

SINTERIZAÇÃO EM DOIS ESTÁGIOS DE Al_2O_3 COM POLISSILOXANO

A.L.E. Godoy; A.H.A. Bressiani

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CEP 05508-000

analucia@ipen.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

São Paulo, Brasil

RESUMO

No estágio final de sinterização da alumina há crescimento de grão o qual muitas vezes é indesejável para sua utilização em componentes estruturais e ferramentas de corte. Polímeros inorgânicos (polissiloxano, PMS), utilizados como precursores cerâmicos, tem permitido a obtenção de materiais para uso em altas temperaturas e ambientes quimicamente agressivos. O objetivo deste trabalho é o estudo do efeito da sinterização em dois estágios na densidade, microestrutura e dureza da alumina moída por 12, 24 e 48h, com adição de 10% de PMS. Foram conformadas pastilhas por processamento convencional e sinterizadas sucessivamente a 1650° C/10 min e 1550° C/1h. Os diâmetros médios das partículas de Al_2O_3 foram determinados por difração a laser. A caracterização das pastilhas envolveu medidas de densidade aparente, dureza, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. As amostras apresentaram mulita e os melhores resultados foram obtidos com alumina moída por 48h.

Palavras-chave: sinterização, polissiloxano, microestrutura, alumina

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de polímeros inorgânicos ou organo-metálicos tem permitido a obtenção de novos materiais cerâmicos, para utilização em diversas áreas, principalmente para uso em altas temperaturas e ambientes quimicamente agressivos⁽¹⁻³⁾. A principal finalidade do processo de sinterização de cerâmicas é a obtenção de materiais com alta densidade relativa e microestrutura homogênea com tamanhos de grãos reduzidos. Utilizando a sinterização em dois estágios pode se conseguir estas duas condições já que o crescimento de grão que ocorre no estágio final de sinterização pode ser controlado impedindo que este

crescimento seja excessivo. Uma das possibilidades quando se trabalha com alumina e polímero precursor à base de silício é a formação de mulita. O Al_2O_3 e a mulita são termodinamicamente compatíveis e, além disso, têm potencial para utilização como cerâmica estrutural a altas temperaturas, pelo fato da mulita ter resistência mecânica elevada. Tanto a alumina quanto a mulita são muito utilizadas como refratário, cadinho, mobília para fornos. As propriedades dos materiais são fortemente dependentes da microestrutura e o objetivo deste trabalho é a influência do processo de sinterização em dois estágios na microestrutura da alumina com polissiloxano.

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas neste trabalho são:

- Óxido de alumínio, Alcoa, grau de pureza 99,9%
- Polimetilsilsesquioxano (PMS)- MK- Wacker Chemie: resina MK, na forma de pó à temperatura ambiente, fórmula geral $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$, com n variando de 130 a 150; densidade igual a $1,2\text{g/cm}^3$.
- Catalisador- dicloro - 1, 3 - divinil - 1, 1, 3, 3, - tetrametildissiloxano platina, cerca de 1% de platina; divinilcomplexo de platina – Hüll.

Identificação das amostras

Alumina → (90% em peso)

PMS → 10% em peso

(111) → pó de alumina moído por 12h

(211) → pó de alumina moído por 24h

(311) → pó de alumina moído por 48h

O catalisador de Pt, diluído em álcool isopropílico, foi adicionado ao polímero e ao Al_2O_3 . A mistura foi feita em misturador (túrbula, modelo T 2C) por 30 min e colocada em agitador magnético, a $40\text{ }^\circ\text{C}$, para evaporar o excesso do álcool isopropílico. O material foi compactado uniaxialmente em prensa a quente, a $200\text{ }^\circ\text{C}$, por 2 horas, a pressão de 40 MPa. As amostras foram submetidas ao processo de pirólise a $900\text{ }^\circ\text{C}$, com patamar de 1 hora, em forno tubular, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. As amostras foram sinterizadas a $1650\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min e a $1550\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h.

Processamento dos materiais

As principais etapas do procedimento experimental para obtenção de Al_2O_3 - PMS são mostradas no fluxograma da Fig.1.

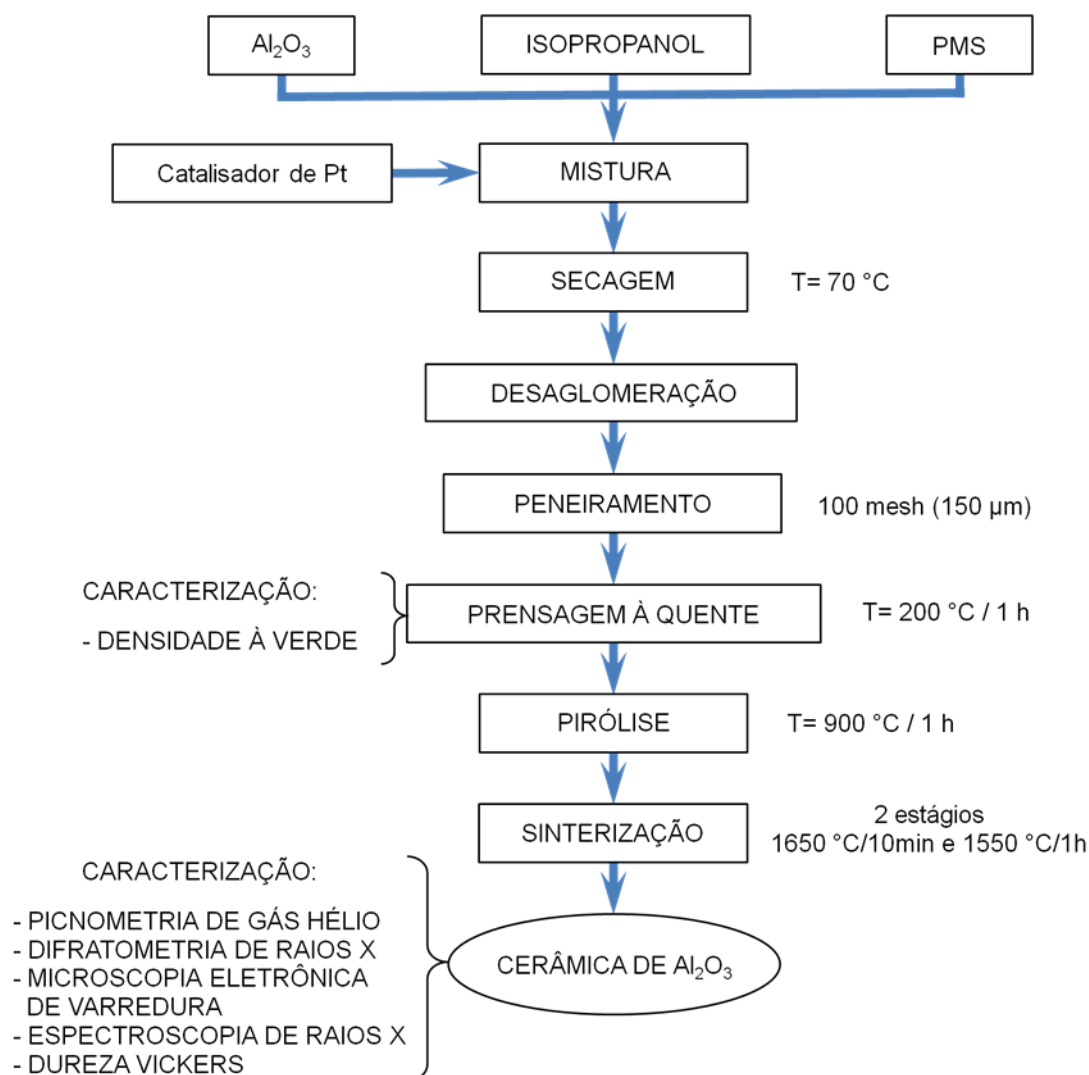


Fig.1 – Fluxograma do processamento de Al_2O_3 contendo polímero precursor.

RESULTADOS

Tab.1- Diâmetros médios das partículas de Al_2O_3 após moagem por 12h, 24h e 48h.

ALUMINA	DIÂMETRO MÉDIO de PARTÍCULA (μm)
A12h	1,53
A24h	1,12
A48h	0,95

Como era de se esperar a alumina moída por mais tempo apresentou menor diâmetro médio de partícula.

Tab. 2- Densidades aparentes (D. A.), porcentagem da densidade teórica (%D.T.) e medidas de dureza Vickers de Al₂O₃ sinterizada.

AMOSTRAS	D. A. (g/cm ³)	%D.T. (g/cm ³)	DUREZA (GPa)
1,1,1	3,46	86,93	11,40 ± 0,70
2,1,1	3,58	89,20	11,01 ± 0,70
3,1,1	3,74	93,97	16,32 ± 0,40

A amostra (211) possui menor dureza e densidade intermediária. A amostra (311) apresenta maior densidade e maior dureza que as amostras (111) e (211). As amostras (111) e (211) apresentaram baixa dureza provavelmente devido à fase amorfa formada nos contornos de grão que fragilizam o material. Comparando com o mesmo material sinterizado a 1650°C por 1h (93,46%D.T. e 16,5GPa de dureza) observou-se que a densidade e a dureza são praticamente iguais porém com tempo e temperatura de sinterização menores (sinterização a 1650°C por 10 min e a 1550°C por 1h) .

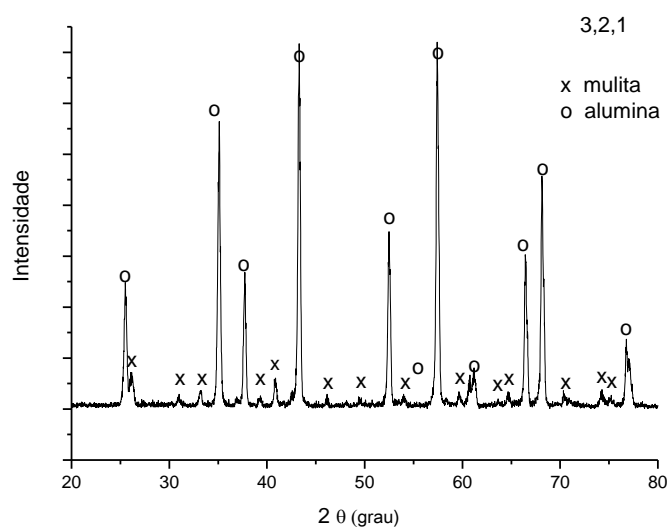


Fig. 2- Difratograma típico das amostras (111), (211) e (311).

Este difratograma mostra as fases Al_2O_3 e mulita. Esta última proveniente da reação entre alumina e PMS.

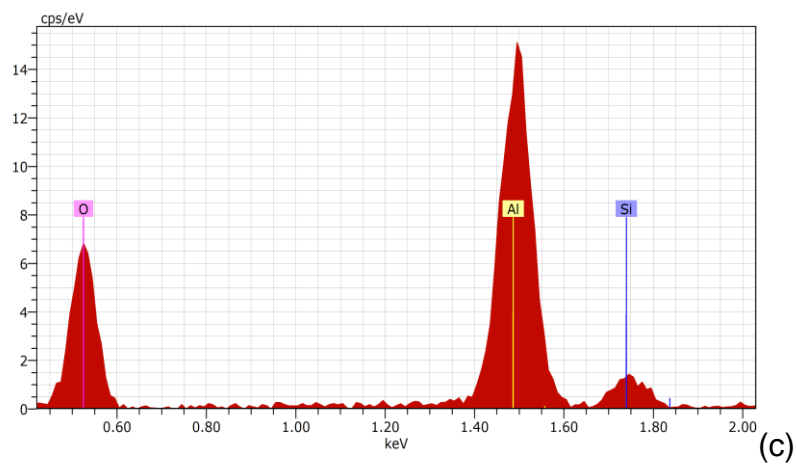
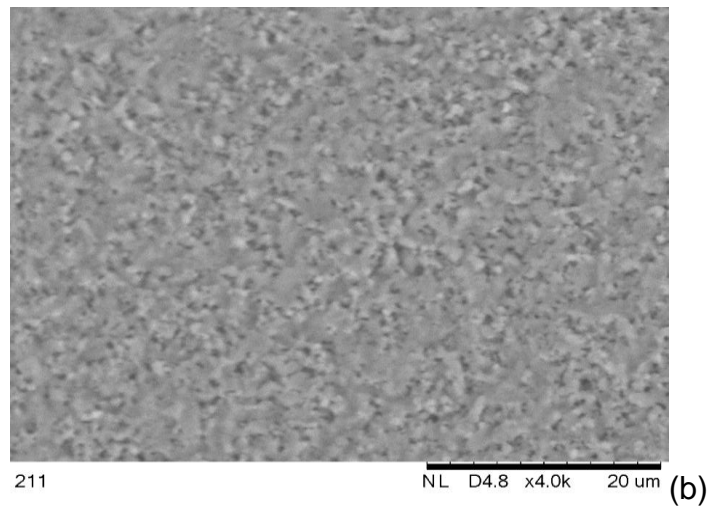
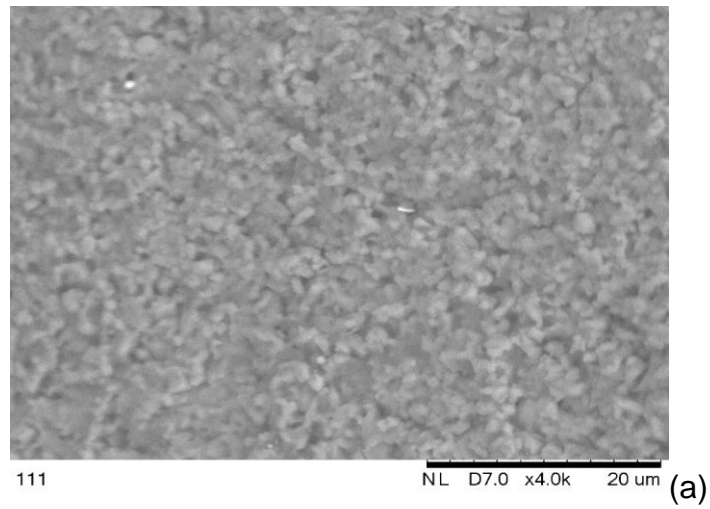
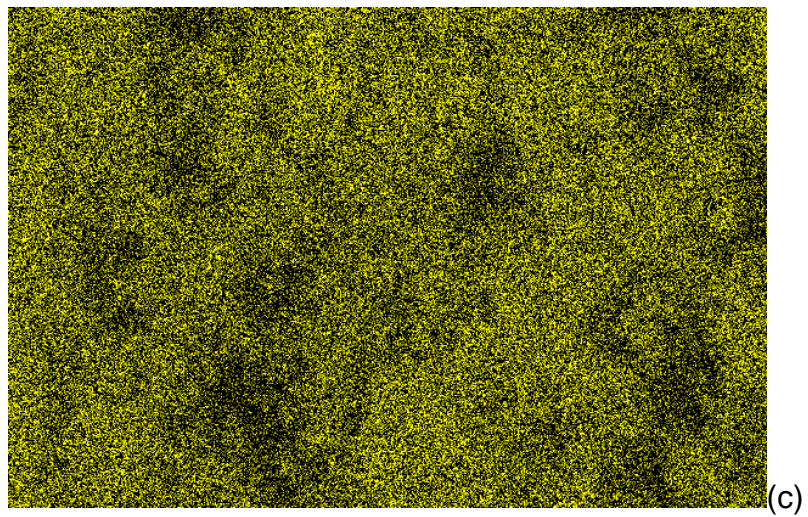
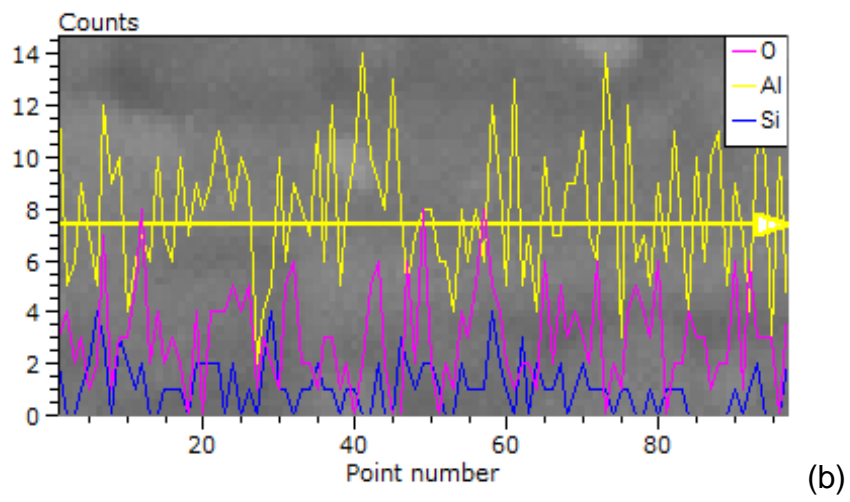
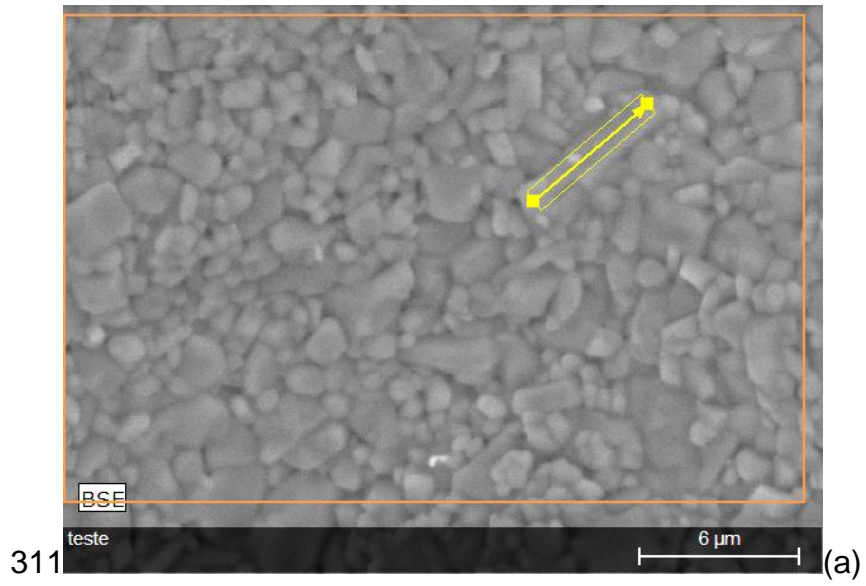


Fig. 3 - (a), (b) Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras indicadas e (c) Espectro típico de EDS das amostras (111), (211) e (311).



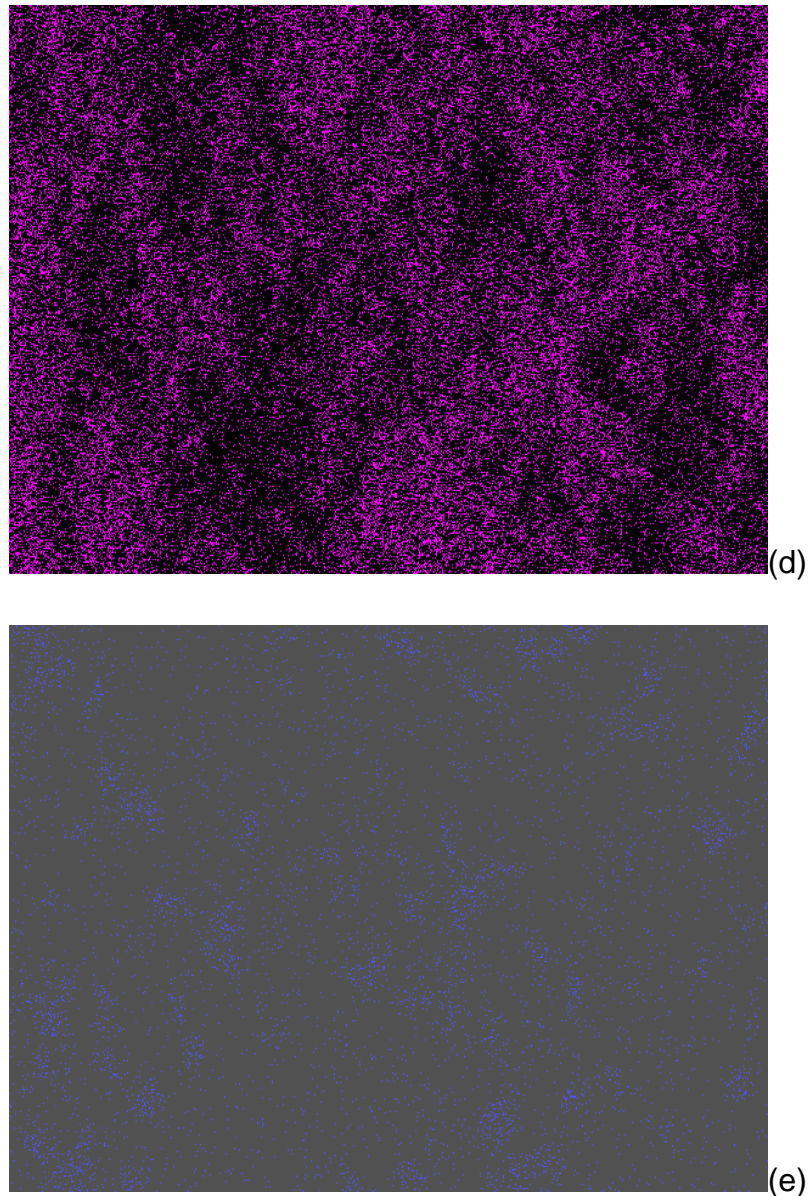


Fig.4- (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra (311) indicando a linha utilizada para o mapeamento; (b) mapeamento por linha; (c), (d), (e)- mapeamento de raios X do Al, O e Si, respectivamente.

Pode se observar pelos mapeamentos de raios X que a amostras (111), (211) e (311) apresentam microestruturas homogêneas.

CONCLUSÕES

A amostra (211) possui menor tamanho de grão, menor dureza e densidade intermediária. A amostra (311) apresenta maior densidade e maior dureza que as amostras (111) e (211).

As amostras (111), (211) e (311) contém as fases Al_2O_3 , mulita, proveniente da reação entre alumina e PMS.

As amostras (111), (211) e (311) apresentam microestruturas homogêneas.

Comparando com o mesmo material sinterizado a 1650°C por 1h (93,46%D.T. e 16,5GPa de dureza) observou-se que a densidade e a dureza são praticamente iguais porém com tempo e temperatura de sinterização menores (sinterização a 1650°C por 10 min e a 1550°C por 1h).

ABSTRACT

The final stage of sintering involves grain growth which often is not desirable in the microstructure of structural ceramics and cutting tools. The ceramics derived from inorganic polymers allow the production of thermo mechanical materials due to their hardness and especially their excellent structural stability under aggressive environment. The aim of this study is to investigate the effect of two steps sintering process on density, microstructure and hardness of ceramics derived from the mixture alumina-polysiloxane (PMS). Alumina was ball-milled for 12, 24 and 48 hours. The alumina powder mean particle size was characterized by laser diffraction. It was added 10% wt of PMS. Pellets were prepared by die pressing and sintering at 1650°C/10min and 1550°C/1h. The sintered materials were characterized by evaluation of apparent density by helium pycnometry, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Vickers indentation analysis for hardness determination. The specimens are composed by mullite and the best results were obtained with the addition of alumina milled for 48 hours.

Key-words: sintering, polysiloxane, microstructure, alumina

REFERENCES

1. SCHMIDT, H.; BUHLER, P.; GREIL, P. Pyrolytic conversion of poly(methylsiloxane) to silicon (oxy)carbide, Conference of ECRS, Riccione, Italy, 1995.
2. DERNOVSEK, O; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A.; ACCHAR, W.; GREIL, P. Reaction bonded niobium carbide ceramics from polymer-filler mixtures, **J. Mater. Sci.**, v. 35, p.2201-2207, 2000.
3. KLONCZYNSKI, A., SCHNEIDER, G. RIEDEL, R., THEISSMANN, R. Influence of B on the microstructure of polymer derived SiCO ceramics, **Adv. Eng. Mater.**p.64-68, 2004.