

SINTERIZAÇÃO DE SiC COM ADIÇÕES DE Y₂O₃ e Al₂O₃

R.M.Mello, A.H.Bressiani
IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CCTM
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo, 05508-000
roberta.mello@usp.br

As características singulares do carbetto de silício permitem que ele seja utilizado em diversas aplicações estruturais, como, câmara de combustão, bocal de foguete, material refratário, elemento de aquecimento. O presente trabalho tem como objetivo analisar o processo de sinterização via fase líquida do SiC, avaliando a influência da utilização de diferentes proporções dos aditivos Y₂O₃ e Al₂O₃. As matérias-primas utilizadas foram caracterizadas, e misturas foram preparadas com 90% de SiC e 10% em massa de Y₂O₃:Al₂O₃, variando a proporção molar dos aditivos em 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4. Foram realizados ensaios de dilatométrica das diferentes composições, em atmosfera dinâmica de argônio, com patamar de 1 hora, a 1950^oC. As misturas foram compactadas, e sinterizadas em forno resistivo de grafite nas temperaturas de 1750^oC, 1850^oC e 1950^oC, em atmosfera de argônio, com taxa de aquecimento de 15^oC/min, patamar de 1 hora. As amostras sinterizadas foram caracterizadas por difração de raios X, para análise das fases cristalinas formadas, tendo sido detectada a presença da fase YAG nas amostras com maiores concentrações de Al₂O₃. Medidas de densidade e dureza foram realizadas, tendo sido alcançados valores acima de 90%DT e 20GPa, respectivamente .

Palavras-chave: carbetto de silício, sinterização via fase líquida.

INTRODUÇÃO

O SiC é formado por ligações predominantemente covalentes, o que lhe confere propriedades, como: baixa densidade, condutividade térmica relativamente alta, boa resistência ao choque térmico, alto módulo de elasticidade, altas resistências mecânica a temperaturas elevadas, boa resistência à abrasão e à corrosão¹.

As propriedades do carbetos de silício permitem que ele seja utilizado em diversas aplicações estruturais, como, câmaras de combustão, materiais refratários, elementos de aquecimento, rolamentos e rotores, motores e trocadores de calor, além de aplicações na área nuclear, como por exemplo: componentes estruturais avançados para fissão ou fusão e semicondutor de detectores de radiação nuclear^{2,3,4}.

Um dos métodos de sinterização utilizado para o SiC é a sinterização via fase líquida, onde, por meio da fusão de óxidos aditivos, ocorre a formação de uma fase líquida que possibilita a solução-reprecipitação e durante o resfriamento, se solidifica formando fases amorfas ou cristalinas, como, aluminatos de terras raras. Estas fases nos contornos de grão e pontos triplos alteram fortemente as propriedades mecânicas em relação às amostras sinterizadas no estado sólido^{5,6}.

As principais vantagens da sinterização via fase líquida em relação à sinterização no estado sólido são: maior densificação do material¹, obtenção de materiais com propriedades mecânicas mais elevadas em relação às amostras sinterizadas no estado sólido⁶, além da economia devido à redução de temperatura para a sinterização, com o uso de aditivos adequados,.

Para a produção de cerâmicas densas por sinterização via fase líquida é de fundamental importância que haja um controle das condições de sinterização, como por exemplo: atmosfera, temperatura final, taxa de aquecimento, tipo e quantidade de aditivos adicionados, entre outros, o que conseqüentemente, influencia no transporte de massa, quantidade de líquido formado e características finais do material⁷.

Dentre os óxidos aditivos utilizados na sinterização via fase líquida do SiC, os óxidos Y_2O_3 e Al_2O_3 são os mais frequentes, uma vez que, são termodinamicamente estáveis⁸, e a utilização de outros óxidos podem originar reações com o SiC, formando carbetos e silicatos com o metal correspondente⁹. A formação de eutéticos é responsável pelo desenvolvimento de líquido que permite a dissolução parcial das partículas de SiC e densificação em temperaturas relativamente baixas⁷.

O presente trabalho visa avaliar o comportamento do SiC no processo de sinterização via fase líquida, avaliando a influência da utilização de 10% de aditivos com diferentes proporções de Y_2O_3 e Al_2O_3 .

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas foram: SiC (BF17, H.C. Starck com 90% de β -SiC), Al_2O_3 (CT 3000 SG Almatis, com pureza de 99,8%) e Y_2O_3 (HC Starck, Grade C, com 99% de pureza). As matérias-primas foram caracterizadas quanto à morfologia, por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Philips XL30, área superficial por BET, Quantachrome Nova 1200, e distribuição granulométrica, por espalhamento de laser, Cilas modelo 1064.

As composições apresentadas na tabela 1 foram misturadas em moinho Atritor, por 4h, rotação de 300rpm, tendo álcool isopropílico como meio líquido, mantendo a proporção de 90% em massa de SiC e 10% de aditivos, variando a proporção molar entre Y_2O_3/Al_2O_3 . As misturas também foram caracterizadas quanto à área superficial e distribuição granulométrica.

Tabela 1: Composição das misturas

Composição	aditivos (% em massa)	proporção molar		% em massa	
		Y_2O_3	Al_2O_3	Y_2O_3	Al_2O_3
F2:1	10	2	1	84,65	15,35
F1:1	10	1	1	73,50	26,50
F1:2	10	1	2	57,96	42,04
F1:3	10	1	3	47,96	52,04
F1:4	10	1	4	51,54	48,26

Cada suspensão obtida foi seca em rotoevaporador e após desaglomeração, os pós foram compactados em prensa uniaxial (20MPa) e em prensa isostática a frio (200MPa). Os corpos de prova foram conformados com diâmetro de 7mm e 10mm.

Para o estudo de cinética de sinterização, as amostras com 7mm de diâmetro foram sinterizadas em dilatômetro (Netzsch DIL 402 E/7) com taxa de aquecimento de 15°C/min até 1950°C, patamar de 1h, em atmosfera de argônio.

Para a determinação da densidade relativa, dureza e análise das fases formadas, os corpos de prova conformados com 10mm de diâmetro foram sinterizados em forno de resistência de grafite (Astro 1000, FP20) em três diferentes temperaturas 1750°C, 1850°C e 1950°C, com taxa de aquecimento de 15°C/min e patamar de 1h. Foi utilizada cama protetora de pó composta de 90%SiC e 10% Y_2O_3/Al_2O_3 na proporção molar 1:1.

A densidade das amostras foi obtida com base no princípio de Arquimedes, a medida de dureza Vickers foi realizada em durômetro Zwick &Co, K.G. e as fases cristalinas formadas determinadas por difração de raios X (Philips X'Pert MD 40, Cu K α).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tamanho e formato de partículas

As distribuições de tamanho de partícula do SiC e dos óxidos demonstram que os pós são finos (Figura 1a), e as misturas (Figura 1b) possuem grande similaridade nas curvas de distribuição. A semelhança ocorre porque todas as misturas são compostas por 90% de SiC e 10% de aditivos, sendo a única variação entre elas a proporção entre Y₂O₃ e Al₂O₃.

As misturas preparadas podem ser descritas como tendo uma estreita distribuição de tamanho de partícula, de tamanho submicrométrico, o que sugere um comportamento favorável na sinterização (Figura 1 e Tabela 2).

Com relação à morfologia das matérias-primas, as partículas de SiC e de Al₂O₃ apresentam maior uniformidade do que as de ítria (Figura 2), no entanto, essa uniformidade não é fundamental para as matérias-primas utilizadas como aditivos, uma vez que, formarão líquido na sinterização.

Já com relação ao SiC, a uniformidade é significativa, pois formatos mais esféricos e equiaxiais auxiliam no processo de empacotamento inicial, gerando menor retração e uniformidade. Esses atributos geram uma densificação final maior, já que, um empacotamento uniforme produz poros uniformes e promove um maior contato entre as partículas, aumentando a velocidade de transporte de matéria¹⁰.

Tabela 2: Área superficial e D₅₀ das matérias-primas e misturas preparadas

Amostras	SiC	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	F 2:1	F 1:1	F1:2	F1:3	F1:4
Área superficial(m ² /g)	17,2	8,5	16,6	16,3	17,0	16,4	17,5	15,7
D ₅₀ (µm)	0,42	0,83	1,22	0,51	0,57	0,53	0,56	0,54

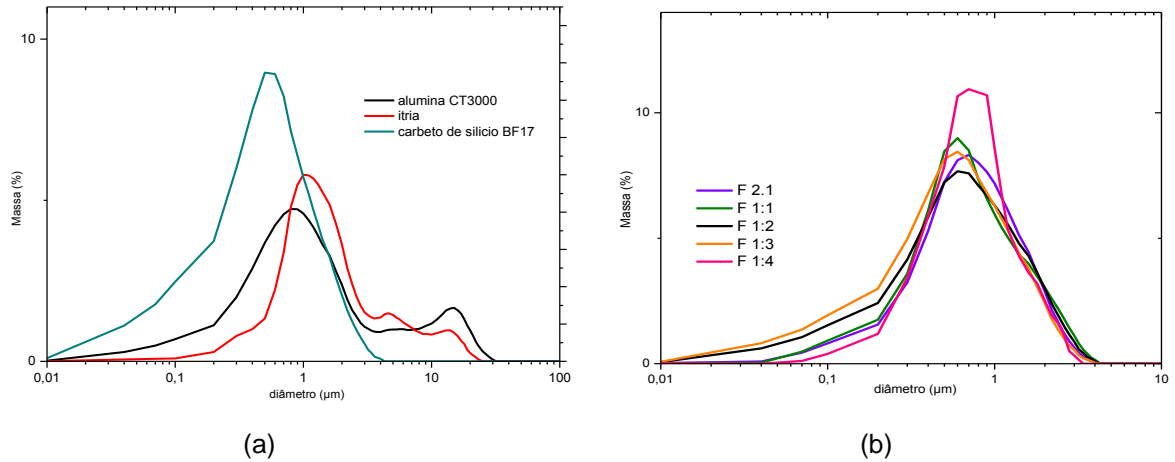


Figura 1: Curvas de distribuição granulométrica. a) Matérias-primas; b) Misturas F2:1, F1:1, F1:2, F1:3 e F1:4.

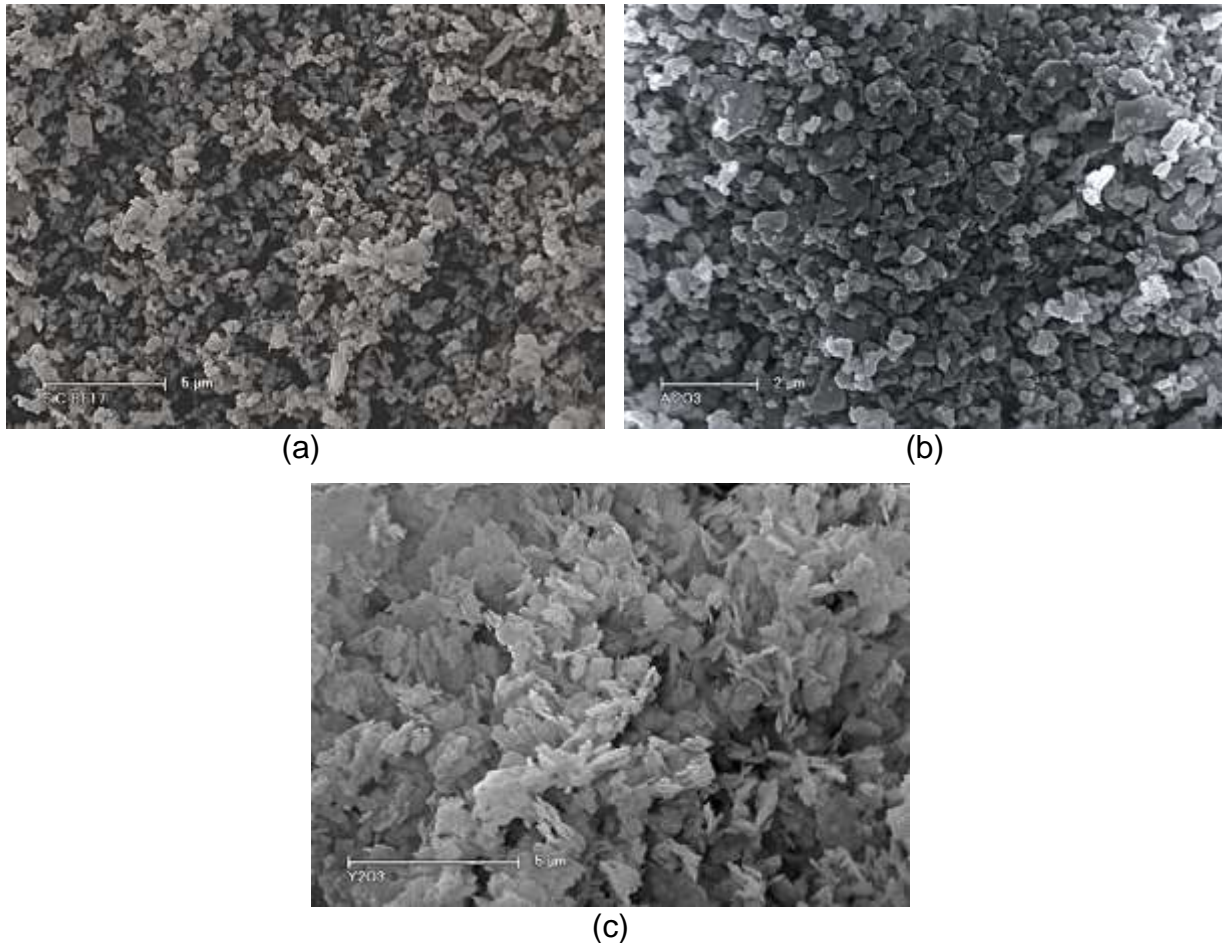


Figura 2: Morfologia de partícula das matérias-primas. a) SiC; b) Al_2O_3 ; c) Y_2O_3 .

Dilatometria e densificação

Para o ensaio de dilatometria as amostras foram sinterizadas com taxa de aquecimento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1950°C , patamar de 1h, em atmosfera de argônio.

As curvas de dilatação obtidas (Figura 3) apresentam picos de retração. O primeiro pico, com menor intensidade, inicia-se em torno de 1300°C, indicando um leve rearranjo entre as partículas de SiC, assim como o início da formação de líquido próximo da temperatura do eutético^{7,16}

O pico de máxima taxa de retração ocorre em temperaturas mais elevadas e está associado à formação de grande quantidade de líquido. A variação ocorrida nos resultados das amostras (Figura 3), demonstram que o uso de diferentes proporções entre os aditivos pode interferir tanto na máxima taxa de retração quanto na temperatura em que ela ocorre, o que está relacionado diretamente à formação de líquido e conseqüentemente ao processo de solução-reprecipitação⁹.

Os menores picos de taxa de retração foram obtidos para as amostras com maior concentração de Y₂O₃ (F2:1 e F1:1), o que pode ser explicado por meio do estudo de Can¹¹, que observa que uma pequena vaporização de SiO₂, presente na superfície do SiC, já pode causar uma grande e significativa redução na quantidade de fase líquida formada na faixa de temperatura entre 1500 e 1800°C. Com a mesma quantidade de volatilização de SiO₂, a redução de líquido se torna ainda mais significativa conforme a razão de Y₂O₃/Al₂O₃ aumenta, uma vez que, o Y₂O₃ possui uma atividade de sinterização mais baixa, devido à formação de uma quantidade reduzida de fase líquida a baixas temperaturas.

Já as misturas com maiores taxas de retração e em temperaturas mais baixas foram F1:3 (1690°C) e F1:2 (1740°C). A amostra F1:4 também apresentou uma taxa de retração significativa, porém em maior temperatura (1800°C). De acordo com as curvas, as amostras com a maior concentração de Al₂O₃ obtiveram maior taxa de retração, o que está diretamente ligado a maior formação de líquido.

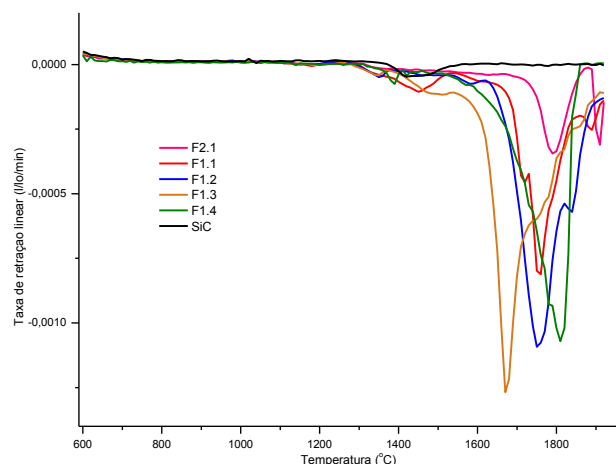


Figura 3: Curva de dilatação das misturas.

As amostras com diâmetro de 10mm foram sinterizadas em forno de resistência de grafite em três temperaturas distintas 1750°C 1850°C e 1950°C, sendo que, 1850°C e 1950°C foram as temperaturas em que as amostras apresentaram as maiores densidades, demonstrando baixa sinterabilidade desse tipo de material sinterizado em forno de grafite a 1750°C (Tabela 3).

A baixa densificação obtida na temperatura de 1750°C para as composições estudadas pode ser relacionada com as curvas de dilatométrica, já que, em torno dessa temperatura a máxima taxa de retração ainda não foi alcançada para a maioria das amostras, e mesmo nos caso das amostras que alcançaram (F1:2 e F1:3), o processo de solução-reprecipitação ainda está em andamento, ou seja, ainda não houve o término da densificação, o que confirma os menores valores de densidade alcançados por todas as amostras nessa temperatura.

As amostras F2:1 e F1:1, com maior concentração de Y_2O_3 , foram as que apresentaram menor densificação. Segundo Can¹¹, a alteração na composição dos aditivos pode influenciar diretamente na densificação do material, onde amostras com maiores teores de Y_2O_3 tendem a apresentar menor formação de líquido, ocasionando uma menor densidade. A variação na quantidade de líquido interfere diretamente na densidade do material, pois, no geral, quanto menor a quantidade de líquido, menor a taxa de dissolução de partículas de carbeto de silício ocasionando menor densidade¹⁶.

Em relação à perda de massa, Grande¹² determinou que, dentre as reações ocorridas na sinterização, a reação de volatilização de Y_2O_3 é insignificante quando comparada ao SiO_2 e Al_2O_3 , o que explica o fato das amostras com maiores concentrações de Y_2O_3 (F2:1 e F1:1) possuírem menores perdas de massa. Em outros estudos^{7,11,12} onde houve alteração da quantidade de aditivos, também foi visto que, conforme a razão de Y_2O_3/Al_2O_3 aumenta, menor a perda de massa.

Tabela 3: Densidade, perda de massa e dureza Vickers das amostras sinterizadas

Amostra	T (°C)	Forno de grafite
---------	--------	------------------

		densidade (%)	perda de massa (%)	Dureza (GPa)
F2:1	1750	69,1	0,24	2,7
	1850	83,0	1,39	3,7
	1950	71,9	2,11	3,3
F1:1	1750	72,5	1,20	4,1
	1850	91,0	2,27	11,6
	1950	82,4	4,08	8,1
F1:2	1750	64,2	3,00	-----**
	1850	92,8	4,18	18,5
	1950	91,3	6,02	13,8
F1:3	1750	67,6	2,24	3,3
	1850	94,3	5,13	16,1
	1950	95,4	8,16	20,8
F1:4	1750	61,8	3,25	3,5
	1850	90,7	3,56	15,4
	1950	91,0	3,85	18,3

** Não foi possível a obtenção de um bom polimento da amostra para a realização do ensaio de dureza.

Dureza

A medida de dureza Vickers foi realizada em durômetro Zwick & Co, K.G, com carga de 10kg. As amostras F1:2, F1:3 e F1:4 a 1850°C e F1:3 e F1:4 a 1950°C apresentaram resultados coerentes e muito próximos àqueles apresentados em outros estudos^{13,14}. As amostras com os melhores valores de dureza são aquelas que apresentaram maior taxa de retração, conseqüentemente maior formação de líquido, maior densidade (Tabela 3) e presença da fase YAG (Tabela 4).

Fases presentes

A detecção de fases cristalinas presentes nas amostras foi realizada por difração de raios X em todas as condições de processamento (1750°C, 1850°C e 1950°C). As amostras foram cortadas longitudinalmente e a face cortada foi analisada (Tabela 4).

Tabela 4: Fases presentes nas amostras sinterizadas

Amostra	Temperatura (°C)	Fases observadas			
		SiC	YAM	YAG	Y ₂ SiO ₅

		6H	3C	4H	15R	Al ₂ Y ₄ O ₉	Al ₅ Y ₃ O ₁₂	
F 2:1	1750	X	X	X		X		X
	1850	X	X	X		X		
	1950	X	X	X		X		
F 1:1	1750	X	X	X		X	X	
	1850	X	X	X		X	X	
	1950	X	X	X	X	X	X	
F 1:2	1750	X	X	X			X	
	1850	X	X	X			X	
	1950	X	X	X	X	X	X	
F 1:3	1750	X	X	X			X	
	1850	X	X	X			X	
	1950	X	X	X	X	X	X	
F1:4	1750	X	X	X			X	
	1850	X	X	X			X	
	1950	X	X	X	X		X	

A presença da uma estrutura 3C presente em todas as amostras é proveniente do pó de partida utilizado (β -SiC), e os demais politipos (4H, 6H e 15R) são resultantes da transformação do SiC de $\beta \rightarrow \alpha$ ¹⁵. Como a estrutura cúbica (3C) foi detectada em todas as composições, é possível afirmar que parte do β -SiC, não sofreu transformação $\beta \rightarrow \alpha$, pois segundo os resultados obtidos por Izhevskyi⁶, para que ocorra uma maior transformação $\beta \rightarrow \alpha$ é necessário a utilização de um maior tempo de sinterização.

Também foram identificadas as fases secundárias YAM (Al₂Y₄O₉) e YAG (Al₅Y₃O₁₂) demonstrando que os aditivos óxidos reagiram entre si no processo de sinterização formando fases secundárias. A fase YAG não foi detectada na mistura F2:1 (menor concentração de Al₂O₃), já que de acordo com o diagrama binário Y₂O₃-Al₂O₃, o aumento de Al₂O₃ favorece a formação da fase YAG.

A fase Y₂SiO₅ está presente somente na composição F2:1 e a 1750°C, isso porque essa fase é prevista no diagrama binário SiO₂-Y₂O₃, o que explica o que é favorecida por um alto teor de Y₂O₃, além disso, segundo o diagrama essa fase só é prevista até 1800°C, o que explica sua presença em baixa temperatura.

A fase YAP (YAlO₃) e α -Al₂O₃, não foram detectadas apesar de aparecerem em outros estudos, pois de acordo com Neher¹⁶ e Caslavsky¹⁷ a fase YAP só é estável em altas temperaturas e sua presença só seria justificada devido à decomposição da fase YAG em YAP (metaestável) e α -Al₂O₃, o que não ocorreu, pois nenhuma das duas fases foi detectada.

CONCLUSÕES

A variação na proporção dos aditivos Y_2O_3/Al_2O_3 interfere na máxima taxa de retração, formação de líquido e na temperatura em que ela ocorre no processo de sinterização via fase líquida.

As amostras com maior concentração de Y_2O_3 (F2:1 e F1:1) apresentam as menores taxas de retração no estudo da cinética de sinterização por dilatométrica, o que está relacionado com a menor formação de líquido, e conseqüentemente menor densificação.

Foi possível a obtenção de amostras com densidade relativa acima de 90%, utilizando Y_2O_3/Al_2O_3 como óxidos aditivos. A proporção de F1:3 foi a que apresentou melhores resultados tanto de densidade quanto de dureza. A densificação, em geral, aumenta em função do teor de Al_2O_3 , no entanto, isso ocorre até a proporção de 1:3, a partir dessa concentração, a densidade começa a diminuir, como é o caso da composição F1:4.

Todas as composições analisadas apresentam baixa sinterabilidade e baixa densidade a 1750°C, pois de acordo com as curvas de dilatação, nessa temperatura, ainda não ocorreram todas etapas da sinterização.

A difração de raios-X revelou a presença de β -SiC (3C) e α -SiC (4H, 6H e 15R), assim como a presença da fase YAG e YAM. A presença da fase cúbica indica que parte do β -SiC, não sofre transformação na faixa de temperatura e patamar utilizados. É possível verificar que o baixo teor de alumina não favorece a formação da fase YAG.

SINTERING OF SiC WITH ADDITIONS OF Y_2O_3 AND Al_2O_3

ABSTRACT

The unique characteristics of silicon carbide allow it to be used in various structural applications, such as combustion chamber, rocket nozzle, refractory material, the heating element. The aim of this study is to analyze the process of liquid phase sintering of SiC, assessing the influence of using different proportions of additives Y_2O_3 and Al_2O_3 . The raw materials used were characterized, and mixtures

were prepared with 90% SiC and 10 wt% Y_2O_3 : Al_2O_3 , varying the molar ratio of the additives 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 and 1:4. Dilatometry tests were conducted of different compositions in a dynamic atmosphere of argon, with plateau 1h at 1950°C. The mixtures were compacted and sintered in a graphite resistive furnace at temperatures of 1750°C, 1850°C and 1950°C in argon atmosphere, with a heating rate of 15 °C/min, a level of 1h. The sintered samples were characterized by DRX for the analysis of crystalline phases formed, having detected the presence of the YAG phase in samples with higher concentrations of Al_2O_3 . Measurements of density and hardness were performed, obtaining values above 90% TD and 20GPa, respectively.

Keywords: silicon carbide, liquid phase sintering.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 IZHEVSKYI, V.A.; GENOVA, L.A.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Review article: Silicon carbide. Structure, properties and processing. Cerâmica, v.46, n.297, p.1-29, 2000.
- 2 SRINIVASU,S.; AXINTE, A.D. Investigations on Jet footprint geometry and its characteristics for complex shape machining with abrasive waterjets in silicon carbide ceramic material, cap 22, p.469-503, 2011.
- 3 LEE, S.P.; SON, I.S.; LEE, J.K.; BAE, D.S.;BYUN, J.H. Microstructure and thermal shock property of liquid phase sintered Cf/SiC composites. Fusion Engineering and Design, n.6333, 2012.
- 4 FRANCESCHINI, F.; RUDDY, F.H. Silicon carbide nêutron detectors. Properties and applications of silicon carbide, cap 13, p. 275-296, 2011.
- 5 LEE, S.P.; LEE, J.K.; SON, I.S.; BAE, D.S.; KOHYAMA, K. Thermal shock properties of 2D-SiCf/SiC composites. Fusion Engineering and Design, n.6279, 2012.
- 6 IZHEVSKYI, V.A.; GENOVA,L.A.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C. Liquid phase sintered SiC. Processing and transformation controlled microstructure tailoring. Materials Research, vol.3,n.4, p.131-138, 2000.
- 7 MARCHI, J.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Densification studies of silicon carbide-based ceramics with yttria, silica and alumina as sintering additives. Materials research, v.4, n.4, p. 231-236, 2001.

-
- 8 NEGITA, K. Effective sintering aids for silicon carbide ceramics: reactivities of silicon carbide with various additives. *Journal of the American Ceramic Society*, v.69, n.12, p.308-310, 1986.
- 9 NOVIYANTO, A.; YOON, D.H. Metal oxide additives for the sintering of silicon carbide: Reactivity and densification. *Current Applied Physics*, p.1-6, 2012.
- 10 DEJONGHE, I.; RAHAMAN, M.N. Sintering of ceramics. *Handbook of Advanced Ceramics*, USA, Elsevier Inc., 2003.
- 11 CAN, A.; HERMMANN, M.; MCLACHLAN, D.S.; SIGALAS, I.; ADLER, J. Densification of liquid phase sintered silicon carbide. *Journal of American Ceramic Society*, n.26, p.1707-1713, 2006.
- 12 GRANDE, T.; SOMMERSET, H.; HAGEN, E.; WIJK, K.; EINARSRUD, M. Effect of weight loss on liquid-phase-sintered silicon carbide. *Journal of American Ceramic Society*, n.80, vol.4, p.1047-1052, 1997
- 13 SANTOS, C.; STRECKER, K.; SIMBAB.G.; BONDIOLI, M.J. Resistência a oxidação de cerâmicas de carbeto de silício sinterizadas por fase líquida. *Revista Matéria*, v.13, n.1, p.171-179, 2008.
- 14 BEREZOWSKI, L.R.; MOURA NETO, C.; MELO, F.C.L. Avaliação da resistência mecânica de cerâmicas à base de carbeto de silício. In: VIII encontro de iniciação científica e pós graduação do ITA. S.P. Anais dos trabalhos. 2002.
- 15 MA, J.; YE, F.; Liu, L.; ZHANG, H. Processing and microstructure characterization of liquid-phase sintered, α -SiC matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*, n. 493, p.15-18, 2010.
- 16 NEHER, R.; HERRMAN, M.; BRANDT, K.; JAENICKE-RESSLER, K.; PAN, Z.; FABRICHNAYA, O.; SEIFERT, H.J. Liquid phase formation in the system SiC, Al₂O₃, Y₂O₃. *Journal of the European Ceramic Society*, n.31, p. 175-181, 2011
- 17 CASLAVSKY, J.L.; VIECHNICKI, D.J. Melting behaviour and metastability of yttrium aluminium garnet (YAG) and YAlO₃ determined by optical differential thermal analysis. *Journal of materials science*, n.15, p.1709-1718, 1980.