

PROPRIEDADES DO CARBETO DE SILÍCIO SINTERIZADO POR FASE LÍQUIDA UTILIZANDO $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ COMO SISTEMA DE ADITIVOS¹

Marcelo José Bondioli²
Claudinei dos Santos³
Kurt Strecker⁴

Resumo

Neste trabalho foram preparadas misturas de pós de carbetto de silício (SiC) contendo 10 e 20% em peso de $\text{AlN} - \text{Y}_2\text{O}_3$ como aditivos. Foram variadas as relações estequiométricas de $\text{AlN}:\text{Y}_2\text{O}_3$ em proporções de 1:4 e 3:2. A sinterização foi realizada em um forno de resistência de grafite a 2080 °C, sob a pressão de 0,2 MPa de N_2 por 1h. As amostras foram caracterizadas quanto a sua densidade relativa, utilizando método de Archimedes. As fases cristalinas foram identificadas utilizando a técnica de difração de raios X. A composição de fases cristalinas e sua quantidade relativa foram determinadas e discutidas em função da quantidade e proporção dos aditivos utilizados na sinterização. Dureza e tenacidade à fratura foram determinados utilizando método de indentação Vickers, e os resultados foram correlacionados com os aspectos microestruturais, analisados por microscopia eletrônica de varredura.

Palavras-chave: SiC; Sinterização; Propriedades mecânicas.

PROPERTIES OF LIQUID PHASE SILICON CARBIDE SINTERED WITH $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ ADDITIVE SYSTEM

Abstract

In this work, mixtures of SiC with addition of 10 and 20%wt. of $\text{AlN} - \text{Y}_2\text{O}_3$ as additive were prepared. The stoichiometric relations of $\text{AlN}:\text{Y}_2\text{O}_3$ were varied in ratio of 1:4 and 3:2. The sintering was carried through an graphite resistance furnace at 2080 °C, under the pressure of 0,2 MPa of N_2 for 1h. The samples were characterized in regard their relative density, using Archimedes method. The crystalline phases were identified using X-Ray Diffraction technique. The composition of crystalline phases and its relative amount were determined and discussed in function of quantity and proportion of additives used in the sintering. Hardness and fracture toughness were determined using Vickers indentation method, and the results were correlated with the microstructural aspects, analyzed by scanning electron microscopy.

Key words: SiC; Liquid phase sintering; Mechanical properties.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Aluno de doutorado do Departamento de Engenharia de Materiais - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – DEMAR-FAENQUIL

³ Professor do Departamento de Engenharia de Materiais – Faculdade de Engenharia Química de Lorena – DEMAR-FAENQUIL

⁴ Professor do Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de São João del-Rei.

1 INTRODUÇÃO

O carbeto de silício é um material cerâmico sintético que apresenta densidade relativamente baixa, alta dureza, elevada estabilidade térmica e boa condutividade térmica, resultando em boa resistência ao choque térmico. Devido a essas propriedades, materiais à base de carbeto de silício são amplamente utilizadas como abrasivos e refratários.

Normalmente, o SiC é sinterizado via fase sólida com pequenas adições de carbono e boro ou alumínio e seus compostos como por exemplo B_4C , Al_4C_3 , AlN etc.⁽¹⁻³⁾ Estes tipos de aditivos têm a desvantagem que em pequenas quantidades, em torno de 1 a 2% em peso, dificultam a preparação de misturas homogêneas e densificação. Além disso, a temperatura elevada de sinterização, entre 2100 e 2300 °C, em atmosfera de argônio, gera uma transformação da fase β -SiC, cúbica, para a fase α -SiC, hexagonal em torno de 2000 °C, com crescimento irregular e exagerado dos grãos, os quais se refletem em redução da tenacidade à fratura do material, tornando-os muito frágeis.^(4,5)

Um método alternativo à sinterização no estado sólido foi iniciado nos anos 80 por Omori e Takei,⁽⁶⁾ que sinterizaram SiC a altas densidades relativas, via fase líquida, usando misturas de Al_2O_3 e Y_2O_3 como aditivos. Desde então nota-se um interesse crescente para o SiC sinterizado via fase líquida, porque esse tipo de material oferece a possibilidade de alcançar uma maior tenacidade à fratura via controle da microestrutura.⁽⁷⁻¹⁰⁾ Em geral, o controle microestrutural faz uso da transição de fase do β -SiC em α -SiC. A formação de grãos de α -SiC em forma de placas hexagonais é influenciado, entre outros, pela razão de β/α -SiC nas misturas de pós iniciais, o sistema de aditivos usado, além dos parâmetros de sinterização de temperatura, tempo e atmosfera. Tenacidade à fratura de 6 a 7 MPa $\sqrt{m}$ foram reportadas, o que representa um aumento de 100% em comparação ao SiC sinterizado no estado sólido.^(7,8)

Rixecker et al.⁽¹¹⁾ investigaram a sinterização normal de SiC com oxinitretos como aditivos, partindo de misturas de AlN e Y_2O_3 . Eles reportaram que, usando AlN como aditivo e nitrogênio como atmosfera de sinterização a perda de massa durante a sinterização pode ser efetivamente minimizada, porque a decomposição do AlN pode ser evitada pela atmosfera de nitrogênio. Além disso os autores reportam um aumento significativo da resistência mecânica após tratamento de oxidação a 1200°C durante 10 minutos, devido a formação de fases cristalinas na superfície de um volume específico maior do que das fases intergranulares, introduzindo dessa maneira tensões de compressão na superfície, resultando em resistência à fratura por flexão superior a 1000 MPa. Por outro lado uma atmosfera de nitrogênio diminui as taxas de densificação e também dificulta a transformação de fase do β -SiC em α -SiC.⁽¹²⁾

Este trabalho analisa a influência exercida pela quantidade e composição de aditivos na formação de fases e nas propriedades físicas e mecânicas do material cerâmico a base de carbeto de silício, SiC, sinterizado via fase líquida (LPS-SiC).

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Processamento

Foram utilizadas como matérias primas das misturas, β -SiC (H.C. Starck, B10), α -SiC (Lonza, UF15), AlN (H.C. Starck, tipo C) e Y_2O_3 (H.C. Starck, tipo C), conforme proporções mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição das misturas de pós (%peso)

Designação	β -SiC	α -SiC	AlN	Y ₂ O ₃
S10Y20 90%peso SiC + 10%peso aditivos (20%mol Y ₂ O ₃ + 80%mol AlN)	89	1	4,21	5,79
S20Y20 80%peso SiC + 20%peso aditivos (20%mol Y ₂ O ₃ + 80%mol AlN)	79	1	8,42	11,58
S10Y60 90%peso SiC + 10%peso aditivos (60%mol Y ₂ O ₃ + 40%mol AlN)	89	1	1,08	8,92
S20Y60 80%peso SiC + 20%peso aditivos (60%mol Y ₂ O ₃ + 40%mol AlN)	79	1	2,16	17,84

As misturas de pós foram obtidas por moagem de atrito via úmida em meio a álcool isopropílico, utilizando-se de bolas de Si₃N₄ como meio de moagem, durante 4h a 1000 rpm. Corpos a verde de aproximadamente 5x5x60 mm foram obtidos por prensagem uniaxial (50 MPa/30s) seguida de prensagem isostática a frio (300 MPa/60s).

A sinterização das amostras foi realizada em um forno de resistência de grafite, Thermal Technology Inc., tipo 1000-4560-FP20. As amostras foram colocadas em um cadinho de grafite, utilizando-se camas de sinterização, de pós de composição idêntica à das amostras. A programação de sinterização utilizada consiste em aquecimento sob vácuo, até 1000 °C (com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min), Nesse instante é injetado 0,1 MPa de nitrogênio, seguido por um aquecimento até 1600 °C com uma isoterma de 30 min. Ao final deste estágio, a pressão é aumentada para 0,2 MPa e finalmente as amostras são aquecidas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 2080 °C, com um patamar de sinterização de 1h.

2.2 Caracterização

As densidades teóricas das composições foram calculadas pela regra das misturas. A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo método de Archimedes em água destilada, de acordo com a Equação (1):

$$\rho_s = \frac{m_d}{m_d - m_i} \cdot \rho_{H_2O} \quad (1)$$

onde ρ_s representa a densidade da amostra sinterizada, m_d a massa da amostra seca, m_i a massa da amostra em água e ρ_{H_2O} a densidade da água. A variação de massa das amostras durante a sinterização foi determinada pela diferença da massa das amostras antes e após a sinterização.

A composição de fases cristalinas das amostras sinterizadas foi determinada por difração de raios X, utilizando-se radiação Cu-K α . As amostras foram investigadas entre os ângulos de difração de 20 a 80°, usando passo de 0,05° e tempo de 1s por passo. As fases foram identificadas pelo cálculo dos espaçamentos interplanares, d , de acordo com a lei de Bragg, Equação (2), em comparação com índices ASTM.

$$n \lambda = 2 d \sin \Theta \quad (2)$$

A microestrutura das amostras sinterizadas foi investigada, observando-se a superfície de fratura por um microscópio eletrônico de varredura, modelo LEO 1450 VP. As amostras foram quebradas e em seguida revestidas com ouro, para torná-las condutoras, evitando sobrecarga.

A dureza Vickers foi determinada pela aplicação de uma carga de 10 kg por 30s. A dureza Vickers HV10 foi então calculada, utilizando-se a equação (3):

$$HV = \frac{1,8544 \cdot P}{d^2} \quad (3)$$

onde HV representa a dureza Vickers, P a carga aplicada e d o diâmetro da marca de indentação.

A tenacidade à fratura foi determinada pelo método da indentação Vickers, através do comprimento das trincas surgindo dos cantos da impressão do indentador, de acordo com a equação 4:⁽¹³⁾

$$K_{IC} = 0,018 \cdot HV \cdot \sqrt{a} \cdot \left(\frac{E}{HV} \right)^{0,4} \cdot \left(\frac{c}{a} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

onde K_{IC} representa a tenacidade a fratura, HV a dureza Vickers, a é a metade do diâmetro de indentação, c é o comprimento da trinca e E o módulo de elasticidade (405 ± 5 MPa - para típico SiC denso sinterizado por fase líquida com aditivos entre 10 e 20% peso). A equação (4) é válida se a razão $\frac{c}{a} < 3,5$.⁽¹³⁾

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da massa específica teórica, densidade relativa e variação de massa durante a sinterização, das amostras sinterizadas, estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2. Massa específica teórica, ρ_{th} , massa específica após sinterização, ρ_s densidade relativa, DR e variação de massa, Δm , das amostras sinterizadas

Amostra	ρ_{th} (g/cm ³)	ρ_s (g/cm ³)	DR (%)	Δm (%)
S10Y20	3,29	$3,05 \pm 0,04$	$92,73 \pm 1,21$	-3,3
S20Y20	3,36	$3,22 \pm 0,03$	$95,85 \pm 0,82$	-3,1
S10Y60	3,32	$2,83 \pm 0,07$	$84,29 \pm 2,13$	-1,5
S20Y60	3,44	$3,38 \pm 0,07$	$98,41 \pm 2,10$	-1,8

Dos resultados apresentados na Tabela 2, podem ser feitas as seguintes observações: As amostras com menor teor de AlN, composições S10Y20 e S20Y20, apresentaram maiores perdas de massa durante a sinterização, do que aquelas amostras cuja composição apresentam maior teor de AlN (S10Y60 e S20Y60). Este comportamento pode ser atribuído ao fato de nesta proporção de aditivos utilizado (80%mol AlN/ 20%mol Y₂O₃) de acordo com o diagrama de fases do sistema AlN-Y₂O₃, Figura 1,⁽¹⁴⁾ há a formação de AlN + vapor (rico em AlN), que possivelmente influencia na perda de massa das amostras, devido à evaporação dos aditivos, contido na fase líquida.

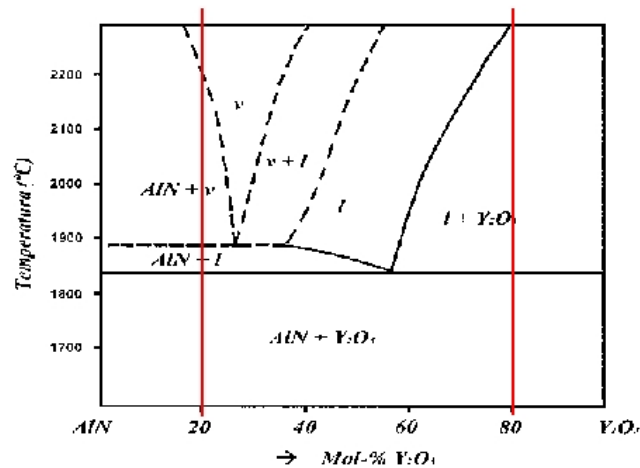


Figura 1. Diagrama de fases do sistema AlN/Y₂O₃.⁽¹⁴⁾

As micrografias das superfícies fraturadas das amostras sinterizadas são mostradas na Figura 2.

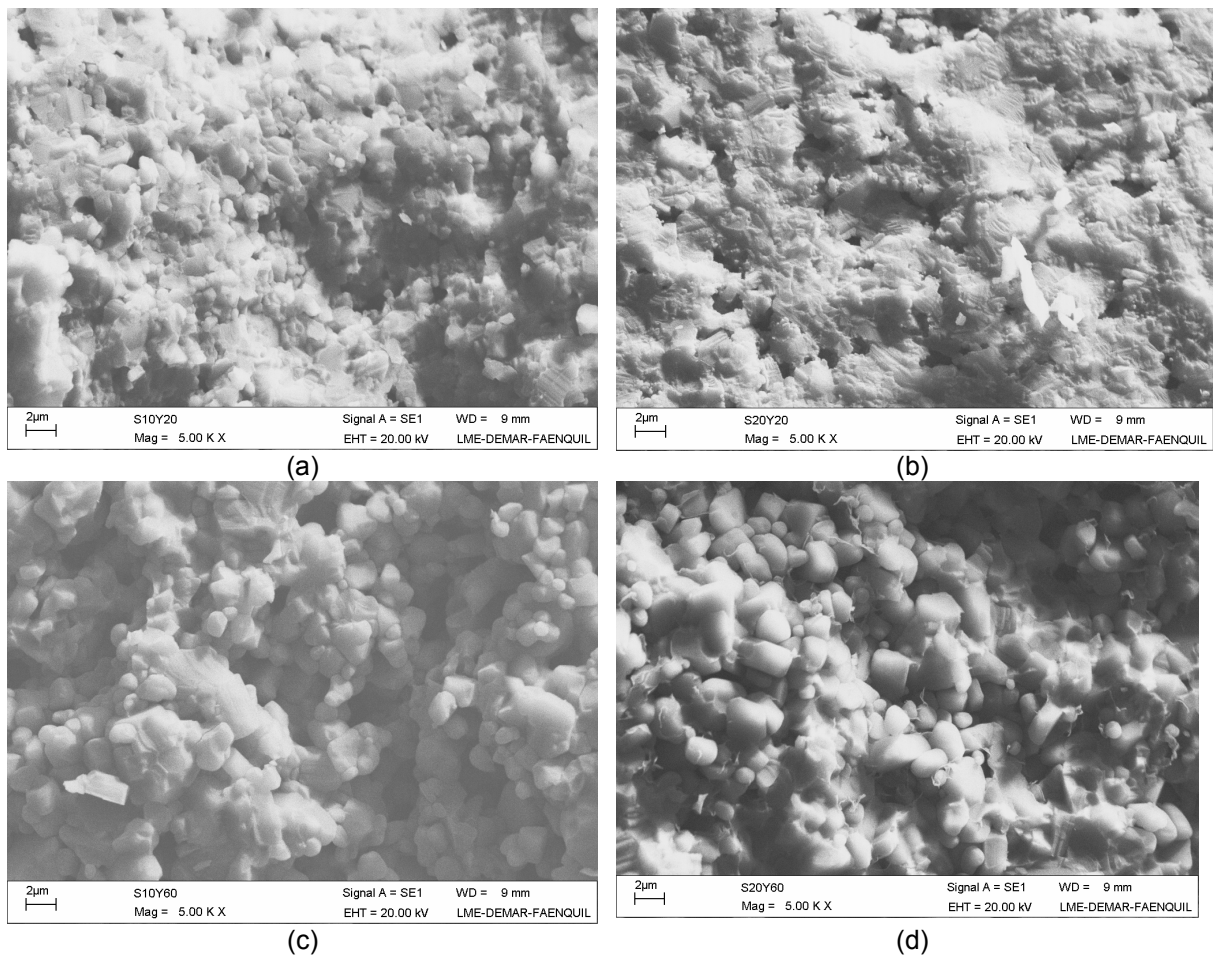


Figura 2. Micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas. (a) S10Y20, (b) S20Y20, (c) S10Y60, (d) S20Y60.

Foi observada na Figura 2 que há uma quantidade considerável de fase intergranular envolvendo os grãos equiaxiais de SiC, em todas as composições estudadas. Não foi possível verificar, pela análise de superfícies de fratura, diferenças significativas na morfologia dos grãos de SiC para as diferentes

composições, devido ao excesso de fase intergranular, porém é observado que grãos com tamanhos inferiores a 2 μm estão presentes de forma majoritária.

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas.

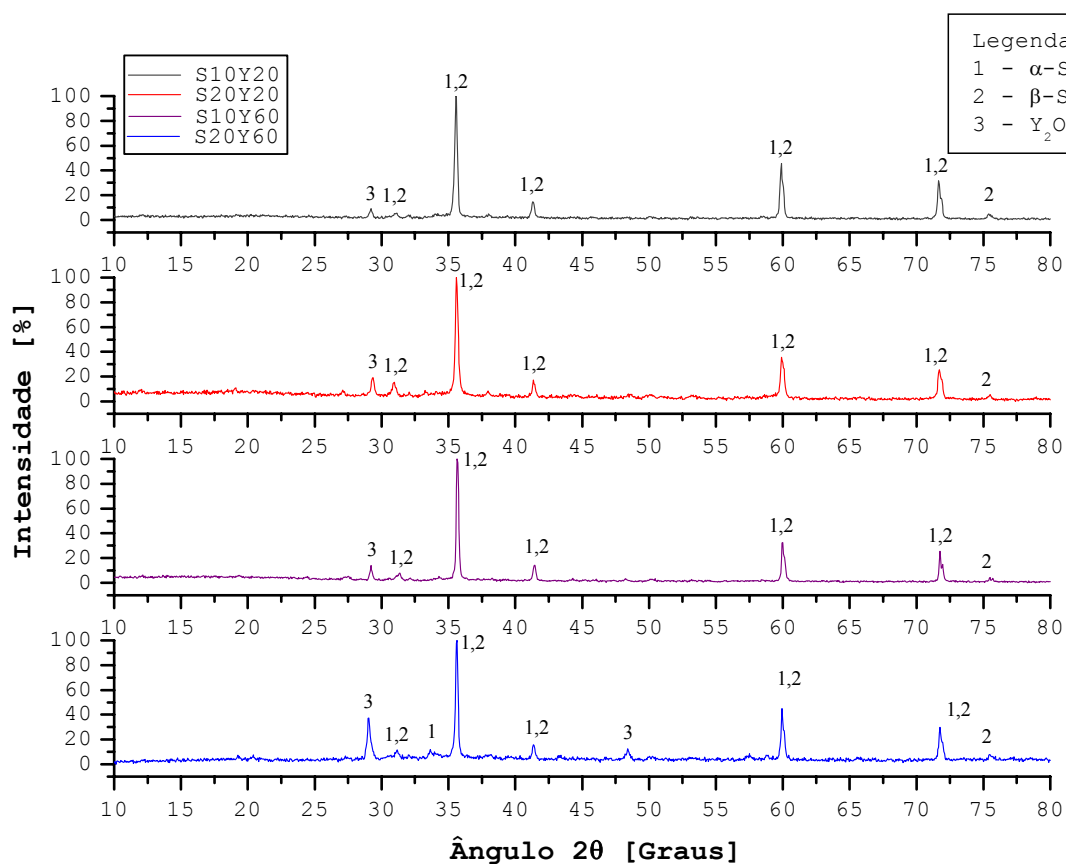


Figura 3. Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 2080 °C – 1h.

De uma forma geral observa-se difratogramas similares em todas as condições estudadas. Dos diagramas apresentados na Figura 3, nota-se que há a sobreposição da fase α -SiC à β -SiC. Estas fases, que apresentam os picos de maior intensidade são as fases majoritárias, enquanto Y_2O_3 , cujos picos são de menor intensidade, é a fase minoritária. Observa-se também um aumento de intensidade do pico de maior intensidade de Y_2O_3 , quando do aumento da quantidade de aditivos e da proporção de Y_2O_3 em relação ao AlN.

Os resultados da dureza Vickers e da tenacidade a fratura das amostras sinterizadas estão resumidas na Tabela 3.

Comparando-se os valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura, Tabela 3, com os valores de densidade relativa e variação de massa, Tabela 2, observa-se uma correlação entre os dados mostrados em ambas as Tabelas.

Tabela 3. Dureza Vickers e tenacidade à fratura (K_{IC}) das amostras sinterizadas

Amostra	HV (GPa)	K_{IC} ($\text{MPa}\sqrt{m}$)
S10Y20	$18,99 \pm 0,92$	$4,49 \pm 0,22$
S20Y20	$16,58 \pm 1,01$	$5,1 \pm 0,5$
S10Y60	$11,36 \pm 0,68$	-
S20Y60	$22,09 \pm 0,16$	$5,2 \pm 0,5$

Comparando-se os resultados apresentados para as amostras S10Y20 e S20Y20, observa-se que o aumento da quantidade de aditivos (de 10 para 20%) resulta em uma diminuição da dureza Vickers (fase intergranular menos densa que a matriz de SiC) e consequentemente em um aumento da tenacidade à fratura (maior densificação). Contudo, tal comparação não foi possível nas amostras S10Y60 e S20Y60, devido à alta porosidade da amostra S10Y60, ocasionada pela sua baixa densificação, o que impossibilitou a medição de sua tenacidade à fratura.

As amostras S10Y20, apesar de apresentarem uma dureza Vickers superior aos das amostras S20Y20 apresentam tenacidade a fratura inferior. Conforme observado na Tabela 2, ambas apresentam variação de massa semelhantes, apresentando porém densidades relativas diferentes. Por apresentar uma densidade relativa maior, as amostras S20Y20 apresentam um K_{IC} maior que a amostra S10Y20. Por outro lado, a dureza é reduzida nessas amostras. Essa redução da dureza pode ser atribuída a uma maior quantidade de aditivos utilizadas (20%), que corresponde a uma grande quantidade de fase intergranular, notadamente de menor dureza que a matriz de SiC. Isso leva a uma redução global da dureza das amostras S20Y20 em comparação aos materiais S10Y20.

A amostra S20Y60, que apresenta maior densidade relativa e baixa variação de massa, apresenta os maiores valores de dureza e K_{IC} . A amostra S20Y20, que apresenta um K_{IC} semelhante ao da amostra S20Y60, possui, no entanto, uma dureza Vickers inferior e uma variação de massa maior que a amostra S20Y60.

4 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos conclui-se que foi possível realizar a sinterização via fase líquida de carbetos de silício com a utilização do sistema AlN- Y_2O_3 como aditivo de sinterização, obtendo densidades relativas em temperatura ambiente acima de 90%, dureza entre 16 – 22 GPa e tenacidade a fratura entre 4,5 e 5,2 $\text{MPa}\sqrt{m}$.

Agradecimentos

O autor Marcelo José Bondioli agradece ao CAPES pela bolsa de estudos concedida.

REFERÊNCIAS

- 1 PROCHAZKA, S. **Sintering of silicon carbide**. In: Burke, J.J., Gorum, A.E., Katz, R. M. (Ed.), Proceedings of the Conference on Ceramics for high performance applications, Hyanuis, MA, 1973. Brook Hill Publishing Co., 1975. p.7-13.
- 2 PROCHAZKA, S. **The role of boron and carbon in the sintering of silicon carbide**. In: Special Ceramics 6, British Ceramic Res. Assoc., Stoke-on-Trent, 1975. p.171-181.
- 3 JOHNSON, C. A., PROCHAZKA, **Microstructures of sintered SiC**. In: Fulrath S., Park (Ed.) Ceramic Microstructures '76, 1977. p.366-378.
- 4 KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. John Wiley, 1976. 466p.
- 5 MURATA, Y., SMOAK, R. H. **Densification of silicon carbide by the addition of BN, BP and B4C and correlation to their solid solubilities**. In: Proceedings of the international Symposium of Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, October 3-6, Hakone, Japão, 1978. p.382-399.
- 6 OMORI, M, TAKEI, H. **Pressureless sintering of SiC**. J. Am. Ceram. Soc., 65(6):C-92,1982
- 7 PADTURE, N.P.. **In situ-toughened Silicon Carbide**. J. Am. Ceram. Soc., 77(2):519-523, 1994.
- 8 KIM, J.-Y, KIM, Y.-W, MITOMO, M , ZHAN, G.-D., LEE, J-G.. **Microstructure and mechanical properties of a-Silicon Carbide sintered with Yttrium-Aluminium Garnet and Silica**. J. Am. Ceram. Soc.,82(2):441-444, 1999.
- 9 NADER, M., ALDINGER, F., HOFFMANN, M.J.. **Influence of the α/β -SiC phase transformation on microstructural development and mechanical properties of liquid phase sintered Silicon Carbide**. J. Mat. Sci., 34:1197-1204, 1999.
- 10 ZHAN, G-D., XIE, R-J., MITOMO, M., KIM, Y.-W.. **Effect of β -to- α phase transformation on microstructural development and mechanical properties of fine-grained Silicon Carbide ceramics**. J. Am. Ceram. Soc., 84(5):945-950, 2001.
- 11 RIXECKER, G., WIEDMANN, ROSINUS, A., ALDINGER, F.. **High-temperature effects in the fracture mechanical behaviour of Silicon Carbide liquid-phase sintered with AlN- Y2O3 additives**. J. Eur. Cer. Soc.,21(8):1013-1019, 2001.
- 12 IZHEVSKY, V. A., GENOVA, L. A., BRESSIANI, J. C., BRESSIANI, A. H. A. **Liquid-phase sintering of SiC- based ceramics**. Key Eng. Mat., 189-191:173-180. 2001.
- 13 NIIHARA, K., MORENA, R, HASSELMANN, D.P.H.. **Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios**. J. Mat. Sci. Letters, 1(13-16) 1982.
- 14 JEUTTER, A.. **Unterssuehung der Phasenbeziehung im System Aluminiumnitrid-Yttriumoxid**. Master's Thesis, Universität Stuttgart, 1993.