

SINTERIZAÇÃO SEM PRESSÃO DE ZrB_2 COM ADIÇÕES DE SiC

¹ M.O. Juliani, ² V.A. H. Rodrigues, ² R. M. Rocha

¹ Escola de Engenharia de Lorena-EEL-USP

² Instituto de Aeronáutica e Espaço-Divisão de Materiais (AMR)

Pça. Marechal do Ar Eduardo Gomes, 50-S. José dos Campos-SP-12228-904

rosa.rocha11@gmail.com

RESUMO

O diboreto de zircônio (ZrB_2) é um material que lidera a categoria de cerâmicas de ultra-alta temperatura devido suas propriedades únicas, dentre elas o seu elevado ponto de fusão (3245 °C) e baixa densidade em relação aos demais materiais desta categoria (6,09 g/cm³). Estas propriedades o tornam um potencial candidato para aplicação em sistemas de barreira térmica em veículos hipersônicos e de reentrada atmosférica. Neste trabalho, foi avaliado o efeito da adição de carbetto de silício (SiC) na sinterização sem pressão do ZrB_2 . Foram preparadas misturas com concentrações em volume de 10, 20 e 30 % de SiC. A mistura foi realizada em moinho planetário com esferas de SiC por 4 h em álcool isopropílico. Foram realizadas duas sinterizações, uma a 1900 °C/1h e outra a 2000 °C /1h. A adição de SiC proporcionou um aumento na densificação com o aumento de sua concentração na amostra. As amostras sinterizadas a 1900 °C apresentaram densificação máxima de 90 %DT para as amostras com 30 %vol de SiC. Ao passo que as amostras sinterizadas a 2000 °C proporcionaram uma densificação de 82,5 a 91,0 %DT para amostras sem SiC e com 30 %vol. de SiC, respectivamente.

Palavras-chave: ZrB_2 , cerâmicas de ultra alta temperatura, SiC, sinterização.

INTRODUÇÃO

O ZrB_2 , sendo um boreto de metal de transição, possui elevado ponto de fusão (3245 °C) devido a sua forte ligação covalente, e é classificado como uma cerâmica de ultra alta temperatura (UHTC). Além de elevado ponto de fusão, os diboretos possuem elevada condutividade térmica e elétrica. Dentre os materiais que fazem parte dessa classificação, o ZrB_2 possui a menor densidade teórica (6,09 g/cm³). A combinação dessas características faz com que o ZrB_2 seja qualificado para aplicações aeroespaciais tais como veículos aéreos supersônicos, sistemas de propulsão de foguetes e bordos de ataque para veículos de reentrada na atmosfera ⁽¹⁾. Também são usados em estruturas submetidas a elevadas temperaturas, como ferramentas de corte, cadinhos para metal fundido, eletrodos para altas temperaturas e tubos de termopares ^(2,3).

O elevado ponto de fusão e elevada pressão de vapor de seus constituintes dificultam a sinterização do pó de ZrB_2 ⁽⁴⁾. A utilização de aditivos de sinterização apresenta uma melhora na sinterabilidade através da diminuição da temperatura de sinterização. Materiais de alta densidade podem ser obtidos a temperaturas menores do que a necessária através da formação de uma fase líquida durante a sinterização. Entretanto, a fase secundária ou contorno de grão dessa fase derivados dos aditivos de sinterização podem deteriorar as propriedades dos respectivos materiais ⁽⁵⁾. No presente trabalho foram usadas adições de SiC como um reforço do ZrB_2 , reduzindo sua densidade relativa pois a densidade teórica do SiC (3,21 g/cm³) e seu coeficiente de expansão térmica são relativamente menores. Além de melhorar características da liga como a condutividade térmica e oxidação ⁽⁶⁾.

Com a finalidade de garantir essas propriedades favoráveis a aplicações industriais, é necessário o controle dos parâmetros de processamento tais como tamanho de partícula do pó, composição e temperatura de sinterização ⁽⁵⁾. Concluindo, para atingir uma densidade elevada, esses parâmetros devem ser profundamente estudados e analisados, pois a resistência mecânica e a corrosão são adversamente afetadas pela porosidade em corpos sinterizados ⁽⁴⁾. O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo da sinterização do ZrB_2 sem pressão. Dentro deste contexto, foi realizado o estudo do efeito do tamanho de partícula do ZrB_2 e adições de SiC na sinterização sem pressão.

MATERIAIS E MÉTODOS

O ZrB_2 utilizado é um pó comercial da empresa ESK de granulometria grossa e o SiC da marca H.C. Starck (F-12) de granulometria fina. Inicialmente o pó foi submetido ao processo de moagem em um moinho planetário de alta energia, com esferas de 6 mm de SiC e adição de álcool isopropílico durante 4 h. Após o término da moagem o material foi seco e passado em peneira malha 65 *mesh* para separar o pó das esferas de moagem. Os pós foram caracterizados para a determinação da distribuição do tamanho de partículas pelo método de difração a laser (Malvern - Mastersizer 2000) e sua morfologia foi observada por microscopia eletrônica de varredura (LEO - 435 VPI). Para verificar a contaminação dos pós pelo meio de moagem de SiC foi realizada análise química elementar por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (Panalytical - Axios Advanced) e Difração de Raios X (Panalytical - X'Pert Pro).

As misturas foram feitas da mesma maneira em moinho planetário por 4h e esferas de SiC. Foram realizadas misturas com as concentrações de 10, 20 e 30 % em volume de SiC. Para a compactação foi utilizado 1 % em massa de PVA preparado em solução de 10% em massa. As amostras foram compactadas uniaxialmente a frio, em matrizes de aço, na forma de pastilhas circulares com 20 mm de diâmetro. A compactação foi executada utilizando-se uma prensa hidráulica uniaxial com carga de compactação de 62 MPa. Após essa etapa, as amostras obtidas foram compactadas isostaticamente a frio a 300 MPa. A densidade à verde das pastilhas foi calculada levando em consideração a massa das pastilhas e o volume calculado através de suas dimensões.

As pastilhas compactadas foram colocadas em uma navícula de grafite flexível e inseridas dentro de um cadinho de grafite. A sinterização foi feita em forno Spemby com elemento resistivo de grafite com taxa de aquecimento de 30 °C/min até 1900-2000 °C (temperatura de sinterização) com patamar a 1 h em atmosfera inerte de argônio. As pastilhas sinterizadas foram analisadas quanto a densificação pela medida da massa específica aparente pelo princípio de Arquimedes e porosidade. Foi realizada observação microestrutural da superfície de fratura das pastilhas sinterizadas por MEV, utilizando elétrons retroespalhados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos pós

O tamanho de partículas e a morfologia do ZrB_2 foram analisados antes e após a moagem de 4 h. A distribuição do tamanho de partículas (Fig. 1) mostra um tamanho médio de partículas do pó ZrB_2 de 14,3 μm para a amostra sem moagem e 11,5 μm para a amostra moída por 4 h, resultando em uma diminuição do tamanho de partículas através da moagem. O efeito da moagem de 4 h, dado pela diminuição do tamanho do diâmetro, é evidenciada nas curvas cumulativas e histogramas da distribuição do tamanho de partícula (Fig. 1).

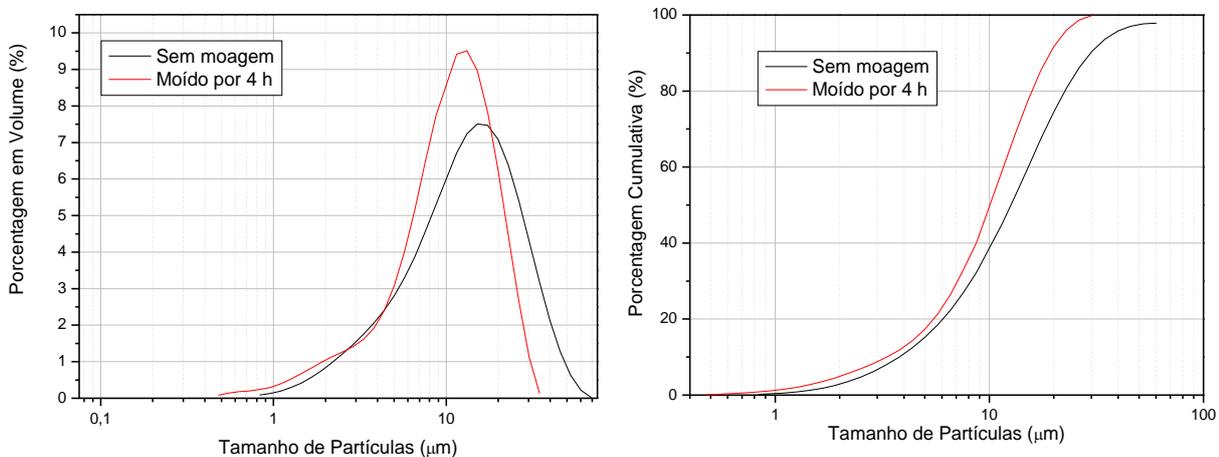


Fig. 1. Gráficos da distribuição do tamanho de partículas unimodal para amostra sem moagem e moída por 4 h em porcentagem de volume e cumulativa, respectivamente.

Foram realizadas imagens de MEV por elétrons secundários do pó de ZrB_2 sem moer e moído por 4 h. As imagens mostram partículas facetadas com grande índice de aglomerados e relativa diminuição do tamanho de partículas comparados ao pó inicial. A Figura 2 apresenta duas imagens correspondentes a estes pós.

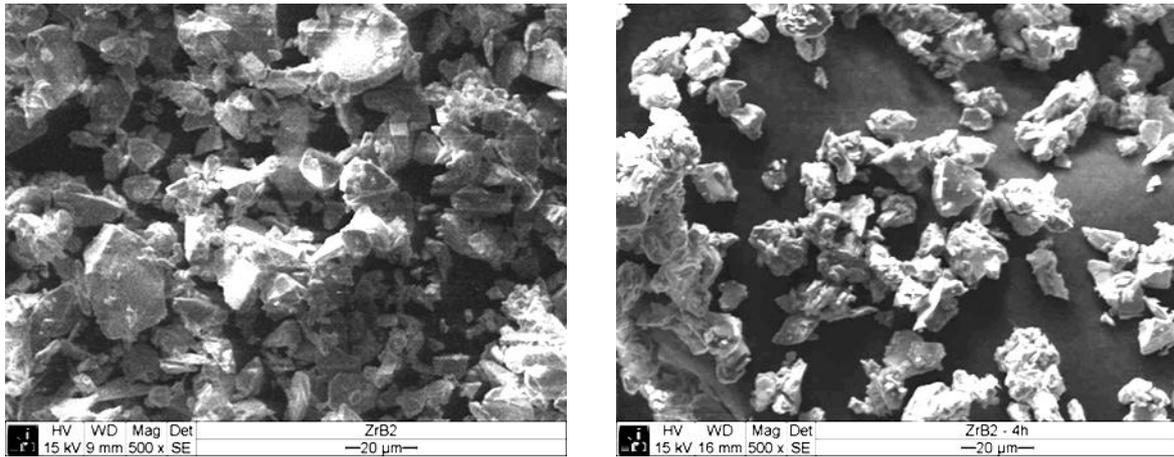


Fig. 2. Micrografias de MEV por elétrons secundários do pó de ZrB_2 inicial e moído 4h.

A difração de raios X (DRX) foi usada para identificar fases cristalinas presentes e examinar se houve contaminação de SiC durante a moagem (Fig. 3). Além dos picos correspondentes a fase do ZrB_2 , foram identificados pequenos picos da fase do óxido de zircônio em ambas amostras. Não foram identificados picos do SiC. A análise química elementar semiquantitativa por FRX dos pós de ZrB_2 sem moer e moído 4 h (Tabela I) mostraram impurezas no pó inicial e moído de háfnio (Hf) e titânio (Ti). Na amostra moída foi identificado o silício (Si), contaminação proveniente meio de moagem de SiC.

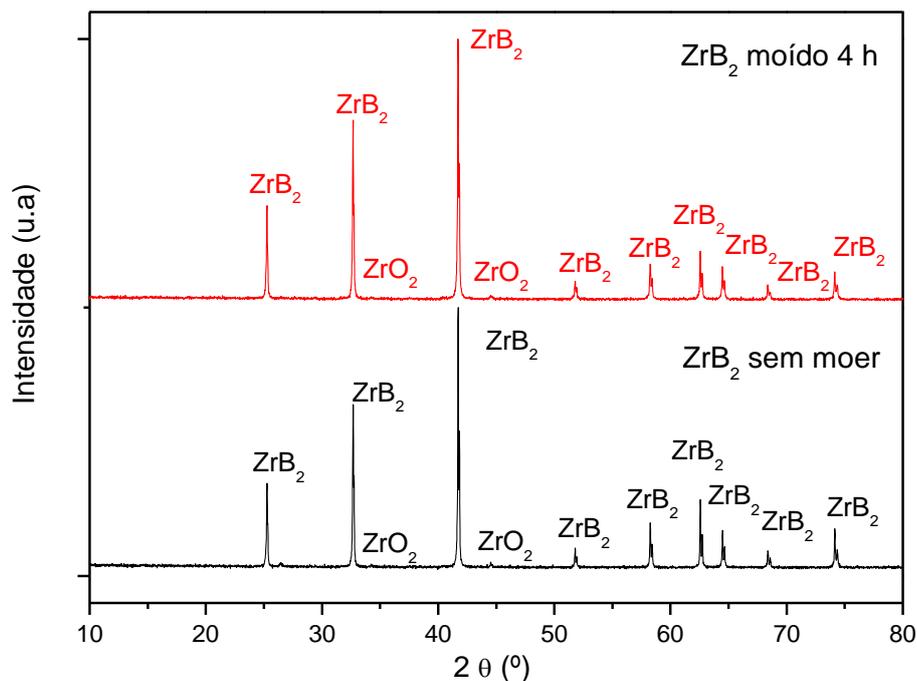


Fig. 3. Difratoograma dos pós de ZrB_2 sem moer e moído 4h, indicando as fases cristalinas presentes.

Tabela I. Análise química elementar semiquantitativa por FRX dos pós de ZrB₂ sem moer e moído 4 h.

Elementos	Sem moer (%)	Moído 4 h (%)
Zr	95,2	95,4
Hf	2,7	2,6
Ti	2,1	1,4
Si	0	0,7

Caracterização dos compósitos sinterizados de ZrB₂-SiC

Na Tabela II estão apresentados os resultados densidade a verde, e das pastilhas sinterizadas a 1900 e 2000 °C. A densidade relativa dos compactos de ZrB₂ e das misturas com SiC após a prensagem isostática a 300 MPa foi de ~ 63% da densidade teórica (%DT). A adição crescente de SiC proporcionou um leve aumento na densidade das amostras, sendo mais expressivo de 10 para 20 % de SiC. A densidade relativa aumentou com o aumento da temperatura de sinterização de 1900 °C para 2000 °C para todas as amostras. Este efeito foi mais pronunciado nas amostras com menor concentração de SiC, conforme pode ser observado na Fig. 4, na qual é apresentado um gráfico com a % de diferença de densidade dos materiais para as duas temperaturas de sinterização.

Tabela II. Densidade e % da densidade teórica das amostras à verde e sinterizadas à 1900 °C e 2000 °C.

Amostras	À verde		1900 °C/1h		2000 °C/1h	
	ρ (g/cm ³)	% DT	ρ (g/cm ³)	% DT	ρ (g/cm ³)	% DT
Sem moer	3,87 ± 0,04	63,4 ± 0,7	4,40 ± 0,03	72,1 ± 0,4	4,93 ± 0,02	80,7 ± 0,3
Moída por 4h	3,78 ± 0,01	62,3 ± 0,5	4,56	74,7	5,03 ± 0,05	82,5 ± 0,8
10% vol. SiC	3,67 ± 0,02	63,1 ± 0,4	4,88 ± 0,02	83,9 ± 0,3	5,06 ± 0,01	87,1 ± 0,1
20% vol. SiC	3,52 ± 0,02	63,9 ± 0,5	4,93 ± 0,01	89,4 ± 0,1	5,06 ± 0,01	91,7 ± 0,2
30% vol. SiC	3,42 ± 0,02	65,3 ± 0,4	4,72 ± 0,01	90,3 ± 0,2	4,77 ± 0,01	91,3 ± 0,7

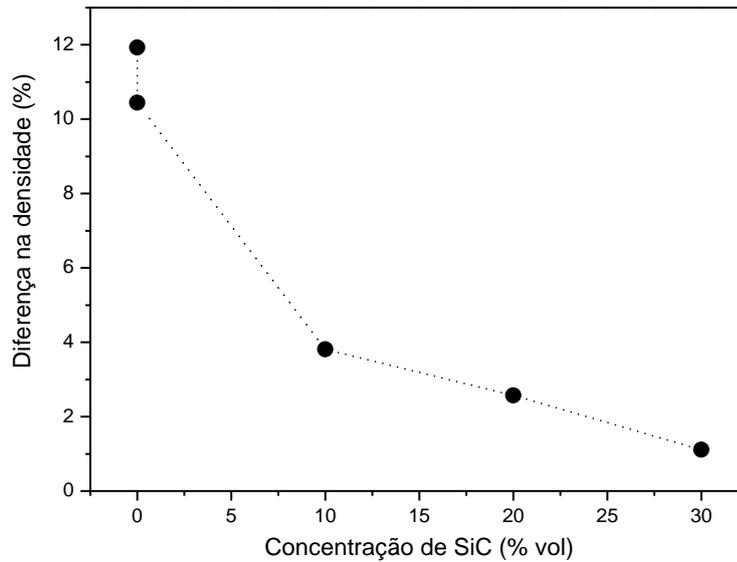


Fig. 4. Gráfico da diferença de densidade das amostras sinterizadas a 1900 e 2000 °C em função da concentração de SiC adicionado a amostra.

No ponto 0% de SiC os dois pontos correspondem as amostras com pó de ZrB_2 moído e sem moer, sem adição de SiC. O aumento da temperatura teve um efeito mais significativo nestas amostras, aumentando a densificação em torno de 12 %, ao passo que as amostras com 30 % de SiC apresentou um aumento de apenas 1%.

Foram feitas micrografias no MEV da superfície de fratura das pastilhas sinterizadas. A Fig. 5 apresenta micrografias obtidas com elétrons retroespalhados com aumento de 1000 x. Pode-se observar a redução do tamanho de grãos de ZrB_2 (grãos claros) com o aumento da concentração de SiC (grãos cinza escuro) para ambas temperaturas de sinterização. O aumento da temperatura levou a um aumento do tamanho de grão de ZrB_2 , sendo mais significativo para amostras com menores adições de SiC.

CONCLUSÕES

A distribuição do tamanho de partículas mostrou que a moagem de alta energia proporcionou uma leve redução no tamanho de partícula do ZrB_2 . Mesmo com esta redução pouco significativa foi possível atingir uma maior densificação com o pó moído. Foram detectadas através da DRX e FRX impurezas de oxidação do pó inicial e uma pequena contaminação de Si devido a moagem com esferas de SiC. A

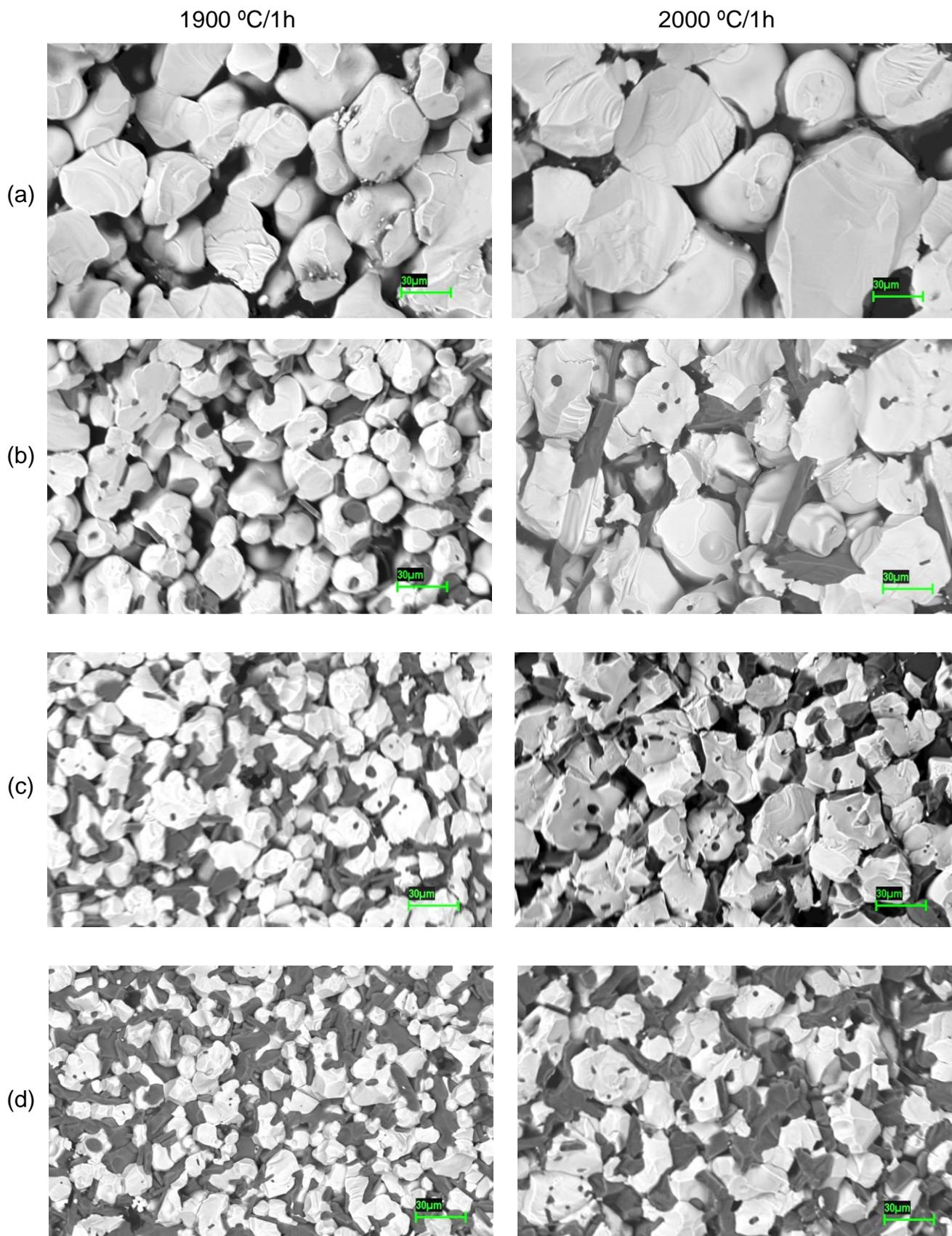


Figura 3. Micrografias de MEV por elétrons retroespalhados da superfície de fratura do ZrB_2 e dos compósitos com SiC sinterizados a 1900 °C e 2000 °C: (a) 0% SiC, (b) 10% SiC, (c) 20% SiC e (d) 30% SiC.

adição de SiC como aditivo de sinterização mostrou-se eficiente, aumentando a densificação das amostras para todas as temperaturas analisadas.

REFERÊNCIAS

- (1) ZHANG, S. C.; HILMAS, G.E.; FAHRENHOLTZ, W. G. Pressureless sintering of ZrB₂-SiC ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 91 [1], p. 26-32, 2008.
- (2) CHAMBERLAIN, A. L.; FAHRENHOLTZ, W. G.; HILMAS, G. E. Reactive hot pressing of zirconium diboride. J. Eur. Ceram. Soc., 29, p. 3401-3408, 2009.
- (3) ZHU, S.; FAHRENHOLTZ, W. G.; HILMAS, G. E.; ZHANG, S. C. Pressureless sintering of zirconium diboride using boron carbide and carbon additions. J. Am. Ceram. Soc., 90 [11], p. 3660-3663, 2007.
- (4) MONTEVERDE, F.; BELLOSI, A.; GUICCIARDI, S. Processing and properties of zirconium diboride-based composites. J. Eur. Ceram. Soc., 22, p. 279-288, 2002.
- (5) MONTEVERDE, F.; BELLOSI, A. Effect of the addition of silicon nitride on sintering behavior and microstructure of zirconium diboride. Scr. Mater., 46, p. 223-228, 2002.
- (6) MALLIK, M.; ROY, S.; RAY, K. K.; MITRA, R. Effect of SiC content, additives and process parameters on densification and structure-property relations of pressureless sintered ZrB₂-SiC composites. Ceram. Int., 39, p. 2915-2932, 2013.

PRESSURELESS SINTERING OF ZrB₂ WITH SiC ADITION

Zirconium diboride (ZrB₂) is a covalent compound that leads the category of ultra high temperature ceramics materials owing to the its unique properties, such as ultra high melting point (3245 °C), low theoretical density compared with others diborides (6,09 g/cm³). These properties make it a potential candidate for application in thermal barrier systems for hypersonic vehicles and atmospheric reentry. In this work, the effect of addition of silicon carbide (SiC) in pressureless sintering of ZrB₂ was evaluated. Three compositions were prepared with 10, 20 e 30 vol% of SiC. ZrB₂ powder and mixtures were prepared in a planetary mill with SiC spheres for 4. Two sintering temperatures were used, one at 1900 °C/1h and other at 2000 °C /1h.

The addition of SiC has promoted an increasing in densification with the increasing of SiC concentration. The total densification of sample sintered at 1900 °C was 90 %TD for sample with 30 vol% of SiC, while the maximum densification for temperature of 2000 °C was 91,0 %TD.

Key words: ZrB₂, Ultra high temperature ceramics, UHTC, SiC, Sintering.