

Cerâmicas à base de SiC: Al₂O₃:Y₂O₃ com adição de polímeros precursores

(SiC:Al₂O₃:Y₂O₃ based ceramics with addition of precursor polymers)

A. L. E. Godoy, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani

Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, S. Paulo, SP 05508-900

analucia@ipen.br

Resumo

O carbeto de silício (SiC) é utilizado como material estrutural devido à boa combinação de propriedades, como altas resistências ao desgaste, ao choque térmico e à oxidação. Cerâmicas à base de SiC foram obtidas com aditivos poliméricos polimetilhidrogenossiloxano, polimetilhidrogenossiloxano com D₄V₁ e, como aditivos de sinterização, alumina (Al₂O₃, 4% em peso) e ítria (Y₂O₃, 4% em peso). Após obtenção das composições, foi feita cura, pirólise (500 °C e 900 °C/1 h) e sinterização dos materiais compactados (1850 °C e 1950 °C/1 h, sob Ar). A maior densidade obtida foi 3,0 g/cm³ para as amostras pirolisadas a 900 °C/1 h e sinterizadas a 1950 °C/1 h. Foram avaliados os efeitos dos aditivos poliméricos na microestrutura e na dureza das cerâmicas. A obtenção de compósitos cerâmicos utilizando pequenas adições de polímeros precursores cerâmicos mostrou-se viável para materiais à base de SiC, apesar da alta perda de massa. É uma rota simples de conformação, com grande potencial para a fabricação de peças com geometria complexa.

Palavras-chave: SiC, polissiloxano, microestrutura, dureza.

Abstract

SiC structural materials present good properties such as high resistance to wear and to oxidation and high thermal shock resistance. Al₂O₃ (4wt.%), Y₂O₃ (4wt.%), polymethylhydrogensiloxane and polymethylhydrogensiloxane with D₄V₁ were the sintering aids for SiC. The processing procedures were material cure, pyrolysis (500 °C and 900 °C/1 h) and sintering (1850 °C and 1950 °C/1 h, Ar). Silicon carbide based ceramics with polymer sintering aids achieved 3.0 g/cm³ density after pyrolysis at 900 °C/1 h and sintering at 1950 °C/1 h. The effects of the addition of precursor polymers on microstructure and hardness of silicon carbide ceramics were studied. The preparation of ceramic composites using small amounts of precursor polymers shows a suitable process for SiC-based ceramics, even with high mass loss. It is a simple forming route, with high potential for the fabrication of complex shape pieces.

Keywords: SiC, polysiloxane, microstructure, hardness.

INTRODUÇÃO

O SiC é utilizado como material estrutural devido à boa combinação de suas propriedades, como altas resistências ao desgaste, ao choque térmico e à oxidação. Este material é utilizado como refratário, mobília de fornos para indústrias de porcelanas, pós abrasivos e componentes para indústria automotiva [1, 2]. A combinação das propriedades do SiC é determinada pelo forte caráter covalente (até 88%) das ligações químicas entre silício e os átomos de carbono, o que dificulta sua densificação [3]. Uma maneira de contornar este problema é a utilização de aditivos de sinterização, obtendo-se SiC com altas densidades, por sinterização via fase líquida [4, 5]. Neste processo um ou mais compostos da mistura de pós tem ponto de fusão inferior ao ponto de fusão da mistura base. Os aditivos de sinterização fundem formando fase líquida que molha a fase sólida acarretando um aumento na

cinética de sinterização devido à facilidade no rearranjo das partículas e ao processo de difusão associado à sinterização [6]. Os principais aditivos utilizados na sinterização de cerâmicas à base SiC são AlN, Al₂O₃, Y₂O₃, SiO₂ e Re₂O₃ (mistura de óxidos de ítrio e terras raras) [6-9]. Negita [10] concluiu, baseado em dados termodinâmicos, que um número limitado de óxidos não provocam a decomposição do SiC durante a sinterização, sendo que Al₂O₃, Y₂O₃, e óxidos de terras raras são aditivos efetivos para sinterização de SiC. Ele se baseou na análise da reatividade do SiC com vários compostos, da mesma forma que havia feito para Si₃N₄. Entretanto, a presença de SiO₂ na forma de óxido superficial nas partículas de pó de SiC pode prejudicar a performance deste material [11]. Segundo vários pesquisadores [12, 13], a quantidade de aditivos mais apropriada para materiais à base de SiC varia entre 7% e 10% em peso.

Grande et alii [14] estudaram perda de massa por

termogravimetria em amostras de SiC contendo composição eutética de 7,5 % em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ para promover sinterização via fase líquida, em atmosfera de argônio. Foi utilizada cama de SiC, em cadinho de grafite aberto, acoplado a uma termobalança. A perda de massa em amostras com 7,5 % em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$, sinterizadas a 1920 °C por 1 h, foi 11 %.

Segundo resultados deste estudo [14], as reações mais prováveis envolvendo a volatilização de materiais são:

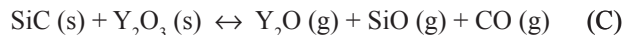


A perda de massa inicial ocorre devido à interação da camada presente na forma de óxidos superficiais nas partículas de SiC. De acordo com dados termodinâmicos esta reação tem início entre 1300 °C e 1400 °C. Para temperaturas superiores a 1700 °C a interação entre SiC e Al_2O_3 ocorre de acordo com a reação B:

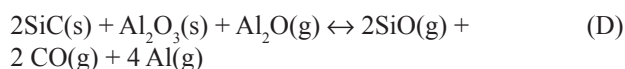


assumindo que praticamente todas as impurezas de oxigênio do SiC tenham sido removidas na reação (A).

A interação de SiC e Y_2O_3 é considerada viável segundo a reação (C), embora faltem dados termodinâmicos para que possa ser avaliada [14].



A perda de massa de SiC com aditivos óxidos, Al_2O_3 e Y_2O_3 , foi estudada utilizando dados termodinâmicos, no intervalo de temperatura de aproximadamente 900 °C a 1900 °C, em sistema aberto [15]. De acordo com este estudo as principais espécies gasosas são Al(g), $\text{Al}_2\text{O(g)}$, SiO(g) e CO(g), segundo a reação (D). Além disso, pode formar Y(g) e YO(g) em pouca quantidade.



O desenvolvimento de polímeros inorgânicos permitiu a obtenção de novos materiais para utilização em diversas áreas, principalmente para uso em altas temperaturas e ambientes quimicamente agressivos [16]. Nos últimos 30 anos foram desenvolvidos diversos polímeros inorgânicos. Os mais utilizados, baseados em silício, são [17]:

polissiloxanos $[-\text{R}_2\text{Si-O-}]_n$; polissilanos $[-\text{R}_2\text{Si-}]_n$; policarbossilanos $[-\text{R}_2\text{Si-CH}_2-]_n$; polissilazanos $[-\text{R}_2\text{Si-NH-}]_n$

O comportamento químico do polímero depende da natureza dos grupos funcionais R ligados aos átomos de Si. Polissiloxanos, ou siliconas, são termos utilizados para descrever uma família de compostos baseados em cadeia molecular que alternam átomos de silício e oxigênio [18]. A ligação entre os átomos de Si e O é forte e o ângulo formado pelas ligações entre estes elementos pode abrir e fechar, o que faz com que a cadeia principal tenha bastante flexibilidade [19,20]. Dependendo do comprimento da cadeia e dos grupos

orgânicos ligados aos átomos de silício, pode-se obter desde óleos pouco viscosos até graxas, gels, borrachas, resinas sólidas, selantes, óleos lubrificantes, fluidos para uso em hidráulica, biomateriais, cosméticos, entre outros [18].

A obtenção de materiais cerâmicos a partir de polímeros precursores geralmente envolve várias fases. É feita a cura e a conformação a quente do material. Antes da cura e moldagem, o material encontra-se na forma de um líquido viscoso ou de pó. Em seguida faz-se pirólise, em geral a temperaturas superiores a 800 °C e nesta etapa obtêm-se materiais amorfos. Tratamento térmico pode ser feito para a cristalização do material. A síntese de cerâmicas à base de Si a partir de polímeros precursores, como fibras [21], espumas [22, 23], ligantes [24], microtubos [25], recobrimentos [26], vidros [27], materiais compactados [17], tem sido alvo de atenção especial por parte de pesquisadores.

A microestrutura dos materiais produzidos a partir de polímeros precursores pode variar de amorfa a nanocristalina, dependendo das matérias-primas e da temperatura de tratamento térmico utilizada. As fases presentes nos produtos finais variam em função dos aditivos utilizados, podendo ter cargas inertes ou reativas [28]. A composição química e a microestrutura do produto final são fortemente influenciadas pela composição do polímero empregado, temperatura de tratamento térmico e também pela atmosfera empregada [29, 30]. Segundo pesquisadores [28, 31], a conversão polímero-cerâmica geralmente é acompanhada por retração alta e volatilização de orgânicos, causando perda de massa.

Em pesquisa realizada por M. Sternitzke, B. Derby e R. Brook [32], foi estudada a microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ preparados por processamento convencional e utilizando policarbossilano como precursor polimérico. Compósitos de Al_2O_3 com nanopartículas de SiC foram obtidos, apresentando boas propriedades mecânicas, como 18,8 GPA de dureza e resistência à flexão igual a 690 MPa. Este trabalho mostra a viabilidade de se obter compósitos cerâmicos utilizando-se polímeros precursores.

O objetivo deste trabalho é o estudo do efeito da adição de polímeros precursores cerâmicos na microestrutura e na dureza de carbetos de silício contendo óxidos de alumínio e de ítrio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi estudada a adição dos precursores PMHS (1% e 5% em peso), utilizando catalisador Z-6020 e PMHS:D₄V₁, 1:1, (1%, 5% e 10% em peso), utilizando catalisador de Pt, por sinterização via fase líquida de SiC:Al₂O₃:Y₂O₃.

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram: SiC grau BF 17- H.C. Starck, Al₂O₃- A-16 SG- Alcoa, Y₂O₃- Aldrich, polimetilhidrogenossiloxano- PMHS 1107, D₄V₁, 1, 3, 5, 7- tetrametil-1, 3, 5, 7- tetraviniliclotetrassiloxano, catalisador Z- 6020, Dow Corning e catalisador de Pt, Hüll.

Foi preparado um padrão, SAY0, contendo 92% em peso de SiC, 4% em peso de Al₂O₃ e 4% em peso de Y₂O₃. A moagem da mistura, com esferas de SiC, foi feita em moinho

tipo atritor, com álcool isopropílico, por 4 h. O material foi submetido a processo de secagem em rotoevaporador e colocado em estufa para eliminação da umidade residual. A mistura foi desaglomerada e passada em peneira (malha 100 mesh). As amostras padrão, SAY0, foram compactadas uniaxialmente a 20MPa e isostaticamente a 200 MPa.

Para a preparação de amostras contendo 1% ou 5% de PMHS foi colocado catalisador Z-6020 no polímero, diluído em álcool isopropílico. Esta solução foi adicionada aos pós e colocada em misturador tipo turbula por 30 min. Foi feita compactação uniaxial a 20 MPa e isostática a frio a 200 MPa. Após a compactação das amostras foi feita a cura das mesmas a 75 °C, por 15 min, em estufa. Estas amostras foram submetidas ao processo de pirólise a 500 °C ou a 900 °C, por 1 h, em atmosfera dinâmica de argônio. A sinterização do padrão e das amostras de SiC:Al₂O₃:Y₂O₃ com PMHS foi realizada em forno de resistência de grafite (Astro) em cadinho fechado e cama protetora de SiC:Al₂O₃:Y₂O₃. Foram utilizadas duas temperaturas para a sinterização: 1850 °C e 1950 °C, com patamar de 1 h, em atmosfera de argônio.

Amostras com adição dos polímeros PMHS:D₄V_i foram preparadas utilizando catalisador de Pt diluído em álcool isopropílico. A cura desta mistura foi feita em agitador magnético a 50 °C, por 30 min. A compactação do material foi realizada em prensa a quente (Marconi modelo MA 098/A), a 80 °C, por 2 h, sob pressão de 40 MPa. A pirólise foi feita em forno tubular a 900 °C, com patamar de 1 h, em atmosfera dinâmica de argônio. A sinterização foi feita a 1950 °C, com patamar de 1 h, em atmosfera de argônio.

As amostras foram codificadas para facilitar sua identificação, exemplo: SAY5HD-9/1950, tendo-se: SAY→material (SiC:Al₂O₃:Y₂O₃); 5→% em peso do polímero utilizado; HD→aditivo polimérico PMHS:D₄V_i; 9→temperatura da pirólise (900 °C); 1950→temperatura de sinterização.

A distribuição granulométrica de partículas das matérias-primas foi obtida por espalhamento de feixe de laser, CILAS 1064, e as áreas específicas dos pós cerâmicos pela técnica de adsorção gasosa, utilizando o método de BET, em equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2010. A observação da forma das partículas foi feita por microscopia eletrônica de varredura, Philips XL-30.

Foram realizadas análises termogravimétricas dos polímeros PMHS e PMHS:D₄V_i em termobalança Shimadzu, TGA 50H. As amostras foram aquecidas até 1200 °C ou 1350 °C, com taxa de aquecimento 10 °C/min, sob fluxo (10 mL/min) de argônio de alta pureza.

As densidades aparentes das amostras sinterizadas foram determinadas por picnometria de He (Micromeritics, modelo 1330). As perdas de massa previstas (PMP) foram determinadas levando-se em conta a massa inicial e após sinterização da amostra padrão e a perda de massa dos polímeros obtida por análise termogravimétrica [33]. Para a análise das fases cristalinas nas amostras sinterizadas foi utilizado difratômetro de raios X (Rigaku), com

radiação CuK_α. As pastilhas foram seccionadas no sentido longitudinal. A microestrutura das amostras foi observada em microscópio eletrônico de varredura, MEV, Philips XL-30. As amostras polidas foram submetidas a ensaio de dureza Vickers (Buehler, VMT-7) com carga 98,07 N.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de tamanho de partículas a 10% (Φ_{10}), 50% (Φ_{50}) e 90% (Φ_{90}) e de área de superfície específica das partículas dos pós utilizados como matérias-primas, SiC, Al₂O₃, Y₂O₃, são apresentados na Tabela I. Os diâmetros médios das partículas interferem na compactação e na sinterabilidade de sistemas particulados e os valores determinados são inferiores a 0,7 μ m. De forma geral, quanto menor o tamanho das partículas de SiC mais rápida será a sinterização via fase líquida.

Tabela I- Características das matérias-primas por espalhamento laser (Φ_{10} , Φ_{50} , Φ_{90}) e por BET (S).
[Table I - Characteristics of raw materials by laser scattering (Φ_{10} , Φ_{50} , Φ_{90}) and by BET (S).]

Material	Φ_{10} (μ m)	Φ_{50} (μ m)	Φ_{90} (μ m)	S (m ² /g)
SiC	0,11	0,39	0,88	16,7
Al ₂ O ₃	0,11	0,64	1,88	9,0
Y ₂ O ₃	0,18	0,70	3,99	15,1
SiC:Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃	0,11	0,49	1,36	---

Na Fig. 1 é mostrada a morfologia, observada em MEV, dos pós de SiC, Al₂O₃, Y₂O₃ e da mistura SiC:Al₂O₃:Y₂O₃. Nota-se que todos os pós são finos. As partículas de SiC e de Al₂O₃ são arredondadas e o pó de Y₂O₃ possui partículas mais alongadas.

Foram feitos ensaios por termogravimetria de PMHS e de PMHS:D₄V_i, em argônio, atmosfera utilizada na pirólise e na sinterização das amostras. Na Fig. 2 é mostrada a curva de perda de massa obtida por TG do polímero PMHS e respectiva derivada.

O polímero PMHS perdeu massa bruscamente entre aproximadamente 200 °C e 400 °C e pequena, entre 400 °C e 500 °C. A perda de massa está relacionada à perda de H₂O, hidrogênio e metano, resultante da degradação do polímero. Há quebra de ligações e conseqüente “ceramização” do material [19, 34, 35]. “Ceramização” na pirólise corresponde à fase do processo na qual ocorre a conversão do material de estrutura polimérica para estrutura amorfa (com repetição da estrutura de curto alcance) ou cristalina (repetição da estrutura de longo alcance). A massa remanescente foi aproximadamente 18%. Após cerca de 500 °C o material praticamente não apresentou mais perda de massa.

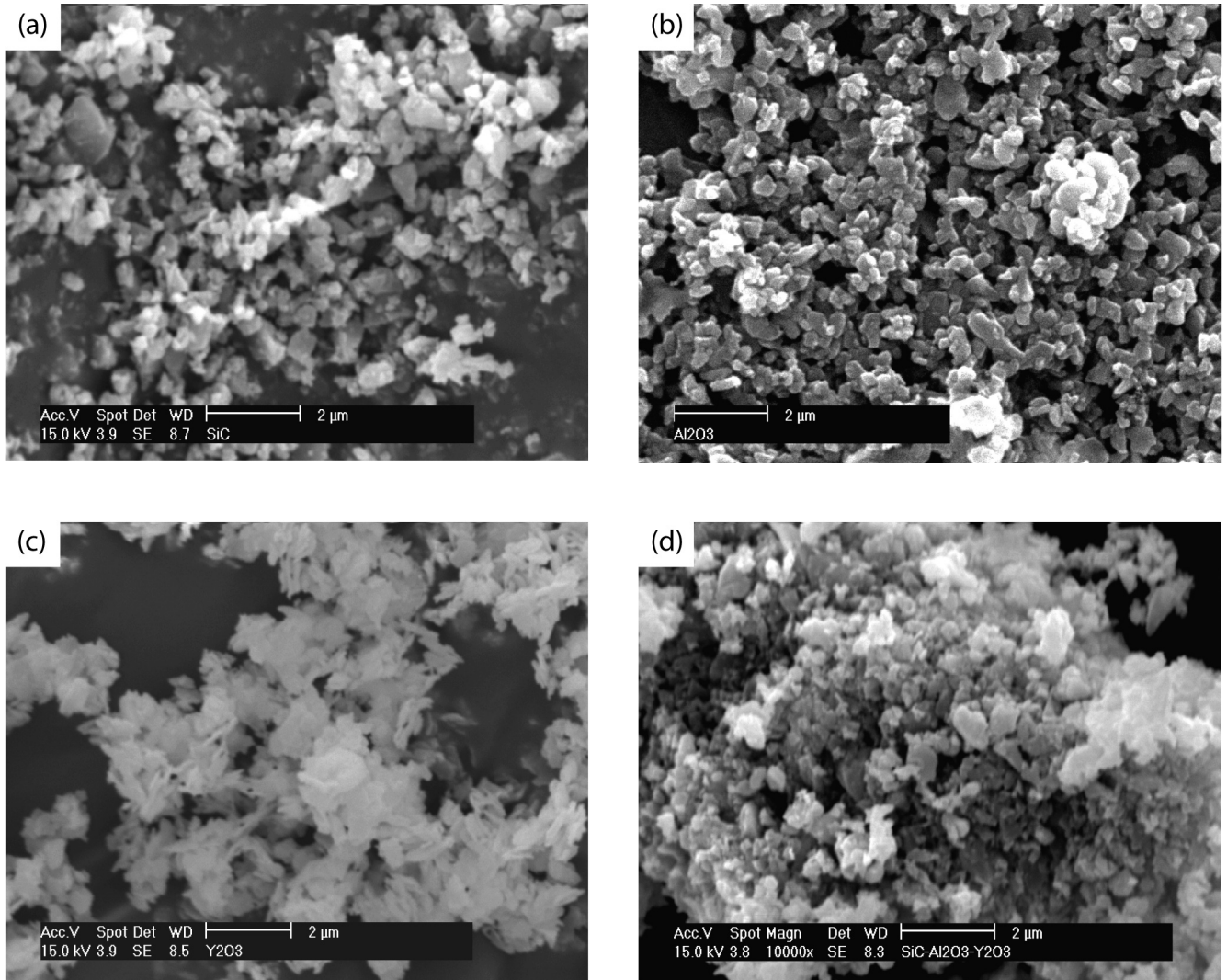


Figura 1: Micrografias de pós, utilizados como matéria-prima, obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) SiC; (b) Al₂O₃; (c) Y₂O₃; (d) mistura SiC:Al₂O₃:Y₂O₃.

[Figure 1- SEM micrographs of powders: (a) SiC; (b) Al₂O₃; (c) Y₂O₃; (d) SiC:Al₂O₃:Y₂O₃ mixture.]

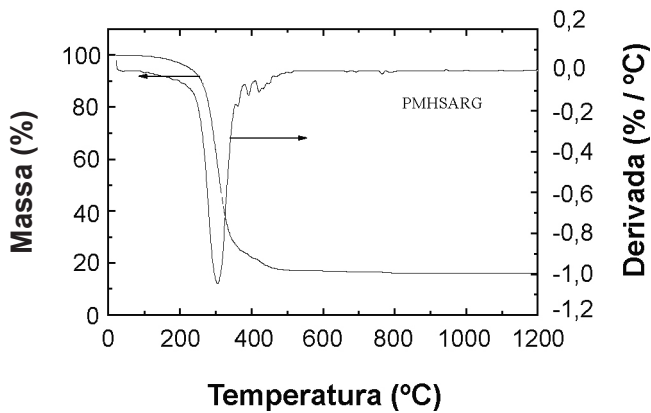


Figura 2: Curvas TG/DTG do polímero PMHS.
[Figure 2: TG/DTG curves of the PMHS polymer.]

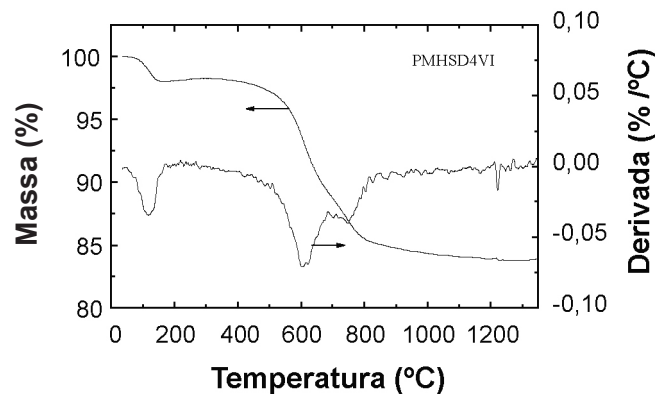
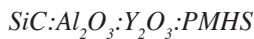


Figura 3: Curvas TG/DTG dos polímeros PMHS:D₄V₁.
[Figure 3: TG/DTG curves of the PMHS:D₄V₁ polymers.]

Na Fig. 3 é mostrada a curva de perda de massa obtida por TG do polímero PMHS:D₄V₁ e respectiva derivada. As curvas de TG dos polímeros PMHS:D₄V₁ mostram que ocorreu pequena perda de massa em aproximadamente 100 °C, provavelmente devido à água fisicamente adsorvida e perda acentuada entre 500 °C e 700 °C, correspondente à liberação de voláteis orgânicos, como CH₄ e C₂H₄ [35]. A partir de 700 °C ocorre o processo de ceramização do material. A perda de massa, após cerca de 900 °C, é muito pequena. A massa remanescente foi em torno de 83%; esta mistura de polímeros apresenta, portanto, maior rendimento cerâmico que o PMHS.

O início do processo de degradação térmica de polissiloxanos é devido, principalmente, a reações que ocorrem por meio de rearranjos inter e intracadeias, gerando estruturas voláteis [36]. A degradação ocorre, em geral, devido à quebra de ligações do Si-O, que constituem sua cadeia principal [36].

Os resultados referentes aos materiais com adição de PMHS e PMHS:D₄V₁ serão apresentados separadamente já que os materiais poliméricos possuem características bem distintas, levando-se em conta os tratamentos térmicos utilizados neste trabalho.



Os resultados de densidade aparente, perda de massa durante a sinterização e perda de massa prevista de amostras SAY com 1% e 5% de PMHS, pirolisadas (500 °C ou 900 °C) e sinterizadas (1850 °C ou 1950 °C) em atmosfera de argônio estão apresentados na Tabela II.

O valor de densidade aparente do material sinterizado, Tabela II, foi 2,4 g/cm³ para os materiais

Tabela II - Densidades aparentes, perdas de massa durante sinterização e perdas de massa previstas para as amostras SAY com PMHS.

[Table III - Apparent densities, loss of mass during sintering and loss of mass expected for SAY specimens with PMHS.]

Amostras	ρ_{aparente} (g/cm ³)	PM B → A (%)	PMP (%)
SAY0/1850	2,4	6,0	-----
SAY0/1950	3,1	8,0	-----
SAY1H-5/1850	2,4	8,4	6,8
SAY1H-5/1950	3,0	10,0	8,7
SAY1H-9/1850	2,4	8,7	6,8
SAY1H-9/1950	3,0	9,8	8,7
SAY5H-5/1850	2,4	10,4	9,8
SAY5H-5/1950	3,1	13,0	11,7
SAY5H-9/1850	2,4	9,5	9,8
SAY5H-9/1950	2,9	15,7	11,7

sinterizados a 1850 °C e aproximadamente 3,0 g/cm³ para os corpos-de-prova sinterizados a 1950 °C. A adição da fase polimérica, tanto de 1% quanto de 5% de PMHS, praticamente não alterou a densidade para as duas temperaturas utilizadas. A temperatura de sinterização de 1850 °C não foi suficiente para que houvesse boa densificação das amostras e as mesmas apresentaram perda de massa inferior às sinterizadas a 1950 °C. As densidades relativas das amostras (% DT) não foram calculadas, pois não foi possível determinar as densidades teóricas das amostras. A temperatura mais adequada para que haja boa densificação de cerâmicas à base de SiC é aproximadamente 1950 °C e depende dos aditivos utilizados [3]. O aumento da perda de massa das amostras contendo polímeros, em relação às amostras padrões foi expressivo, e é dependente da quantidade de polímero adicionado. Embora tenha sido utilizado cadinho fechado e cama protetora para minimizar a perda de massa

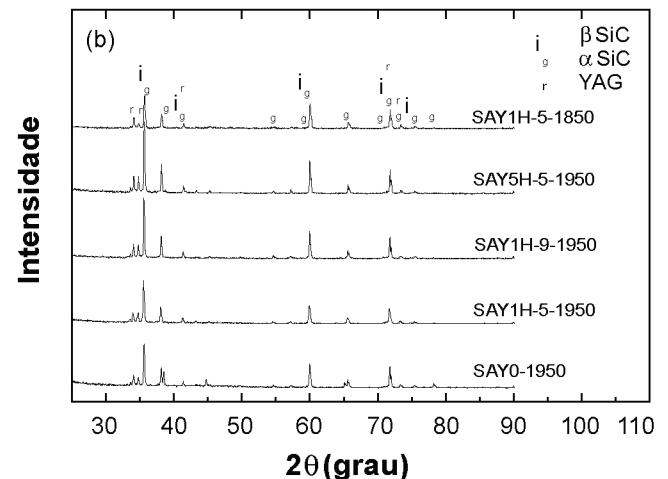
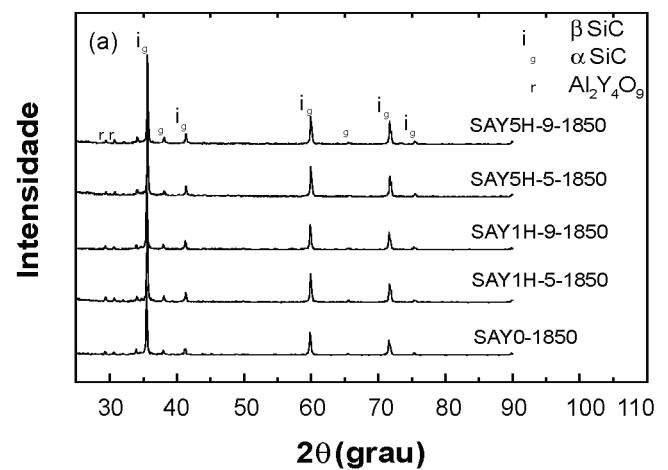


Figura 4: Difratomogramas de raios X das amostras SAY com PMHS, pirolisadas e sinterizadas em atmosfera de argônio: (a) 1850 °C; (b) 1950 °C.

[Figure 4- X-Ray diffraction patterns of specimens with PMHS after pyrolysis and sintering in argon atmosphere: (a) 1850 °C; (b) 1950 °C.]

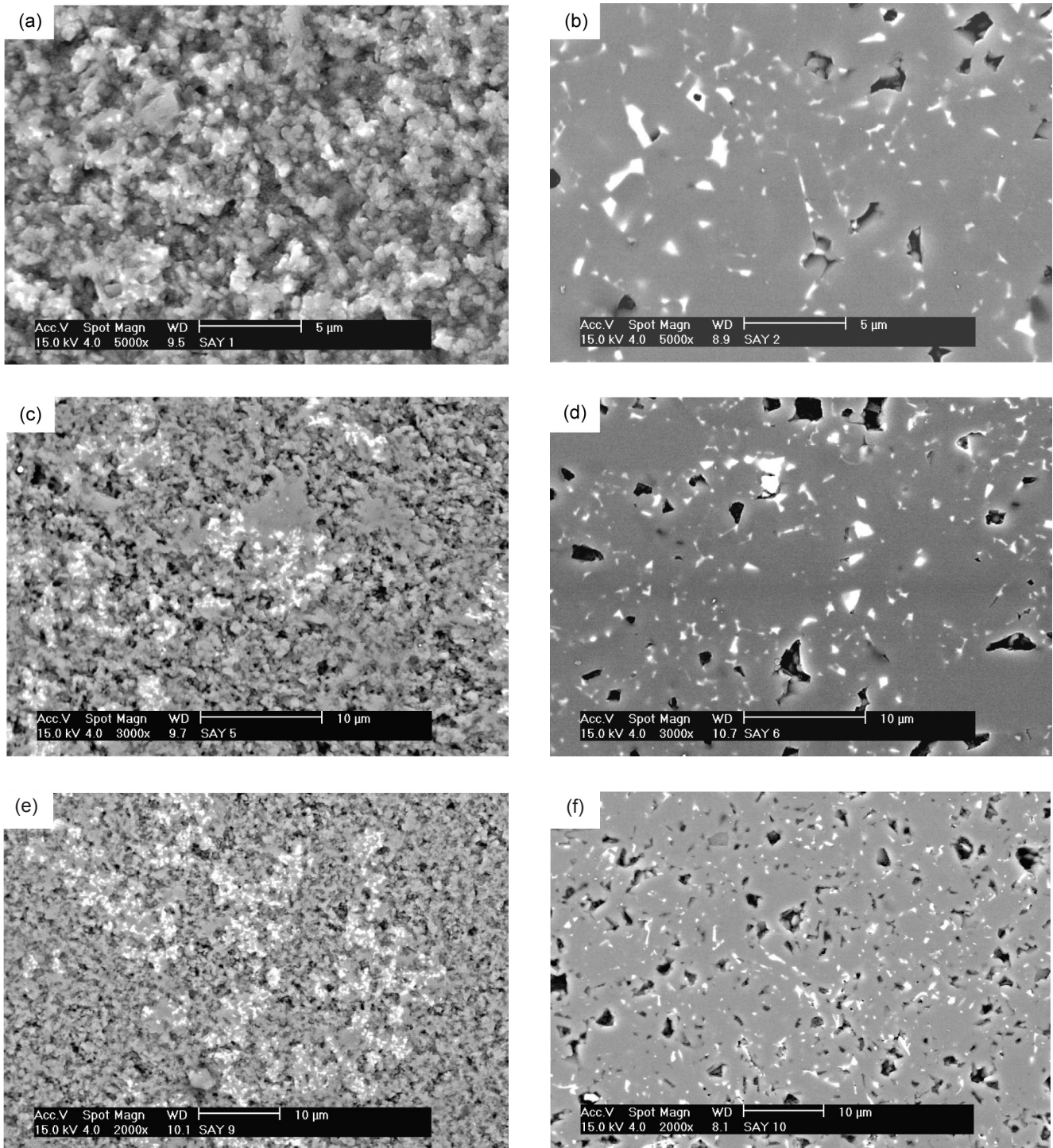


Figura 5: Micrografias de superfícies polidas observadas em MEV: a- SAY0 - 1850 (padrão), b- SAY0-1950 (padrão), c- SAY1H-9-1850, d- SAY1H-5-1950, e- SAY5H-9-1850 e f- SAY5H-9-1950.

[Figure 5- Scanning electron microscopy micrographs of polished samples: a- SAY0-1850 (pattern), b- SAY0-1950 (pattern), c- SAY1H-9-1850, d- SAY1H-5-1950, e- SAY5H-9-1850 e f- SAY5H-9-1950.]

no processo de sinterização, a mesma foi muito alta. Pode ter formado fases devido a reação entre SiC, Al_2O_3 e Y_2O_3 e elementos provenientes do polímero precursor cerâmico e ter ocorrido volatilização das mesmas.

Difratogramas das amostras sinterizadas a 1850 °C e a

1950 °C são mostrados nas Figs. 4a e 4b, respectivamente.

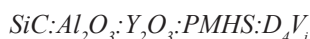
Embora a identificação de polítipos de SiC seja complexa devido à superposição dos picos de difração, foi constatado que as amostras $\text{SiC}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Y}_2\text{O}_3$ com PMHS possuem α -SiC e β -SiC. Fases secundárias cristalinas foram observadas,

como aluminato de ítrio, ($Al_2Y_4O_9$), nas amostras sinterizadas a 1850 °C e YAG, ($Al_5Y_3O_{12}$), nas sinterizadas a 1950 °C. Dependendo da composição e da temperatura de tratamento térmico utilizados, fatores que afetam a viscosidade da fase líquida formada, tem-se a cristalização de diferentes fases. Não houve diferença nos difratogramas de raios X das Figs. 4a e 4b para amostras com adição e sem adição de polímero, e a principal fase formada foi SiC.

As microestruturas típicas das amostras sinterizadas a 1850 °C e a 1950 °C podem ser observadas na Fig. 5.

As amostras sinterizadas a 1850 °C não apresentam densidades altas e pode-se observar nas Figs. 5a, 5c e 5e, que a distribuição do aditivo à base de ítrio (regiões mais claras) não é homogênea; apenas algumas pequenas regiões foram densificadas.

As amostras sinterizadas a 1950 °C, Figs. 5b, 5d e 5f, possuem microestruturas homogêneas, poros intergranulares e fase secundária distribuída entre os grãos de SiC. Nota-se a presença de alguns grãos alongados, identificados nas micrografias 5b e 5d.



Nesta etapa foram adicionadas diferentes porcentagens de polímeros precursores (1%, 5% e 10% de PMHS: D_4V_i), a temperatura de pirólise foi 900 °C, a temperatura de sinterização 1950 °C e a atmosfera utilizada nos dois tratamentos térmicos foi argônio. As densidades aparentes, as perdas de massa durante a sinterização e as perdas de massa previstas são apresentadas na Tabela III.

Tabela III - Densidade aparente, perda de massa após sinterização e perda de massa prevista para as amostras SAY0-1950, SAY1HD-9/1950, SAY5HD-9/1950 e SAY10HD-9/1950.

[Table III - Apparent density, loss of mass after sintering and loss of mass expected for SAY0-1950, SAY1HD-9/1950, SAY5HD-9/1950 and SAY10HD-9/1950 specimens.]

Amostra	ρ_{aparente} (g/cm^3)	PM B→A (%)	PMP (%)
SAY0/1950	$3,13 \pm 0,01$	6,5	-----
SAY1HD-9/1950	$2,97 \pm 0,01$	22,5	6,6
SAY5HD-9/1950	$2,94 \pm 0,01$	25,5	7,0
SAY10HD-9/1950	$2,81 \pm 0,01$	26,4	7,6

As densidades dos materiais com adição de polímeros foram inferiores à da amostra de referência e quanto maior a quantidade de polímero PMHS: D_4V_i , menor a densidade obtida. As temperaturas de sinterização dos materiais utilizados são elevadas, o que pode provocar volatilização

dos polímeros adicionados, que devem “arrastar” aditivos óxidos prejudicando a densificação. Nota-se que a perda de massa é expressiva apesar das análises por TG indicarem menor perda de massa para a mistura destes polímeros. De acordo com a análise termogravimétrica, a massa remanescente do polímero PMHS: D_4V_i é aproximadamente 83%, em temperatura de até 1350 °C. Os valores de perda de massa foram consideravelmente superiores aos previstos, e as densidades das amostras com 5% de PMHS sinterizadas a 1950 °C são semelhantes às com PMHS: D_4V_i .

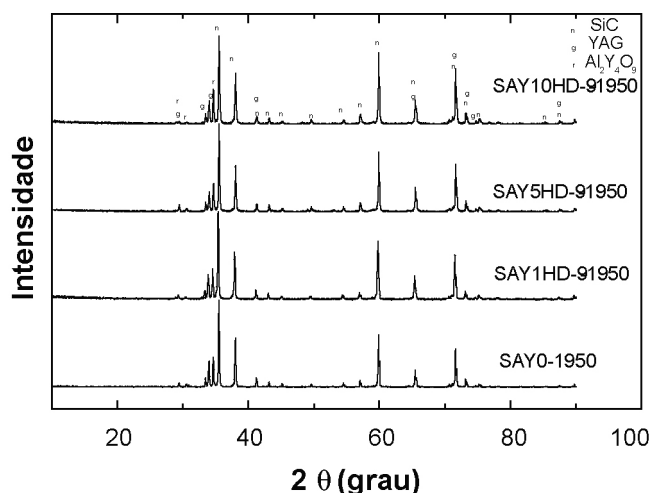


Figura 6: Difratogramas de raios X dos compósitos com PMHS: D_4V_i , pirólisados e sinterizados em atmosfera de argônio.

[Figure 6: X-ray diffraction patterns of specimens with PMHS: D_4V_i after pyrolysis and sintering in argon atmosphere.]

Os difratogramas de raios X das amostras SAY0, SAY1HD-9/1950, SAY5HD-9/1950 e SAY10HD-9/1950 são mostrados na Fig. 6.

Além de SiC foi observada também a presença de $Al_2Y_4O_9$ e YAG em todas as amostras analisadas. Portanto, independente da concentração de PMHS: D_4V_i adicionada, as fases formadas foram as mesmas. Os materiais à base de SiC com a adição de apenas PMHS, sinterizados a 1850 °C também apresentaram $Al_2Y_4O_9$ (óxido de alumínio e ítrio); já nos sinterizados a 1950 °C foram detectadas as fases SiC e YAG (Fig. 4). Segundo o diagrama de equilíbrio Al_2O_3 - Y_2O_3 [37] as fases $Al_2Y_4O_9$, e $Al_5Y_3O_{12}$ (YAG), são passíveis de serem formadas nas condições de tratamentos térmicos empregados. Por outro lado o Si proveniente do polímero não reagiu com os aditivos utilizados.

As microestruturas típicas das amostras SAY0-1950, SAY1HD-9/1950, SAY5HD-9/1950 e SAY10HD-9/1950 são mostradas na Fig. 7.

Em todas as amostras sinterizadas a 1950 °C os pontos triplos são, em geral, constituídos de fase secundária com ângulo diedro pequeno, o que indica boa molhabilidade durante a sinterização [38]. Pode-se observar na Fig. 7 “linhas retas relativamente extensas” devido aos contornos

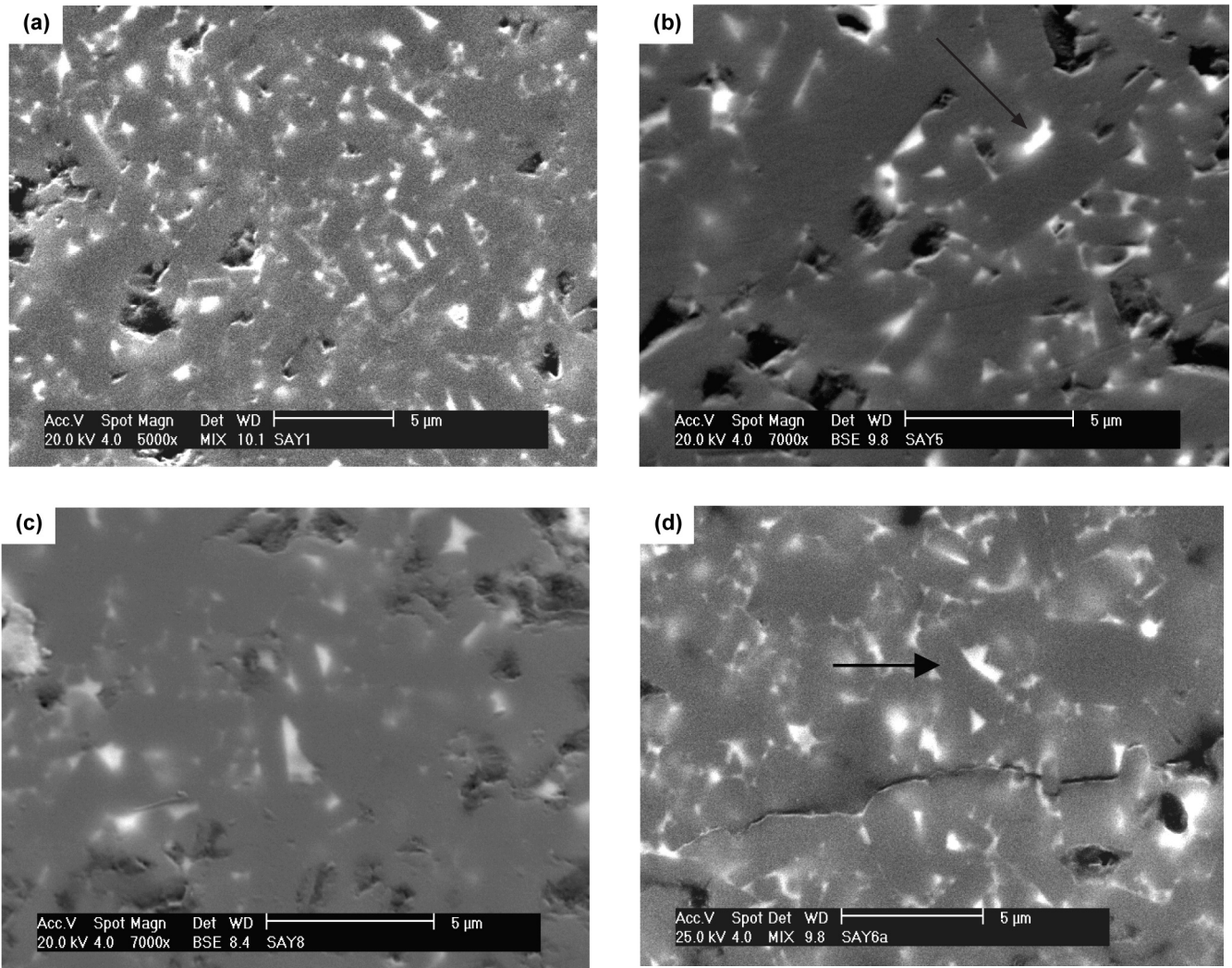


Figura 7: Micrografias obtidas por MEV: a- SAY0-1950; b- SAY1HD-9-1950; c- SAY5HD-9-1950; d- SAY10HD-9-1950.

[Figure 7: Scanning electron microscopy micrographs of polished samples: a- SAY0-1950 b- SAY1H-9-1950, c- SAY5HD-9-1950, d- SAY10HD-9-1950.]

de grãos alongados de SiC, indicados por setas. Na Fig. 7d também há grãos alongados, identificados nas micrografias, podendo-se observar trincas entre os grãos, introduzidas durante ensaio de impressão Vickers, “cortando” alguns deles. O mecanismo de tenacificação predominante é por deflexão de trincas, que é o mais comum para cerâmicas à base de SiC. Aparentemente não houve influência na microestrutura das amostras devido à adição dos polímeros PMHS e PMHS:D₄V_i.

Na Tabela IV são apresentados os valores de dureza Vickers das amostras SAY0/1950, padrão, SAY1HD-9/1950, SAY5HD-9/1950 e SAY10HD-9/1950.

Os valores de dureza para amostras SAY com 1%, 5% e 10% de PMHS:D₄V_i foram próximos, o que significa que a quantidade de aditivos não interferiu na dureza do material. Porém foram inferiores à dureza obtida para amostra padrão, SAY0-1950.

Em pesquisa sobre sinterização via fase líquida de amostras de SiC:Al₂O₃:SiO₂:Y₂O₃, sinterizadas a 1950 °C por 1 h em

Tabela IV - Dureza Vickers das amostras SAY0/1950, SAY1HD-9/1950, SAY5HD-9/1950 e SAY10HD-9/1950.

[Table IV - Vickers hardness of the specimens SAY0/1950, SAY1HD-9/1950, SAY5HD-9/1950 and SAY10HD-9/1950.]

Amostra	H _v (GPa)
SAY0-1950	20,5 ± 1,8
SAY1HD-9/1950	17,4 ± 1,1
SAY5HD-9/1950	18,7 ± 1,2
SAY10HD-9/1950	18,6 ± 1,4

argônio, obteve-se densidade média 3,0 g/cm³ e dureza Vickers aproximadamente 21,3 GPa [39]. Em trabalho à base de SiC com Al₂O₃ e Y₂O₃ como aditivos, sinterização a 1950 °C por 1 h em atmosfera de argônio, obteve-se aproximadamente 97,5% D.T e 18,2 GPa de dureza Vickers [40]. Portanto, os valores

de densidade para amostras à base de SiC com PMHS e de dureza para amostras com PMHS:D₄V₁ foram próximos dos publicados.

CONCLUSÕES

As amostras à base de carbetos de silício com adição de PMHS atingiram densidade de aproximadamente 3,0 g/cm³ quando pirolisadas a 900 °C/1 h e sinterizadas a 1950 °C/1 h e 2,4 g/cm³ para sinterização a 1850 °C/1 h, em atmosfera de argônio. Em relação às amostras com PMHS:D₄V₁ a que apresentou maior densidade foi SAY1HD-9/1950, 2,97 g/cm³. Os valores de densidade das amostras com PMHS foram próximos aos encontrados na literatura.

A distribuição de óxido de ítrio nas amostras com PMHS sinterizadas a 1850 °C não foi homogênea e apenas algumas pequenas regiões foram densificadas. As amostras sinterizadas a 1950 °C possuem microestrutura relativamente homogênea, poros intergranulares, fase secundária distribuída entre os grãos de SiC, apresentando alguns grãos alongados.

As amostras com PMHS:D₄V₁ apresentam “linhas retas relativamente extensas” devido aos contornos de grãos alongados de SiC e o mecanismo de tenacificação predominante é por deflexão de trincas.

Em relação à difração de raios X, observando-se o aumento de α SiC frente ao de β SiC para as amostras com adição de apenas PMHS, sinterizadas a 1850 °C, pode-se inferir que houve uma transformação fase.

Os valores de dureza para amostras à base de SiC com PMHS:D₄V₁ foram próximos aos publicados.

A obtenção de cerâmicas utilizando pequenas adições de polímeros precursores cerâmicos pode auxiliar na conformação de peças com geometria complexa.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro, ao CCN/IPEN pelos ensaios de picnometria de hélio e ao Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da USP por disponibilizar os equipamentos para os ensaios de dureza.

REFERÊNCIAS

- [1] P. G. Neudeck, Recent progress in silicon carbide semiconductor electronics technology, NASA Lewis Research Center, USA (1999).
- [2] J. S. Reed, Principles of Ceramics Processing, John Wiley & Sons, Inc., USA (1995).
- [3] V. A. Izhevskiy, L. A. Genova, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani, Key Eng. Mater. **189** (2001) 173.
- [4] Y. Zhou, K. Hirao, M. Toriyama, H. Tanaka, J. Mater. Res. **14**, 8 (1999) 3363.
- [5] Y. W. Kim, Y. S. Chun, T. Nishimura, M. Mitomo, Y. H. Lee, Acta Mater. **55** (2007) 727.
- [6] J. V. C. Souza, C. Santos, C. A. Kelly, O. M. M. Silva, Int. J. Ref. Met. Hard Mater. **25** (2007) 77.
- [7] J. Marchi, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani, J. Am. Ceram. Soc. **86** (2003) 1208.
- [8] V. A. Izhevskiy, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani, J. Am. Ceram. Soc. **88** (2005) 1115.
- [9] M. Castillo-Rodríguez, A. Muñoz, A. Domingues-Rodríguez, J. Eur. Ceram. Soc. **26** (2006) 2397.
- [10] K. Negita, J. Am. Ceram. Soc. **69** (1986) C-308.
- [11] Y. W. Kim, M. Mitomo, H. Hirotsuru, J. Am. Ceram. Soc. **80** (1997) 99.
- [12] G. D. Zhan, R. J. Xie, M. Mitomo, Y. W. Kim, J. Am. Ceram. Soc. **84** (2001) 945.
- [13] F. K. Dijen, E. Mayer, J. Eur. Ceram. Soc. **16** (1996) 413.
- [14] T. Grande, H. Sommerset, E. Hagen, K. Wilk, M. A. Einarsrud, J. Am. Ceram. Soc. **80** (1997) 1047.
- [15] S. Baud, F. Thèvenot, A. Pisch, C. Chatillon, J. Eur. Ceram. Soc. **23** (2003) 1.
- [16] H. Schmidt, P. Buhler, P. Greil, Conference of ECRS, Italy (1995).
- [17] P. Greil, J. Am. Ceram. Soc. **78** (1995) 835.
- [18] A. Rahimi, P. Shokolahi, Int. J. Inorg. Mat. **3**, (2001) 843.
- [19] R. M. Rocha, Obtenção e caracterização de cerâmicas no sistema Si-Al-O-N-C empregando pirólise de misturas de polissiloxano e cargas, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, S. Paulo, SP (2004).
- [20] B. Hardman, A. Torkelson, Silicones. in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, USA (1989).
- [21] J. S. Lee, T. Yano, J. Eur. Ceram. Soc. **24** (2004) 25.
- [22] P. Colombo, M. Modesti, J. Am. Ceram. Soc. **3** (1999) 573.
- [23] P. Colombo, T. Gambaryan-Roisman, M. Scheffler, P. Buhler, P. Greil, J. Am. Ceram. Soc. **84** (2001) 2265.
- [24] M. Ade, J. Haubelt, J. Eur. Ceram. Soc. **23** (2003) 1079.
- [25] P. Colombo, K. Perini, E. Bernardo, T. Capetelleti, G. Maccagnan, J. Am. Ceram. Soc. **86** (2003) 1025.
- [26] O. Goerke, E. Feike, T. Heine, A. Trampert, H. Schubert, J. Eur. Ceram. Soc. **24** (2004) 2141.
- [27] M. A. Schiavon, G. D. Sorarù, I. V. P. Yoshida, J. Non-Cryst. Solids **348** (2004) 156.
- [28] P. Greil, M. Seibold, T. Erny, MRS Proc., USA, **274** (1992) 155.
- [29] T. Erny, D. Suttor, P. Greil., 4th Eur. Ceram. Soc., Conf., Italy (1995).
- [30] J. Cordelair, P. Greil. J. Eur. Ceram. Soc. **20** (2000) 1947.
- [31] M. Hörz, A. Zern, F. Berger, J. Haug, K. Müller, F. Aldinger, M. Weinmann, J. Eur. Ceram. Soc. **25** (2005).
- [32] M. Sternitzke, B. Derby, R. J. Brook, J. Am. Ceram. Soc. **81** (1998) 41.
- [33] A. L. E. Godoy, Estudo da influência da adição de polímeros precursores cerâmicos na sinterização de SiC e Al₂O₃, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, S. Paulo, SP (2006) 134.
- [34] T. Michalet, M. Parlier, F. Beclin, R. Duclos, J.

Crampon, J. *Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 143.

[35] M. A. Schiavon, E. Radovanovic, I. V. P. Yoshida, *Powder Tech.* **123** (2002) 232.

[36] J. D. Jovanovic, M. N. Govedarica, P. R. Dvornic, I. G. Popovic, **61** (1998) 87.

[37] N. A. Toropov, I. A. Bondar, X. S. Galakhov, X. S. Nikogosyan, N. V. Vinogradova, *Ser. Khim.* **7** (1964) 1162, *apud* Phase Diagrams for Ceramists, The Am. Ceram. Soc., USA (1969).

[38] R. German, *Liquid Phase Sintering*, Plenum Press, USA (1985).

[39] J. Marchi, *Sinterização via fase líquida de cerâmicas à base de carbetos de silício com aditivos óxidos utilizando planejamento de experimentos*, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, S. Paulo, SP (2003) 257.

[40] J. H. She, K. Ueno, *Mater. Res. Bull.* **34** (1999) 1629. (*Rec. 13/09/2007, Ac. 27/12/2007*)