



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-11642-PRE/7023

**SINTERIZAÇÃO POR PRENSAGEM A QUENTE DE SiC COM
ADIÇÃO DE Al_2O_3 E CONCENTRADO DE TERRAS RARAS**

M. K. Hwang
C. R. M. Silva
M. C. A. Nono
R. A. Vieira

Trabalho apresentado no XVI Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de
Materiais (CBECIMAT), 28 de novembro a 02 de dezembro, 2004,
Porto Alegre, RS, Brasil.

SINTERIZAÇÃO POR Prensagem a quente de SiC com adição de Al_2O_3 e concentrado de terras raras

Hwang, M. K.^{1,2}; Silva, C. R. M.¹; Nono, M. C. A.²; Vieira, R. A.²

1- Centro Técnico Aeroespacial

Pça Marechal-do-Ar Eduardo Gomes, 50 - São José dos Campos/SP, 12228-904,
miriamk@iae.cta.br

2- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

RESUMO

O carbetto de silício (SiC) possui ligações químicas essencialmente covalentes (~88%). A ligação altamente covalente é responsável pelas boas propriedades mecânicas, mas induz a baixo coeficiente de autodifusão, dificultando a densificação. Para que a densificação seja bem sucedida, é necessário que seja aplicada pressão sobre as amostras, e/ou que se adicione agentes que promovam melhor densificação durante o processo de sinterização. Neste trabalho, amostras de SiC com adição de alumina (Al_2O_3) e concentrado de terras raras (CTR) foram sinterizadas por prensagem a quente, em atmosfera de argônio, pressão de 20 MPa, taxa de aquecimento de 20°C/min até 1800°C e patamar de 1h. Inicialmente o CTR foi calcinado a 1000°C durante 1h. A seguir, efetuou-se a mistura dos pós de 3 concentrações distintas em moinho de alta energia e as amostras foram sinterizadas. O intuito do trabalho é que durante a sinterização os aditivos reajam entre si e formem fase líquida, e devido à aplicação de pressão, haja intensificação da força motriz, fazendo com que o líquido escoie com maior facilidade pelos contornos de grãos, possibilitando melhor acomodação e rearranjo dos grãos. A aplicação de pressão sobre as amostras durante a sinterização contribui para melhorar a densificação e torna possível a sinterização a temperaturas menores que as usuais em sinterização convencional. As amostras sinterizadas foram analisadas por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, através das quais foram identificadas as fases formadas e verificadas a topografia das amostras.

PALAVRAS-CHAVE: carbetto de silício, prensagem a quente, alumina, terras raras

INTRODUÇÃO

O carbetto de silício (SiC) é uma cerâmica covalente usada em diversas aplicações (Lee & Rainfort, 1994). Por este motivo tem despertado grande interesse em diversas áreas, inclusive aeronáutica e espacial, principalmente devido às suas propriedades mecânicas a altas temperaturas (Yamada & Mohri, 1991), tais como dureza, resistência mecânica, resistência à fluência e à oxidação, associada à alta condutividade térmica (50 – 120 W/mK - Yamada & Mohri, 1991) e baixo coeficiente de dilatação térmica ($4,4 - 4,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ – valor médio entre 25 e 2000°C – Inomata, 1991). Possui

diversas aplicações, tais como material estrutural, abrasivo, fotocatalisador, refratário, componente eletrônico e de reator nuclear, sensor de pressão (Ravi et al., 2000).

O SiC tem ligação química altamente covalente (~88% e ~12% iônica), sendo a distância de aproximadamente 1,89Å entre os átomos de C e Si (Harris, 1995). A ligação altamente covalente é responsável pela boa resistência mecânica, mas induz a baixo coeficiente de autodifusão, dificultando a densificação. Para que a densificação seja bem sucedida, é necessário que seja aplicada pressão sobre as amostras, e/ou que se adicione agentes que promovam melhor densificação durante o processo de sinterização.

Segundo Prochazka (Prochazka, 1999), Alliegro iniciou, em 1958, o uso de pequenas adições de alumínio, boro, ferro, ou outros elementos em prensagem a quente de SiC para diminuir temperatura e pressão necessária para sinterização. Em 1973, o próprio Prochazka observou que a pressão poderia ser reduzida pelo uso de pós de SiC ricos em carbono com adição de boro. Além disso, usando pó muito fino de SiC com esses aditivos torna-se possível obter altos valores de densidade, sem aplicação de pressão, apenas pelo aquecimento em atmosfera de argônio à 2100°C. Estudos posteriores usando boro e carbono como aditivos continuam sendo efetuados (Heuer et al., 1978; Lancin, 1984). Um dado preocupante, em sinterização sob altas temperaturas, é que pode haver um crescimento de grão exagerado (Mulla & Krstic, 1994), prejudicando as propriedades mecânicas e, em alguns casos, inibindo a densificação (Godoy, 2003).

A sinterização via fase líquida é uma boa opção para promover melhor densificação, reduzindo a temperatura de sinterização em relação à de estado sólido (German, 1996). Para sinterização via fase líquida de SiC, costuma-se adicionar óxidos (Prochazka, 1999, Mulla & Krstic, 1994; Kim et al., 1999; Zhan et al., 2002; Xu et al., 2001; Zhou et al., 2001; Kinoshita & Munekawa, 1997; Grande et al., 1997). O intuito desta adição é que os pós reajam entre si durante a sinterização e formem fase líquida. O líquido formado deve fluir através dos contornos de grãos, devido a forças de capilaridade, possibilitando melhor rearranjo e densificação.

O intuito desse trabalho é sinterizar SiC por prensagem a quente, usando alumina e CTR como aditivos. A alumina pode reagir com os óxidos do concentrado, formando fase líquida, que flui pelos contornos de grãos. A difração de raios X possibilita concluir se houve formação de novas fases, e se ela é amorfa ou cristalina. Se for cristalina, a fase pode ser identificada através dos picos difratados. A microscopia eletrônica de varredura foi usada para verificar a topografia da amostra na superfície de fratura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados pós de SiC (H.C. Starck), Al₂O₃ (Alcoa – A1000) e CTR (Nuclemon).

O CTR foi calcinado até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 1 h, para obtenção de óxidos de terras raras. A composição dos óxidos do concentrado é (Silva, 2000): 75,876 ítria; 12,1disprósia; 4,04 érbia; 1,94 hólmia; 1,32 térbia; 0,97 itérbia e outros óxidos de terra raras em menores teores (%massa). Foram escolhidas as composições descritas na Tabela I.

Tabela I – Composições das amostras

Amostra	Porcentagem em massa (%)		
	SiC	Al ₂ O ₃	CTR (calcinado)
A70	70	20	10
A80	80	10	10
A90	90	5	5

Os pós foram misturados e moídos, em moinho de alta energia durante 1 h. Foi feita pré-moldagem em prensa isostática a frio a fim de minimizar a aderência da amostra na matriz de grafite usado na prensagem a quente. Foi utilizada matriz cilíndrica de 20 mm de diâmetro, na prensagem isostática. O molde foi revestido com estearina para evitar o atrito do pó com as paredes da matriz durante o processo de compactação.

A matriz de grafite, usada para prensagem a quente, foi revestida internamente com tinta de nitreto de boro para também minimizar os efeitos de aderência e facilitar a remoção do material após sinterização. A pressão aplicada sobre amostra durante a sinterização foi de 20 MPa, taxa de aquecimento 20 °C/min até atingir 1800 °C e seguido de patamar de 30 min, em atmosfera de argônio.

Por difração de raios X foram analisados o pó inicial de SiC e as amostras sinterizadas foram retificadas para retirada de resíduos superficiais e deixar a face plana para análise. Foram usadas as seguintes configurações do equipamento de raios X: tubo de anodo de cobre e filtro de níquel com passo de 0,02° e tempo de 1 s por passo. As fases cristalinas foram identificadas por comparação com as fichas do JCPDS. Para microscopia eletrônica de varredura, foram analisadas as regiões de fratura, cuja superfície foi recoberta com camada de ouro para melhor observação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As micrografias feitas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) estão representadas na Figura 1. A microestrutura das 3 composições são bem semelhantes, com grãos equiaxiais da ordem de grandeza micrométrica, uniformemente distribuídos e poros fechados. A70 (Fig. 1a) apresenta uma granulometria mais fina, em relação a outras duas (A80 e A90), que por sua vez possuem tamanhos de grãos similares (Fig. 1b e c).

Resultados das análises por difração de raios X são apresentados nas Figuras 2 e 3. Todas as amostras apresentaram apenas fases cristalinas e nenhum sinal de fase amorfa foi detectado nos difratogramas. As fases contidas no pó precursor de SiC foram α e β -SiC (Fig.2). As presentes nas amostras sinterizadas (Fig.3) foram α e β -SiC, mais uma fase cristalina intermediária YAG (Al₅Y₃O₁₂), formada pela reação entre os aditivos (alumina e ítria), durante a sinterização. A composição A70 apresentou ainda alumina, após a sinterização (Fig.3a). O que mostra que a proporção entre alumina e concentrado foi excessiva para alumina, uma vez que isto não é observado na composição A80 e nem na A90, que possuem mesmo percentual em massa de cada aditivo.

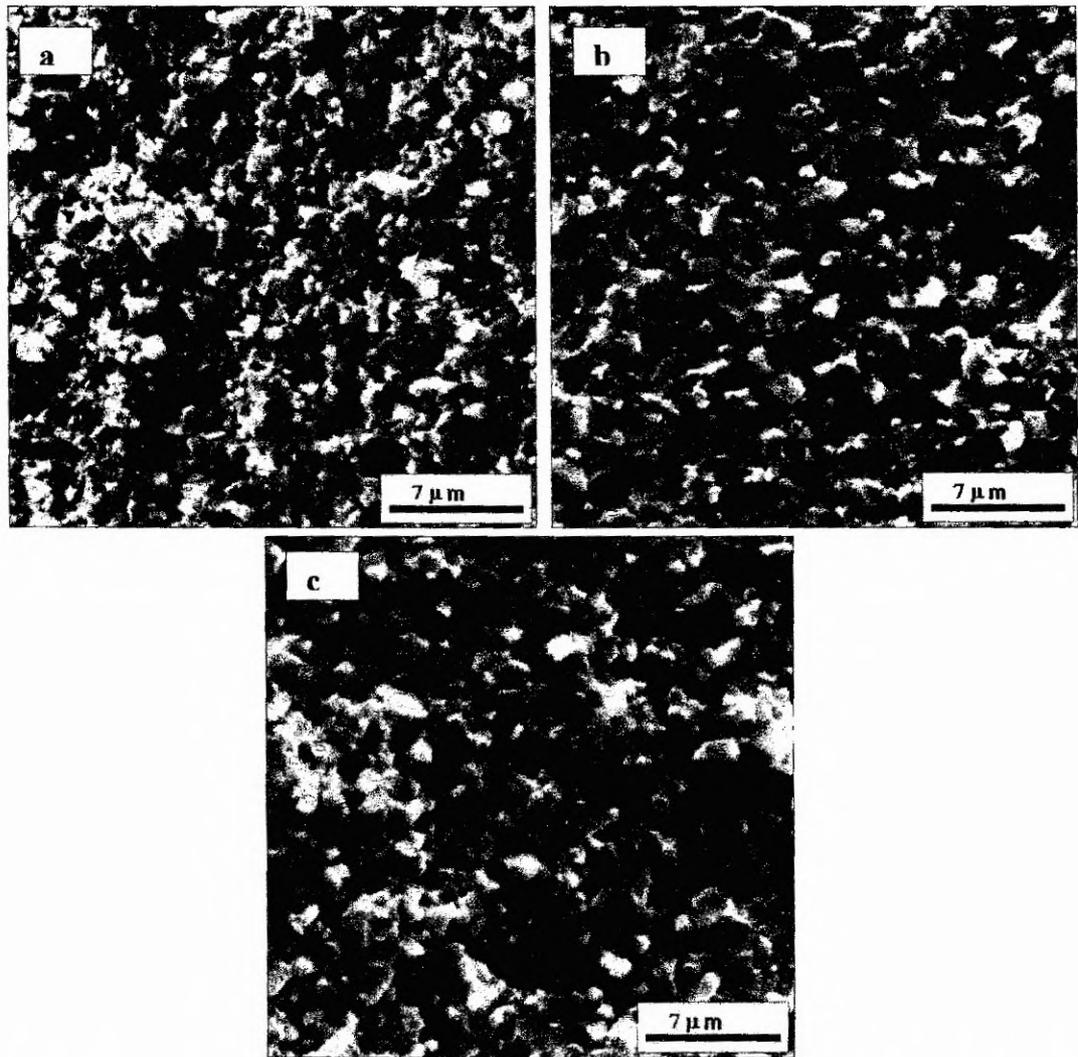


Figura 1 – Micrografias em MEV (elétrons secundários) – superfície fraturada: a) A70; b) A80; c) A90.

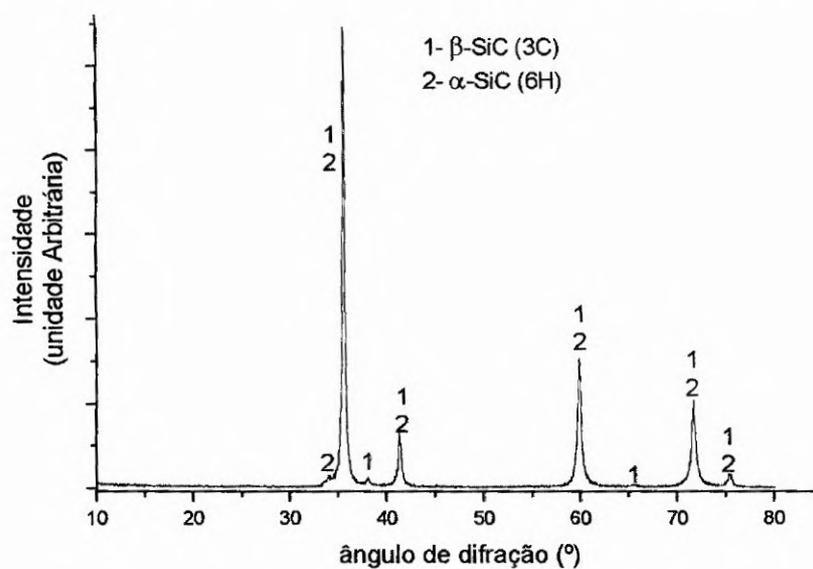


Figura 2 – Difratograma de raios X do pó precursor de SiC.

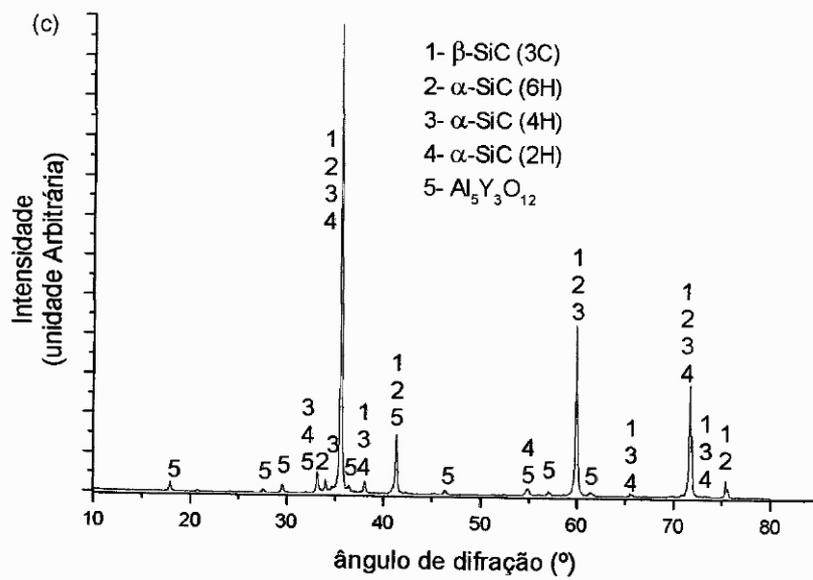
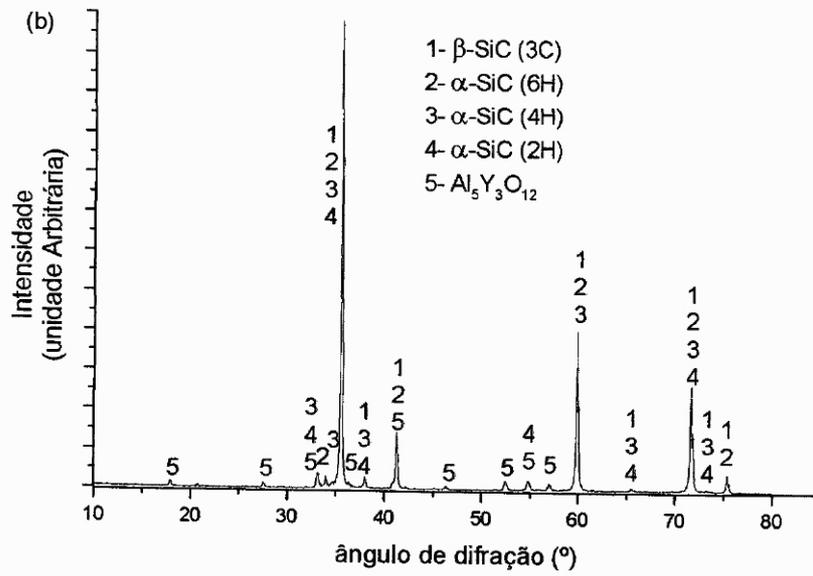
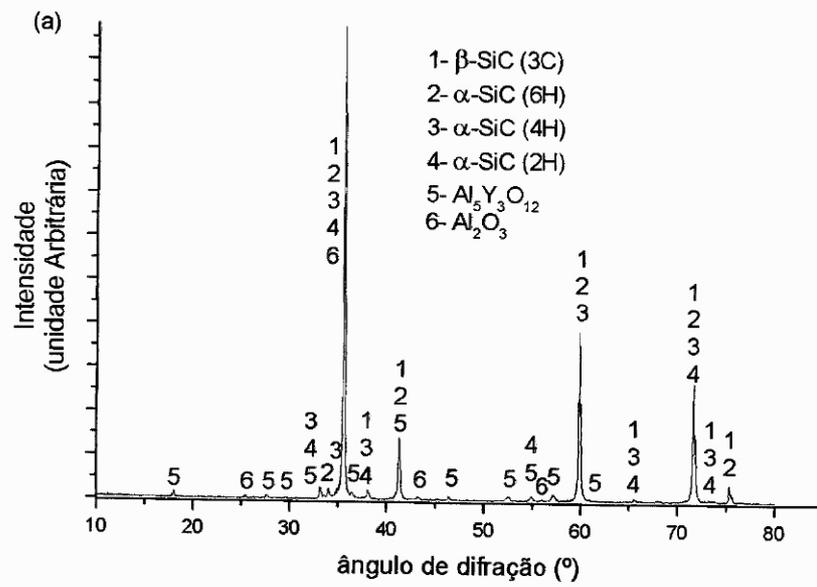


Figura 3 – Difratoograma de raios X das amostras sinterizadas: a) A70; b) A80; c) A90.

hardness of silicon carbide synthesized by plasma pressure compaction. **Journal of Alloys and Compounds**, 299, 292-6 (2000).

14. Silva, O. M. M. **Processamento e caracterização de nitreto de silício aditivado com carbonato de ítrio e concentrado de terras raras**. Guaratinguetá, SP: 2000, Universidade Estadual Paulista – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, p. 73, 76 (tese de doutorado).

15. Xu, H.; Bhatia, T.; Deshpande, S. A. and Padture, N. P.. Microstructural Evolution in Liquid-Phase-Sintered SiC: Part I, Effect of Starting Powder. **J. Am. Ceram. Soc.**, 84 [7] 1578-84 (2001).

16. Yamada, K. and Mohri, M. Properties and Applications of Silicon Carbide Ceramics In **Silicon Carbide I: Fundamental and solid reaction**. S. Somiya and Y. Inomata, London: 1991, Elsevier, 13-44.

17. Zhan, G. D.; Ikuhara, Y.; Mitomo, M.; Xie, R. J.; Sakuma, T.; Mukherjee, A. K. Microstructural Analysis of Liquid-Phase-Sintered β -Silicon Carbide. **J. Am. Ceram. Soc.**, 85 [2] 430-36 (2002).

18. Zhou, Y.; Hirao, K.; Toriyama, M.; Yamauchi, Y. and Kanzaki, S. Effects of Intergranular Phase Chemistry on the Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Carbide Ceramics Densified with Rare-Earth Oxide and Alumina Additions. **J. Am. Ceram. Soc.**, 84 [7] 1642-44 (2001).

SINTERING OF SiC BY HOT-PRESSING WITH ADDITION OF Al₂O₃ AND CONCENTRATE OF RARE EARTHS

ABSTRACT

Silicon carbide (SiC) has essentially covalent bonds (~88%). The high covalency bond is responsible for the good mechanical properties, although it induces a low self diffusion coefficient, making densification more difficult. For a successful densification is necessary to apply pressure on the samples, and/or the addition of sintering additives, which improve the densification. In this work, SiC samples with alumina (Al₂O₃) and concentrate of rare earths (CRE) addition were sintered by hot-pressing, in argon atmosphere at 20 MPa of pressure, heating rate of 20°C/min up to 1800°C and a dwell time of 1h. Initially the CRE was calcined at 1000°C during 1h. After that, three mixtures were prepared with distinct concentrations in high energy mill and the samples were sintered. The aim of the work is to improve SiC densification by the liquid phase formation during sintering owing to the additives reactions between itself. The pressure intensify the driving force for densification, taking the liquid phase to drain easier through the grain boundaries, making possible best accommodation and rearrangement of the grains. The application of pressure on the samples during sintering contributes to improve densification and becomes possible sintering in lower temperatures than conventional one. The phases of the sintered samples were analyzed by X rays diffraction and the morphology were verified by scanning electronic microscopy.

KEY-WORDS: *Silicon carbide, hot-pressing, alumina, rare earths*