of the process and the chemical reactions of each stage, from manufacture to the last heat treatment.

1.Introdução

A crescente demanda por dispositivos eletrônicos móveis e os mais recentes veículos elétricos fizeram dos sistemas de armazenamento de energia itens indispensáveis na atualidade, impulsionando pesquisas para aumentar sua eficiência e reduzir custos. No entanto, a redução de custos de dispositivos de armazenamento de energia está atrelada ao uso de materiais de menor custo e que garantam maior densidade energética. Além disso, os processos de fabricação e a produção em escala são fatores significativos para o valor final do produto [1]. Devido à sua excelente estabilidade química e alta condutividade, materiais a base de carbono (C) estão sendo amplamente estudados como eletrodos de supercapacitores [2]. O Carbeto de Silício (SiC) tem aplicação em diversos setores tecnológicos devido as suas propriedades físico-químicas, desde componentes eletrônicos até materiais cerâmicos e proteção térmica em veículos espaciais [3]. Da mesma forma, estudos recentes concluíram que o carbeto de titânio (TiC) tem influência positiva nas propriedades elétricas necessárias para eletrodos.

<sup>1</sup> Instituto Tecnológico de Aeronáutica, marianamd95@gmail.com  
<sup>2</sup> Instituto de Aeronáutica e Espaço, mappsouza00@gmail.com  
<sup>3</sup> Instituto de Aeronáutica e Espaço, christian.dcta@gmail.com  
<sup>4</sup> Instituto Tecnológico de Aeronáutica, luizpardini@gmail.com

Nanocompósitos sinterizados a partir do carvão de titânio apresentaram boa resposta eletroquímica em filmes poliméricos, além das reações redox indicarem que polimerização a partir de nanopartículas de TiC produzem polímeros eletroativos sendo potencialmente usados em revestimentos antiestáticos e anticorrosivos [4].

No setor aeroespacial, o uso de dispositivos de armazenamento de energia está atrelado a sistemas de ignição, separação, atuadores, entre outras. Devido à alta capacidade de potência, esses dispositivos também são aplicados para a comunicação em missões interplanetárias, além dos capacitores híbridos aplicados em satélites de baixa órbita [5]. De acordo com a taxa de crescimento anual composta a demanda crescente impulsionada pelo setor aeroespacial irá impulsionar o mercado de supercapacitores crescendo de US\$ 409 milhões para US\$720 milhões até 2025, apresentando um aumento de 125 [2].

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento do material híbrido C/TiC/SiC obtido a partir do processo descrito por Alves et al [6] que utiliza o método hand lay-up, com impregnação de fibra de carbono por uma mistura de pó de silício e resina fenólica obtendo-se um compósito de fibra de carbono com matriz de carbono e Carvão de Silício, CRFC/SiC. Neste processo, a resina fenólica é utilizada como precursora do carbono vítreo que reagirá com o silício e resultará no SiC.

A caracterização dos materiais obtidos foi realizada por meio do DRX. Alguns materiais possuem estruturas cristalinas diferentes para um mesmo elemento como no caso do carbono (C). Estes materiais são conhecidos como alótropos sendo que a diferença entre as estruturas cristalinas está relacionada às condições de formação do arranjo cristalino. No caso do Ti é possível obter a transformação da estrutura por tratamento térmico no qual se observa o início da transição entre as estruturas hexagonal para cúbica de corpo centrado a partir de 882,5°C, também conhecidas, respectivamente, como fases  $\beta$  e  $\alpha$  do Ti [7,8]. No caso do carvão de silício, a transição entre a estrutura  $\beta$  (cúbica) para  $\alpha$  (hexagonal) ocorre a partir de 2000°C [9]. O conhecimento da estrutura cristalina de determinado material permite inferir o padrão de difração gerado por ele assim como é possível deduzir sua estrutura cristalina por meio do padrão de difração [10].

## 2. Metodologia

### 2.1 Caracterização das matérias-primas

- O grau de pureza foi fornecido diretamente pelo fornecedor;
- A granulometria foi realizada por difração a laser pelo equipamento MASTERSIZER 3000 da Malvern Instruments Limited e
- A análise de DRX foi realizada nas três etapas de processamento, acompanhando desde a compactação dos materiais precursores até o final. As análises foram feitas no equipamento Panalytical X Pert pro MPD com tubo de cobre e filtros de níquel com raios-X incidentes na amostra de comprimento de onda de 0,1541nm.

### 2.2 Processo de Fabricação

Seguindo o método da metalurgia do pó, após a obtenção dos componentes em pó foi realizada a maceração com auxílio do almofariz até a mistura ficar homogênea com proporção em massa de 40% de resina, 20% de grafite, 20% de titânio e 20% de silício. As pastilhas foram compactadas em molde rígido de 10mm sob 3Ton em prensa uniaxial a frio com 0,45g de mistura por molde.

O tratamento térmico foi dividido em três etapas: 1) realizar a polimerização da resina fenólica em ciclo controlado com temperatura variando entre 120 e 200°C; 2) o segundo tratamento a 1000°C com rampa de aquecimento na taxa de 2°C/min

<sup>1</sup> Instituto Tecnológico de Aeronáutica, marianamd95@gmail.com

<sup>2</sup> Instituto de Aeronáutica e Espaço, mappsouza00@gmail.com

<sup>3</sup> Instituto de Aeronáutica e Espaço, christian.dcta@gmail.com

<sup>4</sup> Instituto Tecnológico de Aeronáutica, luizpardini@gmail.com

para carbonizar a resina e obter o carbono vítreo e iniciar a reação entre C e Ti e 3) o tratamento final utilizou rampa de 12,5°C da temperatura ambiente até 1200°C e rampa de 8°C/min até temperatura máxima de 1600°C mantida por 2h.

Os dois últimos tratamentos foram realizados em atmosfera inerte de Argônio, prevenindo a oxidação do C a partir de 400°C.

### 3.Resultados e Discussão

Todas as matérias-primas possuem pureza mínima garantida pelo fornecedor de 99%.

O resultado da análise de tamanho de partícula permitiu caracterizar os materiais precursores compreendendo a dispersão no material final e como se comportariam na mistura. A resina fenólica apresentou maior tamanho com volume cumulativo de 90% de partículas menores que 77,8µm e apenas 10% inferiores a 7,52µm. Os resultados dos quatro materiais precursores estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados da análise de granulometria

A análise de DRX (Figura 1) em cada etapa do processamento apresentou as alterações de estrutura cristalina e as reações decorrentes dos tratamentos térmicos.

Figura 1 - Resultado da análise de DRX do material híbrido após os tratamentos térmicos

Conforme observado, não há alteração entre as etapas de prensagem e polimerização, 27 e 200°C respectivamente, o grafite/carbono e o titânio apresentam estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) enquanto o silício apresenta estrutura cúbica de face centrada (CFC).

A partir do tratamento térmico a 1000°C, não há presença do TiH<sub>2</sub> [8] e seria possível identificar o β-Ti pela estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), entretanto verifica-se a formação dos carbeto de titânio TiC e Ti<sub>2</sub>C, resultado da reação do Ti com o C. Nota-se que há formação do carbeto de titânio em duas fases cristalinas. Segundo o modelo apresentado por Fiore et al [11], a composição do binário Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> pode ser observada a aproximadamente 530°C, é possível observar picos deste elemento após o tratamento de 1000°C no qual se obtém o Ti.

Após o tratamento final a 1600°C, não há indícios do binário Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> e o TiC apresenta estrutura cristalina cúbica mais estável. Adicionalmente, verifica-se a formação do β-SiC de estrutura cúbica. A presença do α-SiC pode ser justificada pela liberação de energia decorrente da reação exotérmica de formação que libera 68Kcal/mol na interface da reação resultando em um aumento de temperatura de até 400°C, suficiente para a transformação de fase de β-SiC para α-SiC. [10]

### 4.Conclusão

O material híbrido C/TiC/SiC foi obtido por uma metodologia de baixo custo, simples e sem adição de componentes tóxicos seguindo processo da metalurgia do pó amplamente utilizados na indústria. Além disso, o composto obtido apresenta a fase mais estável dos componentes iniciais o que indica propriedades atrativas para a indústria avançada conforme verificado em DRX. Portanto, o método empregado se demonstrou eficaz na obtenção do material indicando novas possibilidades na fabricação de componentes térmicos e elétricos.

<sup>1</sup> Instituto Tecnológico de Aeronáutica, marianamd95@gmail.com

<sup>2</sup> Instituto de Aeronáutica e Espaço, mappsouza00@gmail.com

<sup>3</sup> Instituto de Aeronáutica e Espaço, christian.dcta@gmail.com

<sup>4</sup> Instituto Tecnológico de Aeronáutica, luizpardini@gmail.com

- [1] BORAH R., HUGHSON F.R., JOHNSTON J., NANN T. (2020). On battery materials and methods. *Materialstoday ADVANCES* Vol.6, 100046.
- [2] FARIA, L. K. F. Obtenção e caracterização de matrizes híbridas de Carbono/SiC para aplicação em eletrodos supercapacitores. 101 f. Dissertação de mestrado em Sistemas Espaciais, Ensaios e Lançamentos – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2020.
- [3] Florian, M.; ; Carvalho, L. E.; Iha, K.; Graça, M. L. A.; Cairo, C. A. A. Compósitos SiCf /SiC utilizados em sistemas de proteção térmica. *Cerâmica*, 51(319), 280–284, São Paulo, 2005.
- [4] I. Radja, H. Djelad, E. Morallon, A. Benyoucef. Characterization and electrochemical properties of conducting nanocomposites synthesized from p-anisidine and aniline with titanium carbide by chemical oxidative method, *Synthetic Metals*. Vol 202, 25-32. 2015.
- [5] TRINDADE R. H. L. (2006). Estudo das características de baterias recarregáveis possíveis de serem utilizadas no projeto Satélite Universitário, ITASAT. XII ENCITA. São José dos Campos, Brasil.
- [6] Alves, S. C. N.; Ferreira, A.; Souza, M. A. M., & Pardini, L. C. Manufacturing and characterization of hybrid carbon/sic matrix composites by in situ reaction of silicon and polymeric carbon. *Materials Research Express*, 5(11), 2018.
- [7] Pereira, R.M. Desenvolvimento da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (TNTZ) por metalurgia do pó para aplicações biomédicas. 127f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Área de Materiais, Manufatura e automação – Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos, 2020.
- [8] Donachie Jr., M.J.; *Titanium: A Technical Guide*; ASM International, Metals Park, Second Edition, Ohio, USA, 2000, 381 p.
- [9] Fonseca Filho, H. D. da; Lopes, G. A. de C. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X. *Estação Científica (UNIFAP)*, 3(1), 31–45, Macapá, 2013.
- [10] Souza, M. A. M. Avaliação e qualificação do uso de tomografia de raios-X no acompanhamento do processamento de compósitos híbridos CRFC/SiC. 100f. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá 2019.
- [11] Fiore, M. Otimização termodinâmica do sistema binário Ti-Si. 2016. 98f. Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Material híbrido, Carbono, DRX, Carbetos de Silício, Carbetos de Titânio

<sup>1</sup> Instituto Tecnológico de Aeronáutica, marianamd95@gmail.com

<sup>2</sup> Instituto de Aeronáutica e Espaço, mappsouza00@gmail.com

<sup>3</sup> Instituto de Aeronáutica e Espaço, christian.dcta@gmail.com

<sup>4</sup> Instituto Tecnológico de Aeronáutica, luizpardini@gmail.com