EFEITO DA TEMPERATURA E DA TAXA DE AQUECIMENTO NA SINTERIZAÇÃO DO SIC ADITIVADO COM AI₂O₃-Dy₂O₃ E AI₂O₃-Yb₂O₃

S. Ribeiro⁽¹⁾, L. A. Gênova⁽²⁾, G. C. Ribeiro⁽¹⁾, M. R. Oliveira⁽¹⁾, A. H. A. Bressiani⁽²⁾
⁽¹⁾Universidade de São Paulo (USP) - Escola de Engenharia de Lorena (EEL)
Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) – Estrada Santa Lucrecia s/nº, Bairro Mondezir, CEP 12600-970, CP 116, Lorena-SP
⁽²⁾Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) sebastiao@demar.eel.usp.br

RESUMO

Compactos de misturas de SiC+10%vol.(Al₂O₃+Dy₂O₃) e SiC+10%vol.(Al₂O₃+Yb₂O₃) foram produzidos por prensagem isostática a frio e sinterizados a 1800°C e 1900°C, com taxas de aquecimento de 10, 20 e 30°C por minuto, por 60 minutos, utilizando dilatômetro. Avaliando o ciclo completo de sinterização, os resultados mostraram que as taxas de aquecimento não influenciaram de modo significativo na retração, mas que a temperatura pode ser um fator relevante. Os compactos sinterizados a 1900°C retraíram, em média, 9% a mais que os sinterizados a 1800°C. As taxas máximas de retração ocorreram em temperaturas inferiores às dos patamares de sinterização para ambas as misturas, temperaturas e taxas de aquecimento. Foi observado também que após a formação do líquido, os mecanismos de rearranjo e solução-precipitação não são tão rápidos como a literatura afirma, mas são responsáveis por grande parte da retração durante todo o ciclo de sinterização.

Palavras-chave: SiC, sinterização, dilatometria, retração, taxa de aquecimento.

INTRODUÇÃO

A sinterização de cerâmicas de carbeto de silício por fase líquida, LPS, é uma prática comum, pois promove a formação de microestruturas características para várias aplicações, além de ser mais rápida e em temperaturas mais baixas quando comparadas à sinterização via fase sólida, SSS ^{(1-4).}

Durante a LPS são identificados estágios ao longo do tempo e da temperatura, os quais podem ser descritos como: formação e distribuição do líquido, molhamento e rearranjo das partículas sólidas sob a influência das forças capilares, e solução-reprecipitação ⁽⁵⁻⁷⁾. O passo de formação do líquido e rearranjo é mais rápido que o da solução-reprecipitação ⁽⁵⁾.

A sinterização de cerâmicas pode ser realizada em um dilatômetro, pois com uma única amostra obtêm-se várias informações do comportamento térmico do material ao longo de todo o ciclo de sinterização (aquecimento, isoterma e resfriamento). Isso pode ser verificado graças à variação dimensional da amostra ao longo do tempo, com pequena expansão no início, mas com grandes retrações, principalmente próximo da temperatura do patamar ⁽⁸⁻¹⁰⁾.

Com os valores de retração em função da temperatura, extraídos do dilatômetro, são elaboradas curvas retração linear versus tempo ou temperatura, e essas podem ser divididas aproximadamente em quatro regiões: de expansão linear; de retração durante o aquecimento não isotérmico; de retração isotérmica e de resfriamento ⁽¹¹⁾. Com os dados do dilatômetro e utilizando vários métodos, inclusive o de Arrhenius, pode-se determinar as energias de ativação para os mecanismos presentes durante a sinterização ⁽¹¹⁻¹⁵⁾.

A taxa de aquecimento é um parâmetro muito importante da sinterização, pois vários autores discutem sua influência na densidade e em outras propriedades dos materiais sinterizados. Existem muitas controvérsias a respeito do comportamento da retração, e obviamente, da densificação com relação à taxa de aquecimento ⁽¹⁶⁾. Os trabalhos encontrados na literatura mostram que as taxas de aquecimento adotadas na sinterização convencional, em dilatômetro, estão na faixa de 2 a 100°C por minuto ⁽¹⁷⁻¹⁹⁾.

O objetivo principal desse trabalho foi estudar o comportamento à sinterização de cerâmicas de SiC aditivadas com Al₂O₃ e Dy₂O₃ ou com Al₂O₃ e Yb₂O₃, em função da temperatura de patamar e das taxas de aquecimento.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para preparação das amostras de SiC com os aditivos foram usados os seguintes materiais: carbeto de silício - SiC tipo GRADE BF-12 da Hermann C. Starck (HCST); óxido de alumínio – Al₂O₃ - Baikalox, 99,99% de pureza; óxido de

itérbio - Yb₂O₃ ABCR GmbH&Co, 99,9% de pureza; óxido de disprósio Dy₂O₃ ABCR GmbH&Co. 99,9% de pureza; e álcool isopropílico – CH₃CHOHCH₃ Synth P.A. ACS.

Foram preparadas duas misturas: uma com SiC + 10% vol.(Al₂O₃ + Dy₂O₃) e outra com SiC + 10% vol.(Al₂O₃ + Yb₂O₃), sendo que em ambas o SiC, material base, representa 90% do volume da mistura, e os aditivos 10%. As composições dos aditivos referem-se às respectivas composições eutéticas. A Tabela 1 mostra as quantidades usadas desses materiais para cada batelada de mistura.

Misturas de pós	Código	Componentes (g)			
		SiC	Al ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
SiC+10%vol. (Al ₂ O ₃ +Dy ₂ O ₃)	SiCDy	120	12,10	8,45	0,00
SiC+10%vol. (Al ₂ O ₃ +Yb ₂ O ₃)	SiCYb	120	12,76	0,00	9,39

Tabela 1 – Composição das misturas de SiC e aditivos (em massa).

Os pós e as quantidades mencionadas na Tabela 1 foram pesados e misturados em moinho de atrito por 6 horas, em meio de álcool isopropílico, a 600 rpm. Após mistura, a suspensão foi seca em evaporador rotativo, à vácuo, a 90°C. Após secagem, os pós foram desaglomerados em peneira *Tyler* 40 e prensados em prensa isostática a 200 MPa, resultando em cilindros com diâmetro de 6 mm e comprimento de 10 mm. Para eliminar o efeito da massa específica a verde durante a sinterização, foram escolhidas amostras com as mesmas massas específicas.

Após a preparação dos compactos, os mesmos foram sinterizados em dilatômetro, marca NETZSCH - modelo DIL402E/7, operando com as seguintes condições: temperaturas de patamar de 1800°C e 1900°C; tempo de 60 minutos; taxas de aquecimento de 10, 20 e 30°C por minuto, com fluxo de argônio. Com os dados produzidos foram elaboradas curvas retração versus temperatura e retração versus tempo e curvas de Arrhenius, utilizando o software Origin 6.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito da taxa de aquecimento e da temperatura na retração - ciclo completo

As amostras foram sinterizadas a 1800 e 1900°C, com taxas de aquecimento de 10, 20 e 30°C por minuto, por 1 hora, com o objetivo de comparar o efeito dessas variáveis na retração. A Figura 1 ilustra as curvas elaboradas a partir dos dados

provenientes dos testes realizados no dilatômetro, (a), (b), (c) e (d), bem como as suas respectivas derivadas, (e), (f), (g) e (h). As curvas de (a) à (d) mostram o comportamento da retração das amostras de SiCDy e SiCYb em função da temperatura para o ciclo completo de sinterização.

As curvas apresentadas podem ser dividas em cinco regiões distintas: na região 1 verifica-se pequena expansão linear, entre os pontos zero e A, até aproximadamente 1250°C; na região 2 observa-se pequena retração linear, entre os pontos A e B, na faixa de 1250-1525°C; na região 3, entre os pontos A e C, vê-se grande retração linear provocada pela formação do líquido e ativação dos mecanismos de rearranjo e solução-precipitação, ainda na fase de aquecimento; na região 4, entre os pontos C e D, tem-se uma retração isotérmica, 1800°C e 1900°C, e na região 5, entre os pontos D e E, o resfriamento. O critério adotado para a Figura 1(a) é o mesmo para as outras curvas, obviamente com pequenas diferenças.

As curvas de retração versus temperatura apresentam grande similaridade para as duas composições das misturas, nas duas temperaturas e nas três taxas de aquecimento. Comparando as curvas das amostras sinterizadas a 1800°C e 1900°C, nota-se somente um pequeno afastamento referente às taxas de aquecimento para a temperatura de 1900°C, mas sem importância para esse trabalho.

É importante notar que os valores de retração final não foram influenciados significativamente pelas diferentes taxas de aquecimento adotadas, mas que o aumento de 100°C na temperatura de sinterização, promoveu um pequeno aumento na retração das amostras SiCDy e SiCYb, para as três taxas de aquecimento. Isso está de acordo com a teoria, pois em temperaturas mais elevadas, a viscosidade do líquido diminui e os processos difusionais, nesta fase, aumentam, trazendo como consequência o aumento na retração. Os números entre parênteses, nas legendas das curvas (a), (b), (c) e (d), indicam os valores de retração final para o ciclo completo de sinterização das respectivas amostras.

As curvas (e), (f), (g) e (h) foram elaboradas a partir da derivação das curvas (a), (b), (c) e (d), respectivamente, e mostram claramente o comportamento cinético da retração. As curvas indicadas por (10), (20) e (30) são referentes às taxas de retração utilizando taxas de aquecimento de 10, 20 e 30°C/minuto, respectivamente. Os pontos mínimos das curvas mostram a taxa máxima de retração. Os números entre parênteses, nas legendas, referem-se às temperaturas de máxima taxa de retração e a respectiva taxa de retração.



Figura 1 – Curvas dilatométricas das misturas SiCDy, (a) e (c), e SiCYb, (b) e (d), e suas respectivas derivadas (e), (f), (g) e (h), sinterizadas a 1800 e 1900°C,com taxas de aquecimento de 10, 20 e 30°C/minuto para o ciclo completo de sinterização.

Observando os valores de temperatura das taxas máximas de retração, nota-se que, nem a taxa de aquecimento e nem a temperatura de sinterização, exercem influência significativa, já que os valores são muito próximos, porém, a mistura SiCDy apresentou menores temperaturas para a taxa máxima de retração, quando comparada à mistura SiCYb. Esse fato pode estar relacionado com as propriedades dos líquidos formados pelos diferentes terras raras. Observa-se também que, logo que o líquido é formado, a velocidade de retração aumenta muito rapidamente e isso está intimamente ligado ao fato de o líquido molhar e promover o rearranjo das partículas, seguido imediatamente pelo processo de solução-precipitação.

Comparando os valores de taxa máxima de retração, observa-se que somente para a taxa de aquecimento de 10°C/minuto tem-se um valor bem menor que para as taxas de aquecimento de 20 e 30°C por minuto, que são muito próximas. Essa observação é válida para as duas misturas e para as duas temperaturas adotadas, já que todas as taxas máximas de retração ocorreram na etapa de aquecimento, ou seja, antes da temperatura de patamar isotérmico.

Outra observação importante é a forma das curvas de taxa de retração versus tempo, pois são todas monomodais com linhas muito bem definidas, sugerindo que a formação do líquido e, consequentemente a acomodação das partículas e o processo de solução-precipitação ocorrem em uma sequencia muito perfeita com o tempo, pois do contrário essas curvas seriam marcadas por mais de um pico de máxima velocidade de retração. A variação da largura das curvas é muito pequena, mostrando que o tempo necessário para o estágio mais rápido é da ordem de 12 minutos, vide gráficos (e), (f), (g) e (h). Esse é um ponto interessante, pois a literatura indica que esse tempo é extremamente curto, mas na realidade, 12 ou 15 minutos não é tão curto assim.

Efeito da taxa de aquecimento e da temperatura na retração - ciclo de aquecimento

A Figura 2 ilustra as curvas retração versus temperatura para as misturas SiCDy e SiCYb na etapa de aquecimento, ou seja, antes das isotermas de 1800 e 1900°C.

Os valores resultantes da retração das amostras são observados nas legendas das respectivas curvas, onde, entre parênteses, estão os valores de retração

indicados nas ordenadas, e os valores seguintes são as retrações percentuais relativas somente para o estágio de aquecimento. Para os cálculos desses valores foi adotada a relação entre os valores de retração mostrados na Figura 2, para a etapa de aquecimento, e os valores de retração obtidos no ciclo completo, mostrados na Figura 1. Vê-se que a taxa de aquecimento interfere significativamente na retração das amostras de ambas as composições e temperaturas de sinterização não isotérmica.



Figura 2 – Curvas dilatométricas das misturas SiCDy, (a) e (c), e SiCYb, (b) e (d), sinterizadas em condições não isotérmicas até 1800°C, (a) e (b), e 1900°C, (c) e (d), com taxas de aquecimento de 10, 20 e 30°C/minuto. Etapa de aquecimento.

Analisando a influência da taxa de aquecimento em ambas misturas, nota-se que tanto para 1800°C quanto para 1900°C, menores taxas de aquecimento promovem maiores retrações, com valores variando de 51% a 33%. Isso já era esperado, pois menores taxas de aquecimento levam a maiores tempos de permanência das amostras no forno e, consequentemente, maiores retrações.

A temperatura também tem influência marcante na retração durante o aquecimento das amostras. Observa-se uma significativa diferença entre as retrações das amostras quando aquecidas até 1800°C e 1900°C, para as mesmas taxas de aquecimento, vide legenda das curvas (a), (b), (c) e (d) da Figura 2. Essas diferenças podem variar de 20 a 24% para a mistura SiCDy, e de 32 a 39% para a mistura SiCYb. Nota-se que, a composição da mistura também tem influência significativa na retração, pois houve maior retração nas amostras SiCYb que nas SiCDy, a 1900°C, o que não foi observado a 1800°C. No entanto, é interessante notar que essa diferença na retração, durante a etapa de aquecimento, é anulada quando se observa o ciclo completo de sinterização, e que esse comportamento, raramente é discutido nos trabalhos de sinterização de cerâmicas, e particularmente para as cerâmicas de SiC.

Efeito da taxa de aquecimento e da temperatura na energia de ativação

A Figura 3 ilustra as curvas de Arrhenius referentes às composições SiCDy e SiCYb, com taxa de aquecimento de 10°C por minuto nas temperaturas de 1800 e 1900°C, respectivamente, escolhidas aleatoriamente entre todas as curvas por serem semelhantes, logo representam todas as outras obtidas nesse trabalho. Elas mostram o comportamento das amostras durante o período de aquecimento e podem ser divididas em várias regiões, em função de suas inclinações, como indicadas pelos números nos gráficos. Em todas as curvas nota-se distintas regiões, com diferentes inclinações, sendo que para temperaturas mais baixas as inclinações são mais elevadas.

Em temperaturas mais baixas, região representada pelo trecho 1-2, observa-se maiores energias de ativação, variando de 200 a 500 kJ/mol. Isso significa que o mecanismo preponderante nesse estágio da sinterização é mais sensível à temperatura do que os outros pontos subsequentes, como nos trechos de 3 a 10. Na sequência, as curvas apresentam comportamento representado pelas retas com inclinações menores, mostrando que outro mecanismo está em vigência e que o mesmo é menos sensível com a temperatura, obviamente com menor energia de ativação. Quanto maior a inclinação, maior a energia de ativação que corresponde a uma velocidade de retração muito sensível à temperatura e pequena energia de ativação, indicando que a retração varia apenas, ligeiramente, com a temperatura.



Figura 3 – Curvas de Arrhenius mostrando o comportamento das amostras durante o ciclo de aquecimento: (a) SiCDy-1800°C; (b) SiCYb-1800°C; (c) SiCDy-1900°C; (d) SiCYb-1900°C; com taxas de aquecimento de 10°C/minuto.

Ainda na Figura 3, observa-se que, entre os trechos 2 e 3 há uma transição bem clara e que pode ser explicada pela mudança do mecanismo de rearranjo para o de solução-precipitação, que teoricamente, é menos dependente do tempo. Do ponto 3 ao 8 do gráfico (a), do 3 ao 5 do gráfico (b), do 3 ao 6 do gráfico (c), e do 3 ao 5 do gráfico (d), existem trechos que tem inclinações muito semelhantes e pequenas, resultando em energias de ativação variando de 40 a 80 kJ/mol. Nesses trechos pode ser aplicada uma linha média, cuja energia de ativação seria uma média também.

Nos pontos 8(a), 6(b), 6(c) e 5(d) observam-se inflexões que podem ser atribuídas devido à mudança de mecanismos. A partir desses pontos, provavelmente tem-se o início e propagação dos mecanismos de engrossamento microestrutural, com pequena retração. De modo geral, pode-se elaborar uma curva representativa do comportamento das curvas apresentadas para as duas misturas, as duas temperaturas e as três taxas de aquecimentos estudadas, a exemplo das famosas curvas características ou curvas mestre de sinterização. Outra observação importante é que as curvas de Arrhenius são mais sensíveis que as derivadas das curvas retração versus tempo, pois mostram mudanças sutis ocorridas durante o estágio de aquecimento do ciclo de sinterização.

CONCLUSÕES

A verificação das curvas de retração versus tempo ou temperatura, obtidas em dilatômetro, para o ciclo completo de sinterização, só fornecem informações gerais quanto à retração para quaisquer temperaturas e taxas de aquecimento.

Uma boa opção para verificar o comportamento da retração durante a sinterização é elaborar curvas parciais de retração versus tempo ou temperatura, pois dessa maneira podem-se observar efeitos que não aprecem quando da análise da curva do ciclo total.

A utilização da equação de Arrhenius para estimar a energia de ativação da sinterização mostrou-se satisfatória, elucidando as possíveis mudanças comportamentais do sistema sinterizante com a temperatura.

A experiência e os resultados apresentados nesse trabalho, podem ser utilizados para a otimização da sinterização, não só do SiC, como para outras cerâmicas.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, processos 2010/51925-6 e 2013/08032-9, ao CNPq pelas bolsas de produtividade, processos 303061/2009-0 e 304760/2010-2.

REFERÊNCIAS

1. CAN, A.; HERRMANN, M.; McLACHLAN, D. S.; SIGALAS, I.; ADLER, J. Densification of liquid phase silicon carbide. Jour. Eur. Ceram. Soc., v.26, p.1707-1713, 2006.

2. BISWAS, K.; RIXECKER, G.; ALDINGER, F. Gas pressure of SiC sintered with rare-earth-(III)-oxides and their mechanical properties. Ceram. Int., v.31, p.703-711, 2005.

3. LIU, C. Y.; TUAN, W-H.; CHEN, S-C. Ballistic performance of liquid-phase sintered silicon carbide. Ceram. Int., v.39, p.8253-8259, 2013

4. GONZÁLEZ, E. S.; MIRANDA, P.; GUIBERTEAU, F.; PAJARES, A. Effect of microstructure on the mechanical properties of liquid-phase-sintered silicon carbide at pre-creep temperatures. Jour. Eur. Ceram. Soc., v.31, p.1131-1139, 2011.

5. RAHAMAN, M. N. Ceramic Processing. Boken Sound Parkway NW: Taylor & Francis Group, 2007.

6. OSSI, P. M.; ROBERTI, R.; SILVA, G. On the rearrangement mechanism during liquid phase sintering of a model system. Scripta Metallurgica, v.19, p.569-574, 1985.

7. COURTNEY, T. H. Densification and structural development in liquid phase sintering. Metallurgical Transation A, v.15A, p. 1065-1074, 1984.

8. DESPLANQUES, B.; VALDIVIESO, F.; SAUNIER, S. Influence of processing parameters on the behaviour of thick bilayers (Cer/Cer) performed by powder processing: Dilatometry without contact. Ceram. Int., v.40, p.15215-15225, 2015.

9. KARAMANOV, A.; DZHANTOV, B.; PAGANELLI, M.; SIGHINOLFI. Glass transition temperature and activation energy of sintering by optical dilatometry. Thermochimica Acta. V.553, p.1-7, 2013.

10. LI, D.; CHEN, S.; SHAO, W.; GE, X.; ZHSNG, Y.; ZHANG. S. Densification evolution of TiO2 ceramics during sintering based on the master sintering curve theory. Materials Letters, v.62, p.849-851, 2008.

11. PANIGRAPHI, B. B.; GODKHINDI, M. M. Dilatometric sintering study of Ti-50Ni elemental powders. Intermetallics, v.14, p.130-135, 2006.

12. YOUNG, W. S.; CUTLER, I. B. Initial sintering with constant rates of heating. Jour. Americ. Ceram. Soc., v.53, n.12, p.659-663, 1970.

13. YAN, R.; CHU, F.; MA, Q.; LIE, X.; MENG, G. Sintering kinetics of samarium doped ceria with addition cobalt oxide. Materials Letters, v.60, p.3605-3609, 2006.

14. EMMERICH, W. D.; HAYHURST, J.; KAISERSBERGER, E. High temperature dilatometer study of special ceramics and their sintering kinetics. Thermochimica Acta, v.106, p.71-78, 1986.

15. SRIVASTAV, A. K.; MURTY, B. S. Dilatometric analysis on shrinkage behavior during non-isothermal sintering of nanocrystalline tungsten mechanically alloyed with molybdenum. Journal Alloys and Compounds, v.5365, p.541-544, 2012.

16. ZHANG, H. H.; XU, Y. L.; WANG, B.; ZHANG, X.; YANG, J. F.; NIIHARA, K. Effects of heating rate on the microstructure and mechanical properties of rapid vacuum sintered translucent alumina. Ceram. Int., v.41, 12499-12503, 2015.

17. TATAMI, J.; SUZUKI, Y.; WAKIHARA, T.; MEGURO, T.; KOMEYA, K. "Control of Shrinkage During Sintering of Alumina Ceramics Based on Master Sintering Curve Theory"; Key Engineering Materials, V.317-318, p.11-14, 2006.

18. TRAORE,K.;KABRE, T, S.; BLANCHART, P. Sintering of clay from Burkina Faso by dilatometry influence of the applied load and the pre-sintering heating rate. Ceram. Int., v.27, p.875-882, 2001.

19. MAZAHERI, M.; SIMCHI, A.; DOURANDISH, M., GOLESTANI-FRAD, F. "Master sinternig curves of a nanoscale 3Y-TZP powder compacts"; Ceram. Int., v.35, p.547-554, 2009.

EFFECT OF TEMPERATURE AND HEATING RATE ON THE SINTERING OF SiC DOPED WITH AI₂O₃-Dy₂O₃ AND AI₂O₃-Yb₂O₃

ABSTRACT

Compacts of SiC+10 vol.% (Al₂O₃+Dy₂O₃) and SiC+10 vol.% (Al₂O₃+Yb₂O₃) mixtures were prepared by cold isostatic pressing and sintered for 60 min in a dilatometer at 1800 and 1900°C, applying heating rates of 10, 20 and 30°C/min. An evaluation of the complete sintering cycle indicated that the heating rates did not significantly affect the shrinkage, but that the sintering temperature may be a relevant factor. The compacts sintered at 1900°C showed 9% higher shrinkage, on average, than those sintered at 1800°C. The maximum shrinkage rates of both mixtures occurred at temperatures below the sintering thresholds, temperatures and heating rates. It was also noted that after the formation of the liquid, the mechanisms of particle rearrangement and solution-precipitation were not as fast as those reported in the literature, but were responsible for much of the shrinkage during the sintering cycle.

Key-words: SiC, sintering, dilatometer, heating rate, shrinkage