



## SINTERIZAÇÃO DE DIFERENTES CARBETOS COM ADITIVOS FORMADORES DE FASE LÍQUIDA

R. T. Purgato, J. Marchi, J.C. Bressiani e A.H.A. Bressiani

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 , Cidade Universitária  
São Paulo, SP, Brasil, 05508-900

[abressia@ipen.br](mailto:abressia@ipen.br)

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
CCTM – Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais

### RESUMO

*Materiais cerâmicos covalentes possuem elevada importância tecnológica, sendo, no entanto, de difícil densificação. Neste trabalho foi estudada a sinterização de cerâmicas à base de carbeto de silício (SiC), titânio (TiC), tântalo (TaC) e nióbio (NbC) com adição de 10% volume de óxidos (75% volume  $Al_2O_3$ :25% volume  $Y_2O_3$ ). As composições estudadas foram moídas em atritor (400rpm/4horas), compactadas uniaxial e isostaticamente (200MPa) e sinterizadas a temperaturas entre 1700°C/1h e 1950°C/1h, em forno de resistência de grafite e atmosfera dinâmica de argônio. A caracterização do material sinterizado foi realizada utilizando difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Todos os carbeto, com exceção do de tântalo atingem altas densidades relativas (acima de 95%dt) em temperaturas acima de 1900°C.*

Palavras – Chaves: sinterização, carbeto, cerâmicas covalentes.

### INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos avançados são considerados aqueles cuja estrutura permite especificamente aplicações em indústrias, tais como eletrônica, biotecnologia, automotiva, aeroespacial, entre outras. A utilização desses materiais é



possível devido ao desenvolvimento cada vez maior de novas tecnologias, que buscam materiais aptos a aplicações específicas em função de suas propriedades otimizadas<sup>(1)</sup>.

Neste sentido, é fundamental entender e aplicar as relações existentes entre processamento, microestrutura e propriedades de um determinado material visando sua aplicação e desempenho.

No processo de sinterização por fase líquida o pó inicial é composto de dois ou mais componentes, onde um dos quais tem baixo ponto de fusão em relação ao componente principal da mistura<sup>(2)</sup>.

Durante o processo de sinterização por fase líquida a tendência do líquido é cobrir as partículas sólidas, eliminando desta maneira a interface sólido - vapor. A evolução da microestrutura revela os estágios do processo, sendo o primeiro, subsequente à formação da fase líquida, o rearranjo das partículas sólidas por ação da força capilar exercida pelo líquido. O compacto comporta-se como um sólido viscoso devido à ação capilar e a fração de densificação é dependente da quantidade de líquido, tamanho de partícula e solubilidade do sólido no líquido.

O segundo estágio da sinterização via fase líquida é o de solução/precipitação, onde as fases sólidas são dissolvidas no líquido precipitando-se na região de contato. A forma do grão pode ser alterada por difusão para resultar no máximo empacotamento e conseqüente eliminação dos poros. No estágio final, ocorre a união das partículas sólidas, crescimento de pescoço e contorno de grão onde a fase líquida já foi toda consumida<sup>(2)</sup>.

Na área das cerâmicas avançadas destacam-se as cerâmicas covalentes. Estas apresentam uma elevada importância tecnológica e são representadas principalmente pelos nitretos e carbetos. A principal característica que justifica sua importância é a alta resistência estrutural, sob condições de trabalho em temperaturas elevadas<sup>(2)</sup>. Destacam-se aqui cerâmicas à base de carbeto de silício (SiC), de titânio (TiC), de nióbio (NbC) e de tântalo (TaC).

O carbeto de silício possui uma grande importância como cerâmica estrutural devido à combinação de suas características singulares, tais como excelente resistência à oxidação, manutenção de alta resistência mecânica mesmo em temperaturas elevadas, alta resistência ao desgaste e baixa densidade<sup>(3)</sup>.

O objetivo deste trabalho é estudar parâmetros de sinterização de cerâmicas covalentes à base de carbetos de silício (SiC), titânio (TiC), nióbio (NbC) e tântalo



(TaC), na presença de aditivos óxidos, com base nos conhecimentos sobre a densificação de carbeto de silício.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós utilizados neste estudo foram: carbeto de silício (HC Starck-BF17), carbeto de titânio (HC Starck-HV250), carbeto de nióbio (HC Starck - HGS), carbeto de tântalo (HC Starck), ítria (HC Starck) e alumina (A-16/SG Alcoa).

A caracterização dos pós foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DR-X), área de superfície específica (BET) e diâmetro médio das partículas (CILAS).

As misturas foram preparadas contendo 90% volume de carbetos (SiC, TaC, NbC e TiC) e 10% volume de aditivos sendo 75% volume em alumina ( $Al_2O_3$ ) e 25% volume em ítria ( $Y_2O_3$ ). A densidade teórica das amostras foi calculada a partir da regras das misturas<sup>(6)</sup> considerando as densidades dos pós<sup>(4-5)</sup>.

As composições foram moídas e homogeneizadas em moinho de alta energia (attritor) utilizando jarro e esferas de carbeto de silício, haste de polipropileno, a 400 rpm por 4 horas. A secagem dos pós foi feita em rotoevaporador.

A compactação dos pós foi feita por prensagem uniaxial, utilizando matrizes cilíndricas de diâmetro  $\Phi = 12$  mm, seguida por prensagem isostática (200MPa).

Para o estudo da densificação foram realizados diferentes tratamentos térmicos, em forno de resistência de grafite e atmosfera de argônio (Ar). A taxa de aquecimento utilizada foi de 20°C/min, até a temperatura de 500°C, e 30°C/min até a temperatura de patamar (1700°C/1h, 1800°C/1h, 1900°C/1h e 1950°C/1h).

As amostras sinterizadas à 1950°C foram polidas e observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O gráfico de massa acumulada em função do diâmetro das partículas dos pós puros, obtido por espalhamento por laser (CILAS) é apresentado na Figura 1.

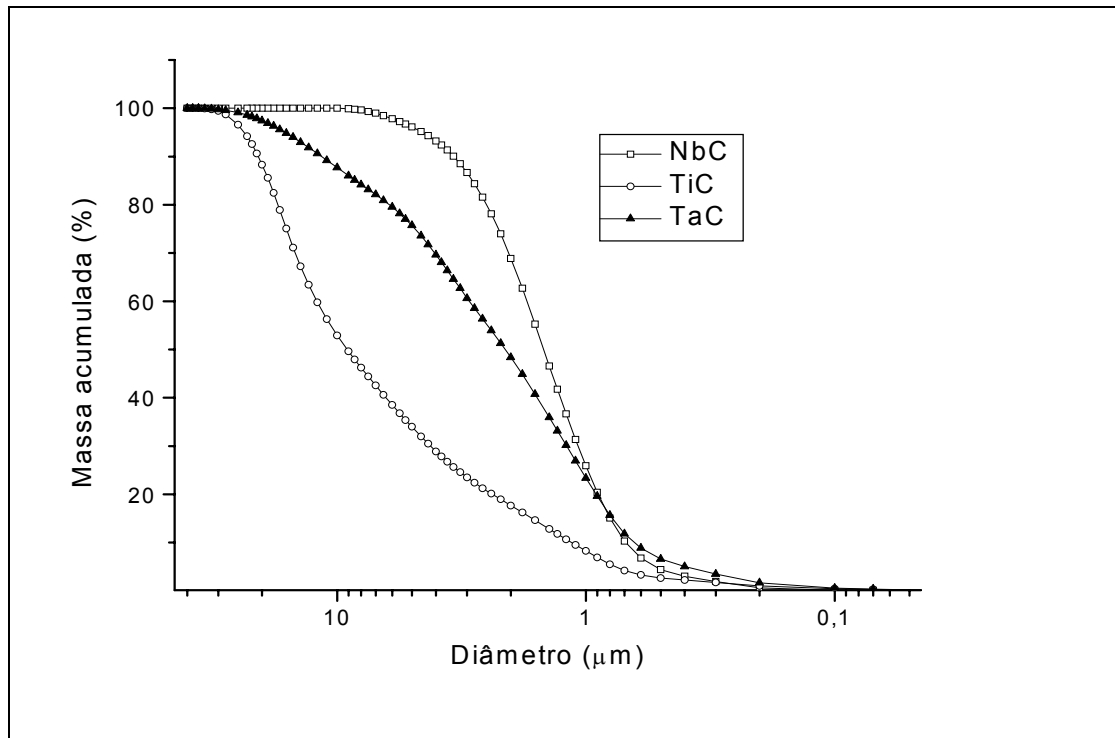


Figura 1: Gráfico de Massa acumulada versus Diâmetro

Observando a Figura 1, nota-se que o diâmetro médio das partículas decresce na seguinte ordem: TiC (10,19μm), TaC(2,06μm) e NbC (1,84μm).

A análise por BET, forneceu a área de superfície específica das misturas (Tabela I). Os resultados são para as composições após homogeneização em atritor e secagem no rotoevaporador.

Tabela I: Dados de análise por BET

Mistura	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
SiC	16,3
NbC	3,4
TiC	4,3
TaC	2,1

Para identificar as fases cristalinas presentes nas misturas iniciais foi realizada análise por difratometria de raios-X, Figura 2.

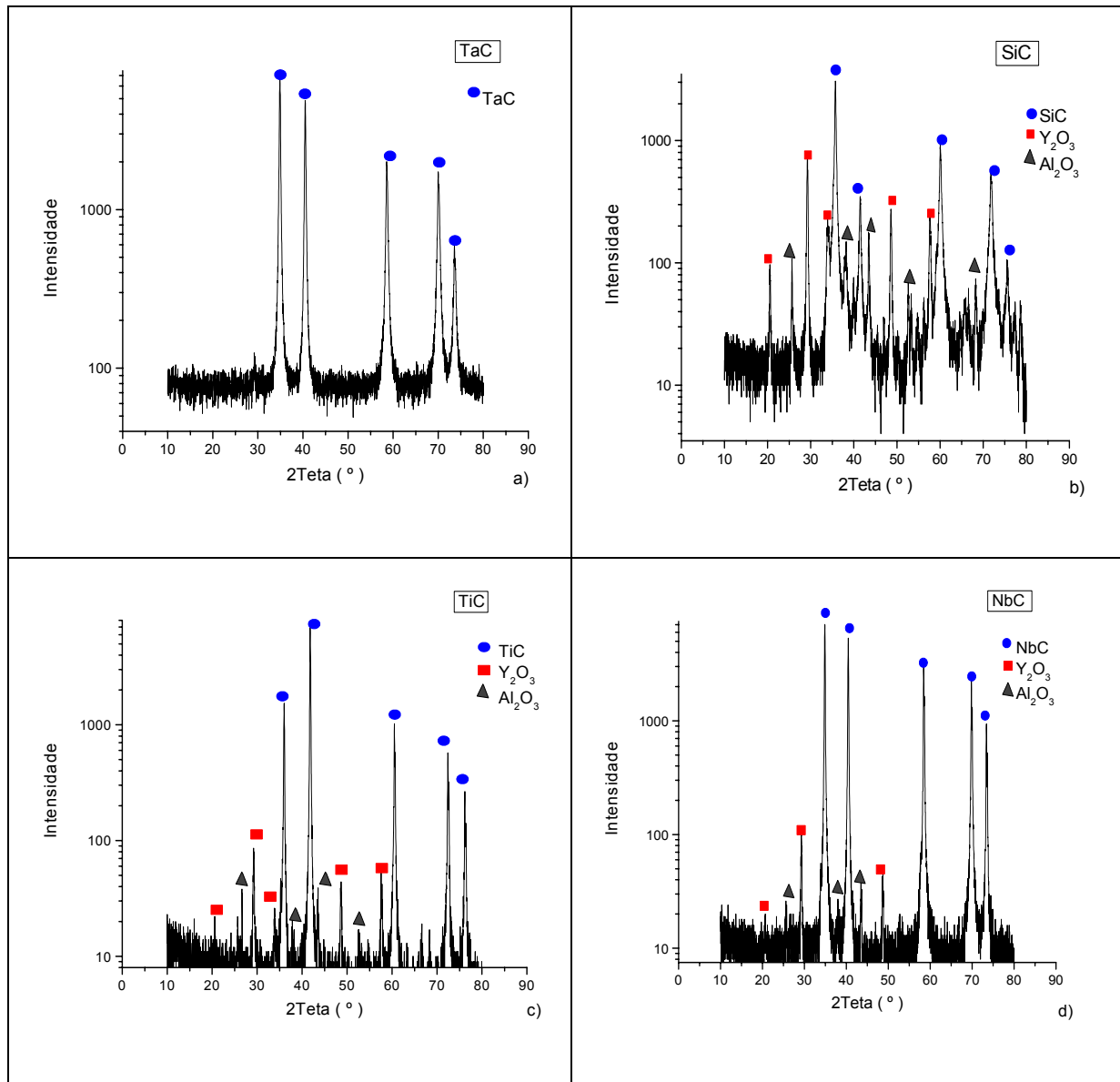


Figura 2: Difratogramas de difração de raios-X das misturas: a) TaC; b) SiC; c) TiC; d) NbC.

As fases cristalinas foram identificadas utilizando fichas JCPDS. Para os carbetos de TaC,  $\beta$ -SiC, NbC, TiC foram identificadas fases cristalinas cúbicas, não sendo identificada a fase hexagonal  $\alpha$ -SiC. Para os óxidos, fase cristalina cúbica para Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e hexagonal ( $\alpha$ ) para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

As misturas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura, Figura 3.

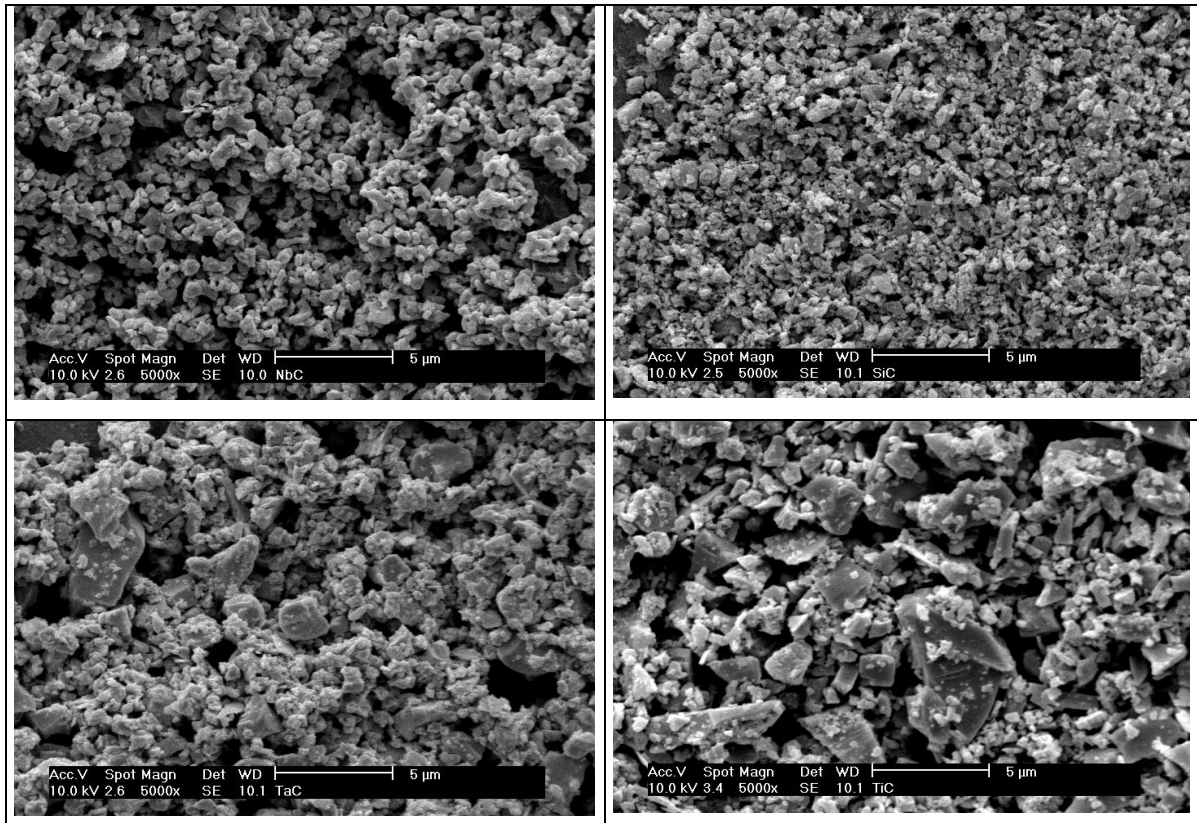


Figura 3: Micrografias eletrônicas de varredura das misturas:  
a) NbC; b) SiC; c) TaC; d) TiC.

As quatro misturas apresentam partículas relativamente equiaxiais e arredondadas, com distribuição de partículas estreita. Os resultados estão de acordo com os valores obtidos para área de superfície específica (BET) e para diâmetro médio (espalhamento por laser).

A Tabela II mostra a relação percentual entre as densidades das amostras sinterizadas e a densidade teórica, no tratamento térmico à 1950°C. Os valores obtidos para as amostras de TiC, NbC e SiC indicam altas densidades relativas, ou seja, acima de 95%dt.

TABELA II: Relação entre as densidades (%dt)

Amostra	Densidade teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Temperatura de sinterização			
		1700°C	1800°C	1900°C	1950°C
NbC	7,276	67,4	83,8	99,4	99,7
SiC	3,302	54,9	76,0	86,6	98,1
TiC	4,873	59,6	66,0	84,5	95,7
TaC	12,946	73,8	74,8	82,8	76,6

Utilizando os dados da Tabela II pode-se traçar as curvas de densidade relativa em função da temperatura, Figura 4.

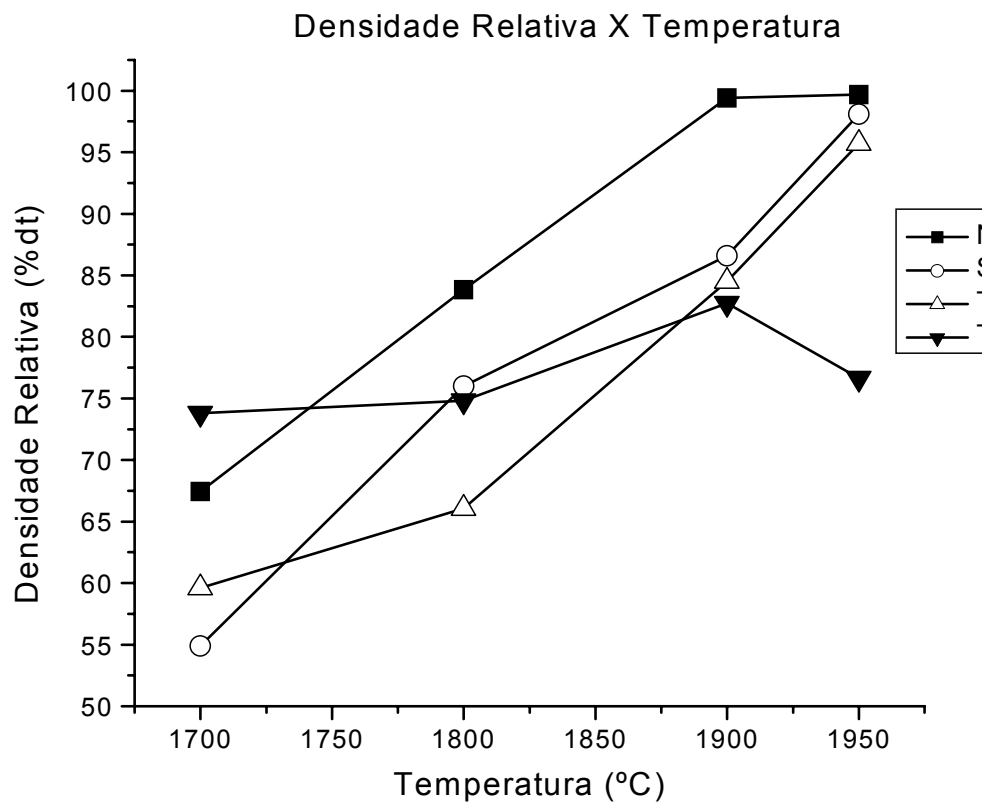


Figura 4: Densidade relativa versus Temperatura.



As curvas do gráfico indicam densidades relativas crescentes, em relação à temperatura de patamar, para as amostras de NbC, SiC e TiC. A curva para as amostras de TaC é levemente crescente até 1900°C e decrescente após essa temperatura, não atingindo densidades relativas altas (superiores à 95%dt).

Os difratogramas de raios-X das amostras sinterizadas à 1950°C (Figura 5) permitem observar as fases cristalinas formadas nas amostras durante o tratamento térmico.

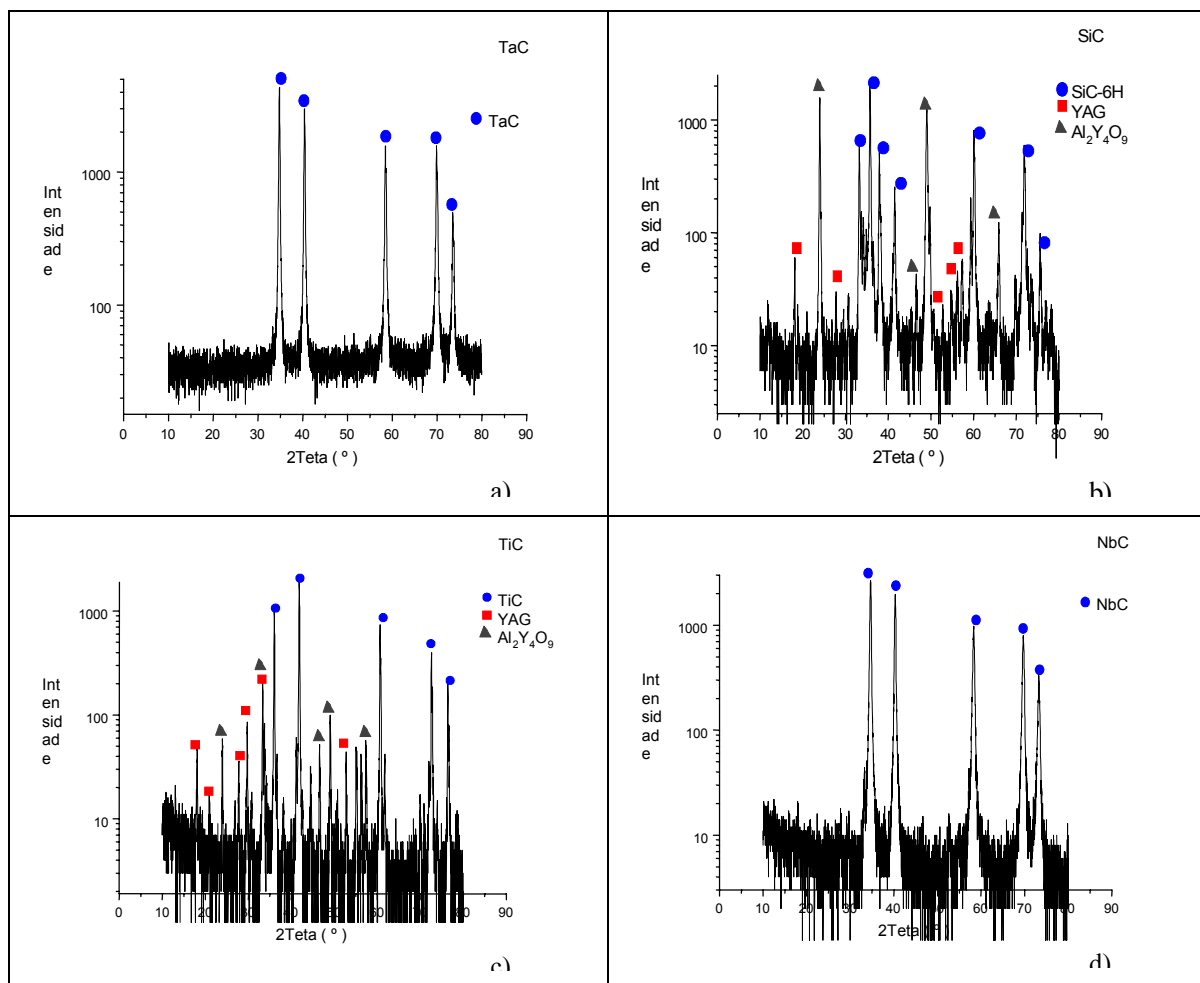


Figura 5: Difratogramas das amostras sinterizadas à 1950°C. a) TaC, b) SiC, c) TiC e d) NbC.

Nas amostras sinterizadas a análise utilizando fichas JCPDS indicam que as fases cúbicas se mantêm para as amostras de TiC, TaC e NbC. Para o SiC ocorreu a transformação parcial da fase cúbica ( $\beta$ -SiC) em hexagonal ou romboédrica ( $\alpha$ -SiC). Há a formação dos compostos  $Al_2Y_4O_9$  e YAG nas amostras de TiC e SiC.



As amostras sinterizadas a 1950°C foram observadas em microscópio eletrônico de varredura, e imagens representativas de cada composição são apresentadas na Figura 6.

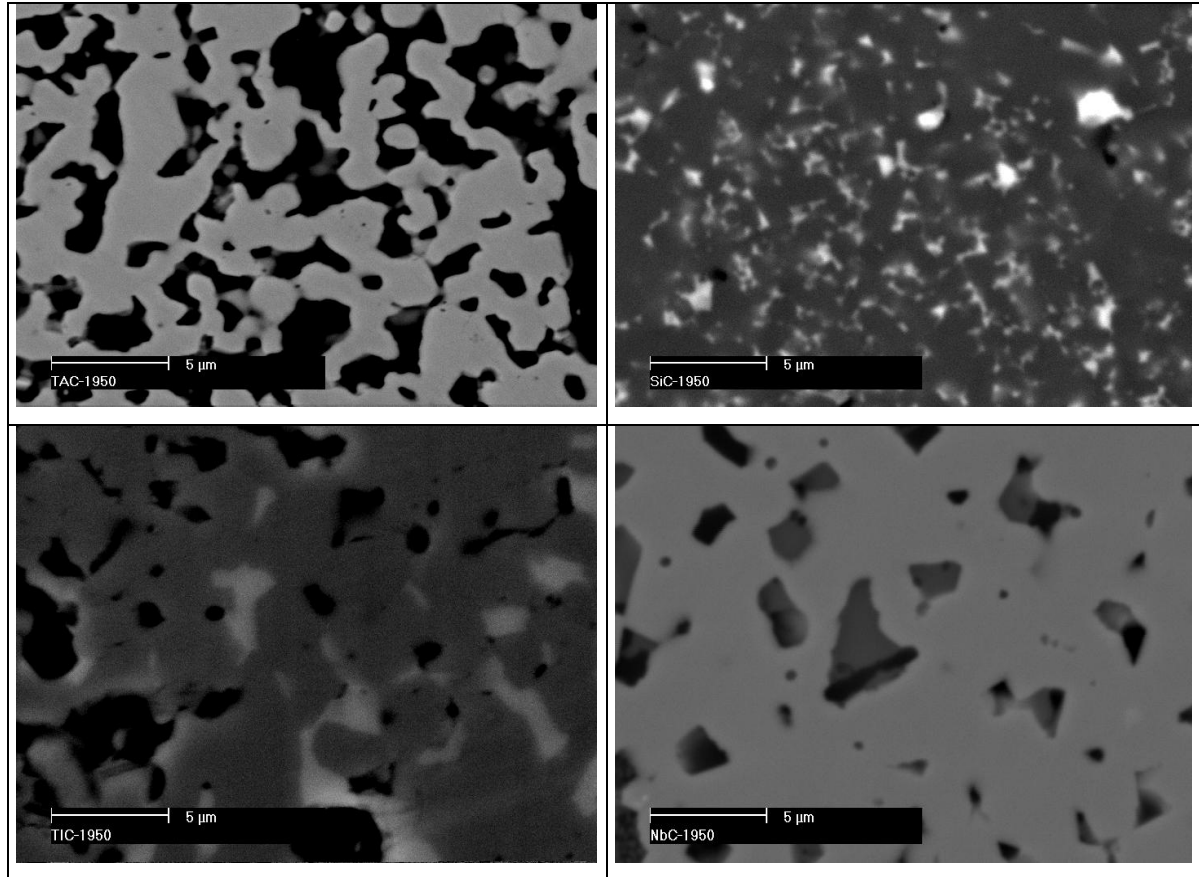


Figura 6: Micrografias por MEV das amostras sinterizadas à 1950°C:

a) TaC; b) SiC; c) TiC; d) NbC

As regiões nas amostras de SiC e TiC que apresentam tonalidade mais clara nas micrografias eletrônicas de varredura indicam a presença dos óxidos. Nas amostras de TaC e NbC as fases à base de óxidos não aparecem, indicando sua evaporação ou formação de solução sólida com os respectivos carbeto. Considerando os aditivos utilizados, a amostra que apresentou melhores molhabilidade dos aditivos nos grãos de carbetos e densificação foi a à base de SiC. A amostra de TiC apresenta elevada densidade, mas a molhabilidade da fase secundária não é tão boa como para o SiC.

Amostras à base de TaC não densificaram com os aditivos e as contendo NbC apresentam alta densidade, mas como os óxidos evaporaram, ou entram em



solução sólida, pode ser devido a erro de cálculo, já que esses óxidos são considerados no cálculo da densidade teórica do material.

## CONCLUSÕES

Os dados de diâmetro médio e área de superfície específica estão de acordo com a observação feita por microscopia eletrônica de varredura.

A observação em microscópio eletrônico de varredura também confirmou as fases formadas nas amostras durante a sinterização (1950°C/1h) e identificadas por difração de raios-X.

As condições utilizadas para densificação dos carbetos (aditivos e tratamento térmico) foram adequadas para os carbetos de silício e titânio. Para os carbetos de tântalo e nióbio a quantidade de óxidos deverá ser elevada ou os aditivos modificados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. Marchi, Sinterização via fase líquida de cerâmicas à base de carbeto de silício com aditivos óxidos utilizando planejamento de experimentos. Tese (doutorado); IPEN;SP, 2003
2. U. U. Gomes. Tecnologia dos pós: Fundamentos e aplicações. Ed. UFRN, 1993.
3. V. Izhevskiy, L. A. Genova, A. H. A. Bressiani, J. C. Bressiani, Cerâmica, v. 46, p. 4-14, 2000.
4. CRC. Materials Science and Engineering Handbook. 50-52, 2003.
5. Handbook of Chemistry and Physics, Ed. Robert C. Weast. 63º edition; 13-124, 13-154,13-159, 1988.
6. Scheider, S. J. Ceramic Glasses: Engineering Materials Handbook, volume 04, 1ºedition, 1991.

## **SINTERING OF DIFFERENT CARBIDES WITH LIQUID PHASE OXIDES ADDITIVES**



## **ABSTRACT**

Covalent ceramic materials have high technological importance, although difficult densification. In this paper, sintering of several based-carbides ceramics (silicon carbide, SiC; titanium carbide, TiC; tantalum carbide, TaC; niobium carbide, NbC) with 10 volume% oxides (75 volume% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 25 volume% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were studied as a temperature dependent. The studied compositions were attrited milled (400 rpm/4h), uniaxially and isostatically pressed (200MPa) and sintered at temperatures between 1700° and 1950°C/1h, in graphite resistance furnace and dynamic argon flow. The characterization was performed through x-ray diffraction and scanning electron microscopy. All carbides, with the exception of TaC, achieved high relative densities (higher than 95% td) at temperatures above 1900°C.

Key words: sintering, carbides, covalent ceramics.