AVALIAÇÃO DA SINTERIZAÇÃO DO SiC VIA FASE LÍQUIDA UTILIZANDO COMO ADITIVO O SISTEMA Al_2O_3/Dy_2O_3

M. R. Oliveira(1), I. Atílio(1), G. C. R. Garcia(1), S. Ribeiro(1).
(1) Universidade de Sao Paulo (USP) - Escola de Engenharia de Lorena (EEL)
Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR)
Estrada Santa Lucrecia s/n, Bairro Mondezir, CEP 12600-970, CP 116,
Lorena SP
mroliveira@ppgem.eel.usp.br

O objetivo deste trabalho foi estudar a sinterização do SiC via fase líquida com aditivos ainda não estudados, Al_2O_3/Dy_2O_3, com 10% em volume. Os pós foram misturados, secos, desaglomerados e compactados em prensa uniaxial e isostática. Foi estudado a temperatura de fusão dos aditivos e amostras foram sinterizadas nas temperaturas de 1900, 1950 e 2000ºC por 60 minutos com análise de fases por difração de raios X. A temperatura de fusão obtida foi de 1820ºC com ângulo de molhamento de 31º. A 1950ºC, houve densificação de 93% reduzindo para 90% a 2000ºC, com retração linear média de 17%, transformação de fase do β-SiC para o α-SiC e formação da fase $Dy_3Al_5O_{12}$ em todas temperaturas de sinterização. Os resultados mostraram que para uma maior densificação, a temperatura de 1950ºC é suficiente na sinterização, temperatura onde há um baixo ângulo de molhamento, transformação de fase do SiC e formação da fase $Dy_3Al_5O_{12}$.

Palavras-chave: SiC, sinterização via fase líquida, Dy_2O_3.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, muito esforço tem sido colocado para o desenvolvimento de cerâmicas estruturais, devido a sua demanda na indústria e sua utilidade em condições severas. Entre elas, o carbeto de silício, SiC, têm sido muito estudado devido às suas ótimas propriedades mecânicas em altas e baixas temperaturas, baixa densidade, excelente resistência à corrosão e boa resistência ao choque térmico [(1)].

A unidade estrutural fundamental do SiC é formada por um tetraedro de SiC, com um átomo de silício no centro e quatro átomos de carbono nos vértices (ou um átomo de carbono no centro e 4 átomos de silício nos vértices)[2].

Pode-se destacar seu uso em semi-condutores industriais, componentes para motores, partes de foguetes, como abrasivos, refratários, como componentes de defesa (coletes pessoais - cerca de 50% mais leves que as convencionais fabricadas de aço), em tanques de guerra, componentes de elevado desempenho para engenharia mecânica, componentes de mancais, etc [3,4].

A densificação de carbetos de silício é difíceis sem a presença de aditivos devido a forte ligação covalente entre Si-C e baixo coeficiente de difusão entre os dois elemntos químicos. Dependendo do tipo de aditivo utilizado, SiC pode ser sinterizado via fase sólida ou líquida. A sinterização do SiC via fase sólida utilizando aditivos como carbono e boro tem sido utilizados para componentes mecânicos em industrias, porém o baixo valor de resistência a flexão e de tenacidade à fratura torna inadequado seu uso em muitas aplicações, porém possuem boas propriedades em altas temperaturas. Já a sinterização via fase líquida, pode fornecer melhoras nas propriedades mecânicas do SiC, mas possuem baixas propriedades mecânicas em temperaturas superiores a 1200ºC [5]. Ocorre através dos seguintes estágios: rearranjo de partículas, dissolução-reprecipitação e coalescência. No primeiro estágio, há a formação de um líquido que molha o sólido, juntando as partículas por capilaridade, gerando elevada densificação, podendo chegar a valores aproximados de 85 a 90% da densidade, de forma praticamente instantânea. No segundo estágio ocorre a dissolução do material no meio líquido e a sua posterior reprecipitação na superfície das partículas maiores. O último estágio há a remoção final de poros e o crescimento de grão [6].

A força motriz para o processo de sinterização é a redução da energia de superfície do sistema. A presença de fase líquida gera energias de superfícies que devem ser consideradas, nomeadas: liquido/vapor γ_{lv} e líquido/sólido γ_{ls}. Quando um líquido é colocado em uma superfície sólida, ou ele irá molhar e espalhar a superfície ou ficará em forma de uma gota. O nível de molhamento e se o sistema está sendo molhado ou não é quantificado pelo ângulo de contato de equilíbrio (θ) que forma entre o liquido e o sólido, definido pela figura 1. O simples balanço de forças indica, que no equilíbrio de acordo com a equação A:

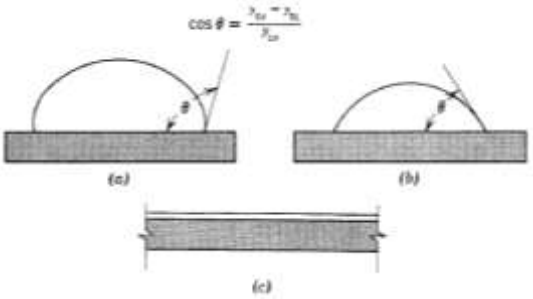

Figura 1 – Ângulo de contato entre sólido e líquido

$$\gamma_{sv} = \gamma_{ls} + \gamma_{lv} \cos\theta \qquad (A)$$

Altos valores de γ_{sv} e baixos valores de γ_{ls} e/ou γ_{lv} promove molhamento. Uma condição necessária para a sinterização via fase liquida ocorrer é que o ângulo de contato deve estar entre 0 e 90º, onde o sistema está sendo molhado. Para sistemas em que não há molhamento, o líquido formará gotas nos poros, e a sinterização ocorrerá via estado sólido [7].

De acordo com a literatura, os sistemas de aditivos formados por óxidos de terras raras e alumina são bons densificadores de SiC sinterizados via fase líquida, chegando a 99% em densificação no sistema Y_2O_3/Al_2O_3[8], 96% no sistema La_2O_3/Al_2O_3[9] e 93% utilizando Sm_2O_3/Al_2O_3[10].

Sistema de aditivos Dy_2O_3/Al_2O_3

Como aditivos de sinterização via fase líquida muitos óxidos já foram estudados, entre eles os óxidos de Sm_2O_3, La_2O_3, Y_2O_3[10-13], entre outros, o óxido de disprósio ainda não foi estudado como aditivo na sinterização do SiC via fase liquida e este sistema de aditivo não possui diagrama de fases disponível. Para a determinação do ponto eutético deste sistema**,** importante para a determinação do ciclo de sinterização**,** optou-se por tomar como base e ponto de partida os sistemas conhecidos, por exemplo, Al_2O_3-Y_2O_3, Al_2O_3-La_2O_3 e Al_2O_3-Sm_2O_3 pois possuem um comportamento semelhante. Na figura 2 são mostrados os diagramas de fases para Al_2O_3-Y_2O_3, Al_2O_3-La_2O_3, Al_2O_3-Sm_2O_3 e Al_2O_3-Yb_2O_3. Percebe-se que os sistemas RE_2O_3 desconhecidos com boa aproximação. Logo, pela não disponibilidade do diagrama de fase do sistema estudado, foram produzidas misturas com composições supostamente próximas das eutéticas dos aditivos Yb_2O_3/Al_2O_3,

mostrados na figura 2 pela reta tracejada, com fração molar de aproximadamente 0,8 de Al_2O_3.

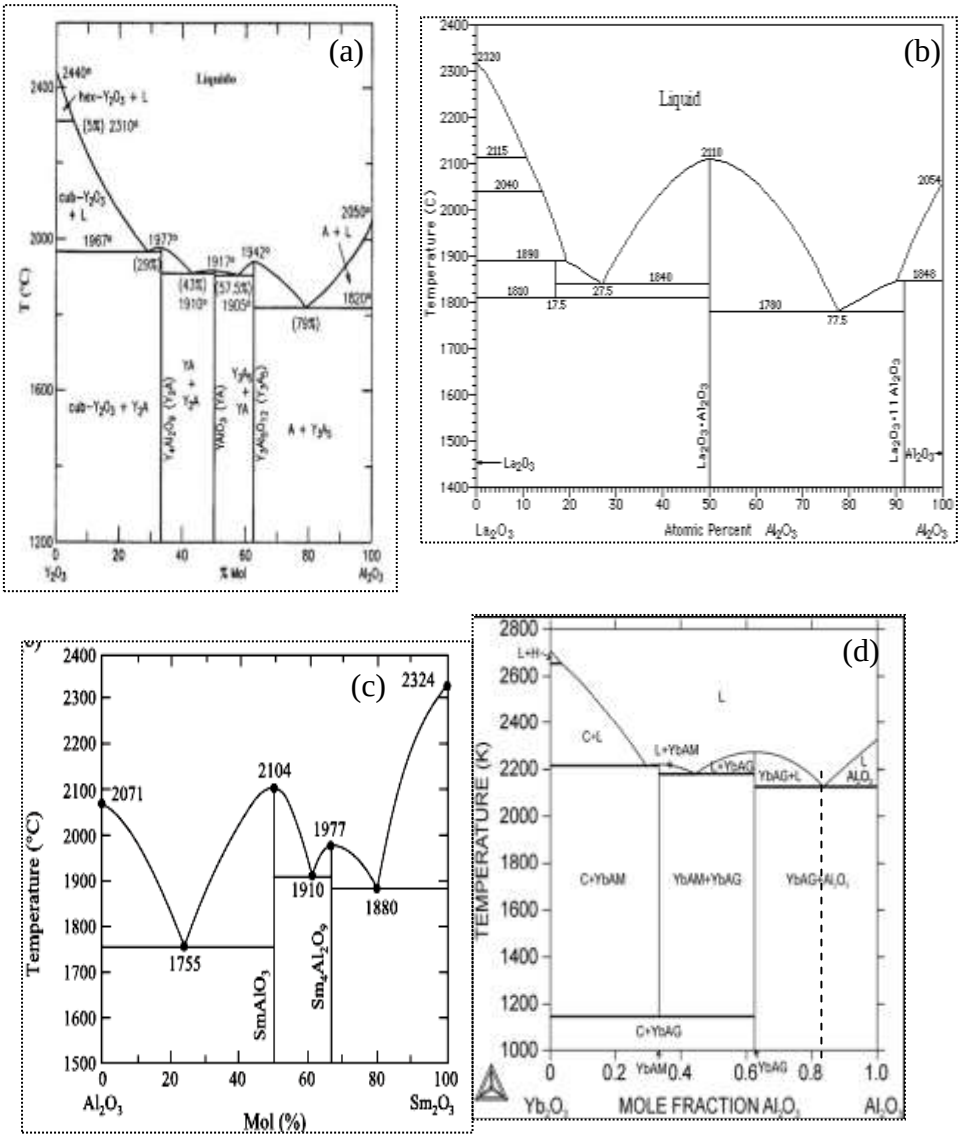

Figura 2-Diagramas de fases para os sistemas: (a) Al_2O_3-Y_2O_3 [11], (b) Al_2O_3-La_2O_3 [12], (c), Al_2O_3-Sm_2O_3 [10] e (d) Al_2O_3-Yb_2O_3 (calculado) [13].

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi estudada uma composiçao de SiC +Dy_2O_3/Al_2O_3, com 90% em volume de SiC e 10% em volume da mistura eutética. Para isso, foram feitas misturas de SiC com as respectivas misturas de óxidos, procurando trabalhar com composições eutéticas de menores pontos de fusão, com base no diagrama de fases do sistema Yb_2O_3-Al_2O_3, com o propósito de sinterizar em temperaturas mais baixas para evitar uma série de reações de degradação do SiC.

Materiais utilizados.

Para realização desse trabalho foram usadas as seguintes matérias-primas de alta pureza:

- Carbeto de silício-SiC tipo GRADE BF-12 da Hermann C. Starck (HCST).
- Óxido de alumínio -Al_2O_3 da Baikalox, com 99,99% de pureza.
- Óxido de disprósio - Dy_2O_3 da ABCR GmbH&Co.KG, 99,9% de pureza.
- Álcool Isopropílico-Isopropanol (C_3H_8O): tipo P.A. da Synth, pureza de 99,9%.
- Argônio (Ar) gasoso: Tipo 5.0 analítico, fornecido pela Lide, com pureza mínima de 99,999%.

Preparação dos pós e prensagem.

Os pós das misturas de aditivos foram pesados em balança de precisão 0,001g e misturados em moinho de atrição por 30 minutos a 1000 rpm, em meio de álcool isopropílico e bolas de nitreto de silício. Em seguida, foi adicionado SiC ao moinho, por uma hora. Após o processo de moagem, a suspensão foi seca em um evaporador rotativo, com recuperação do álcool a 90ºC. Feita a secagem, o material foi desaglomerado em peneiras ABNT 40 e compactadas em prensa uniaxial com dupla ação de pistões, produzindo amostras com as seguintes dimensões: 65mm de comprimento, 6 mm de largura e 7 mm de altura. As amostras foram prensadas em 3 ciclos: 2 de 12 MPa por 10 segundos e um ciclo de 25 MPa por 1 minuto seguida de prensagem isostática a 300 MPa, no CTA/AMR-São José dos Campos.

Determinação do ponto de fusão do sistema de aditivos.

Para a determinação do ciclo do sinterização das amostras, foi realizado experimentalmente, segundo a norma DIN 57130, a determinação do ponto de fusão do sistema Dy_2O_3/Al_2O_3. Pós da mistura de aditivos Dy_2O_3/Al_2O_3 foram prensados em matriz cilíndrica e levados ao forno de resistência de grafite, Thermal Technology Inc., tipo 1000-4560-FP20, até que houvesse sua fusão, tomando a forma de meia esfera, como descrito pela norma citada anteriormente. A evolução da forma da amostra foi acompanhada com uma câmera acoplada KODO CCD COLOUR com lente objetiva 4/50 mm com anel adaptador, um computador com placa de captura

de imagem YC+ Mono, Matrox II e pirômetro para a determinação do aumento da temperatura durante o processo.

Sinterização.

Após serem prensadas isostaticamente, as amostras foram colocadas em cadinho de grafite, envolvidas em uma cama protetora e levadas ao forno com resistência de grafite. A atmosfera de argônio foi utilizada durante a sinterização, pois em trabalhos anteriores a mesma já foi testada mostrando-se satisfatória. As composições, em % massa, das matérias primas utilizadas na cama protetora estão descritas a seguir:

-88% em massa da mistura SiC e aditivo (80% de SiC e 20% em aditivo);

-10% em massa de BN;

-2% em massa de C;

Após a determinação do ponto de fusão do sistema de aditivo, foram propostos os seguintes ciclos de sinterização mostrados na figura 3, a fim de obter uma maior densidade das amostras, com consequente diminuição da porosidade. Inicialmente as amostras foram aquecidas até o ponto de fusão da mistura de aditivos (Tf) em vácuo, com o tempo do primeiro patamar de 30 minutos e taxa de aquecimento de 25ºC/min. Durante este patamar, inicia-se a fusão dos sistemas de aditivos, molhando as partículas de SiC, essencial para a sinterização via fase líquida. Antes do início do primeiro patamar, houve a injeção de argônio a 1000ºC.

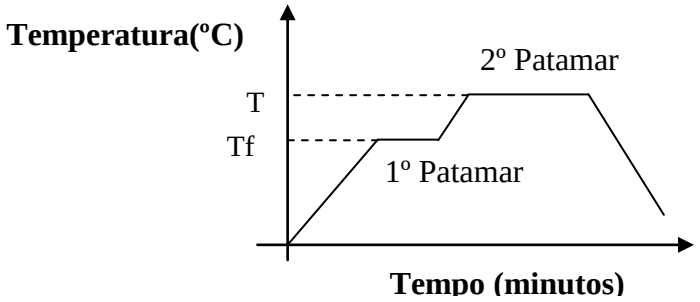

Figura 3 – Ciclo de sinterização utilizado.

Em seguida, foram feitos três ciclos diferentes variando a temperatura “T“ em 1900, 1950 e 2000ºC por 60 minutos e taxa de aquecimento de 18 ºC/min. Após o

término do segundo patamar, as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente com taxa de resfriamento de 35 ºC/min.

Caracterização.

As fases cristalinas foram identificadas por difração de raios X, utilizando-se radiação Cu-K_α com varredura entre 10º e 90º, aplicando-se passo de 0.05º e 3s de contagem em um difratômetro de raios X, Seifert ID 3003 com filtro de níquel, instalado no DEMAR/EEL/USP.

Para resultados de densidades reais das amostras após sinterização, pós das amostras sinterizadas nas temperaturas de 1900, 1950 e 2000ºC foram peneirados em peneiras de 325 “mesh” e analisados por picnometria de hélio, no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais/INPE, em Cachoeira Paulista/SP. Já as medições das amostras após a sinterização para a determinação da densidade e a retração linear média pelo método geométrico foram feitas com auxílio de um paquímetro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ponto de fusão do sistema de aditivos.

Após o acompanhamento do processo de aquecimento da mistura dos óxidos no interior do forno, mostrado na figura 4, determinou-se a temperatura de fusão do sistema, a partir da mudança do formato do corpo-de-prova para a forma de meia esfera, na temperatura

a) b) c) d) e)

Figura 4 - Evolução da forma da amostra prensada do sistema Al_2O_3/Dy_2O_3

A figura 4 mostra a progressão da mudança de forma da amostra cilíndrica no interior do forno até o formato de meia esfera para a determinação da temperatura de fusão, mostrado em d) conforme a norma, na temperatura de 1820ºC e ângulo de molhamento de aproximadamente 31º. O ângulo de molhamento diminui com o aumento da temperatura, para aproximadamente 13º em f), mostrando que o

sistema de aditivos tem um bom molhamento no SiC, característica indispensável para uma boa densificação durante a sinterização via fase líquida.

Sinterização.

Após a preparação das amostras, descrito anteriormente nos procedimentos experimentais, estas foram sinterizadas em forno tipo ASTRO, com diferentes ciclos de sinterização a fim de avaliar sua densificação e transformações de fases. A tabela 1 mostra os resultados obtidos para o sistema de aditivo e carbeto de silício, onde a $\rho_{mistura}$ foi calculada segundo a regra das misturas, obtendo os valores de 3,34 g/cm^3 para SiC+Al_2O_3+Dy_2O_3.

Tabela 1 – Resultados obtidos para as amostras de SiC+Al_2O_3+Dy_2O_3 sinterizadas por uma hora nas temperaturas indicadas.

SiC+Al_2O_3+Dy_2O_3						
	$\bar{\rho}_{verde}$	$\frac{\bar{\rho}_{verde}}{\rho_{mistura}} \times 100$	$\bar{\rho}_{sint}$	ρ_{real}	$\frac{\bar{\rho}_{sint}}{\rho_{real}} \times 100$	**Retração linear(%)**
1900ºC	1,864 ± 0,02	55,80 %	3,207 ± 0,05	3,592	89,28%	17,000 ± 0,17
1950ºC	1,893 ± 0,03	56,66%	3,277 ± 0,05	3,530	92,83%	17,216 ± 0,14
2000ºC	1,857 ± 0,03	55,59%	3,240 ± 0,05	3,602	89,95%	17,342 ± 0,20

em que:

$\bar{\rho}_{verde}$: massa específica média das amostras a verde, em g/cm^3;

$\bar{\rho}_{sint}$: massa específica média das amostras sinterizadas, em g/cm^3;

ρ_{real}: massa específica real, obtida por picnometria a hélio, em g/cm^3;

$\frac{\bar{\rho}_{verde}}{\rho_{mistura}} \times 100$: densidade percentual média das amostras a verde;

$\frac{\bar{\rho}_{sint}}{\rho_{real}} \times 100$: densidade percentual média das amostras após sinterização;

Os resultados mostram que a densificação das amostras foi maior na temperatura de sinterização de 1950º, chegando a aproximadamente 93%, resultado que se assemelha aos valores encontrados na literatura[8-10], indicando uma boa molhabilidade deste sistema de aditivo no SiC. A diminuição da densificação das amostras a 2000ºC pode indicar um início do aumento dos tamanhos dos poros residuais nas amostras, devido a maior temperatura utilizada. Esses resultados

serão melhor avaliados após a caracterização das amostras por MEV. Já a retração linear média, do comprimento, foi praticamente constante para as três temperaturas de sinterização, de aproximadamente 17%.

Análise das fases cristalinas

A figura 5 identifica as fases presentes nas amostras de SiC com os sistemas de aditivos $SiC+Al_2O_3/Dy_2O_3$ determinadas por difração de raios X. Os difratogramas apresentados indicam a transformação de β-SiC (polítipo 3C, ficha JCPDS 2911-29) em α-SiC (polítipo 2H, ficha JCPDS 2911-30) em todas as temperaturas de sinterização, mas ainda havendo β-SiC na temperatura final, de 2000ºC. Houve a formação da fase $Dy_3Al_5O_{12}$ (ficha JCPDS 2210-93) reação que ocorreu durante a fusão do sistema de aditivo Al_2O_3/Dy_2O_3.

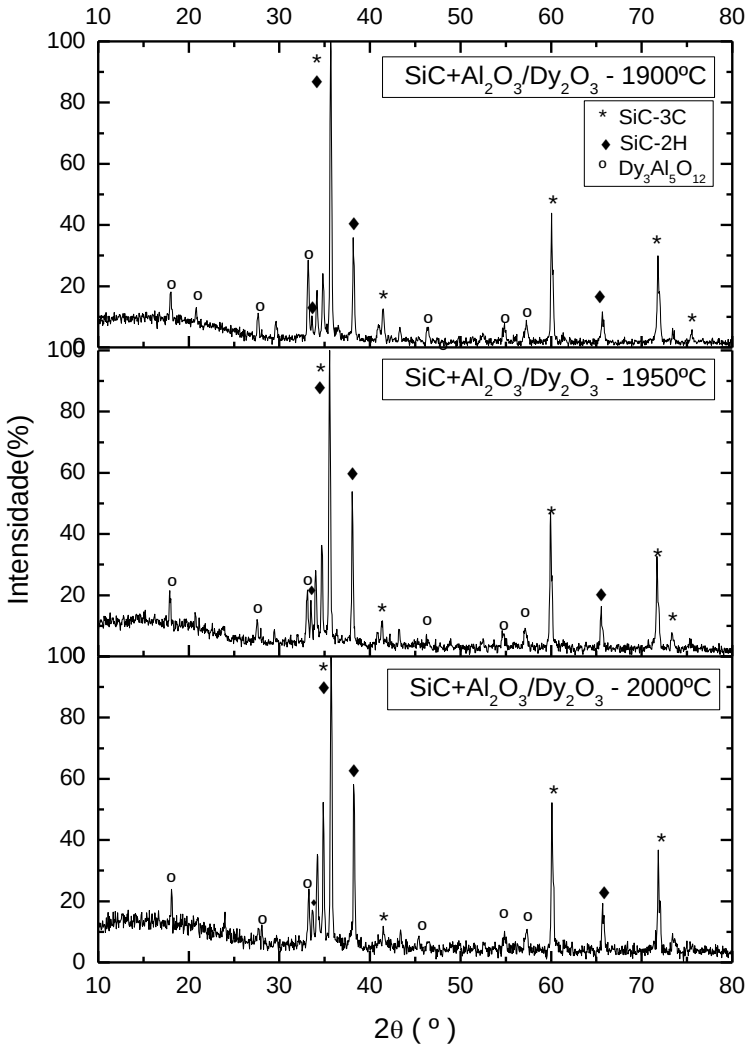

Figura 5 - Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas de $SiC+Al_2O_3/Dy_2O_3$

CONCLUSÕES

A temperatura de fusão da mistura eutética Al_2O_3/Dy_2O_3 encontrada foi de 1820ºC com ângulo de molhamento de 31º, resultados importantes para a determinação do ciclo de sinterização e a eficácia da molhabilidade do sistema de aditivos no SiC durante o processo. Houve uma maior densificação das amostras de SiC com o sistema de aditivos Al_2O_3/Dy_2O_3, de aproximadamente 94% a 1950ºC, com diminuição da densificação a 2000ºC que será melhor avaliada após a caracterização por MEV. Já a retração linear média das amostras foi de aproximadamente 17% em todas as temperaturas estudadas.

Durante a sinterização das amostras houve a transformação de fase do β-SiC para o α-SiC nas três temperaturas de sinterização avaliadas e formação da fase $Dy_3Al_5O_{12}$ resultante da reação após a fusão entre os óxidos Al_2O_3 e Dy_2O_3, fase que será melhor estudada, indicando uma possível melhora nas propriedades mecânicas do SiC. Os resultados obtidos indicam que o sistema de aditivos possui uma tendência de alta densificação do SiC, aumento que será melhor avaliado variando parâmentros na sinterização via fase líquida.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena; a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Processo 2010/51925-6; ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela bolsa de Mestrado, processo 148247/2010-5, e pela bolsa de Produtividade em Pesquisa, processo 304770/2010-2 e a CAPES, pela bolsa de Doutorado, processo 33002088001P4.

REFERÊNCIAS

(1) C.RODRIGUEZ; A. MUNOZ; A. DOMINGUEZ-RODRIGUEZ. Effect of atmosphere and sintering time on the microstructure and mechanical properties at high temperatures of α-SiC sintered with liquid phase Y_2O_3–Al_2O_3. Journal of the European Ceramic Society v.26, p.2397–2405, 2006.

(2) V.A.IZHEVSKYI, L.A.GENOVA, J.C.BRESSIANI, A.H.A.BRESSIANI**.** Review article: Silicon Carbide. Structure, Properties and Processing. Cerâmica, v. 46, p.1-28, 2000.

(3) CERADYNE, inc. Advanced Technical Ceramics. Disponível em: http://www.ceradyne.com.apdef.htm. Acesso em: 30 de agosto de 2002.

(4) H. C. Starck Ceramics, Disponóvel em : www.hcstarck-ceramics.de. Acesso em: 15 de Agosto de 2011.

(5)YOU ZHOU, KIYOSHI HIRAO, YUKIHIKO YAMAUCHI, SHUZO KANZAKI. Tailoring the mechanical properties of silicon carbide ceramics by modification of the intergranular phase chemistry and microstructure. Journal of the European Ceramic Society, v. 22, n. 14-15, p. 2689-2696, 2002.

(6) KWON O. H., “Liquid Phase Sintering”, Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses, ASM International, Samuel J. Schneider (Technical Chairman), V.4, pp.285-290, 1991.

(7) M.W. BARSOUM, Fundamentals of Ceramics. 1 edition. New York: Taylor & Francis, 2002, 604 p.

(8) TAGUCHI, S.P. Estudo das interações dos sistemas SiC+Al2O3/Y2O3 e SiC+AlN/Y2O3 em temperaturas elevadas visando um melhor entendimento da sinterização de cerâmicas de SiC. 2005, 160p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, EEL/USP, Lorena.

(9) BALESTRA, R.M. Sinterização de SiC via fase líquida usando mistura de La2O3 e Al2O3 – microestrutura e propriedades mecânicas. 2009, 142p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, EEL/USP, Lorena.

(10) CHEN, Z**.** Pressureless sintering of silicon carbide with additives of samarium oxide and alumina. Materials Letters, v.17, p. 27-30, 1993.

(11) ADYLOV, G. T.; VORONOV, G. V.; MANSUROVA, E. P.; SIGALOV, I. M.; URAZAEVA, E. M. System Y_2O_3-Al_2O_3. In: Roth, R. S. Phase diagrams for ceramist. The American Ceramic Society**,** v.XI, p.107, 1995.

(12) LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; MCMURDIE, H. F**.** Phase Diagrams for Ceramists. 3º edição. Ohio: The American Ceramic Society, 1974, 122 p.

(13) FABRICHNAYA, O.; SEIFERT, H. J. Thermodynamic assessment of the ZrO_2-Yb_2O_3-Al_2O_3 system. Freiberg University of Mining and Technology, Institute of Materials Science, Gustav-Zeuner-Str. 5, 09599 Freiberg, Germany.

EVALUATION OF LIQUID-PHASE SINTERING SIC USING AS ADDITIVE THE SYSTEM Al_2O_3/Dy_2O_3.

ABSTRACT

The objective of this work was to study the liquid-phase sintering SiC with additives that has not been studied yet, Al_2O_3/Dy_2O_3, with 10% in volume. The powders were mixed, dried, and pressed in unixial and isostatic pressing. It was studied the melting temperature of the additives and bars were sintered at temperatures of 1900, 1950 e 2000 ºC, with averaged linear shrinkage of 17%, phase transformations of β-SiC into α-SiC and formation of $Dy_3Al_5O_{12}$ at all temperatures. The results showed that for further densification, the temperature of 1950 ºC is enough for a higher densification, with a low wetting angle, transformations of SiC and formation of $Dy_3Al_5O_{12}$.

Key-words: SiC, liquid-phase sintering, Dy_2O_3.