



ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE SINTERIZAÇÃO NORMAL E POR PRENSAGEM A QUENTE EM AMOSTRAS DE SiC

M. K. Hwang^{1,3}; C. R. M. Silva²; M. C. A. Nono³; M. J. Bondioli⁴; F. Piorino Neto¹;
F.C.L. Melo¹.

1- Comando-geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA) – IAE/AMR– Praça Marechal-
do-Ar Eduardo Gomes, 50 – 12228-904 – São José dos Campos/SP -

miriamk@iae.cta.br

2- Comando-geral de Tecnologia Aeroespacial

3- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

4- Faculdade de Engenharia Química de Lorena

RESUMO

Amostras de SiC aditivadas com alumina e óxido de terras raras foram submetidas à sinterização normal e à prensagem a quente. Três composições foram estudadas: A70 (70:20:10), A80 (80:10:10) e A90 (90:5:5), (SiC:alumina:óxidos de terras raras, % em massa) Na sinterização normal, os corpos foram colocados dentro de cadinho de grafite e cobertos com camadas de pó (na proporção 1:1 em massa) de SiC e nitreto de boro (BN). A taxa de aquecimento de 20 °C/min até 1000 °C e 10 °C/min de 1000 a 2000 °C, patamar de 30 min na temperatura final (2000 °C). As três composições em pós foram também sinterizadas por prensagem a quente, sob atmosfera de argônio, pressão de 20 MPa, taxa de aquecimento de 20 °C/min até 1800 °C e patamar final de 30 min. Após a sinterização, foram comparadas quanto à densificação, microdureza, tenacidade à fratura, microestrutura e formação de fases.

PALAVRAS-CHAVES: SiC, terras raras, alumina, sinterização normal, prensagem a quente.

INTRODUÇÃO

O carbetto de silício (SiC) é uma cerâmica covalente, que tem despertado grande interesse em muitas áreas⁽¹⁾, inclusive aeronáutica espacial, principalmente devido às propriedades mecânicas a altas temperaturas⁽²⁾, tais como dureza, resistência mecânica, resistência à fluência e à oxidação, associada à alta



condutividade térmica ($50 - 120 \text{ W/m.K}$)⁽²⁾ e baixo coeficiente de dilatação térmica ($4,4 - 4,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ – valor médio entre 25 e 2000°C)⁽³⁾. Possui aplicações, tais como material estrutural, abrasivo, fotocatalisador, componente eletrônico e de reator nuclear, refratário e sensor de pressão⁽⁴⁾. O SiC tem ligação química altamente covalente, que é responsável pela boa resistência mecânica, mas induz a baixo coeficiente de autodifusão, dificultando a densificação. Para que a densificação seja bem sucedida, é necessário que seja aplicada pressão sobre as amostras, e/ou que se adicione agentes que promovam melhor sinterização.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados pós de SiC (H.C. Starck), Al_2O_3 (Alcoa – A1000) e CTR (Nuclemon). O SiC é praticamente β , pois apresenta apenas 2,8 % de α . O CTR foi calcinado até 1000°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e patamar de 1 h, para obtenção de óxidos de terras raras (OTR). A composição⁽⁵⁾ dos óxidos do concentrado é: 75,88 ítria; 12,10 disprósia; 4,04 érbia; 1,94 hólmia; 1,32 térbia; 0,97 itérbia e outros óxidos de terra raras e impurezas em menores teores (%massa). Na tabela 1, encontram-se as composições estudadas neste trabalho.

TABELA 1 - Porcentagem das composições das amostras

Amostra	Porcentagem em massa (%)		
	SiC	Al_2O_3	OTR
A70	70	20	10
A80	80	10	10
A90	90	5	5

Os pós foram misturados e moídos, em moinho de alta energia (SPEX) durante 1 h. A seguir, peneirados e compactados em prensa uniaxial a frio a cerca de 40 MPa ⁽⁶⁾, gerando pastilhas de 15 mm de diâmetro. O molde foi revestido com estearina para evitar o atrito do pó com as paredes da matriz durante o processo de compactação. As pastilhas foram submetidas à prensagem isostática a frio, para melhorar as propriedades a verde, com carga de 300 MPa ^(5,6). Os corpos foram colocados dentro de cadinho de grafite e cobertos com camadas de pó (na proporção 1:1 em massa) de SiC e nitreto de boro (BN). O cadinho foi fechado e o



material levado para sinterização, em atmosfera de nitrogênio (1 atm), taxa de aquecimento de 20 °C/min até 1000 °C e 10 °C/min de 1000 a 2000 °C, patamar de 30 min na temperatura final de 2000 °C⁽⁷⁾. A temperatura do forno (Spembly) de resistência de grafite foi controlada por termopar.

As três composições em pós foram também sinterizadas por prensagem a quente, seguindo o mesmo modo de preparação da amostra do item anterior até a compactação por prensagem isostática a frio, diferindo apenas no diâmetro do molde (24 mm). A seguir, as amostras foram colocadas dentro de uma matriz de grafite apropriada, revestida internamente com uma solução de BN diluído em álcool. O ensaio de prensagem a quente ocorreu em atmosfera de argônio, pressão de 20 MPa, taxa de aquecimento de 20 °C/min até 1800 °C⁽⁸⁾ e patamar final de 30 min.

A massa específica real de cada composição foi medida por picnometria de hélio nos pós, antes de sinterizá-los. A massa específica das amostras sinterizadas foi determinada pelo princípio de Arquimedes (ASTM-C 20-87). Os ensaios de microdureza e tenacidade à fratura foram efetuados pelo método de impressão Vickers com penetrador de diamante de 136 °. Para cálculo de tenacidade foi usada a equação proposta por Anstis e colaboradores⁽⁹⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos pós por picnometria de hélio foi feita nos três tipos de amostras após moagem, mistura e peneiramento, antes da sinterização. Estes valores de massa específica (Tabela 2) foram usados como parâmetro de comparação com os valores após sinterização para cálculos comparativos de massa específica.

Tabela 2- Densidade real por picnometria de hélio.

Amostra	$\rho_{\text{Real}} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$
A70	$3,45 \pm 0,02$
A80	$3,29 \pm 0,02$
A90	$3,19 \pm 0,01$

SINTERIZAÇÃO NORMAL

A massa específica dos corpos sinterizados encontra-se na Tabela 3. As amostras A80 e A90 apresentam bons resultados em comparação ao valor esperado, A70 apresenta valor inferior.

Tabela 3 - Massa específica e relativa – sinterização normal.

Amostra	ρ_{sint} (g.cm ⁻³)	Drel (%)
A70	3,10 ± 0,02	89,9
A80	3,20 ± 0,02	97,3
A90	3,09 ± 0,02	96,9

O difratograma de raios X das amostras, que sofreram sinterização normal, na superfície retificada e polida (Figura 1). A amostra A70 apresenta as fases α e β SiC, mais alguns traços da fase YAG (Al₅Y₃O₁₂); a A80 possui as mesmas fases com intensidade maior dos picos de YAG; a A90 apresenta além dessas fases, a YAM (Al₂Y₄O₉), tem também uma intensidade maior dos picos da fase α SiC. Fases equivalentes contendo disprósio e érbio, no lugar de ítrio, podem estar presentes em menores quantidades no mesmo pico que o YAG e YAM. Analisando a intensidade relativa dos picos de SiC e das fases formadas pelos aditivos, A70 apresenta poucos picos representativos de fase cristalina intergranular, em relação à A80 e A90.

A Figura 2 mostra as micrografias em MEV, obtidas por elétrons retroespalhados, na mesma superfície analisada anteriormente por difração de raios X (DRX), observa-se o contraste gerado pela diferença de número atômico da composição das amostras. A amostra A70 apresenta uma estrutura heterogênea com muitos focos de fase intergranular (parte mais clara), indicando a presença da fase formada pelos aditivos. A A80 também é heterogênea, possuindo menos focos da fase formada pelos aditivos, em relação a A70. A A90 tem uma distribuição mais homogênea, a distribuição da fase intergranular é mais dispersa e fina. Visualmente, as micrografias estão compatíveis com a quantidade inicial de aditivos de cada amostra.

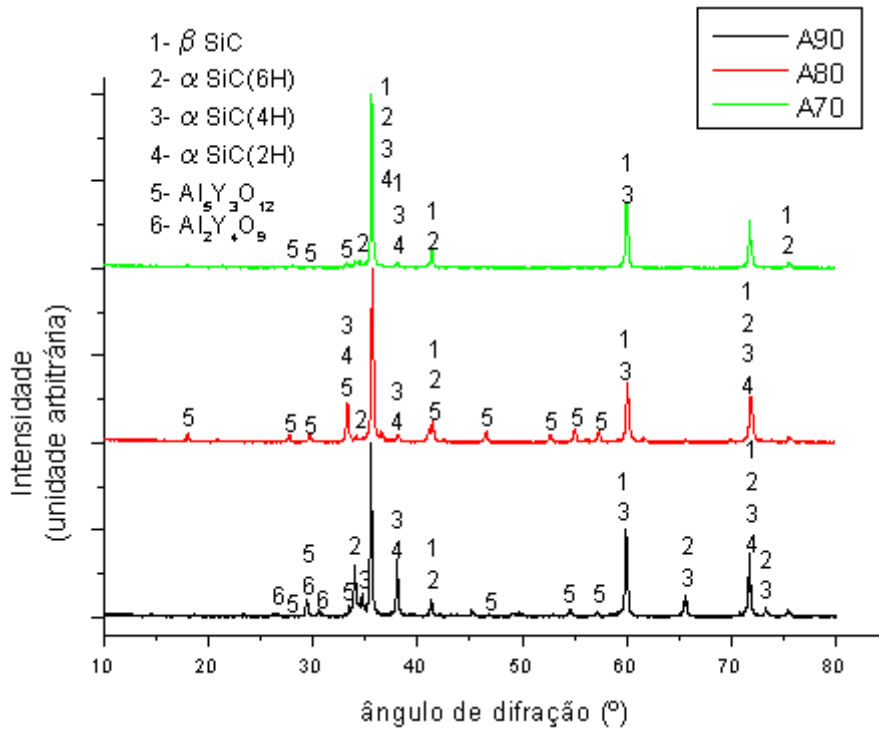


Figura 1 – Difratoograma de raios X – Amostras por sinterização normal.

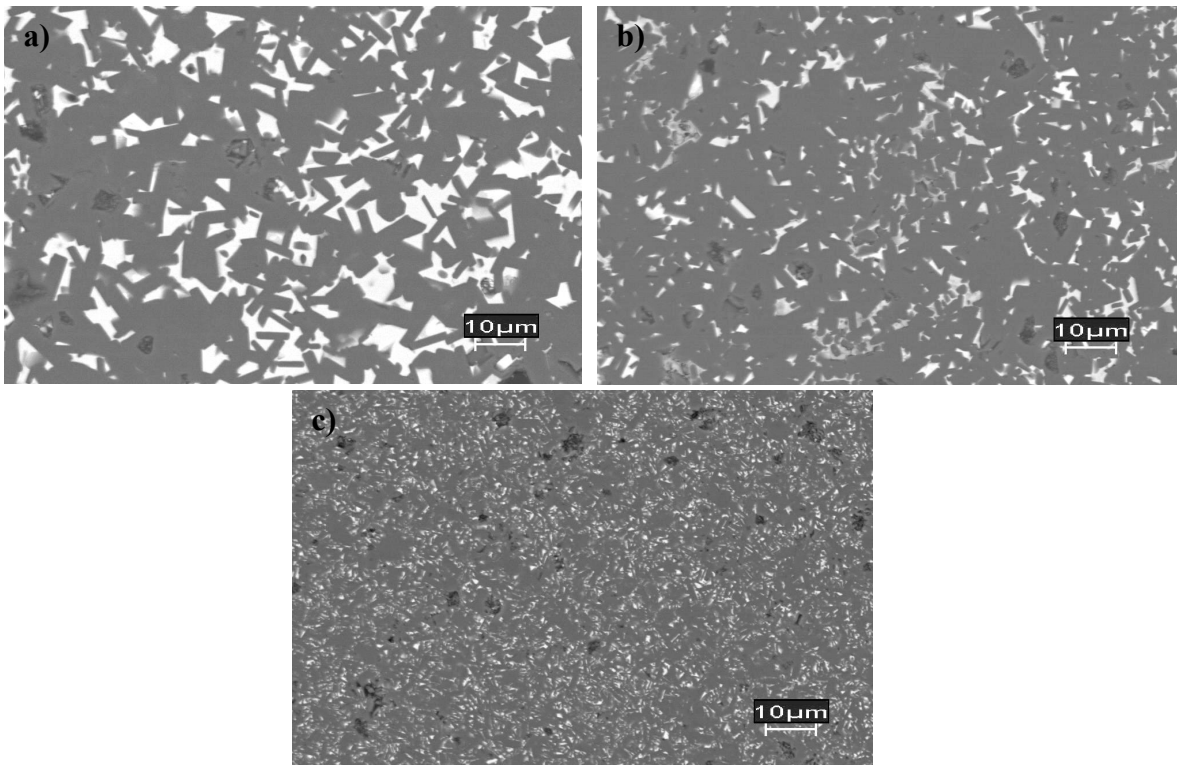


Figura 2 - Micrografia em MEV – imagem de elétrons retroespalhados - superfície polida. a) A70; b) A80; c) A90.

Na figura 3, a superfície fraturada (seção transversal) das três amostras. A70 apresenta (a) focos de fase vítrea, que justifica em parte o porquê da A70, apesar de ter maior quantidade inicial de aditivos, possui poucos picos cristalinos representativos da fase formada pelos mesmos (Figura 1). A microestrutura da A80 (Figura 3b) também apresenta grãos de diferentes tamanhos e formatos. A quantidade e aglomeração de fase amorfa são menores que a de A70. O YAG está locado na região intergranular do SiC, formando um filme de aproximadamente 1 μm de espessura (b). Na microestrutura da A90, na borda da amostra, os grãos são menores em relação a A70 e A80, vários menores que 1 μm (Figura 3c); já no centro, há grãos mais alongados e poros (Figura 3d).

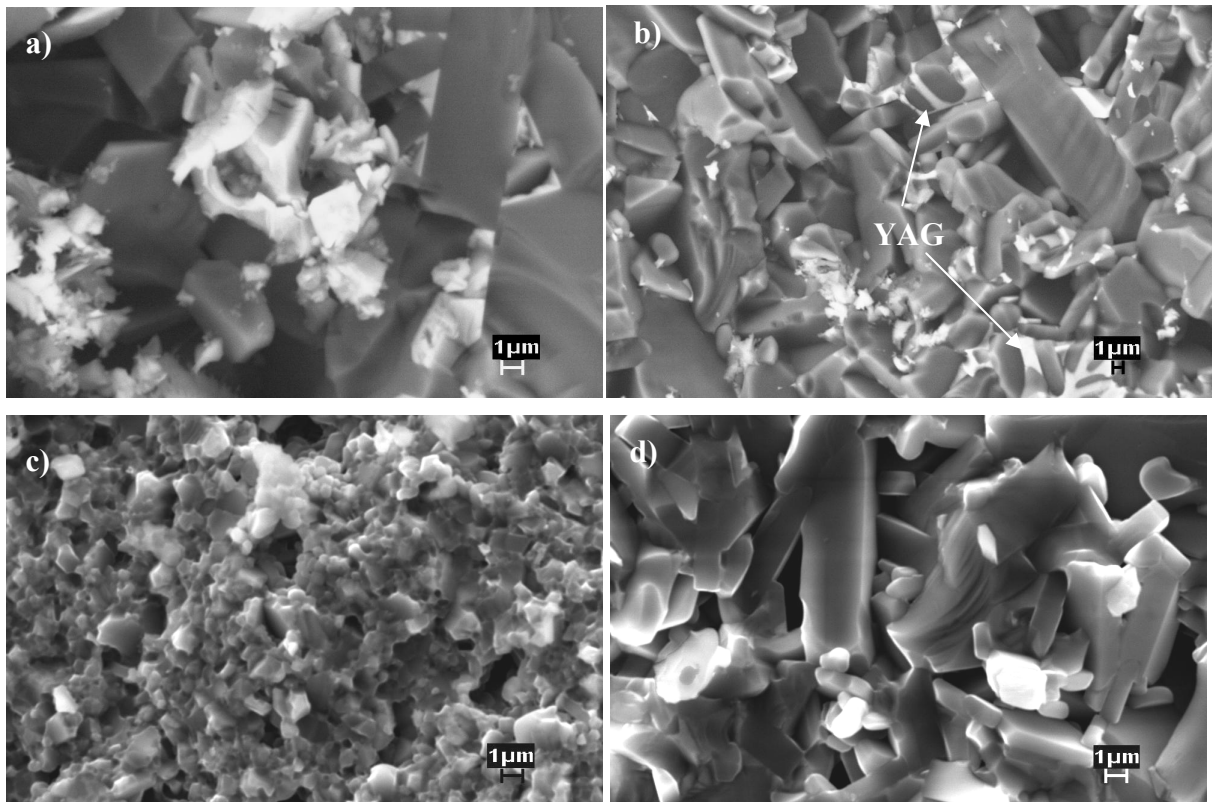


Figura 3 - Micrografia em MEV – imagem retroespalhado superfície fraturada. a) A70; b) A80; c) A90.

A Tabela 4 mostra os valores de microdureza e tenacidade à fratura das amostras. Estes valores estão compatíveis com da literatura^{10,12,13}. A amostra A80 obteve melhor valor em ambos, isto se deve, em parte, à melhor densificação da amostra, em relação a outras duas (Tabela 3). A A70 possui muitos focos de fase



vítrea, que prejudica a resistência mecânica do material (Figura 3a). A A90 (Figura 3 c, d) apresenta heterogeneidade da borda em relação ao centro e a existência de poros entre os grão de SiC, que mostra que a fase intergranular parece ser insuficiente para cobrir todos os contornos de grãos, ou uma dificuldade de difusão da mesma para o preenchimento durante a sinterização.

Tabela 4 - Microdureza Vickers e Tenacidade à fratura

Amostra	Hv (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
A70	18,6 ± 0,1	4,78 ± 0,07
A80	20,9 ± 0,2	4,91 ± 0,07
A90	19,6 ± 0,2	4,82 ± 0,07

PRENSAGEM A QUENTE

Os valores de massa específica e densidade relativa estão na Tabela 5. Comparando com os obtidos por sinterização normal (Tabela 3), A 90 apresentou melhor valor de densificação, atingindo quase 100 %; A80 teve pouca variação, porém seu resultado anterior (97,3 %) já é bem expressivo; A70 melhorou bastante, uma vez que o anterior foi quase 90 %. O uso de pressão contribuiu para melhor densificação das amostras.

Tabela 5 - Massa específica de corpos sinterizados por prensagem a quente.

Amostra	ρ (g.cm ⁻³)	Drel (%)
A70	3,25 ± 0,02	94,2
A80	3,23 ± 0,02	98,2
A90	3,18 ± 0,02	99,7

Resultados das análises por DRX são apresentados na Figura 4. As fases presentes nas amostras sinterizadas foram α e β -SiC, mais a fase cristalina YAG

($\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$) e traços de cristobalita (SiO_2). A70 apresentou ainda picos menores de alumina, talvez por ter mais alumina em sua composição inicial.

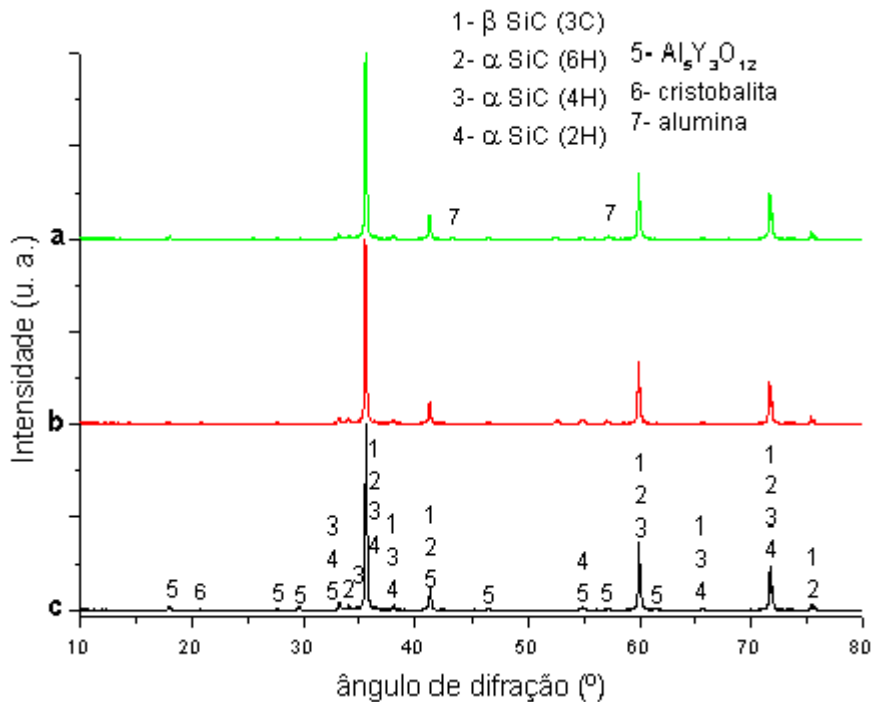


Figura 4 – Difratoograma de raios X – amostra prensada a quente. a) A70; b) A80; c) A90.

A superfície polida correspondente à analisada por DRX é mostrada na Figura 5. Todas as amostras possuem distribuição mais ou menos uniforme, a fase intergranular (parte mais clara) parece estar dispersa, sem grandes focos de aglomeração. O uso de pressão parece ter ajudado na difusão de fase líquida na amostra durante a sinterização.

As microestruturas (Figura 6) da superfície de fratura (na seção transversal) das 3 composições são semelhantes, com grãos equiaxiais da ordem de grandeza micrométrica, uniformemente distribuídos. A70 (Figura 6a) apresenta uma granulometria mais fina, em relação a outras duas (A80 e A90), que por sua vez possuem tamanhos de grãos similares (Figura 6 b; c). Este tipo de microestrutura é comum em amostras prensadas a quente, pois o uso de pressão pode inibir o crescimento de grãos. Não foram encontrados focos de fase vítrea facilmente visíveis, como os da sinterização normal (Figura 3 a, b).

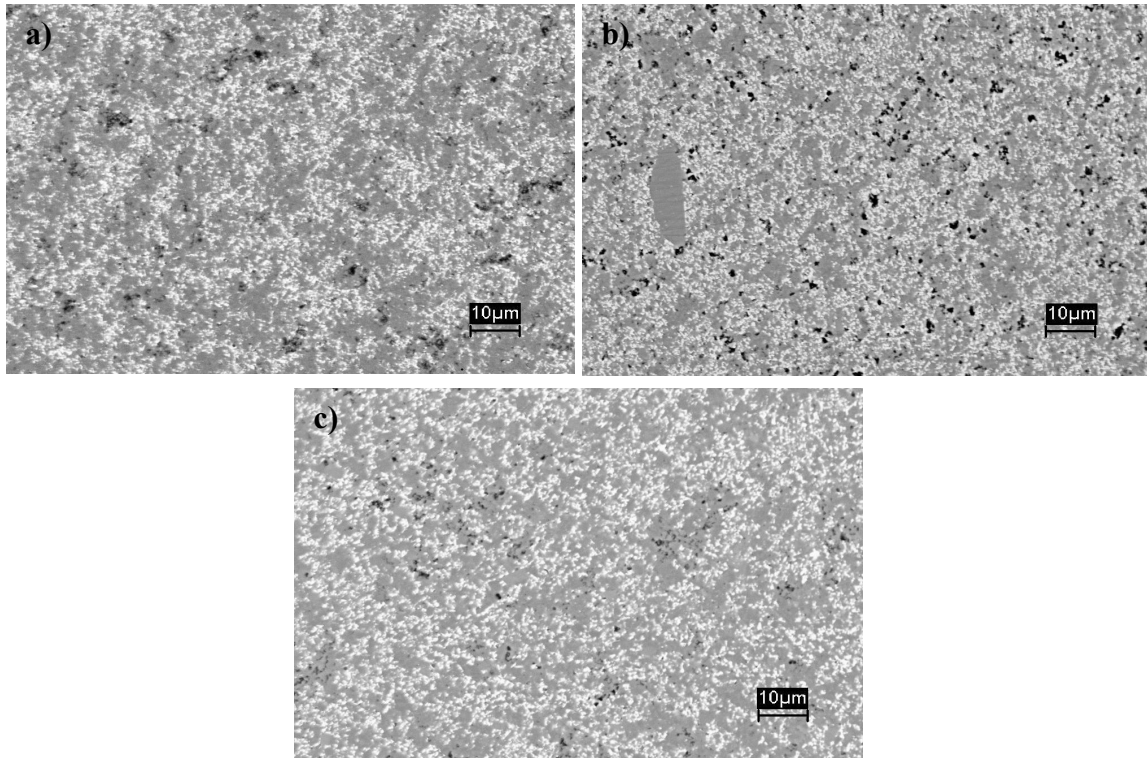


Figura 5 - Micrografia em MEV – superfície polida - elétrons retroespalhados. a) A70; b) A80; c) A90.

Os valores de microdureza e tenacidade à fratura estão na Tabela 6. Em relação à sinterização normal (Tabela 4), aumentou o valor de microdureza e diminuiu o de tenacidade à fratura. A mudança na microestrutura pode ter influenciado, alguns autores associam microestrutura fina (grãos equiaxiais) à alta dureza⁽¹⁰⁾ e baixo valor de tenacidade fratura⁽¹¹⁾. Estes valores também estão compatíveis com os de literatura^(10,12,13).

Tabela 6 - Microdureza e Tenacidade à Fratura por Indentação.

Amostra	Hv (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
A70	22,7 ± 0,2	3,82 ± 0,05
A80	22,6 ± 0,2	2,93 ± 0,05
A90	23,4 ± 0,4	3,95 ± 0,07

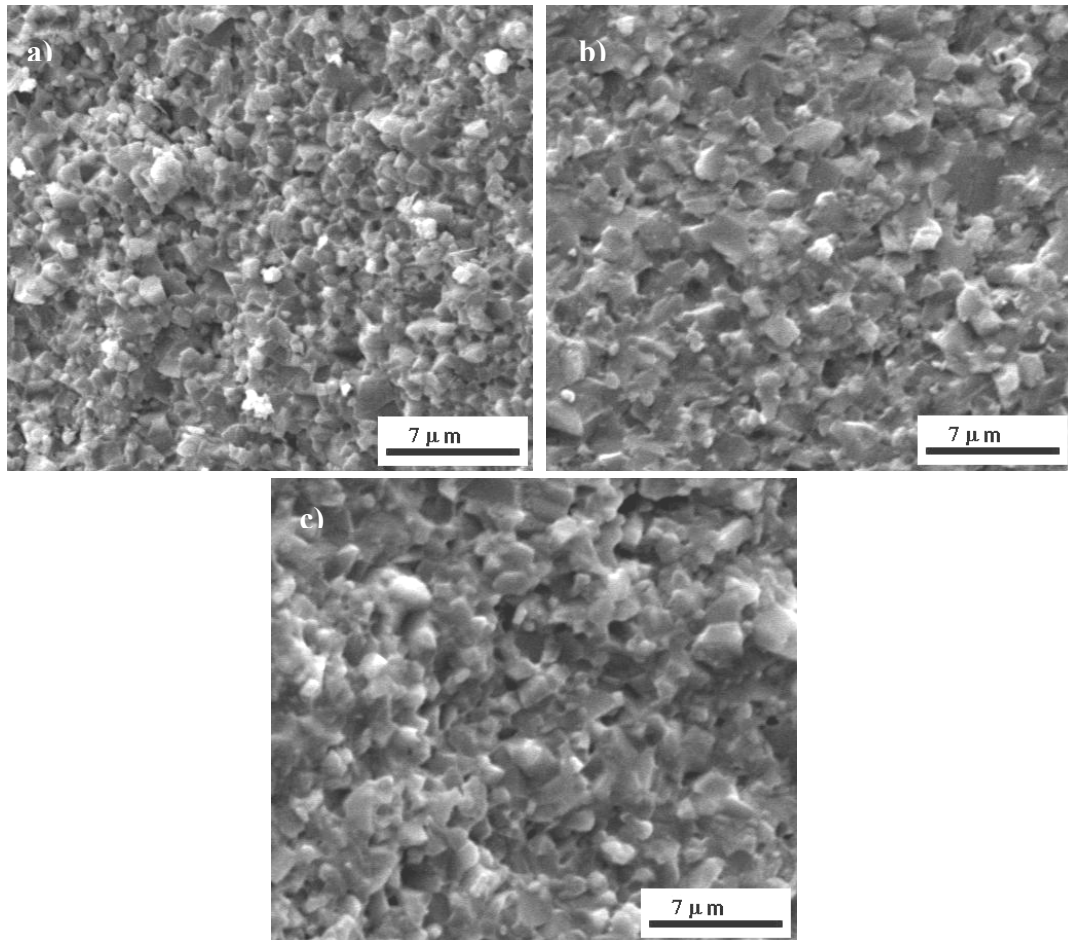


Figura 6 - Micrografia em MEV – superfície fraturada - elétrons retroespalhados. a) A70; b) A80; c) A90.

CONCLUSÕES

A aplicação de pressão favoreceu a cristalização de fases secundárias, pois os focos de fases vítreas presentes nas amostras obtidas por sinterização normal, não foram observados nas prensadas a quente. A microestrutura mais uniforme e com grãos menores, contribuiu para o aumento na microdureza. A tenacidade diminuiu em função dos grãos serem menores e equiaxiados.

REFERÊNCIAS

1. Lee, W. E.; Rainforth, W. M **Ceramic Microstructures: Properties Control by Processing**. London: Chapman & Hall, 1994. p. 415-432.



2. Yamada, K.; Mohri, M. Properties and Applications of Silicon Carbide Ceramics. In: Somiya, S.; Inomata, Y. **Silicon Carbide I: Fundamental and solid reaction**. London: Elsevier, 1991. v. 1, Cap. 2, p. 13-44.
3. Inomata, Y. Crystal Chemistry of Silicon Carbide. In: Somiya, S.; Inomata, Y. **Silicon Carbide I: Fundamental and solid reaction**. London: Elsevier, 1991. v. 1, Cap. 1, p. 1-12.
4. Ravi, B.G.; Omotoye, O.A.; Srivatsan, T. S.; Petrorali, M.; Sudarshan, T.S. The microstructure and hardness of silicon carbide synthesized by plasma pressure compaction. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 299, p. 292-6, 2000.
5. Silva, O. M. M. **Processamento e caracterização de nitreto de silício aditivado com carbonato de ítrio e concentrado de terras raras**. Guaratinguetá, SP. 73,76p. Tese (Doutorado) - UNESP, ago. 2000.
6. Melo, F. C. L. **Efeito de aditivos na sinterização de carbeto de boro**. São Paulo, SP. p. 17-9 e 50. Tese (Doutorado) - IPEN/USP, 1994.
7. Strecker, K. **Microstructural development and toughening mechanics of liquid-phase-sintered silicon carbide**. São Paulo: FAPESP, 2002. 136 p. (2000/02760-2).
8. Lee, S. G.; Kim, Y. W.; Mitomo, M. Relationship between microstructure and fracture toughness of toughened silicon carbide ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 84, n. 6, p. 1347-53, 2001
9. Anstis, G. R.; Chantikul, P.; Lawn, B. R.; Marshall, D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 64, n. 9, p. 533-38, 1981.
10. She, J. H.; Ueno, K. Effect of additive on liquid-phase sintering on silicon carbide ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 34, n. 10/11, p. 1629-1636, 2000.
11. Zhan, G. D.; Ikuhara, Y.; Mitomo, M.; Xie, R. J.; Sakuma, T.; Mukherjee, A. K. Microstructural Analysis of Liquid-Phase-Sintered β -Silicon Carbide. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 2, n. 85, p. 430-6, 2002.
12. Sciti, D.; Bellosi, A. Effect of additives on densification, microstructure and properties of liquid-phase sintered silicon carbide. **J. Materials Science**, v. 35, p. 3849-55, 2000.



13. Zhou, Y.; Hirao, K.; Toryama, M.; Yamauchi, Y. and Kanzaki, S. Effects of Intergranular Phase Chemistry on the Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Carbide Ceramics Densified with Rare-Earth Oxide and Alumina Additions. **J. Am. Ceram. Soc.** , v. 7, n. 84, p. 1642-44, 2001.

TITLE

COMPARATIVE ANALYSIS BETWEEN PRESSURELESS AND HOT-PRESSING SINTERING IN SiC SAMPLES

ABSTRACT

SiC Samples with alumina and rare earths oxides addition had been submitted to the pressureless and hot-pressing sintering. Three compositions had been studied: A70 (70:20:10), A80 (80:10:10) and A90 (90:5:5), (SiC:alumina:rare earths oxides, % wt). In the pressureless sintering, the samples had been placed inside of graphite crucible and covered with powder bed (1:1 wt) of SiC and BN. The heating rate of 20 °C/min up to 1000 °C and 10 °C/min of 1000 until 2000 °C, and a step time of 30 min at 2000 °C. The three compositions in after also had been sintered by hot-pressing, in atmosphere of argon, pressure of 20 MPa, heating rate of 20 °C/min up to 1800 °C and step time of 30 min. After the sintering, had been compared each other about densification, hardness, fracture toughness and phases.

KEY-WORDS: SiC, rare earths, alumina, pressureless sintering, hot-pressing.