

SINTERIZAÇÃO VIA FASE LÍQUIDA DO SiC ADITIVADO COM AlN/ Dy₂O₃ E AlN/Yb₂O₃ EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

A. C. Santos; S. Ribeiro
Escola de Engenharia de Lorena (EEL), Universidade de São Paulo (USP),
Polo Urbo Industrial, Gleba Al-6, s/n, 12600-970 Lorena-SP, Brasil
alinecorecha@yahoo.com.br

A sinterização sem pressão do SiC envolvendo fase líquida necessita que aditivos promovam a formação de um líquido durante o processo, o que garante que a temperatura de sinterização seja menor em relação à fase sólida. Neste trabalho foram usados os sistemas AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃ como aditivos do SiC. A mistura dos pós ocorreu em moinho de atrição em meio álcool isopropílico por 6 horas e após secagem e desaglomeração, foram obtidas por prensagens uniaxial e isostática amostras na forma de pastilhas. A sinterização ocorreu a 1850°C, 1900°C, 1950°C e 2000°C por 2 horas sob atmosfera de argônio. A densidade relativa variou de 95-98% (SiC + AlN/Dy₂O₃) e de 91-99% (SiC + AlN/Yb₂O₃). Ocorreu a formação de fases secundárias Re₄Al₂O₉ e/ou Re₃Al₅O₁₂ (Re = Dy, Yb) e com o aumento da temperatura de sinterização, ligeiro crescimento de grãos de α-SiC.

Palavras-chave: sinterização via fase líquida, SiC, AlN, Dy₂O₃, Yb₂O₃.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas 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 carbetto de silício (SiC) tem sido um dos mais estudados devido às suas ótimas propriedades mecânicas em altas e baixas temperaturas, baixa densidade, excelente resistência à corrosão e boa resistência ao choque térmico ⁽¹⁾.

As cerâmicas a base de SiC são difíceis de serem sinterizadas sem o uso de substâncias que promovam a formação de uma fase líquida que, conseqüentemente, permite maior velocidade de sinterização e melhores

propriedades finais. Isto se deve pela presença de um líquido que reduz o atrito entre as partículas e introduz as forças capilares, resultando na dissolução dos cantos agudos e o rápido rearranjo das partículas sólidas. Por esse motivo, diversos aditivos têm sido investigados como formadores de fase líquida e promotores da densificação do SiC^(2,3,4), inclusive pela reação entre os aditivos usados e a sílica presente na superfície do SiC⁽⁵⁾.

Em estudo anterior⁽⁶⁾ foi avaliado o comportamento dos sistemas de aditivos AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃ quanto à formação de fase líquida e sua molhabilidade sobre SiC, tendo-se encontrado bons resultados de molhamento e conseqüentemente, valores de fração mássica adequados para a mistura em SiC

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência dos aditivos AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃ (1:8 % mássica) na sinterização via fase líquida do SiC

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Carbeto de silício do tipo GRADE BF-12 e nitreto de alumínio do tipo GRADE C, da Hermann C. Starck (HCST); óxido de disprósio (Dy₂O₃) e óxido de itérbio (Yb₂O₃) com 99,9% de pureza da ABCR GmbH&Co; álcool isopropílico tipo P.A. da Synth; argônio gasoso tipo 5.0 analítico, fornecido pela Lide, com pureza mínima de 99,999%.

Métodos

A mistura dos aditivos (10% volume) em SiC ocorreu em moinho de atrição por 6 horas e em meio álcool isopropílico. As suspensões foram secas em rotoevaporador a 90°C e os pós peneirados em malha 20. Amostras foram obtidas no formato de pastilhas, com diâmetro de 15 mm, por prensagem uniaxial de dupla ação sob a pressão de 60 MPa em prensa hidráulica Marconi modelo MA098/C. Em seguida as pastilhas foram colocadas em molde de látex, realizado vácuo e prensadas em prensa isostática tipo KIP 100E da Paul Weber aplicando-se 300 MPa. As pastilhas foram acondicionadas em cadinho de grafite e envolvidas por cama protetora a fim de diminuir a perda de massa e um aumento provável da densificação das amostras. A cama constituiu de

50% em massa de cada componente além de 5 gramas de pó de carbono para evitar maior retração da cama. A sinterização ocorreu em forno ASTRO Thermal Technology Inc., tipo 1000-4560-FP20 a 1850°C, 1900°C, 1950°C ou 2000°C, por 2 horas e sob atmosfera de argônio. Foi realizada a análise da massa específica real das amostras sinterizadas pelo método de picnometria a gás hélio, aparelho Ultrapyc modelo 1200e. As análises de difração de raios X ocorreram em difratômetro da Panalytical Empyrean com radiação Cu K α filtrada por Cu. A análise da superfície das amostras foi realizada em microscópio LEO, modelo 1450VP. Para isto as pastilhas foram retificadas em retificadora tangencial da marca FERDIMAT com rebolo de diamante, lixadas e polidas em Politriz Jean Wirtz modelo PHOENIX 4000 com lixas diamantadas e panos/suspensões de polimento e atacadas com (B₄Na₂O₇.10H₂O) em cadinho de alumina por 5 minutos a 770°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados de massa específica aparente e real, densidade relativa e retração dos materiais após a sinterização.

Tabela 1 - Valores médios de massa específica aparente e real, densidade relativa e retração dos materiais sinterizados a diferentes temperaturas.

<i>Amostras</i>	$\bar{\rho}_{aparente}$ (g.cm ⁻³)* ¹	$\bar{\rho}_{real}$ (g.cm ⁻³)* ²	ρ (%)* ³	<i>retração</i> (%)
SiC+AlN/Dy ₂ O ₃ (1850°C)	3,38±0,008	3,5416±0,062	95,44	16,21± 0,10
SiC+AlN/Dy ₂ O ₃ (1900°C)	3,48±0,094	3,6414±0,018	95,56	16,87± 0,14
SiC+AlN/Dy ₂ O ₃ (1950°C)	3,47±0,084	3,5193±0,015	98,60	17,17± 0,30
SiC+AlN/Dy ₂ O ₃ (2000°C)	3,50±0,117	3,5474±0,024	98,66	16,95± 0,09
SiC+AlN/Yb ₂ O ₃ (1850°C)	3,27±0,016	3,5704±0,013	91,60	14,54± 0,10
SiC+AlN/Yb ₂ O ₃ (1900°C)	3,26±0,046	3,4852±0,017	93,54	16,42± 0,10
SiC+AlN/Yb ₂ O ₃ (1950°C)	3,32±0,191	3,4474±0,013	96,30	18,80± 0,16
SiC+AlN/Yb ₂ O ₃ (2000°C)	3,39±0,206	3,4078±0,011	99,47	18,69± 0,11

*1 massa específica aparente obtida pelo método geométrico; *2 massa específica real obtida pelo método de picnometria a gás; *3 densidade relativa obtida pela relação entre *1 e *2

A densidade relativa está diretamente relacionada com a temperatura de sinterização. O SiC aditivado com AlN/Dy₂O₃ atingiu densidades crescentes a medida que aumentou-se a temperatura, chegando a 98,66% em 2000°C. Para o SiC aditivado com AlN/Yb₂O₃ a densificação também foi crescente, chegando ao valor de 99,47% a 2000°C. Importante salientar que, de acordo com Kim⁽⁵⁾, a densificação também pode ter sido auxiliada pela formação de uma fase líquida obtida da reação entre o AlN/óxidos e o SiO₂ presente na superfície do SiC. A retração em relação ao diâmetro dos materiais está entre 14 a 18%.

As Figuras 1 e 2 apresentam os difratogramas de raios X do SiC após sinterização. Para todas as sinterizações são apresentados picos característicos dos pós-precursores, tais como β-SiC e α-SiC, Dy₂O₃ ou Yb₂O₃. Não foi detectado picos característicos de AlN, por ter sido muito pequena a fração mássica.

Houve a formação da fase secundária Re₄Al₂O₉ (Re = Dy, Yb) nas quatro temperaturas de sinterização estudadas. Entretanto, com o aumento de temperatura, alguns picos característicos da fase Re₄Al₂O₉ deixam de existir.

A partir de 1900°C ocorre a formação de outra fase secundária Re₃Al₅O₁₂ (Re = Dy, Yb). É possível que para a formação das fases secundárias tenha ocorrido a reação do óxido de terra rara com os produtos de decomposição do nitreto de alumínio (Al) e o do próprio óxido e/ou da sílica presente na superfície do SiC (O). A formação da fase Re₃Al₅O₁₂ também pode ter sido formada devido à interação de Re₄Al₂O₉ com produtos de decomposição (Al e O).

A intensidade dos picos característicos de α-SiC torna-se maior com o aumento da temperatura. A formação de um maior número de placas hexagonais de α-SiC com o aumento de temperatura é confirmado nas micrografias apresentadas nas Figuras 3 e 4 (d).

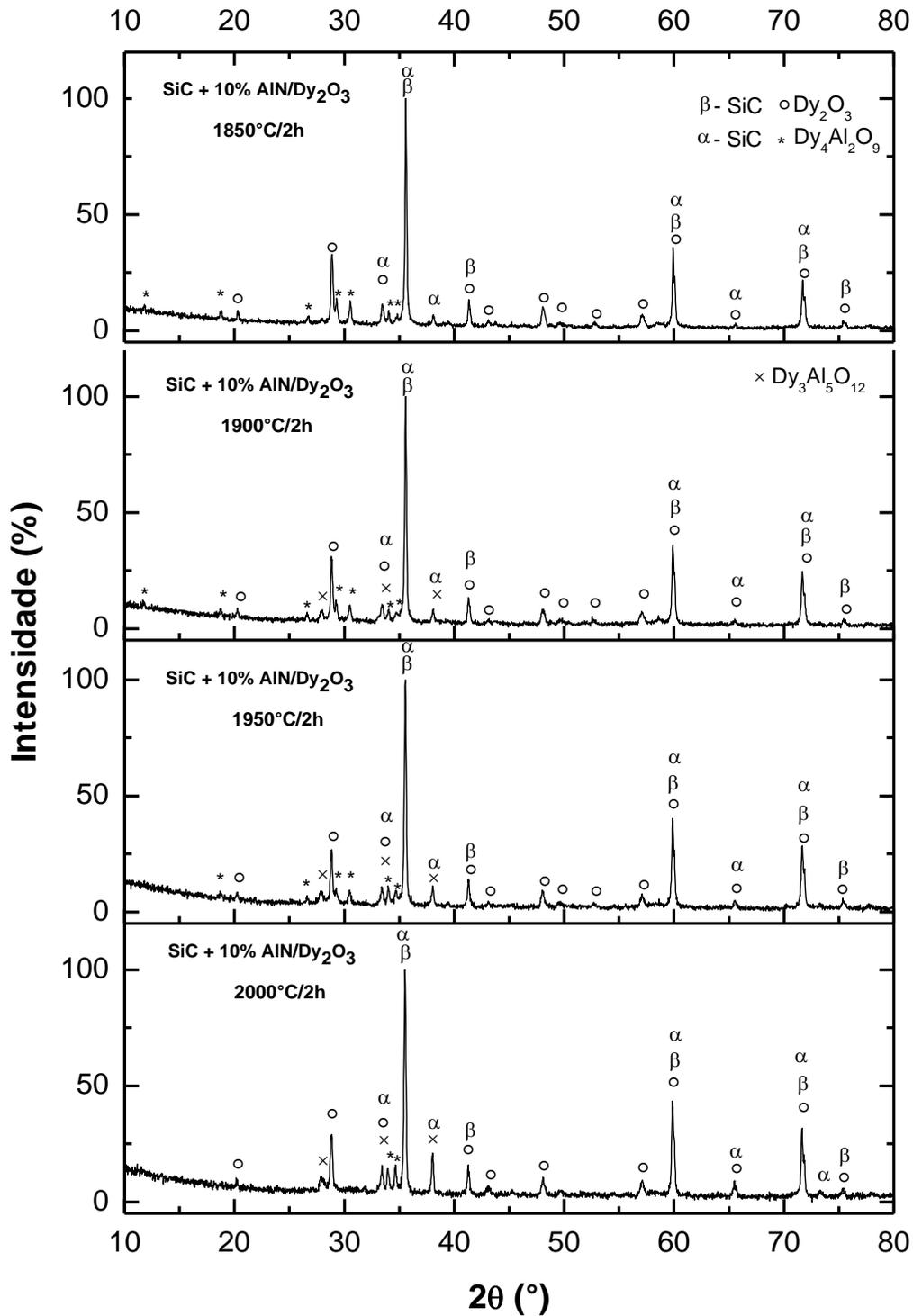


Figura 1 – Difratoograma de raios X do SiC sinterizado com AlN/Dy₂O₃ por 2h a diferentes temperaturas.

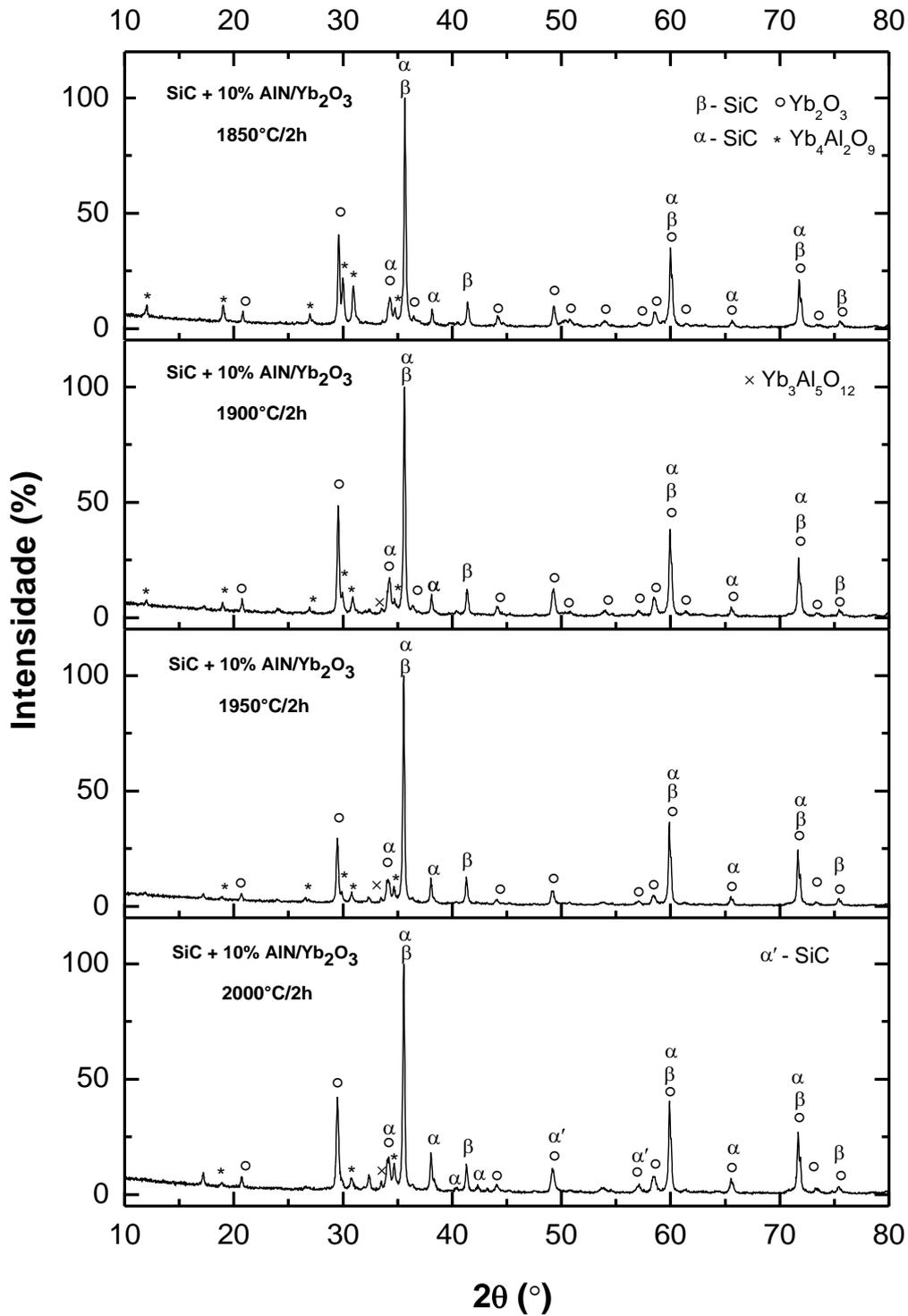


Figura 2 – Difratoograma de raios X do SiC sinterizado com AlN/Yb₂O₃ por 2h a diferentes temperaturas.

As Figuras 3 e 4 apresentam as micrografias do SiC sinterizado a 1850°C, 1900°C, 1950°C e 2000°C, sob aumento de 5.000X.

Os materiais apresentaram de uma forma geral, microestrutura com tamanho pequeno de grãos. Os menores grãos apresentam-se mais esféricos em decorrência da etapa de dissolução-reprecipitação do processo de sinterização.

Observa-se o crescimento de grão à medida que se aumenta a temperatura de sinterização. As Figuras 3 e 4 (d) mostram que os grãos dos materiais sinterizados a 2000°C ficaram bem maiores do que os grãos dos materiais sinterizados a 1850°C, Figuras 3 e 4 (a). As microestruturas dos materiais sinterizados a 2000°C também mostram um número maior de placas hexagonais, identificadas pelas setas, que são referentes aos grãos α -SiC originados a partir da dissolução do β -SiC no aditivo e sua posterior precipitação em forma de alfa.

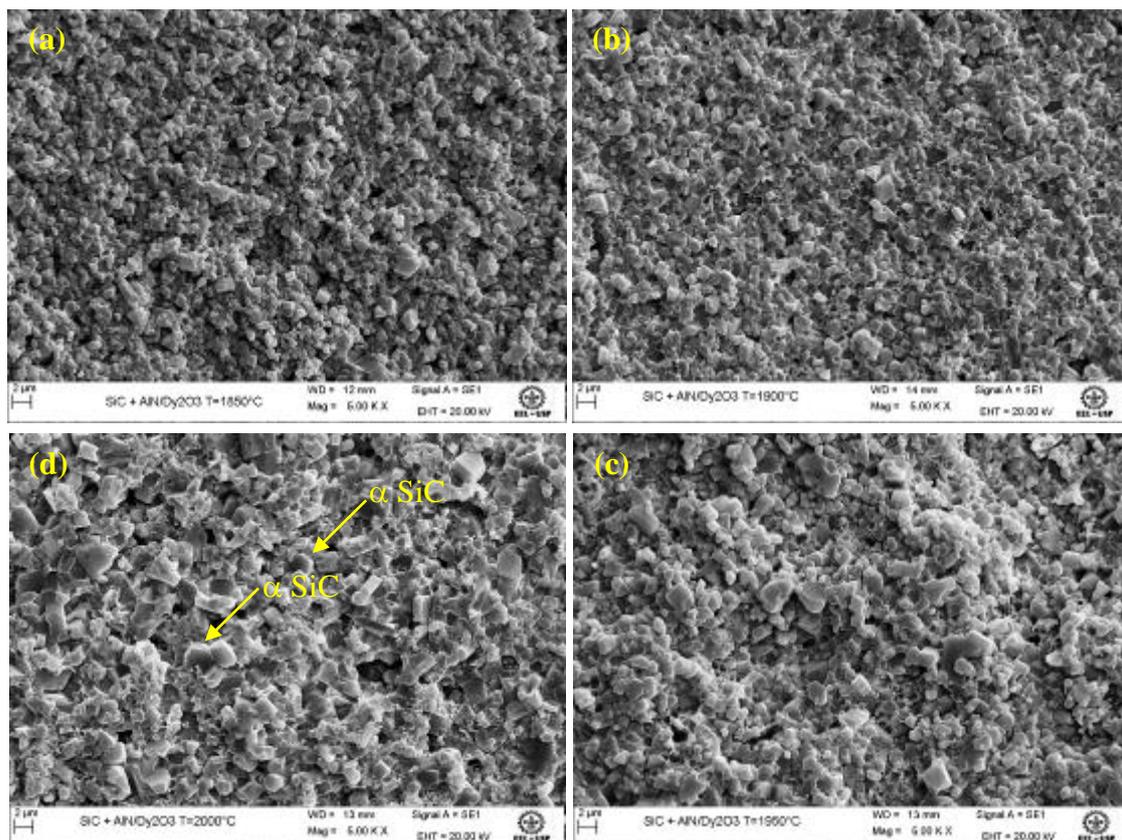


Figura 3 - Micrografias do SiC sinterizado com AlN/Dy₂O₃ nas temperaturas de (a) 1850°C, (b) 1900°C, (c) 1950°C e 2000°C. Ampliação de 5.000X.

Todos os materiais apresentaram poros. Entretanto, a sinterização do SiC ocorrida a 2000°C permitiu uma menor porosidade na superfície em relação ao mesmo material sinterizado em menores temperaturas.

A superfície do SiC sinterizado com AlN/Yb₂O₃ aparentemente apresentou porosidade ligeiramente menor que o sinterizado com AlN/Dy₂O₃ na maior temperatura, concordando com os valores de densidade relativa, de aproximadamente 99,5% para o sistema SiC+AlN/Yb₂O₃ e de 98,5% para SiC+AlN/Dy₂O₃.

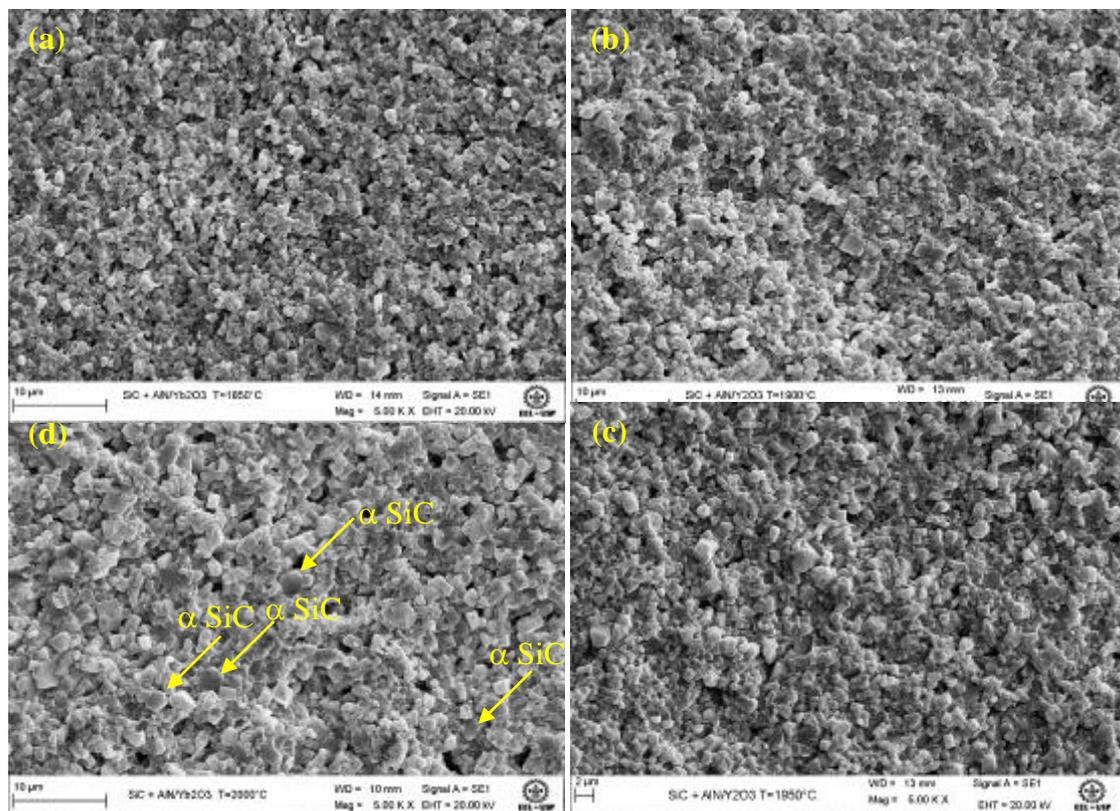


Figura 4 - Micrografias do SiC sinterizado com AlN/Yb₂O₃ nas temperaturas de (a) 1850°C, (b) 1900°C, (c) 1950°C e 2000°C.

CONCLUSÕES

1) O sistema de aditivos AlN/ Dy₂O₃ e AlN/ Yb₂O₃ permitiu a obtenção de SiC com bons valores de densidade relativa.

2) A melhor densificação do SiC ocorreu quando a temperatura de sinterização foi de 2000°C, chegando a densidade a aproximadamente 98,5% para o sistema AlN/Dy₂O₃ e de 99,5% para o sistema AlN/Yb₂O₃.

3) A análise de difração de raios X mostra que com o aumento da temperatura de sinterização ocorreu a formação das fases secundárias Re₄Al₂O₉ e/ou Re₃Al₅O₁₂ (Re = Dy, Yb) e aumento do tamanho dos grãos e da fase alfa SiC, contribuindo para o aumento de densificação dos materiais.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a CAPES, pela bolsa de estudo, a FAPESP processo 2010/51925-6, pela aquisição de reagentes utilizados neste trabalho e o CNPq processo 304.706/2010-2. Agradecemos também o INPE/LCP/Cachoeira Paulista onde foram realizadas as análises de picnometria a gás e o DCTA/AMR onde ocorreram as prensagens isostáticas.

REFERÊNCIAS

- (1) RODRIGUEZ, C.; MUNOZ, A., DOMINGUEZ-RODRIGUEZ, A. Effect of atmosphere and sintering time on the microstructure and mechanical properties at high temperatures of α -SiC sintered with liquid phase Y₂O₃-Al₂O₃, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 2397-2405, 2006.
- (2) STRECKER, K. et al. Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide with AlN/Y₂O₃, Al₂O₃/Y₂O₃ and SiO₂/Y₂O₃, *Materials Research*, v. 2, n. 4, p. 249 - 254, 1999.
- (3) KWANG-YOUNG, L., YOUNG-WOOK, K., TOSHIYUKI, N., WON-SEON, S. High temperature strength of silicon carbide sintered with 1 wt.% aluminum nitride and lutetium oxide, *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 345-350, 2013.
- (4) NOVIYANTO, A., YOON, D-H. Rare-earth oxide additives for the sintering of silicon carbide, *Diamond & Related Materials*, 2013.

(5) KIM, Y-W. Heat-Resistant Silicon Carbide with Aluminum Nitride and Erbium Oxide, *Journal of the American Ceramic Society*, 84, 2060–2064, 2001.

(6) SANTOS, A. C.; RIBEIRO, S. Avaliação do ângulo de contato e temperatura de fusão de misturas AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃ em cerâmica de carbeto de silício . In 57° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Natal, RN, 2013. Anais... São Paulo, ABC, 2013.

LIQUID PHASE SINTERING OF SiC DOPED AlN / Dy₂O₃ AND AlN /Yb₂O₃ AT DIFFERENT TEMPERATURES.

The pressureless sintering of SiC involving liquid phase requires additives promote the formation of a liquid during the process, which ensures that the sintering temperature is lower than the solid phase. In this work the AlN/Dy₂O₃ and AlN/ Yb₂O₃ systems are used as additives for SiC. The mixture of powders occurred in attrition mill using isopropyl alcohol for 6 hours and after drying and deagglomeration, were used to obtain samples into pellets by uniaxial and isostatic pressing. Sintering occurred at 1850°C, 1900°C, 1950°C and 2000°C for 2 hours under argon atmosphere. The relative densification ranged from 95-98% (SiC + AlN/Dy₂O₃) and 91-99% (SiC + AlN/Yb₂O₃). Occurred the formation of secondary phases Re₄Al₂O₉ and/or Re₃Al₅O₁₂ (Re = Dy, Yb); the increase in sintering temperature allowed the light growth of α-SiC grains.

Key-words: liquid phase sintering, SiC, AlN, Dy₂O₃, Yb₂O₃.