

COMPORTAMENTO MECÂNICO DO SiC ADITIVADO COM Al_2O_3 E Y_2O_3 PRODUZIDOS PELA SÍNTESE POR COMBUSTÃO AUTOSSUSTENTÁVEL À ALTA TEMPERATURA

Gisele Teixeira Saleiro ¹
Danilo Correa Gonçalves ¹
Célio Albano da Costa Neto ²
José Brant de Campos ³
Eduardo de Sousa Lima ¹

Resumo

O SiC é uma cerâmica utilizada como material estrutural devido a algumas características que apresenta, tais como: alta resistência ao desgaste, ao choque térmico e à oxidação. A sinterização destes materiais sem o uso de pressão é impossível, a não ser que sejam utilizados aditivos de sinterização. Este fato se deve à alta razão entre a energia de contorno de grão e a energia de superfície do SiC, que impede altas densidades na sinterização. Esta pesquisa promoveu a produção de pós nanométricos de alumina e de ítria por SHS (“Síntese por Combustão Auto sustentável a Alta Temperatura”) e seu emprego como aditivo de sinterização do SiC. Este trabalho teve como objetivo comparar as propriedades de placas hexagonais de carbetto de silício aditivado com óxidos de alumínio e ítrio comercial com placas de carbetto de silício aditivados com óxidos de alumínio e ítrio nanométricos produzidos por SHS e tratados termicamente à temperatura de 1200°C. Foi possível observar que as placas aditivadas com pós produzidos pela reação de SHS tratados termicamente apresentaram resultados semelhantes ou melhores quando comparados ao aditivo comercial.

Palavras-chave: SHS; Politipos; Dureza.

MECHANICAL BEHAVIOR OF SiC ADDITIVATED WITH Al_2O_3 AND Y_2O_3 PRODUCED BY SYNTHESIS BY AUTO COMBUSTION SUSTAINED AT HIGH TEMPERATURE

Abstract

SiC is a ceramic used as a structural material due to some characteristics such as: high resistance to wear, thermal shock and oxidation. Sintering of these materials without the use of pressure is impossible, unless sintering additives are used. This fact is due to the high ratio between the grain boundary energy and the SiC surface energy, which prevents high sintering densities. This research promoted the production of alumina and yttria nanometric powders by SHS (“High Temperature Self-Sustaining Combustion Synthesis”) and its use as a SiC sintering additive. The objective of this work was to compare the properties of hexagonal carbide silicon additive with aluminum oxides and commercial yttrium with silicon carbide plates added with aluminum oxides and nanometric yttrium produced by SHS and heat treated at 1200°C. It was observed that the plates added with powders produced by the heat treated SHS reaction presented similar or better results when compared to the commercial additive.

Keywords: SHS; Polytypes; Hardness.

¹Laboratório de Materiais Cerâmicos, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia – IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
E-mail: gisele_teixeira@globocom

²Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, RJ, Brasil.

³Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, RJ, Brasil.

*Versão revisada de trabalho apresentado na ABM Week 2017, de 2 a 6 de outubro de 2017, São Paulo, SP, Brasil.



I INTRODUÇÃO

I.1 Carbeto de Silício

O carbeto de silício é considerado uma cerâmica avançada, pois é uma cerâmica de alta tecnologia que vem sendo aplicada nas áreas aeroespacial, eletrônica, nuclear e em muitas outras que passaram a exigir materiais com qualidade excepcionalmente elevada [1]. Em relação à cristalografia, o SiC é um dos exemplos mais conhecidos de politipismo, fenômeno em que um material pode adotar diferentes estruturas cristalinas, que variam em uma dimensão, ou seja a mudança ocorre na seqüência dos empilhamentos dos planos e não existe variação na sua composição química. O carbeto de silício se cristaliza em mais de 200 politipos. Os sistemas desses politipos são: cúbico, representado pela letra C, hexagonal, identificado pela letra H e romboédrico indicado pela letra R [2]. A Figura 1 demonstra alguns politipos do SiC.

O pó de carbeto de silício pode ser produzido de várias formas: redução carbotérmica, síntese por fase gasosa e SHS. A primeira é a mais importante sendo conhecida como processo Acheson. Este método ocorre pela redução carbotérmica da sílica [4,5]. O carbeto de silício possui rotas de processamento e sinterização diferentes. É importante ressaltar que a microestrutura gerada e as características do material serão diferentes, dependendo do processo que foi empregado.

No processo de sinterização do SiC, à temperatura de 2000°C, ocorre a transformação de fase do SiC. A forma α -SiC ocorre em temperaturas mais altas. Na faixa de temperatura de 2000°C ocorre uma transformação cristalográfica da fase $\beta \rightarrow$ na fase α . Com isso, a fase β -SiC pode ser caracterizada como uma fase metaestável termicamente [6].

A sinterização sem presença de pressão só ocorre caso haja a inserção de aditivos. Portanto, muitos óxidos metálicos têm sido estudados com esta finalidade a fim de diminuir a temperatura de sinterização. Os aditivos de sinterização de óxidos de metais relatados até agora incluem Al_2O_3 , MgO , Lu_2O_3 , Y_2O_3 , Al_2O_3 - Y_2O_3 - MgO , Al_2O_3 - YAG , Al_2O_3 - Y_2O_3 - CaO , Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 , sendo o sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 o mais utilizado e o sistema de vidro Y-Mg-Si-Al-O-N. Estes óxidos diminuem a temperatura de sinterização do SiC para 1700-1850°C [7,8]. Os primeiros estudos do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 foram feitos por Warshaw em 1959, estabelecendo a formação do eutético estável Al_2O_3 -YAG a 1826°C (Figura 2). O YAG apresenta boa estabilidade mecânica e química sendo aplicado em processos que envolvem energia e temperaturas altas. De acordo com o diagrama sua composição em porcentagem de Y_2O_3 é de aproximadamente 37,5%. O YAP, de acordo com o diagrama, possui porcentagem de ítria de 50% em mols e temperatura de estabilização de 1702°C, sendo maior do que a do composto YAG. A formação metaestável desta fase é demonstrada através da linha mais clara formando

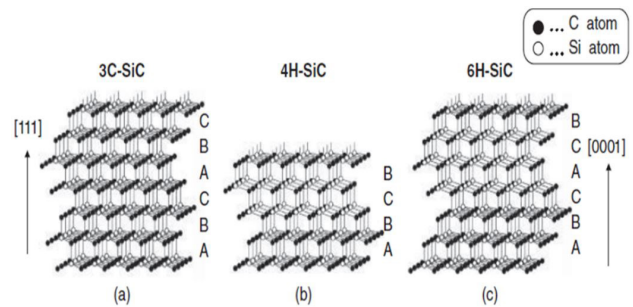


Figura 1. Estruturas do SiC (a) 3C-SiC, (b) 4H-SiC, e (c), 6H-SiC [3].

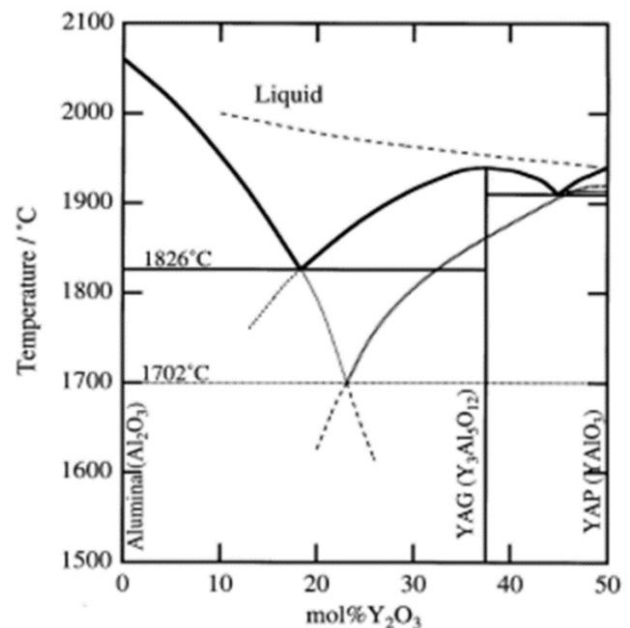


Figura 2. Diagrama de Fases [9].

o composto Al_2O_3 -YAP. O YAM apresenta 67% em mols de ítria, sendo considerada uma fase intermediária [9, 10].

A mistura de Al_2O_3 e Y_2O_3 e do composto Al_2O_3 -YAG foram usados nas proporções de 5, 10 e 15% em peso. As temperaturas de sinterização utilizadas neste estudo foram de 1800, 1850 e 1900°C. De acordo com o autor as propriedades do material sinterizado foram alcançadas, pois foram encontrados valores semelhantes ao proposto na literatura, tais como baixa porosidade aparente e dureza no intervalo de 20 a 25 GPa [7].

I.2 SHS

A síntese por combustão autossustentável à alta temperatura, SHS (“Self Propagation High Temperature Synthesis”) é um método de combustão homogênea, no qual ocorre a propagação da onda pela mistura heterogênea [11].

Este método tem por objetivo a produção de nanopartículas através do aquecimento via reações exotérmicas. O método consiste em aquecer um pó compactado em um forno até que a reação de combustão ocorra em toda a amostra. É importante destacar que durante o processo ocorre grande liberação de gases [12]. As reações do método SHS podem ser classificadas de acordo com o estado físico do reagente na máxima temperatura que o sistema pode atingir, chamada de temperatura adiabática. São elas: reação sólido-sólido, reação sólido-líquido, reação líquido-líquido e reação sólido (líquido)-gás, sendo a mais comum reação sólido-sólido [7].

Este trabalho teve como objetivo comparar as propriedades de placas hexagonais de carbeto de silício aditivado com óxidos de alumínio e ítrio comercial com placas de carbeto de silício aditivados com óxidos de alumínio e ítrio nanométricos produzidos por SHS e tratados termicamente à temperatura de 1200°C.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparados dois grupos de amostras diferentes. O primeiro grupo de amostras consiste na mistura do pó de carbeto de silício com óxidos de alumínio e ítrio comerciais (SiC 1). No segundo grupo foi realizada a mistura do pó de carbeto de silício com aditivos produzidos por SHS tratados termicamente, mantendo a escala nanométrica e com formação de YAG. Esta condição foi encontrada à temperatura de 1200°C (SiC 2). O método utilizado para a preparação do pó nanométrico foi a síntese por combustão homogênea autossustentável (SHS). A proporção quantitativa de nitratos estipulada está relacionada com o diagrama de fases que corresponde a 81,5% em mols de Al_2O_3 e 18,5% em mols de Y_2O_3 . A reação foi feita para uma solução de 0,1 mols. Os nitratos foram diluídos em água deionizada e a mistura homogeneizada. Após a dissolução, a solução foi colocada no Agitador Magnético com Aquecimento IKA RCT SAFETYCONTROL, previamente ligado a uma temperatura fixa de 150°C. O processo termina quando o pó é produzido e a chama cessa. A amostra recebeu tratamento térmico de 1200°C. A taxa utilizada foi de 3°C/min e o patamar de queima de 3h no forno JUNG no Instituto Militar de Engenharia. 1200°C.

Os pós foram tratados antes da mistura utilizando grill e pistilo para a separação dos grãos e posteriormente passaram pelo agitador de peneiras marca +GF+. A proporção de aditivo foi de 5% em peso de material sendo a água utilizada com solvente [13].

Os corpos foram prensados utilizando-se uma matriz hexagonal de 37 mm de lado. A matriz foi lubrificada com estearina antes da colocação dos pós. Utilizou-se cerca de 60g de pó para cada produção de cada peça. A prensagem uniaxial (Figure 3), foi realizada no Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE com o auxílio da prensa hidráulica EKA



Figura 3. Corpos Verdes Hexagonais.

com capacidade de até 40 t. A carga utilizada no processo foi de 20 t (55 MPa) pelo tempo de 1 min [14].

Após a prensagem uniaxial os corpos de prova foram sinterizados na temperatura de 1950°C com patamar de 30 minutos. As propriedades mecânicas foram verificadas através dos cálculos de densificação e porosidade de acordo com a norma ABNT NBR 6220:2011.

Após a verificação da porosidade as amostras foram submetidas à análise por difração de raios X, análise de Rietveld e ensaio de dureza Vickers.

A caracterização da formação de fases foi realizada usando técnicas de XRD (difração de raios X). Medições de XRD foram realizadas nestas amostras usando um difrattômetro Panalytical X "PERT PRO com radiação CuK_{α} , uma etapa de varredura de 0,05° e um tempo de coleta de 150 segundos por passo. Cálculos quantitativos de Rietveld [8] foram feitos usando Bruker-AXS TOPAS, versão 4.1, que inclui os cálculos do First Principals (FP) para a determinação de fase. Para estes cálculos, o parâmetro de rede, o tamanho cristalino e a escala foram ajustados onde o valor do primeiro parâmetro indicou a porcentagem da fase de peso.

O cálculo da massa específica aparente (MEA) foi obtido a partir da razão entre a massa do corpo de prova seco e seu volume ou ainda a razão entre a massa seca e a diferença entre a massa saturada e a massa do corpo de prova imerso em água.

O ensaio de dureza foi baseado na norma ASTM C 1327-03 (American Standard for Testing Materials), utilizando as medidas de indentação Vickers. Foram utilizadas as cargas de 300, 500 e 1000gf por 15 segundos. É importante ressaltar que este ensaio é especialmente para materiais muito duros, ou corpos de prova muito finos, pequenos e irregulares, sendo por isso conhecido como ensaio universal.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 4, 5 e 6 apresentam os difratogramas do pó produzido por SHS tratado termicamente a $1200^\circ C$ e dos corpos de prova representativos das amostras aditivadas com

pó comercial e das amostras aditivadas com pó resultante da reação do SHS respectivamente.

A Tabela I apresenta a análise de Rietveld do pó resultante do SHS tratado termicamente, e dos corpos de prova das amostras SIC I e SIC2.

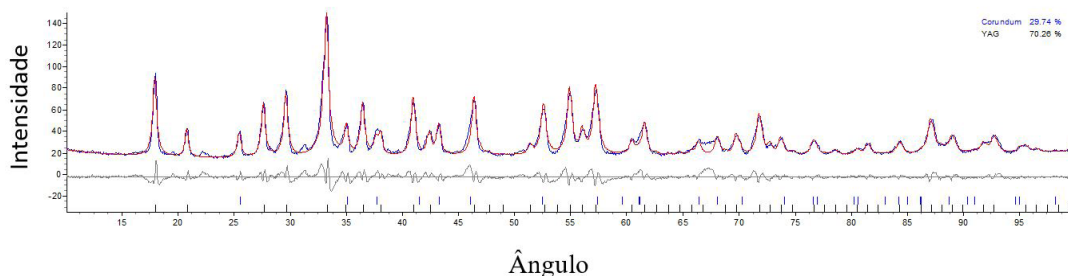


Figura 4. Análise de Rietveld do pó produzido por SHS tratado termicamente a $1200^\circ C$.

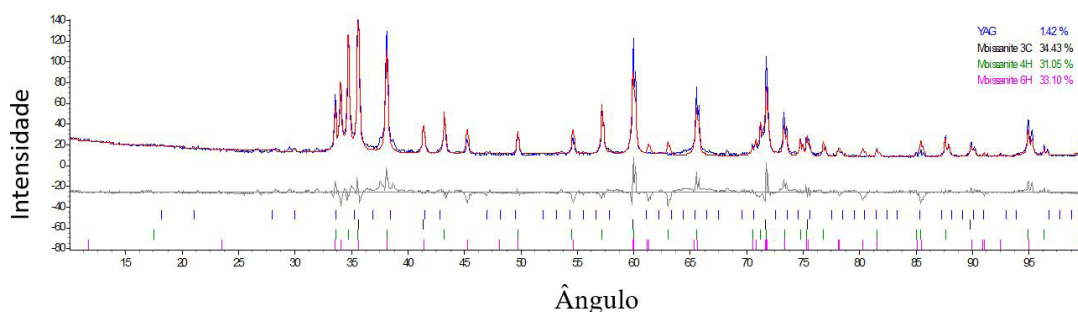


Figura 5. Análise de Rietveld das peças aditivadas com pó comercial.

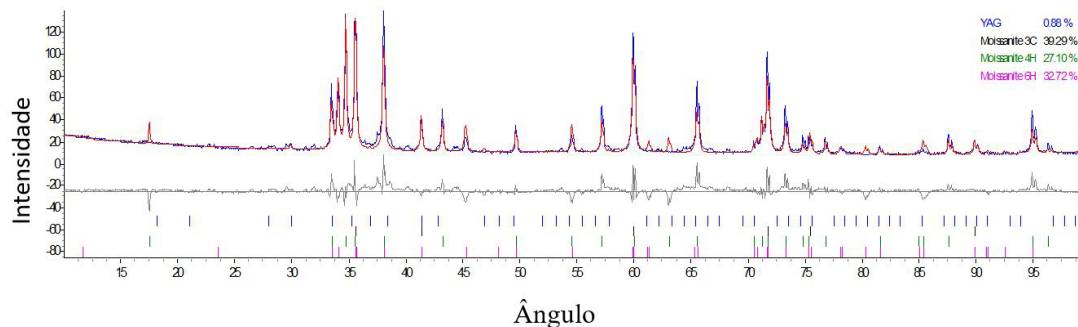


Figura 6. Análise de Rietveld das peças aditivadas com pó SHS tratados termicamente a $1200^\circ C$.

Tabela I. Propriedades do corpo de prova

Amostra	Fases Presentes	Tamanho de Cristalito (nm)	Percentual das Fases	GOF
Pó SHS tratado termicamente a $1200^\circ C$	Corundum	31,36	29,74	5.530
	YAG	34,47	70,26	
SIC I	YAG	44,63	1,42	5.973
	SIC 3C	164,89	34,43	
	SIC 4H	178,94	31,05	
	SIC 6H	127,82	33,10	
SIC2	YAG	186,11	0,88	6.646
	SIC 3C	245,32	39,29	
	SIC 4H	181,75	27,10	
	SIC 6H	123,52	32,72	

GOF: Goodness Of Fit; SiC: Carbetto de Silício; YAG: Yttrium Aluminum Garnet.

Pode-se observar que em ambos os casos foram encontradas as mesmas fases, como por exemplo, o YAG, fase formada a 1826°C no ponto eutético do diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$. De acordo com o difratograma foi possível observar que também houve a transformação da fase $\beta \rightarrow$ na fase α conforme relatado na literatura [6]. Os picos identificados nos ângulos de 17° e entre 60° e 65° representam planos que foram considerados no cálculo do ajuste, mas não estão presentes no resultado experimental. Isto pode indicar a presença de alguma orientação preferencial em relação aos planos referentes a estes ângulos.

A Tabela 2 apresenta os resultados das propriedades dos corpos de prova aditivados com óxidos de alumínio e ítrio comerciais e corpos de prova aditivados com óxidos de alumínio e ítrio obtidos pela técnica de SHS.

Apesar das amostras aditivadas com pó comercial apresentarem resultados muito próximos de densificação comparados às amostras aditivadas com pós produzidos por SHS, os resultados de dureza foram iguais ou melhores nas peças aditivadas com pó de SHS. Este resultado demonstra a influência da porosidade e do tratamento térmico dos aditivos antes da sinterização nas propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos. Comparado a outros trabalhos anteriores utilizando o carbetto de silício aditivado com alumina ítria, pode-se citar o trabalho apresentado por Lima [7], no qual os valores encontrados para dureza para óxidos do sistema alumina ítria estão na faixa de 20 à 25 GPa. O valor apresentado na mistura SiC 2 foi maior do que

o encontrado em pesquisas anteriores, incluindo outros sistemas e materiais. Gonçalves [13] recentemente em sua pesquisa utilizando o mesmo percentual de aditivos e ligante encontrou valores muito próximos aos demonstrados nesta pesquisa para corpos de prova com prensagem a quente, os valores deste autor compreendem valores de 25,4, 24,5 e 24 GPa para as cargas de 0,3HV, 0,5HV e 1HV respectivamente [15].

No trabalho de Liu foram utilizadas concentrações de 10 a 15% de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ com temperatura de sinterização próxima à utilizada nesta pesquisa. O valor para HV1 foi de 20,1 GPa, valor este menor do que o conquistado nesta pesquisa para esta carga utilizando os mesmos aditivos [16].

Dias também utilizou a dureza Vickers em seu trabalho para placas de carbetto de tungstênio utilizando de 5 a 15% de volume de cobalto como aditivo. Neste trabalho o maior valor atingido de dureza foi de 16,09 GPa [17]. Santos [18] utilizou o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ aditivado com LiF com o objetivo de blindagem balística. Os valores maiores de dureza foram na ordem de 13,04 GPa quando adicionados 0,5% de aditivo.

A Tabela 3 apresenta os valores de dureza Vickers para alguns sistemas.

A Figura 7 (a) e (b) apresentam a microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados das amostras SiC 1 e SiC 2.

É possível observar na Figura 7 (a) e (b) pequenas regiões com presença de molhamento heterogêneo.

Tabela 2. Propriedades dos corpos de prova

Amostras	Dureza (GPa)	Dureza (GPa)	Dureza (GPa)	Porosidade Total (%)	Densificação (%)	MEA
	300gf	500gf	1000gf			
SiC1	27,0 ± 0,5	26,5 ± 0,92	24,3 ± 2,24	9,7	90,3 ± 0,3	2,91 ± 0,02
SiC2	28,0 ± 1,88	26,7 ± 0,96	25,2 ± 2,15	8,2	91,8 ± 0,1	2,93 ± 0,03

MEA: Massa Específica Aparente; SiC: Carbetto de Silício.

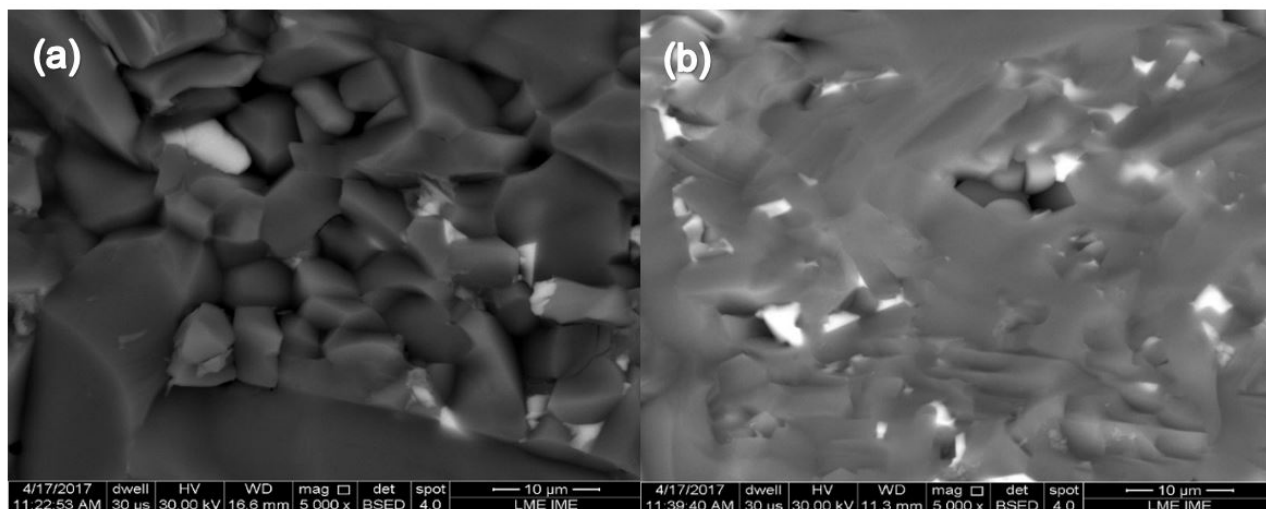


Figura 7. MEV (a) SiC 1 (b) amostra SiC 2.

Tabela 3. Dureza de Cerâmicas Avançadas [19]

Propriedade	SiC	Si_3N_4	ZrO_2	Al_2O_3	AlN
Dureza Vickers (GPa)	20-30	8-19	10-15	18-23	8-13

SiC= Carbetto de Silício; AlN= Nitreto de Alumínio.

De acordo com a área observada no MEV foi detectado que há maior dispersão de molhamento nas amostras SiC 2.

4 CONCLUSÃO

É possível observar que em ambas as peças houve a formação YAG, fase mais estável do diagrama de fases do sistema alumina- ítria.

A sinterização em 1950°C demonstrou a transformação do carbetto de silício β em α . De acordo com a literatura esta transformação ocorre em temperaturas acima de 2000°C. Verificou-se que as placas aditivadas com pós produzidos por SHS e tratados termicamente apresentaram resultados de dureza iguais ou melhores quando comparadas às placas aditivadas com pós comerciais.

REFERÊNCIAS

- 1 Associação Brasileira de Cerâmica. São Paulo: ABCERAM; 2016 [acesso em 04 maio 2016]. Disponível em: <http://abceram.org.br/definicao-e-classificacao>
- 2 Casady JB, Johnson RW. Status of Silicon Carbide (SiC) as a wide-band gap semiconductor for high-temperature applications: a review. *Solid-State Electronics*. 1996;39:1409-1422.
- 3 Kimoto T, Cooper JA. *Fundamentals of silicon carbide technology: growth, characterization, devices and applications*. Chennai: Wiley IEEE; 2014.
- 4 Gupta GS, Kumar PV, Rudolph VR, Gupta M. Heat-transfer model of the acheson process. *Metallurgical and Materials Transaction*. 2001;32:1301-1308.
- 5 Nassau K. Synthetic moissanite: a new man-made jewel. *Current Science*. 2000;79:1572-1577.
- 6 Wachtman JB. *Structural ceramics*. Cambridge: Academic Press; 1989.
- 7 Lima ES. Sinterização do SiC com adição do composto Al_2O_3 -YAG [tese]. Rio de Janeiro: IME; 2006.
- 8 Noviyanto A, Yoon DH. One component metal oxide sintering additive for β -SiC based on thermodynamic calculation and experimental observations. *Metals and Materials International*. 2012;18:63-68.
- 9 Yasuda H, Ohnaka I, Mizutani Y, Waku Y. Selection of eutectic systems in Al_2O_3 - Y_2O_3 ceramics. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2001;2:67-71.
- 10 Li WQ, Gao L. Processing, microstructure and mechanical properties of 25 vol% YAG- Al_2O_3 nanocomposites. *Nanostructured Materials*. 1989;11:1073-1080.
- 11 Rogachev AS, Baras F. Models of SHS: an overview. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2007;16:141-153.
- 12 Kingsley JJ, Pederson LR. *Energetic Materials in Ceramics Synthesis*. California: MRS Proceedings; 1992.
- 13 Gonçalves D, Saleiro GT, Matias PC, Gomes AV, Lima ES, Ramos V, et al. Microstructural characterization and influence of ceramography at microhardness test of silicon carbide. *Materials Research*. 2017;20(Supply 2):92-96
- 14 Alves, J. T.; Assis, J. M. T.; Melo, F. C. L.; Lopes, C. M. A. Produção e caracterização de cerâmicas para blindagem balística. In: *Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*; 2010 Nov 21-25; Campos do Jordão. São Paulo: Metallum; 2010.
- 15 Gonçalves DC. Estudo do Processamento e Comportamento Balístico de SiC Nanométrico com adição Al_2O_3 e Y_2O_3 [dissertação]. Rio de Janeiro: IME; 2017.
- 16 Liu C-Y, Tuan W-H, Chen S-C. Ballistic performance of liquid-phase sintered silicon carbide. *Ceramics International*. 2013;39:8253-8259.
- 17 Dias AMS, Miranda JS, Godoy GC. Avaliação da tenacidade à fratura através do ensaio de indentação em pastilhas de metal duro. *Matéria*. 2009;14:869-877.
- 18 Santos JL. Comportamento balístico de componente cerâmico a base de Al_2O_3 - Nb_2O_5 -LiF em blindagem [tese]. Rio de Janeiro: IME; 2016.

Saleiro et al.

19 Cutler RA, Anderson A, Ray D, Flinders M. High-toughness silicon carbide as armor. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005;8:2217-2226.

Recebido em: 19 Nov. 2017

Aceito em: 16 Abr. 2018