

Efeito da zircônia na sinterização de SiC com adições de Al_2O_3 e Y_2O_3

(Effect of zirconia on sintering SiC with additions of Al_2O_3 and Y_2O_3)

M. A. P. dos Santos¹, C. A. Costa²

¹Grupo de Materiais, Instituto de Pesquisas da Marinha - IPqM
Rua Ipirú 2, Ilha do Governador, Rio de Janeiro, RJ 21931-090

²Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, UFRJ, C.P. 68505, Rio de Janeiro, RJ 21945-970

Resumo

A sinterização em fase líquida de carbetto de silício (SiC) com adições de Al_2O_3 , Y_2O_3 e ZrO_2 foi estudada. O processo de moagem de alta energia resultou na aditivção secundária do pó, sendo que a majoritária foi de ZrO_2 [1]. As microestruturas obtidas tiveram suas fases cristalinas fortemente influenciadas pelo tamanho médio de partícula do pó, assim como pelo percentual de ZrO_2 . A aditivção secundária por zircônia e a consequente formação da fase ZrC mostraram-se benéficas nas densificações, sendo que aquelas resultantes dos pós ultrafinos de 4 e 6 h de moagem, com 12% e 16% de ZrO_2 , respectivamente, apresentaram valores de densidades aparentes superiores a 95%.

Palavras-chave: sinterização, nanopós, SiC, aditivção secundária, ZrO_2 .

Abstract

The liquid phase sintering of silicon carbide (SiC) with additions of Al_2O_3 , Y_2O_3 and ZrO_2 was studied. The high energy milling process resulted in the secondary additivtion of the powder, being ZrO_2 the major phase. The final microstructures showed a strong influence of the crystalline phases on the average size of the particles, as well as on the ZrO_2 content. The secondary additivtion of ZrO_2 and the consequent formation of the ZrC phase showed a beneficial effect on densification. The sintering obtained by ultrafine powders with milling times of 4 and 6 h and with ZrO_2 contents of 12% and 16%, respectively presented values of apparent densities higher than 95%.

Keywords: sintering, nanopowders, SiC, secondary additivtion, ZrO_2 .

INTRODUÇÃO

A sinterização de SiC neste estudo ocorreu via fase líquida, na qual um líquido está presente, seja através da fusão de um dos constituintes do material ou do produto de uma reação entre os constituintes, sendo o responsável maior pelo fechamento da porosidade. Cabe enfatizar que o processo de sinterização via fase líquida promove um meio de se atingir produção eficiente, econômica e em grande escala de corpos sinterizados de SiC com formas complexas e valores de tenacidade à fratura aumentados [2].

Um fator limitante, porem, na sinterização via fase líquida, diz respeito à seleção dos aditivos formadores desta fase. O principal problema do uso de óxido metálico como aditivo de sinterização para SiC é sua ativa interação química na temperatura de sinterização. Uma variedade de reações de oxidação entre SiC e óxidos metálicos resulta em formação de espécies gasosas e, deste modo, leva à severa perda de massa e sobretudo varia a composição durante tratamento térmico [3].

A análise termodinâmica destas reações mostrou que um número limitado de óxidos, tais como Al_2O_3 , BeO, Y_2O_3 ,

HfO_2 , e óxidos de terras-raras, não decompõem o SiC durante a sinterização. Por isso, esses óxidos, a combinação deles e um número limitado de óxidos de terras-raras, normalmente em combinação com Al_2O_3 , têm sido usados como aditivos de sinterização eficazes para SiC [4].

No presente estudo, observou-se que o aumento do teor de aditivção secundária com ZrO_2 e a consequente formação de ZrC, veio somar ao efeito dos aditivos no sentido de aumentar a densidade dos corpos sinterizados.

O material resultante do pó com 5% em volume de aditivo e 12% de ZrO_2 , sinterizado convencionalmente, atingiu a densidade de 99%DT, típica de SiC densificado por prensagem a quente [5].

As microestruturas provenientes do pó com 5% em volume de aditivo e 16% de ZrO_2 apresentaram menores tamanhos de grão. Este fato sugere que a formação de maior quantidade de ZrC inibiu o crescimento de grão por difusão de superfície. Provavelmente a segregação de ZrC sobre o contorno de grão reduziu a energia deste contorno (γ_{CG}). Como resultado, a relação $\gamma_{CG} / \gamma_{sv}$ foi reduzida e então a densificação foi estimulada [6].

MATERIAIS E MÉTODOS

No estudo da sinterização do α -SiC utilizou-se carbetto de silício preto (SiC 1000, Alcoa Alumínio S.A), que foi aditivado com 5% em volume do sistema Al_2O_3/Y_2O_3 onde o óxido de alumínio Al_2O_3 APC 3017G também é produzido no mercado nacional pela Alcoa Alumínio S.A., enquanto que o óxido de ítrio, Y_2O_3 , não produzido no país, é comercializado pela Aldrich Chemical Company, Inc., EUA.

Visando o estudo da influência da granulometria nos mecanismos de densificação em presença de fase líquida do α -SiC, assim como do teor de aditivção secundária, que depende significativamente da dureza Vickers da amostra de pó [7], duas bateladas deste, como recebido, puro e sem aditivo, passaram pelo processo de cominuição de alta energia [8] em moinho planetário (modelo PM-4, Retsch) com corpos moedores que foram constituídos por esferas de zircônia estabilizadas com céria (80% ZrO_2 + 20% CeO_2), de 0,7 a 1,2 mm de faixa granulométrica, com densidade de 6,1 g/cm^3 , dureza Vickers de 1200 kgf/mm^2 , Zirconox ®, Netsch Brasil Ltda.

O meio úmido de moagem foi o álcool isopropílico P.A. Os pós resultantes dos tempos de moagem de 4 e 6 h, com 12% e 16% de ZrO_2 , respectivamente, foram caracterizados quanto à composição química, ao tamanho e distribuição de tamanho de partícula, à superfície específica, à densidade e à morfologia [8]. Na preparação das amostras, a razão de aditivos Al_2O_3/Y_2O_3 foi adicionado a cada uma das duas granulometrias do pó de α -SiC em quantidade igual a 5% em volume, e as proporções de cada aditivo, em cada um dos sistemas sinterizados, corresponderam a proporção de Al_2O_3 e Y_2O_3 de 4:6 em peso.

Para cada um dos pós resultantes, foram prensadas uniaxialmente (prensa hidráulica Feed S. Carver, Modelo C) três amostras em forma de discos (~5,0 g cada) em matriz de aço (19,87 mm de diâmetro) à pressão de 30 MPa e, após, encapsuladas a vácuo em dedeiras de látex e prensadas isostaticamente a frio a 300 MPa (Prensa Isostática Paul Weber, 450 MPa).

Todas as amostras foram sinterizadas a 1780 °C em forno com atmosfera inerte (Forno tubular Spemby III, temperatura controlada por pirômetro ótico, refrigeração a água, resistência e revestimento interno de grafite, argônio P= 1 atm, e temperatura máxima de operação de 2200 °C). Quanto ao tempo de patamar de sinterização, estabeleceu-se 0,5 h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As sinterizações em presença de fase líquida de sistemas a base de α -SiC, referentes aos pós com d_{50} 0,38 μm e 0,36 μm , com 12% e 16% de ZrO_2 , respectivamente, ambos com 5% em volume de aditivo Al_2O_3/Y_2O_3 , foram avaliados. O primeiro sistema de sinterização estudado foi constituído do pó de α -SiC resultante de 4 h de moagem, tamanho médio de partícula 0,38 μm , e com a presença de 12% de ZrO_2 e 5% de aditivo, densificado a 1780 °C, em atmosfera de argônio,

Tabela I - Dados experimentais de amostras de α -SiC com 5% em volume de aditivo Al_2O_3/Y_2O_3 na razão molar 4:6, a partir do pó cominuído por 4 h, com 12% de ZrO_2 , em sinterização com 0,5 h de patamar a 1780 °C em argônio.

[Table I - Experimental data of α -SiC samples with 5% (vol.) of additive Al_2O_3/Y_2O_3 ; 4:6 wt(%), from the powder milled for 4 h, 12% ZrO_2 content, 0.5 h of sintering time at 1780 °C in argon atmosphere.]

SiC	ρ_v	ρ_a	ρ_t	ρ/ρ_t	P_m	P_a	Retr. θ
Teor ZrO_2	(%)	(g/cm^3)	(g/cm^3)	(%)	(%)	(%)	(%)
12%	60	3,9045	3,9065	99	14	1	20

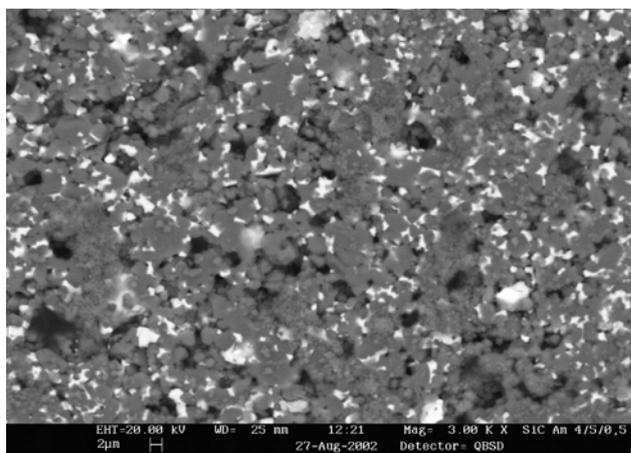


Figura 1: Elétrons retroespalhados - aumento 3000X. Microestrutura obtida a partir do pó de SiC d_{50} 0,38 μm , com 5% de aditivo, 12% teor de ZrO_2 e 0,5 h de patamar de sinterização 1780 °C. A densidade é de 99% DT.

[Figure 1: Scattered electrons - 3000x. Microstructure obtained from SiC powder with the following characteristics: d_{50} 0,38 μm , 5% additive, 12% ZrO_2 content, 0.5 h of sintering time at 1780 °C. The density is 99% of the theoretical value.]

com tempo de patamar de sinterização de 0,5 h. A Tabela I mostra os dados experimentais de densidade a verde (ρ_v), densidade aparente (ρ_a), densidade teórica (ρ_t), densidade aparente relativa (ρ/ρ_t), perda de massa (P_m), porosidade aparente (P_a) e retração de diâmetro (Retr ϕ).

Com base nos dados da Tabela I, uma análise macroscópica da sinterização ocorrida em presença de fase líquida, indica que houve elevada densificação no material.

A combinação dos dados de perda de massa e de retração permite deduzir que houve sinterização do material em grande escala, e que a mesma pode ter ocorrido ao final de estágio II de sinterização, dominado pelo mecanismo de solução-reprecipitação, simultaneamente ao início do estágio III, onde ocorre remoção final de poros [10]. Esta dedução pode ser corroborada pelo fato que a densidade foi $\geq 90\%$ DT e confirmada pela análise microestrutural, Fig. 1, mostrada a seguir.

Tabela II - Dados experimentais de amostra de α -SiC com 5% em volume de aditivo, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ na razão molar 4:6, a partir do pó resultante de 6 h de moagem, com 16% de ZrO_2 , sinterização com 0,5 h de patamar a 1780 °C em argônio.

[Table II - Experimental data of α -SiC samples with 5% (vol.) of additive $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$; 4:6 wt(%), from the powder milled for 6 h with 16% ZrO_2 content, 0.5 h of sintering time at 1780 °C in argon atmosphere.]

SiC	ρ_v	ρ_a	ρ_t	ρ/ρ_t	P_m	P_a	Retr. θ
Teor ZrO_2	(%)	(g/cm^3)	(g/cm^3)	(%)	(%)	(%)	(%)
16%	58	3,8917	4,0032	97	15	3	19

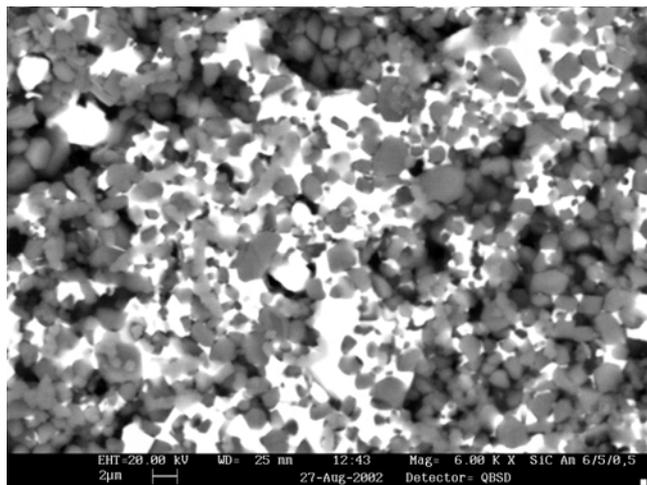


Figura 2: Elétrons retroespalhados - aumento 6000X. Microestrutura obtida a partir do pó de SiC d_{50} 0,36 μm , com 5% de aditivo, 16% teor de ZrO_2 e 0,5 h de patamar de sinterização 1780 °C. A densidade é de 97% DT.

[Figure 2: Backscattered electrons - 6000X. Microstructure obtained from SiC powder with the following characteristics: d_{50} 0.36 μm , 5% additive, 16% ZrO_2 content, 0.5 h of sintering time at 1780 °C. The density is 97% of the theoretical value.]

A partir da microestrutura resultante do pó com 5% em volume de $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Y}_2\text{O}_3$ e teor de 12% de ZrO_2 , Fig. 1, observou-se a presença de três fases, uma cinza escuro, uma de coloração branca brilhante e a terceira, de coloração branca menos intensa. As identificações destas fases foram feitas por difração de raios X que mostrou a fase moissanita-SiC, a fase ZrC e a fase YAG, em pequeníssima quantidade, que no aspecto confunde-se com a fase de silicato amorfo de composição Al-Si-Y-O. As áreas escuras na microestrutura são atribuídas aos arrancamentos de grãos durante a etapa de polimento da amostra.

A combinação do pó nanométrico, com 12% em peso de ZrO_2 , 5% em volume de aditivo e 0,5 h de patamar de sinterização a 1780 °C, resultou em microestrutura densa, com 99% DT. A observação de uma parte da fase intergranular, composta de silicato amorfo Al-Si-Y-O, na microestrutura

da Fig. 1, não é corroborada pela análise de raios X. A outra parte, composta de YAG, coexiste com a fase de silicato amorfo e é identificada por picos de baixa intensidade. A difração de raios X identificou também as fases SiC e ZrC. Isto sugere que uma composição similar a fase YAG tem caráter amorfo e a fase YAG, de tamanho nanométrico, não detectada pelo difratograma de raios X está em pequena quantidade. A fase ZrO_2 , identificada por EDS, com teor de 12% em peso no pó de d_{50} de 0,38 μm , não reagiu toda para formar ZrC e o restante, ou foi incorporado como silicato amorfo ou a quantidade estava abaixo do limite de detecção não podendo ser identificada por difração de raios X. Os pontos pretos, na micrografia da Fig. 1, são arrancamentos de grãos provocados pelo polimento.

O segundo sistema estudado foi composto por sinterização de composto proveniente do pó de α -SiC cominuído por 6 h, 16% de ZrO_2 com 5% em volume de aditivo, a 1780 °C, em atmosfera de argônio, com 0,5 h de patamar de sinterização. A Tabela II mostra os dados experimentais de densidade a verde (ρ_v), densidade aparente (ρ_a), densidade teórica (ρ_t), densidade aparente relativa (ρ/ρ_t), perda de massa (P_m), porosidade aparente (P_a) e retração do diâmetro (Retr. ϕ).

Com base nos dados da Tabela II, uma análise macroscópica da sinterização ocorrida em presença de fase líquida indica, como no pó com 12% de ZrO_2 , que houve elevada densificação no material, e a combinação dos dados de perda de massa e retração, permite deduzir que houve apreciável densificação, e que a mesma pode ter ocorrido ao final do estágio II, dominado pelo mecanismo de solução-reprecipitação, simultaneamente ao início do estágio III, onde ocorre remoção final de poros [10]. A dedução pode ser corroborada pelo fato que a densidade foi $\geq 94\%$ DT e confirmada pela análise microestrutural baseada na micrografia da Fig. 2, mostrada abaixo.

A análise da microestrutura obtida a partir do pó de α -SiC com 16% de ZrO_2 , com 5% de aditivo, com 0,5 h de patamar, mostrou grãos facetados, com grande quantidade de fase ZrC. A fase YAG foi identificada por difração de raios X mostrando picos de baixa intensidade. A fase amorfa de silicato de composição Al-Si-Y-O foi identificada por EDS e observada por MEV, por entre os grãos de SiC, onde coexiste com pouca quantidade da fase YAG. Esta microestrutura apresenta maior quantidade de ZrO_2 e ZrC que aquela com 12% de ZrO_2 , e ambas as fases aparecem com uma única coloração branca brilhante distribuída de modo heterogêneo por entre os grãos de SiC, cinza escuro, o que é corroborado pela difração de raios X. As fases SiC, ZrC, ZrO_2 , CeAlO_3 além da fase YAG, em pequeníssima quantidade, também foram identificadas. Como no pó de d_{50} 0,36 μm , a quantidade de ZrO_2 é grande (16% em peso), forma-se ZrC e ainda há uma quantidade de ZrO_2 não reagida, e a reação preponderante para o mecanismo de formação do ZrC provavelmente e a reação de decomposição do SiC [1], conforme mostra a equação A.



Nas sinterizações com 0,5 h de patamar das granulometrias estudadas, observou-se que a medida que o pó vai tendendo a ficar nanométrico, há a tendência da fase YAG a apresentar picos cada vez de menor intensidade pela difração de raios X. A fase YAG coexiste com a fase de silicato, composta de Al, Si, Y e O, de caráter amorfo.

CONCLUSÕES

A aditivação secundária por zircônia, proveniente dos corpos do meio de moagem, e a conseqüente formação da fase ZrC, mostraram-se benéficas na densificação dos compactos de α -SiC.

Os compactos sinterizados em presença de fase líquida, resultantes dos pós com 12% e 16% de ZrO₂, apresentaram valores de densidades aparentes superiores a 95% da densidade teórica, no tempo de patamar de sinterização de 0,5 h a 1780 °C.

As microestruturas obtidas tiveram suas fases cristalinas fortemente influenciadas pelo tamanho médio de partícula do pó e pelo teor de aditivação secundária por ZrO₂. Nas microestruturas resultantes dos pós extremamente finos de 0,38 μm e 0,36 μm , resultantes de 4 h e 6 h de moagem, respectivamente, a fase YAG identificada pela difração de raios X, por picos de baixa intensidade, coexiste com a fase de silicato amorfo de composição Al-Si-Y-O, observada por MEV.

As microestruturas provenientes do pó de 6 h, com maior quantidade de aditivação secundária (16% de ZrO₂), apresentaram menores tamanhos de grão. Este fato sugere que a formação de maior quantidade de ZrC inibiu o crescimento de grão por difusão de superfície. Provavelmente

a segregação do ZrC sobre o contorno de grão reduziu a energia deste contorno (γ_{CG}). Como resultado, a relação γ_{CG}/γ_{SV} foi reduzida e então a densificação foi estimulada.

REFERÊNCIAS

- [1] M. A. P. Santos, "Processamento e sinterização de carbetos de silício nacional", Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais PEMM, COPPE, UFRJ (2003).
- [2] A. G. P. Silva, C. A. Júnior, "Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação", *Cerâmica* **44**, 286 (1998).
- [3] K. Negita, "Effective sintering aids for Si₃N₄ ceramics", *J. Mater. Sci. Lett.* **4**, 6 (1985) 755.
- [4] L. S. Sigl, H. J. Kleebe, "Core rim structure of liquid-phase sintered silicon-carbide", *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 3 (1993) 773.
- [5] J. Y. Kim, Y. W. Kim, M. Mitomo, G. D. Zhan, J. G. Lee, "Microstructure and mechanical properties of α -silicon carbide with yttrium-aluminum garnet and silica", *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 2 (1999) 441.
- [6] S. Prochazka, "Sintering of silicon carbide", *Mater. Sci. Res.* **9** (1975) 421.
- [7] K. Uchida, N. Kamiya, F. Ikazaki, *J. Soc. Mater. Sci. Japan* **42** (1993) 1271.
- [8] M. A. P. Santos, C. A. Costa, "Processing submicron SiC powder via planetary mill", a ser publicado.
- [9] S. W. Jung, J. Kim, S. J. L. Kang, "Etching for microstructural observation of cemented submicrometer-Sized Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 4 (2001) 899.
- [10] O. H. Kwon, G. L. Messing, "A theoretical analysis of solution-precipitation controlled densification during liquid-phase sintering", *Acta Metall.* **39**, 9 (1991) 2059. (*Rec.* 15/06/2005, *Ac.* 24/03/2006)