

Sinterização via fase líquida em duas etapas de cerâmicas de SiC e medidas de propriedades mecânicas

(Liquid phase two-step sintering of SiC ceramics and measure of mechanical properties)

D. S. Bernardo¹; S. Ribeiro¹

¹ Universidade de São Paulo (USP) - Escola de Engenharia de Lorena (EEL)

Departamento de Engenharia de Materiais (LOM)

Estrada Santa Lucrecia s/n, Bairro Mondezir, CEP 12600-970, CP 116,

Lorena SP

douglas.bernardo@usp.br

sebastiao@demar.eel.usp.br

Resumo

O objetivo desse trabalho foi a avaliação da influência da sinterização em duas etapas nas propriedades mecânicas e na microestrutura de cerâmicas de SiC. Foram produzidas amostras com três sistemas de aditivos contendo alumina e óxidos de terras raras. As sinterizações foram realizadas em dois sistemas de temperaturas. As realizadas a maior temperatura resultaram em aumento na tenacidade a fratura e no módulo de ruptura, enquanto as realizadas a menor temperatura resultaram em queda desses valores. Para ambos os sistemas de temperatura a densificação não ultrapassou 93%. As microestruturas foram bastante refinadas em ambos os sistemas, com tamanho médio de grão chegando a 0,74µm em menores temperaturas e 1,34µm em maiores.

Palavras chave: SiC, sinterização, duas etapas, propriedades mecânicas

Abstract

The objective of this work was to evaluate the influence of two-step sintering in mechanical properties and microstructure of SiC ceramics. Samples were produced with three systems of additives containing aluminum oxide and rare-earth oxides. The sintering was done in two temperature systems. The samples which were sintered in higher temperature resulted in a increase of fracture toughness and modulus of rupture, while the ones sintered in lower temperature decreased these values. For both temperature systems the density were less than 93%. The microstructure were highly refined in both systems, with average grain-size of 0,74µm for lower temperature and 1,34µm for higher.

Keywords: SiC, sintering, two step, mechanical properties

INTRODUÇÃO

O carbetto de silício (SiC) é uma cerâmica estrutural de alta performance que tem baixa densidade, alta dureza, alto módulo de ruptura até mesmo em temperaturas elevadas, boa resistência à oxidação, boa condutividade térmica, baixa expansão térmica, entre outras propriedades [1, 2]. O SiC também apresenta baixa tenacidade à fratura [1], o que o torna um material que demanda maior cuidado na sua aplicação. É utilizado em diversos setores, como em veículos aeroespaciais [2], componentes de reatores de fusão, rolamentos e compósitos reforçados com fibra [3], entre outras aplicações.

A sinterização é uma das formas para a produção de peças de SiC, e é um dos métodos com melhor custo benefício para produção de cerâmicas em geral [4]. Durante a sinterização, a peça reduz sua porosidade, e melhora sua resistência mecânica. Isso se dá pela coalescência das partículas do pó em uma massa mais densa [5], gerada pelo transporte de massa via difusão entre as partículas [4].

A redução do tamanho de grão é favorável para materiais cerâmicos por que ajuda a minimizar o “stress” de compressão ou expansão intergranular causado por esforços mecânicos [4]. Utilizando-se da sinterização tradicional dificilmente consegue-se obter uma combinação de grãos nanométricos com uma grande densificação [6]. Existem outros métodos de sinterização que possibilitam um controle do tamanho de grão, porém esses outros métodos não tem um bom custo-benefício para todos os materiais por serem dispositivos mais complicados, mais caros e que requerem equipamentos específicos [6].

Chu et al. [7], nos anos 90, foi pioneiro na utilização de um novo método de sinterização batizado de “Two-step Sintering – Chu” (TSS-C), ou sinterização em duas etapas, que consistia em um pré-tratamento das amostras a uma temperatura inferior seguido da sinterização a uma temperatura superior. Esse processo promove um menor crescimento dos grãos resultando em melhores propriedades mecânicas.

Estudos posteriores de Chen e Wang [8] sugeriram mudanças na técnica, dando origem a chamada “Two-step Sintering – Chen e Wang” (TSS-CW), que se tornou mais utilizada que a primeira [9] e foi utilizada neste trabalho. Neste método a temperatura, em um primeiro estágio, chega a um pico e imediatamente é abaixada à uma variação constante para uma outra temperatura inferior no segundo estágio, na qual é mantida até o final do processo.

O método TSS-CW consiste na supressão do crescimento acelerado de grãos dos estágios finais da sinterização. Nos estágios finais a força motriz para a sinterização e a força

motriz para crescimento de grão, que partem da energia de superfície do grão e da energia dos contornos de grão respectivamente, são semelhantes em magnitude [8].

O aquecimento a altas temperaturas é utilizado para atingir uma densificação intermediária, seguido do resfriamento até uma temperatura inferior que é mantida até atingir a densificação completa [8]. Nessa temperatura inferior, é explorado a diferença cinética entre a difusão por contornos de grão e a migração de contornos de grão [8].

Neste trabalho foi realizada a sinterização em duas etapas de amostras de SiC contendo 10% em volume de aditivos. Três diferentes sistemas de aditivos foram utilizados: $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Dy}_2\text{O}_3$. A sinterização foi feita seguindo o método de Chen e Wang, com a forma de aquecimento ilustrada na figura 1. Foram utilizados dois conjuntos de temperatura, chamados de tipo 1 para $T_1=1950^\circ\text{C}$ e $T_2=1850^\circ\text{C}$ e tipo 2 para $T_1=2050^\circ\text{C}$ e $T_2=1950^\circ\text{C}$.

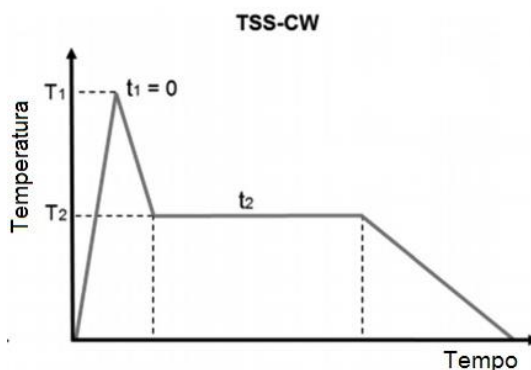


Figura 1 - Variação de temperaturas no método TSS-CW [8].

Para a avaliação da tenacidade a fratura, foi utilizado o método SEVNB (Single Edge V-Notched Beam), que teve sua primeira norma em 2008 (ISO 23146:2008) [10], é o método que menos apresenta problemas, tanto na medição quanto no cálculo do K_{IC} , podendo ser aplicado com sucesso, principalmente quando se dispõe de uma máquina adequada para a execução de um entalhe fino, gerando resultados mais precisos e confiáveis [11].

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das amostras. Primeiramente foi realizado o preparo das misturas. Foram pesadas em uma balança semi-analítica as massas dos componentes das três diferentes composições, conforme a tabela I. Foi utilizado SiC do tipo GRADE BF-12, adquirido da

empresa Hermann C. Stark, da Alemanha. Já a pureza e a granulometria dos óxidos utilizados são mostrados na tabela II.

Tabela I - Composição de cada mistura.

Mistura	Quantidade (g)				
	SiC	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃
SiC+10%(Al ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃)	120	11,25	6,60	0,00	0,00
SiC+10%(Al ₂ O ₃ +Yb ₂ O ₃)	120	12,76	0,00	9,39	0,00
SiC+10%(Al ₂ O ₃ +Dy ₂ O ₃)	120	12,10	0,00	0,00	8,45

Tabela II – Pureza e granulometria dos óxidos de alumínio, disprósio, itérbio e ítria.

	Al ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Pureza (%)	99,8	99,9	99,9	99,9
D50% (µm)	1,0	3,8	4,8	0,8

Após a pesagem dos pós, a mistura foi homogeneizada em um moinho de atrição com uma solução de álcool etílico P.A. com 1% em volume de dietilenoglicol puro por 6 horas a uma rotação de 300 rpm. Após a homogeneização, a mistura foi seca a 90°C, a vácuo em um evaporador rotativo, até peso constante.

Os pós foram desaglomerados em uma peneira de 20 “mesh” e compactado primeiramente por prensagem uniaxial em uma matriz lubrificada com estearina. Após isso, as amostras foram submetidas a uma prensagem isostática a 300 MPa na divisão de materiais do DCTA (Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial), em São José dos Campos.

Sinterização. As amostras foram colocadas em um cadinho de grafite, que foi preenchido com uma cama de composição similar à do SiC-Al₂O₃-Y₂O₃, porém com 5% em massa de grafite para essa cama não sinterizar. O cadinho foi levado a um forno Thermal Technology Inc., tipo 1000-4560-FP20, com resistência de grafite em uma atmosfera de argônio.

As temperaturas de sinterização foram de T₁=1950°C e T₂=1850°C para amostras tipo 1 e T₁=2050°C e T₂=1950°C para amostras tipo 2, e a taxa de aquecimento foi de 20°C por minuto. Logo após atingir T₁ as amostras foram resfriadas até T₂ e permaneceram por 2h antes de serem resfriadas a temperatura ambiente.

Avaliação das amostras. Após a sinterização, as amostras foram retificadas nos 4 lados com um rebolo diamantado de tamanho de grão 91 μm até atingirem a dimensão de secção transversal 4 x 3 mm. Foram realizadas medidas para a determinação da massa específica da amostra utilizando o método geométrico.

Utilizou-se 7 amostras de cada composição e tipo para a realização do ensaio de tenacidade a fratura, utilizando o método SEVNB. As amostras foram coladas sobre uma placa de aço e preparadas para o entalhamento. Foi utilizada uma lâmina de barbear de espessura 0,02 mm e pasta de diamante de granulometria 6 μm para um entalhe inicial e 1 μm para o afinamento da ponta do entalhe.

O tamanho médio do entalhe foi medido com lupa estereoscópica com escala graduada precisa. Após o entalhamento, a amostra foi submetida a um ensaio de flexão em 3 pontos utilizando um dispositivo padrão MTS 64205A-01 “Bend Fixture” com 40 mm de espaçamento entre os apoios, uma célula de carga de 5 kN e velocidade de deslocamento do atuador de 0,5 mm/min.

As demais amostras de cada tipo e composição foram utilizadas para a determinação do módulo de ruptura, submetendo-as a um ensaio de flexão em 3 pontos com as mesmas características informadas anteriormente.

Uma amostra de cada composição e tipo foi embutida em resina, lixada utilizando lixa diamantada e polida com suspensão de diamante de granulometria 1 μm . As amostras foram então retiradas da resina e atacadas utilizando tetraborato de sódio a 770°C por 5 minutos. Após o ataque, as amostras foram limpas por um equipamento de ultrassom em meio a água quente (10 min) e álcool etílico P.A. (10 min).

Após isso foi realizado o recobrimento das amostras com prata e foram obtidas imagens no microscópio eletrônico de varredura LEO 1450VP. Devido a problemas técnicos algumas imagens foram feitas no equipamento da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG – UNESP).

Também com amostras lixadas e polidas foram realizados ensaios de microdureza Vickers, utilizando um durômetro Buehler. Uma amostra de cada composição foi indentada em 10 pontos, cada ponto separado por uma distância maior a 3 vezes o tamanho da trinca para evitar interferências. Foi utilizado uma carga de 19,62 N por 15 segundos no ensaio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela III traz propriedades medidas nos corpos de prova. A massa específica das amostras verdes aumentou consideravelmente quando comparado as amostras de referência. Isso se deve ao fato de os pós das amostras de referência terem sido homogeneizados utilizando álcool isopropílico enquanto os pós neste trabalho foram homogeneizados utilizando álcool etílico P.A. com 1% em volume de dietilenoglicol, resultando em uma melhor prensagem. O dietilenoglicol funcionou como um lubrificante, facilitando a acomodação do pó em uma organização mais compacta.

Tabela III – Massa específica, tenacidade a fratura, módulo de ruptura e dureza das amostras sinterizadas em duas etapas e de forma tradicional, utilizadas como referência. Valores de referência obtidos de [11].

Propriedades		Composição		
		SiC-Al-Y	SiC-Al-Yb	SiC-Al-Dy
Massa específica verde (g/cm ³)		1,85±0,05	1,89±0,04	1,89±0,04
	Ref.	1,75±0,01	1,82±0,02	1,80±0,01
Massa específica real (g/cm ³)		3,31±0,01	3,36±0,01	3,33±0,01
Massa específica sinterizado (g/cm ³)	Tipo 1	2,92±0,06	2,78±0,05	3,02±0,09
	Tipo 2	3,05±0,06	2,90±0,04	3,12±0,06
	Ref.	3,21±0,04	3,26±0,02	3,24±0,01
Densidade relativa (%)	Tipo 1	88,10	82,88	90,78
	Tipo 2	92,31	86,47	93,67
	Ref.	96,98	97,02	97,30
Tenacidade a fratura (MPa.m ^{1/2})	Tipo 1	3,24±0,36	3,21±0,32	3,04±0,15
	Tipo 2	4,65±0,30	5,42±0,81	5,01±0,14
	Ref.	3,45±0,20	3,51±0,16	3,51±0,15
Módulo de ruptura (MPa)	Tipo 1	407±86	439±77	473±85
	Tipo 2	608±140	570±97	621±139
	Ref.	453±43	478±91	501±69
Dureza Vickers (GPa)	Tipo 1	16,38±2,25	13,84±1,31	21,37±3,42
	Tipo 2	21,44±1,60	19,93±1,68	21,19±1,14
	Ref.	23,43±1,79	23,05±1,25	24,75±1,63

As massas específicas após a sinterização mostraram resultados inferiores aos da referência. Enquanto a densidade da referência atingia 97,30% [11] para as amostras com disprósia, as desse trabalho atingiram apenas 93,67% quando sinterizadas em temperaturas mais altas (tipo 2).

É evidente que as amostras do tipo 2 apresentaram maior densificação. Isso se deve à utilização de temperaturas mais altas no processo de sinterização, já que a duração do processo foi a mesma para ambas.

Os ensaios de tenacidade a fratura mostram resultados muito satisfatórios. O crescimento chega a 54% nas amostras contendo itérbia do tipo 2. Porém, com o grande aumento na tenacidade a fratura houve também uma redução grande na dureza das amostras. Ainda falando das amostras com itérbia tipo 2, a dureza reduziu em 13%. O módulo de ruptura das amostras também mostra resultados surpreendentes. O crescimento atinge valores de 34% para amostras contendo ítria tipo 2.

Essas melhorias nas propriedades mecânicas são justificadas por uma microestrutura com tamanhos de grão menores. A tabela IV mostra os valores de tamanho médio de grãos medido nas amostras utilizando o método dos interceptos, além do tamanho médio de grão de uma referência [12].

Tabela IV – Tamanho médio de grão medido e de referência [12]

	Tamanho médio de grão (μm)		
	SiC-Al-Y	SiC-Al-Yb	SiC-Al-Dy
Tipo 1	0,76±0,06	0,78±0,09	0,80±0,08
Tipo 2	1,34±0,16	1,34±0,20	1,41±0,22
Ref.	-	2,00±0,10	2,00±0,10

O tamanho médio de grão obtido foi calculado utilizando as micrografias mostradas nas figuras 2, 3 e 4. É importante ressaltar que os grãos são espaçados entre si e algumas áreas não foram completamente atacadas. Isso nos leva a possíveis erros de medição no tamanho médio de grão, tornando os resultados obtidos dados semiquantitativos.

Como o ataque feito nas amostras é superficial os buracos de maior profundidade mostrados nas micrografias, principalmente nas do tipo 1, são poros. Como as amostras do tipo 1 atingiram menor densificação era esperado que o número de poros nessas amostras fosse superior.

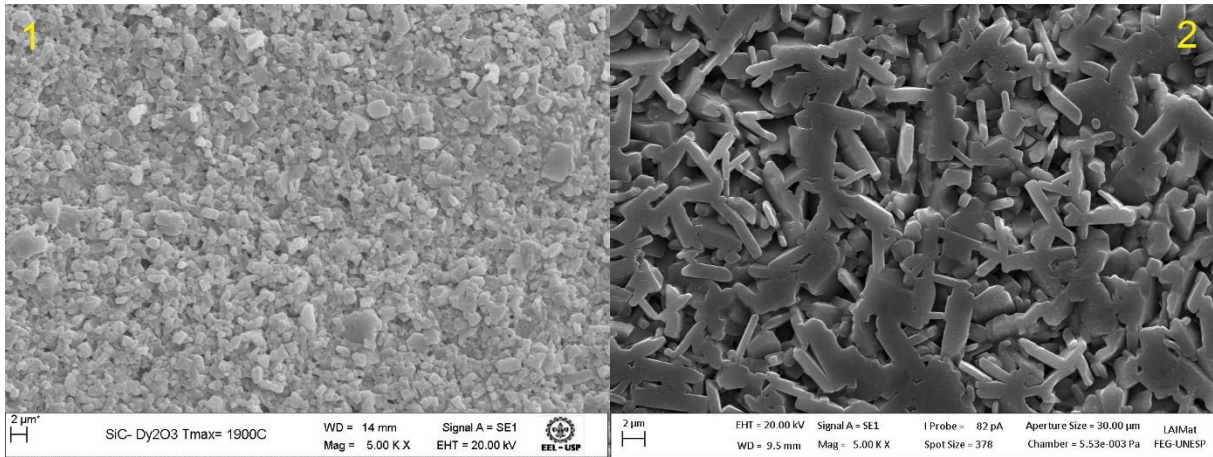


Figura 2 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura das amostras de SiC-Al₂O₃-Dy₂O₃ em 5000x após ataque com bórax. 1 – Amostras do tipo 1. 2 – Amostras do tipo 2.

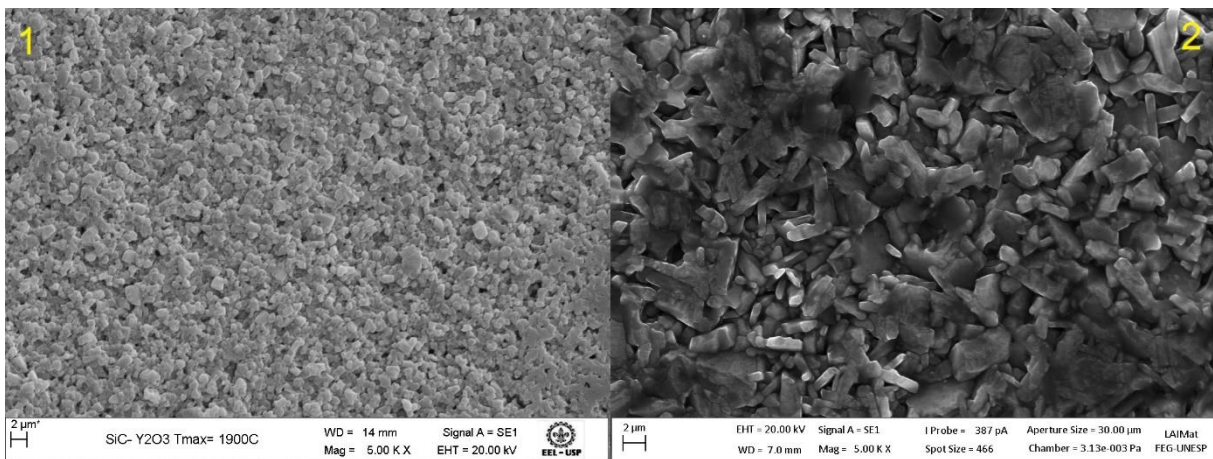


Figura 3 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura das amostras de SiC-Al₂O₃-Y₂O₃ em 5000x após ataque com bórax. 1 – Amostras do tipo 1. 2 – Amostras do tipo 2.

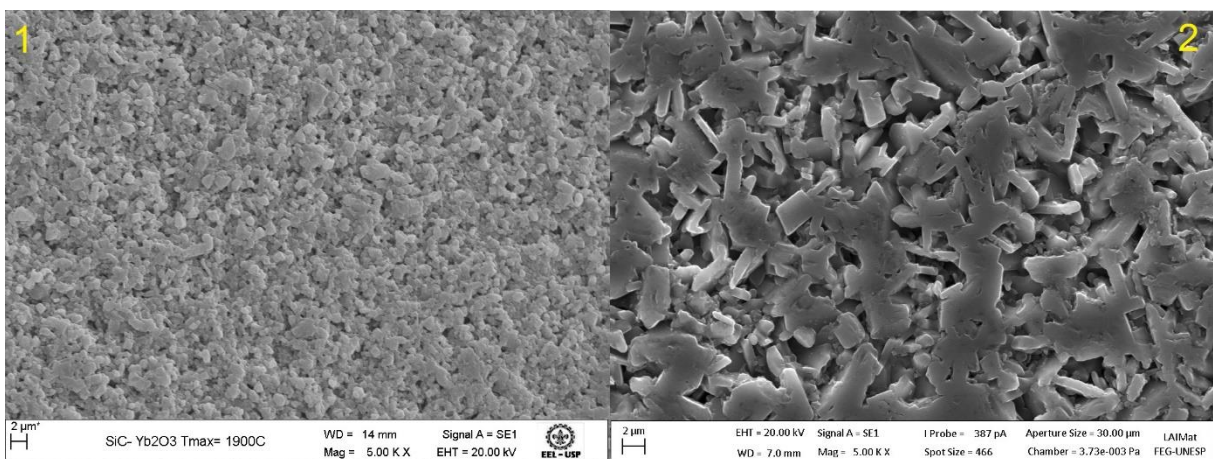


Figura 4 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura das amostras de SiC-Al₂O₃-Yb₂O₃ em 5000x após ataque com bórax. 1 – Amostras do tipo 1. 2 – Amostras do tipo 2.

A morfologia dos grãos nas amostras tipo 1 e tipo 2 também são diferentes. Isso se deve ao fato de ocorrer uma transição de β -SiC em α -SiC a temperaturas próximas a 2000°C. As amostras do tipo 2 foram trabalhadas em temperaturas que superaram 2000°C e por isso apresentam essa morfologia mais alongada, característica de α -SiC.

CONCLUSÕES

As amostras do tipo 2 apresentam resultados muito superiores às do tipo 1, onde as temperaturas não foram suficientes para uma boa densificação. Nas amostras do tipo 2 foram obtidos resultados bastante satisfatórios quanto ao aumento das propriedades mecânicas do material. Houve um aumento significativo na tenacidade a fratura e no módulo de ruptura do SiC, porém a dureza e a densificação do material foram inferiores às obtidas por sinterização convencional.

De uma forma geral a densificação das amostras não resultou em valores suficientes. Possivelmente o tempo de sinterização deveria ser maior para obter resultados próximos do esperado para o SiC.

As amostras contendo itérbia, apesar de apresentar a maior tenacidade a fratura, foram as que menos se densificaram. Já as contendo disprósia apresentaram a maior densificação e o maior módulo de ruptura. As contendo ítria mostraram valores intermediários em quase todos os quesitos.

Um resultado também positivo foi observado na densificação das amostras verdes. A adição do dietilenoglicol facilitou a prensagem dos pós, dando origem a corpos de prova com maior compactação. Essa compactação facilita o manuseio dos corpos de prova verdes, evitando perdas, além de influenciar na densificação durante a sinterização.

Essa forma simples de sinterização do SiC pode aumentar a faixa de utilização do mesmo e reduzir os custos para a produção, levando em conta que o forno utilizado, a temperatura da isoterma e o tempo de sinterização foram os mesmos no método convencional utilizado como referência e nas amostras do tipo 2, que obtiveram melhores resultados.

Apesar da menor densificação, as melhorias nas propriedades mecânicas das amostras de todas as composições estudadas e a inibição do crescimento de grãos evidenciam que a sinterização em duas etapas é um bom método para cerâmicas de SiC, podendo ser uma alternativa a sinterização tradicional.

REFERÊNCIAS

- [1] Khodaei, M.; Yaghobizadeh, O.; Baharvandi, H. R.; Dashti, A.; Effects of different sintering methods on the properties of SiC-TiC, SiC-TiB composites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 70, January 2018, Pages 19-31.
- [2] Hanb, X.; Gaoa, X.; Songa, Y.; Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical behavior of SiC/SiC mini-composites. *Materials Science & Engineering A* 746 (2019) 94-104.
- [3] Zhao, S.; Flanagan, R.; Hahn, E. N.; Kad, B.; Remington, B. A.; Wehrenberg, C. E.; Cauble, R.; More, K.; Meyers, M. A.; Shock-induced amorphization in silicon carbide. *Acta Materialia* 158 (2018) 206e213.
- [4] Askeland, D. R.; Phule, P. P. *Ciência e engenharia dos materiais*. São Paulo: CENGAGE, 2008.
- [5] CALLISTER, W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [6] N.J. Lóh, L. Simão, C.A. Faller, A. De Noni Jr, O.R.K. Montedo, A review of two-step sintering for ceramics. *Ceramics International* 42 (2016) 12556–12572.
- [7] M.-Y. Chu, L.C. De Jonghe, M.K.F. Lin, F.J.T. Lin, Precoarsening to improve microstructure and sintering and sintering of powder compacts. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (11) (1991) 2902–2911.
- [8] I.W. Chen, X.H. Wang, Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature* 404 (6774) (2000) 168–171.
- [9] N.J. Lóh, L. Simão, C.A. Faller, A. De Noni Jr, O.R.K. Montedo, A review of two-step sintering for ceramics. *Ceramics International* 42 (2016) 12556–12572.
- [10] ISO 23146:2008, Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test methods for fracture toughness of monolithic ceramics - Single-edge V-notch beam (SEVNB) method (2008).
- [11] S. Ribeiro, G. C. Ribeiro, M. R. Oliveira, Properties of SiC Ceramics Sintered via Liquid Phase Using $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Dy}_2\text{O}_3$ as Additives: a Comparative Study, *Materials Research* 18 (2015) 1516-1439.
- [12] Oliveira, M. R. Avaliação da sinterização de SiC via fase líquida com aditivos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ e implantação do método de SEVNB para medida da tenacidade à fratura. Dissertação (Mestrado em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2013.