

SINTERIZAÇÃO DE SiC:Al₂O₃:Y₂O₃ COM ADIÇÃO DE POLÍMEROS PRECURSORES CERÂMICOS

A. L. E. Godoy, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CEP: 05508-000
analucia@ipen.br
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

RESUMO

O SiC é utilizado como material estrutural devido à boa combinação de propriedades como altas resistências ao desgaste, ao choque térmico e à oxidação. Neste trabalho cerâmicas à base de SiC foram obtidas utilizando-se aditivos poliméricos, polimetilhidrogenossiloxano e polimetilhidrogenossiloxano com D₄V_i, e aditivos de sinterização Al₂O₃ (4% em peso) e Y₂O₃ (4% em peso). Foram avaliados os efeitos dos aditivos poliméricos na microestrutura e dureza das cerâmicas à base de carbeto de silício. Foi feita a cura, pirólise e sinterização do material compactado. A maior densidade obtida foi de 3,0 g/cm³ para as amostras pirolisadas (900 °C) e sinterizadas (1950 °C) em atmosfera de Ar. Apesar da alta perda de massa a obtenção de compósitos cerâmicos utilizando pequenas adições de polímeros precursores cerâmicos mostrou-se viável para materiais à base de SiC, sendo uma rota simples de conformação, com grande potencial para a obtenção de peças com geometria complexa.

Palavras-chave: SiC, polissiloxano, microestrutura, dureza

INTRODUÇÃO

O SiC é utilizado como material estrutural devido à boa combinação de suas propriedades, como altas resistências ao desgaste, ao choque térmico e à oxidação. A combinação das propriedades do SiC é determinada pelo forte caráter covalente (até 88%) das ligações químicas entre silício e os átomos de carbono, o que dificulta sua densificação. Uma maneira de contornar este problema é a utilização de aditivos de sinterização, obtendo-se SiC com altas densidades, por sinterização via fase líquida ⁽¹⁾. Negita ⁽²⁾ sugeriu, baseado em dados termodinâmicos, que um número limitado de óxidos, como Al₂O₃ e Y₂O₃, minimizam a decomposição do SiC durante a sinterização. Ele se baseou na análise da reatividade do SiC com vários compostos,

da mesma forma que havia sido feito por ele para Si_3N_4 . Entretanto, a presença de SiO_2 na forma de óxido superficial nas partículas de pó de SiC pode prejudicar a performance deste material. Segundo vários pesquisadores⁽³⁾ a quantidade de aditivos mais apropriada para materiais à base de SiC é aproximadamente 10% em peso.

Uma das aplicações mais importantes deste material é como refratário, devido a sua estabilidade térmica e resistência à oxidação. Além disso, os materiais à base de SiC possuem outras aplicações, como, mobília de fornos para indústrias de porcelanas, rebolos, pós abrasivos, e componentes para indústria automotiva.

O desenvolvimento de novos polímeros inorgânicos tem permitido a obtenção de novos materiais, para utilização em diversas áreas, principalmente para uso em altas temperaturas e ambientes quimicamente agressivos⁽⁵⁾. Polímeros precursores cerâmicos são obtidos a partir de monômeros ou oligômeros, e misturados a cargas inertes ou ativas podendo ser conformados por diversas técnicas. O material é pirolisado e sofre tratamento térmico para obtenção de fases vítreas ou cristalinas.

Em trabalho publicado por Ha et alli⁽⁴⁾, com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, foi investigado um novo método de obtenção de compósitos introduzindo polímero precursor cerâmico. Uma solução de policarbossilano (PCS) foi infiltrada em amostras porosas de Al_2O_3 , que foram sinterizadas a 1600 °C por 2 h, em atmosfera de nitrogênio ou argônio. As fases formadas se mostraram dependentes da atmosfera utilizada. Com argônio obteve-se SiC (3C e 2H) e com nitrogênio constatou-se a presença de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 15R SiAlON, além de SiC. O material mais denso foi obtido para amostras com 20% em peso de PCS, 93% da densidade teórica.

O objetivo deste trabalho é o estudo do efeito da adição de polímeros precursores cerâmicos na microestrutura e na dureza de carbetos de silício contendo óxidos de alumínio e ítrio.

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram: SiC grau BF 17- H.C. Starck, Al_2O_3 - A-16 SG- Alcoa, Y_2O_3 - Aldrich, polimetilhidrogenossiloxano- PMHS 1107,

D₄V_i, 1, 3, 5, 7- tetrametil-1, 3, 5, 7- tetravinilciclotetrassiloxano, catalisador- Z- 6020, Dow Corning e catalisador de Pt, Hüll.

Foi estudada a adição dos precursores PMHS (1% e 5% em peso) utilizando catalisador Z-6020 e PMHS:D₄V_i, 1:1, (1%, 5% e 10% em peso) utilizando catalisador de Pt, na sinterização via fase líquida de SiC:Al₂O₃:Y₂O₃.

Foi preparado material de referência, SAY0, contendo 92 % em peso de SiC, 4% em peso de Al₂O₃ e 4% em peso de Y₂O₃. A moagem da mistura, com esferas de SiC, foi feita em moinho tipo atritor, com álcool isopropílico, por 4 h. O material foi submetido a processo de secagem em rotoevaporador e colocado em estufa para eliminação da umidade residual. A mistura foi desaglomerada e passada em peneira (malha 100 Mesh). As amostras padrão, SAY0, foram compactadas uniaxialmente a 20MPa, isostaticamente a 200 MPa, e sinterizadas a 1850 °C ou 1950 °C, com pressão positiva de Ar. Para a preparação de amostras contendo 1% ou 5% de PMHS foi colocado catalisador Z-6020 diluído em álcool isopropílico e esta mistura foi adicionada ao PMHS. Esta solução foi adicionada aos pós e colocada em misturador tipo túrbula por 30 min. Foi feita compactação uniaxial a 20 MPa e isostática a frio a 200 MPa. Após a compactação das amostras foi feita a cura das mesmas a 75 °C, por 15 min, em estufa. Estas amostras foram submetidas ao processo de pirólise a 500 °C ou a 900 °C, por 1 h, em atmosfera dinâmica de Ar. A sinterização do SiC:Al₂O₃:Y₂O₃ com PMHS foi realizada em forno de resistência de grafite (Astro) em cadinho fechado, cama protetora de SiC:Al₂O₃:Y₂O₃ e atmosfera de Ar. Foram definidas duas temperaturas para a sinterização: 1850 °C e 1950 °C, com patamar de 1 h. Amostras preparadas com adição dos polímeros PMHS:D₄V_i foram preparadas utilizando catalisador de Pt diluído em álcool isopropílico. A compactação do material foi realizada em prensa a quente (Marconi modelo MA 098/A), a 80 °C, por 2 h, a 40 MPa. A pirólise foi feita em atmosfera de argônio, a 900 °C, com patamar de 1 h em forno tubular, em Ar. A sinterização foi feita a 1950 °C, com patamar de 1 h. A taxa de aquecimento foi de 5 °C/min até 400 °C, e 20 °C/min de 400 °C até a temperatura de patamar. As amostras padrão e dos materiais preparados somente com PMHS foram feitas com as mesmas taxas de aquecimento. As amostras foram codificadas para facilitar a sua identificação,

exemplo: **SAY10HD-9A-1950A**, tendo-se: **SAY**→material ($\text{SiC}:\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$); **10**→% em peso do polímero utilizado; **HD**→aditivo polimérico PMHS: D_4V_i ; **9A**→temperatura (900 °C) e atmosfera de pirólise (**A**→argônio); **1950A**→temperatura (°C) de sinterização.

As densidades aparentes das amostras sinterizadas foram determinadas por picnometria de He (Micromeritics). Para o cálculo da perda de massa prevista (PMP) foram determinadas a massa inicial das amostras, a massa após sinterização e a perda de massa obtida por análise termogravimétrica ⁽⁶⁾. Para a análise das fases cristalinas presentes nas amostras sinterizadas foi utilizado difratômetro de raios X (Rigaku), com radiação de CuK_α . As pastilhas foram seccionadas no sentido longitudinal. A microestrutura foi observada em microscópio eletrônico de varredura, MEV, (Philips). As amostras polidas foram ensaiadas em máquina de dureza Vickers, (Buehler).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das amostras com PMHS estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Densidade aparente, perda de massa (PM) durante pirólise/sinterização e PMP das amostras padrão, e contendo PMHS.

Amostras	ρ à verde (g/cm^3)	ρ aparente (g/cm^3)	PM (%)	PMP (%)
SAY0-1850A	1,49	2,4	6,0	-----
SAY0-1950A	1,57	3,1	8,0	-----
SAY1H-5A-1850A	1,57	2,4	8,4	6,8
SAY1H-5A-1950A	1,56	3,0	10,0	8,7
SAY1H-9A-1850A	1,52	2,4	8,7	6,8
SAY1H-9A-1950A	1,56	3,0	9,8	8,7
SAY5H-5A-1850A	1,78	2,4	10,4	9,8
SAY5H-5A-1950A	1,83	3,1	13,0	11,7
SAY5H-9A-1850A	1,82	2,4	9,5	9,8
SAY5H-9A-1950A	2,01	2,9	15,7	11,7

O valor de densidade aparente do material sinterizado, Tabela 1, foi $2,4 \text{ g}/\text{cm}^3$ para os materiais sinterizados a 1850 °C e aproximadamente $3,0 \text{ g}/\text{cm}^3$ para os

corpos-de-prova sinterizados a 1950 °C. As densidades relativas das amostras (% DT) não foram calculadas, pois não foi possível determinar as porcentagens das fases presentes. A temperatura de sinterização de 1850 °C foi baixa para que houvesse boa densificação. A adição da fase polimérica, tanto de 1% quanto de 5% praticamente não alterou a densidade para as duas temperaturas utilizadas. As amostras sinterizadas a 1850 °C apresentaram perda de massa inferior às sinterizadas à 1950 °C. As amostras com PMHS apresentaram elevadas perdas de massa, sendo superiores às perdas de massa previstas.

Difratogramas das amostras sinterizadas a 1850 °C e a 1950 °C são mostrados nas Figuras 1 (a) e (b), respectivamente.

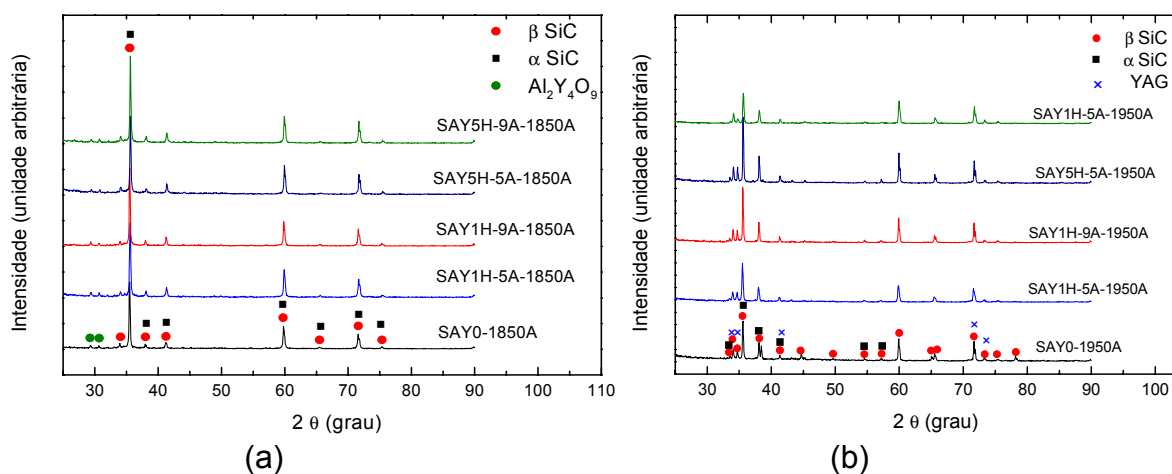


Figura 1- Difratogramas das amostras SAY com aditivo polimérico PMHS, pirolisadas e sinterizadas em atmosfera de argônio: (a) 1850 °C; (b) 1950 °C.

Embora a identificação de politipos de SiC seja complexa devido à superposição dos picos de difração, foi constatada a presença de diversos politipos de SiC. Estes politipos indicam que todas amostras sinterizadas possuem α -SiC e β -SiC. Fases secundárias cristalinas foram observadas, aluminato de ítrio, $Al_2Y_4O_9$, nas amostras sinterizadas a 1850 °C e YAG, $Al_5Y_3O_{12}$, nas sinterizadas a 1950 °C. Não houve diferença nos difratogramas de raios X da Figura 1 (a) e (b) para amostras com adição de polímero e sem adição do mesmo e a principal fase formada foi SiC.

A microestrutura de amostras sinterizadas a 1850 °C e a 1950 °C pode ser observada nas micrografias obtidas por MEV, Figura 2.

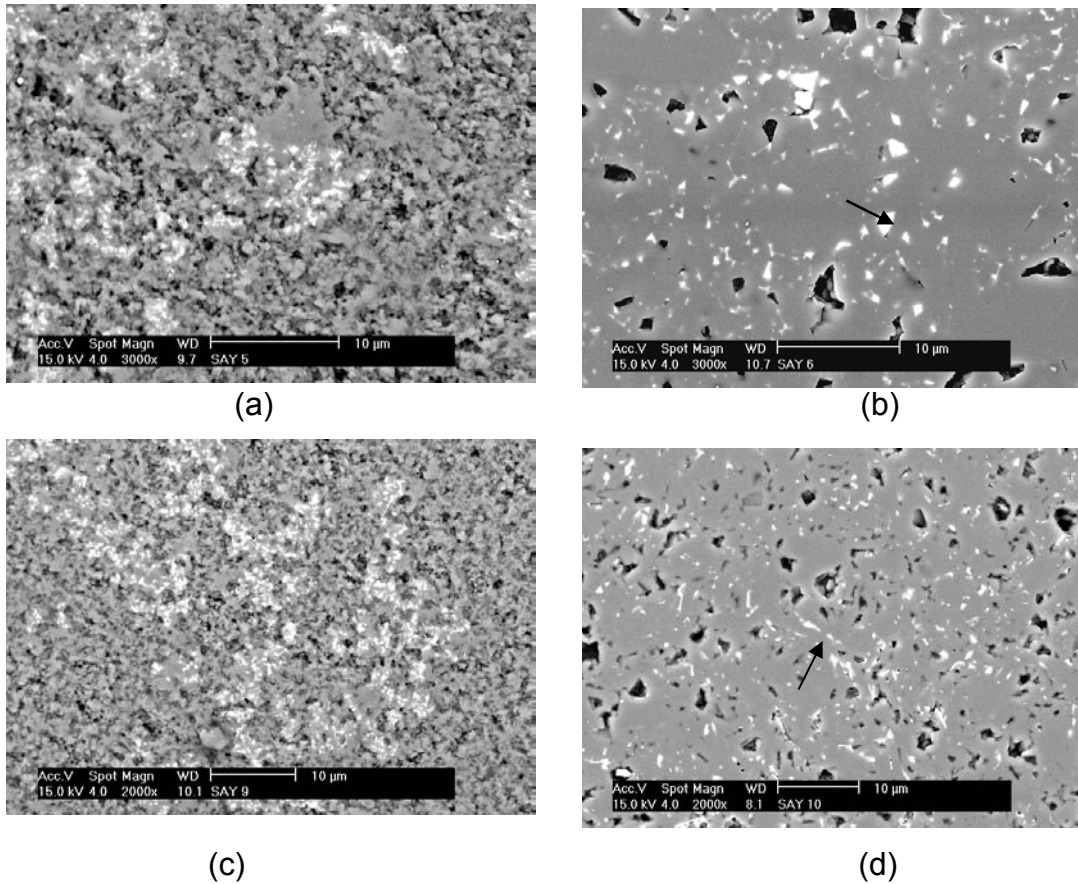
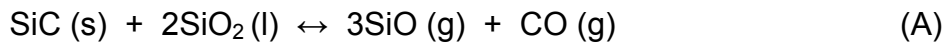


Figura 2- Micrografias de superfícies polidas observadas em MEV: (a)- Amostra SAY1H-9A-1850A, (b)- Amostra SAY1H-5A-1950A, (c)- Amostra SAY5H-9A-1850A e (d)- Amostra SAY5H-9A-1950A.

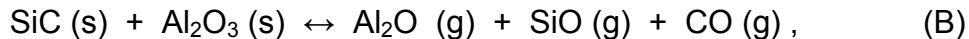
As amostras sinterizadas a 1850 °C não apresentam densidades altas. Pode-se observar nas Figuras 2 (a) e (c), que a distribuição do aditivo à base de ítrio (regiões mais claras) não é homogênea; apenas algumas pequenas regiões foram densificadas. As amostras sinterizadas a 1950 °C, Figuras 2 (b) e (d), possuem microestruturas relativamente homogêneas, poros intergranulares e fase secundária distribuída entre os grãos de SiC. Nota-se a presença de alguns grãos alongados, identificados nas micrografias (b).

Embora tenha sido utilizado cadinho fechado, atmosfera com pressão positiva de Ar e cama protetora para minimizar a perda de massa nos processos de sinterização realizados com $\text{SiC}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Y}_2\text{O}_3$, a perda de massa foi alta. Existe a possibilidade dos aditivos poliméricos não estarem mais presentes no material após os tratamentos térmicos.

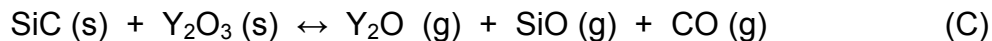
Grande et alii ⁽⁷⁾ estudaram perda de massa por termogravimetria em amostras de SiC contendo composição eutética, de 7,5 % em peso de Al₂O₃-Y₂O₃, em diagrama binário, para promover sinterização via fase líquida, em atmosfera de argônio. A perda de massa exerce grande influência na densidade final e na microestrutura de cerâmicas à base de SiC. Segundo os estudos realizados por Grande et alii ⁽⁷⁾, as reações mais prováveis envolvendo a volatilização de materiais são:



A perda de massa inicial ocorre devido à interação da camada presente na forma de vários óxidos superficiais nas partículas de SiC. De acordo com dados termodinâmicos esta reação tem início entre 1300 °C e 1400 °C. Para temperaturas acima de 1700 °C a interação entre SiC e Al₂O₃ ocorre de acordo com a reação (B), havendo volatilização de alguns gases:



A interação de SiC e Y₂O₃ é considerada viável de acordo com a reação (C), embora faltem dados termodinâmicos para que possa ser melhor avaliada.



Baud et al. ⁽⁸⁾ estudaram a perda de massa de SiC com aditivos óxidos, Al₂O₃ e Y₂O₃, utilizando dados termodinâmicos, no intervalo de temperatura de 1200 K a 2200 K, em sistema aberto.

A quantidade relativa dos compostos muda devido à vaporização no sistema SiC-Al₂O₃ ⁽⁸⁾ e, de acordo com este estudo, as principais espécies gasosas são Al(g),

Al₂O(g), SiO(g) e CO(g), segundo a reação (D):



Os resultados das amostras com PMHS:D₄V_i estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Densidades aparentes obtidas por picnometria de hélio, PM, PMP e dureza após pirólise e sinterização de amostras SAY com 1%, 5% e 10 % de PMHS:D₄V_i, pirolisadas a 900 °C e sinterizadas a 1950 °C, em atmosfera de argônio.

Amostra	$\rho_{\text{aparente}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	PM (%)	PMP (%)	H _v (GPa)
SAY0-1950A	3,13 ± 0,01	6,5	-----	20,5 ± 1,8
SAY1HD-9A-1950A	2,97 ± 0,01	22,5	6,6	17,4 ± 1,1
SAY5HD-9A-1950A	2,94 ± 0,01	25,5	7,0	18,7 ± 1,2
SAY10HD-9A-1950A	2,81 ± 0,01	26,4	7,6	18,6 ± 1,4

As densidades dos materiais com polímeros precursores foram inferiores à da amostra de referência. Além disso, nota-se que quanto maior a quantidade de PMHS:D₄V_i, menor a densidade obtida. Este fato é devido à diferença entre a densidade do material base e os polímeros adicionados. Estes dados estão de acordo com o trabalho de Schiavon ⁽⁹⁾. Porém isto não ocorreu acrescentando somente PMHS, Tabela 1, provavelmente pelo fato da amostra não ser homogênea, como pode se observar nas micrografias da Figura 1. Nota-se que as perdas de massa são expressivas e superiores às previstas. Os valores de dureza para amostras SAY com 1%, 5% e 10% de PMHS:D₄V_i, foram próximos, o que significa que a quantidade de aditivos não interferiu na dureza do material. Estes valores foram próximos aos publicados na literatura ^(10,11). Difratogramas das amostras à base de SiC, após pirólise a 900 °C e sinterização a 1950 °C por 1 h são mostrados na Figura 3.

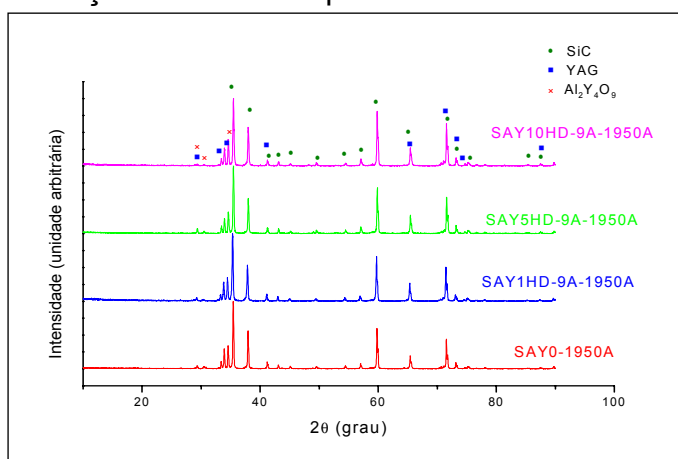


Figura 3- Difratogramas referentes aos compósitos SAY0-1950A, SAY1HD-9A-1950A, SAY5HD-9A-1950A e SAY10HD-9A-1950A, após pirólise a 900 °C e sinterização a 1950 °C por 1 h, em atmosfera de Ar.

Além de politipos de SiC foi observada também a presença de $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ e YAG em todas as amostras analisadas. Portanto, independente da concentração de PMHS: D_4V_i adicionada, as fases formadas foram as mesmas. Os materiais à base de SiC com apenas PMHS, sinterizados a 1850 °C também apresentaram $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ (óxido de alumínio e ítrio); já os sinterizados a 1950 °C verificou-se somente SiC e YAG (Figura 1). O diagrama de equilíbrio Al_2O_3 - Y_2O_3 , Figura 4, mostra que as fases $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$, e $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$, YAG, são passíveis de serem formadas.

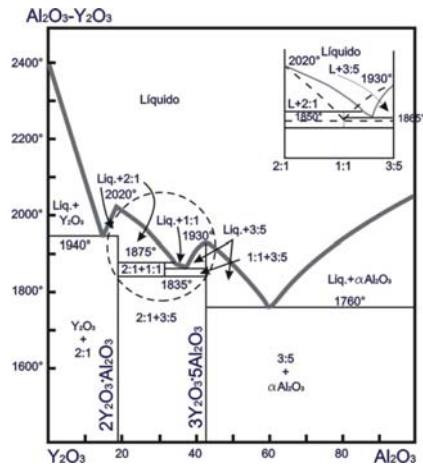


Figura 4- Diagrama de fases Al_2O_3 - Y_2O_3 ⁽¹²⁾.

As microestruturas das amostras SAY1HD-9A-1950A, e SAY10HD-9A-1950A são mostradas na Figura 5. Em todas as amostras sinterizadas a 1950 °C os pontos triplos são, em geral, constituídos de fase secundária com ângulo diedro pequeno (60°), o que indica boa molhabilidade durante a sinterização.

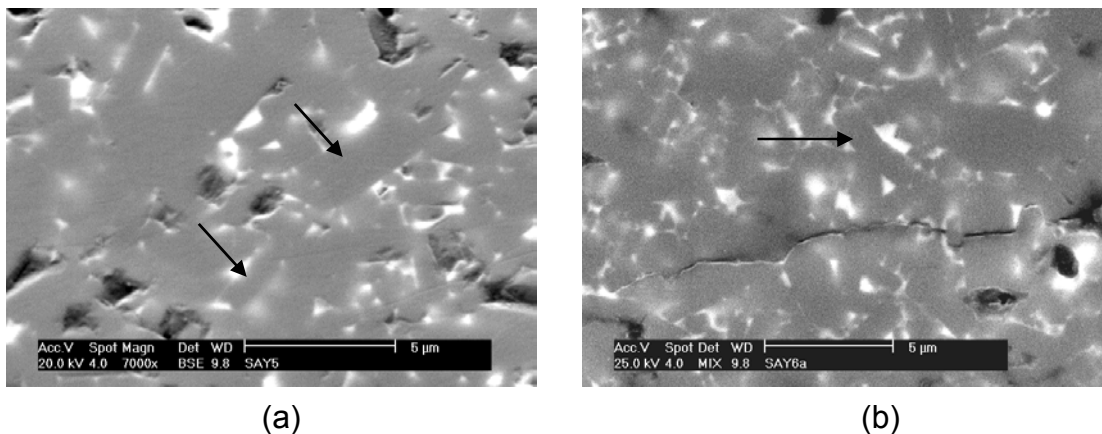


Figura 5- Micrografias obtidas por MEV: (a)- Amostra SAY1HD-9A-1950A; (b)- Amostra SAY10HD-9A-1950A.

Apesar de não terem sido revelados detalhes da microestrutura, pode-se observar na Figura 5, “linhas retas relativamente extensas” devidas aos contornos de grãos alongados de SiC, indicados por setas. Na Figura 5 (b) também há grãos alongados, identificados nas micrografias, podendo observar trincas entre os grãos, introduzidas durante ensaio de impressão Vickers, “cortando” alguns deles. O mecanismo de tenacificação predominante é por deflexão de trincas, que é o mais comum para cerâmicas à base de SiC, embora possa inferir que, provavelmente, tem-se, também, o mecanismo por ponteamento na cauda da trinca.

CONCLUSÕES

No processamento de amostras de SiC:Al₂O₃:Y₂O₃ com adição de polímeros PMHS e PMHS:D₄V_i houve elevada perda de massa. As amostras à base de carbeto de silício, com adição de PMHS atingiram densidade de aproximadamente 3,0 g/cm³ quando pirolisadas a 900 °C, em argônio e sinterizadas a 1950 °C/1 h/Ar e 2,4 g/cm³ para sinterização realizada a 1850 °C/1 h/Ar. Em relação às amostras com PMHS:D₄V_i a que apresentou maior densidade foi SAY1HD-9A-1950A, 2,97 g/cm³.

Os valores de dureza para amostras à base de SiC com PMHS:D₄V_i apresentaram valores próximos aos publicados da literatura.

A obtenção de cerâmicas utilizando pequenas adições de polímeros precursores cerâmicos pode auxiliar na conformação de peças com geometria complexa.

SiC:Al₂O₃:Y₂O₃ SINTERING WITH CERAMICS PRECURSORS POLIMERIC

ABSTRACT

SiC structural materials presents good properties such high wear, oxidation and thermal shock resistance. Al₂O₃ (4wt.%) and Y₂O₃ (4wt.%) and polymethylhydrogenosiloxane and polymethylhydrogenosiloxane with D₄V_i were the

sintering aids for SiC. The effects of the addition of precursor polymers on sintering, microstructure and hardness of silicon carbide ceramics were studied. The processing procedures were material cure, pyrolysis (900 °C/1 h) and sintering (1850 °C and 1950 °C/1 h, Ar). Silicon carbide based ceramics with polymer sintering aids achieved 3.0 g/cm³ density after pyrolysis at 900 °C and sintering at 1950 °C. Even with high mass loss measured in silicon carbide based ceramics, the preparation of ceramic composites using small amounts of precursor polymers shows a suitable process for SiC-based ceramics, a simple forming route, with high potential for the fabrication of complex shape pieces.

Key-words: SiC, polysiloxane, microstructure, hardness

REFERÊNCIAS

1. ZHOU, Y.; HIRAO, K.; TORIYAMA, M.; TANAKA, H. Silicon carbide ceramics prepared by pulse electric current sintering of β -SiC and α -SiC powders with oxide and nonoxide additives, **J. Mater. Res.**, v.14, n. 8, p.3363-3368, 1999.
2. NEGITA, K. Effective sintering aids for silicon carbide ceramics: Reactivities of silicon carbide with various additives, **J. Am. Ceram. Soc.**, v.69, c-308 – c-310, 1986.
3. ZHAN, G.D.; XIE, R.J.; MITOMO, M.; KIM, Y.W. Effect of β -to- α phase transformation on the microstructural development and mechanical properties of fine-grained silicon carbide ceramics, **J. Am. Ceram. Soc.**, v.84, p.945-950, 2001.
4. HA, J.S.; LIM, C.S.; KIM, C.S.; CHEONG, D.S. A new process for Al₂O₃/SiC nanocomposite by polycarbosilane infiltration, **Met. Chem. Physics**, p.241-245, 2002.
5. SCHMIDT, H.; BUHLER, P.; GREIL, P. Pyrolytic conversion of poly(methylsiloxane) to silicon (oxy)carbide, **Conference of ECRS**, Riccione, Italy, 1995.
6. GODOY, A.L.E., **Estudo da influência da adição de polímeros precursores cerâmicos na sinterização de SiC e Al₂O₃**. 2006, 134p., Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear-Materiais)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
7. GRANDE, T.; SOMMERSET, H.; HAGEN, E.; WIJK, K.; EINARSRUD, M.A. Effect of weight loss on liquid-phase-sintered silicon carbide, **J. Am. Ceram. Soc.**, v.80, p.1047-1052, 1997.
8. BAUD, S.; THÉVENOT, F.; PISCH, A.; CHATILLON, C. High temperature sintering of SiC with oxides additives: I. Analysis in the SiC-Al₂O₃ and SiC-Al₂O₃-Y₃O₃ systems, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.23, p.1-8, 2003.

9. SCHIAVON; M.A. ***Polissiloxanos e polissilazanos como precursores de materiais cerâmicos e suas aplicações na obtenção de compósitos de matriz cerâmica***. 2002, 135p., Tese , Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
10. SHE, J.H. UENO, K. Effect of additive content on liquid-phase sintering on silicon carbide ceramics, ***Mater. Res. Bull.***, v.34, p.1629-1636, 1999.
11. MARCHI, J. ***Sinterização via fase líquida de cerâmicas à base de carbeto de silício com aditivos óxidos utilizando planejamento de experimentos***, 2003, 257p., Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear-Materiais)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
12. TOROPOV, N.A.; BONDAR, I.A.; GALAKHOV, X.S.; NIKOGOSYAN, X.S.; VINOGRADOVA, N.V. ***Ser. Khim.***, n.7, p.1162, 1964, apud Phase diagrams for ceramists, The American Ceramic Society, USA, 1969.