

# Nanocompósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC sinterizados por “spark plasma sintering” (SPS)

*( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC nanocomposites sintered by spark plasma sintering)*

V. Trombini<sup>1</sup>, E. M. J. A. Pallone<sup>1</sup>, Z. A. Munir<sup>2</sup>, R. Tomasi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Engenharia e Ciencia dos Materiais, Universidade de S. Francisco, Itatiba, SP, Brasil

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of California, Davis, CA, USA

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, S. Carlos, SP, Brasil

## Resumo

O nanocompósito (alumina-carbeto de silício) vem sendo estudado extensivamente em função do resultados promissores encontrados quanto a propriedades mecânicas. Usualmente o processamento desse material envolve um alto custo, pois para a obtenção de materiais densos é necessária a utilização de prensagem a quente. Uma alternativa mais recente para a sinterização de cerâmicas nanocristalinas é a sinterização por plasma (Spark Plasma Sintering - SPS). Nesse trabalho, pós de alumina contendo 5% vol de inclusões de SiC foram sinterizados por SPS em temperaturas variando de 1500 a 1600 °C usando diferentes tempos de patamar. Os corpos de prova foram analisados por meio da determinação da densidade aparente, microscopia eletrônica de varredura e microdureza Vickers. Os resultados mostraram que as melhores condições para a obtenção de uma microestrutura com tamanho de grãos próximos ao tamanho das partículas do pó inicial foi com temperatura de 1500 °C e tempo de patamar 7 min.

**Palavras-chave:** spark plasma sintering, alumina, SiC, nanocompósito.

## Abstract

*(Alumina-silicon carbide) nanocomposite has been extensively studied due to its promising results regarding its mechanical properties. The processing of this material usually involves high cost, once the use of hot pressing is necessary for obtaining dense materials. A more recent alternative for sintering nanocrystalline ceramics is the Spark Plasma Sintering - SPS. In this work alumina powders with 5%vol SiC inclusions were sintered using the SPS method at temperatures varying from 1500 to 1600 °C, using different holding times. The effect of temperature and hold time on density and microstructure was investigated. The best results in microstructure and microhardness measurements were shown at 1500 °C and time of landing of 7 min.*

**Keywords:** spark plasma sintering, alumina, SiC, nanocomposite.

## INTRODUÇÃO

No final da década de 80 surgiram grandes expectativas nos materiais nanoestruturados em função dos excelentes resultados de resistência mecânica e tenacidade. O grande interesse despertado na comunidade científica em relação a esses materiais surgiu não somente por esses resultados, mas também pela melhoria em outras propriedades tais como dureza, fluência e resistência ao desgaste [1].

Niihara e cols. [2-4] foram os pioneiros a estudar e encontrar resultados considerados excepcionais em nanocompósitos de alumina-SiC. Adições de 5% vol de SiC ultra-fino aumentaram a resistência à flexão da alumina de 350 MPa para 1 GPa e a tenacidade à fratura de 3,5 para 4,8 MPa/m<sup>1/2</sup>. Resultados ainda superiores foram encontrados quando esse material foi submetido a tratamento térmico a 1300 °C por 2 h em atmosfera de argônio, chegando a valores de resistência a flexão de 1,5 GPa [5, 6]. No entanto, a adição de partículas ultra-finas de SiC em matriz de alumina leva ao aumento de temperatura inicial de retração e na temperatura

final de sinterização quando comparadas com alumina sem adição de inclusões processada nas mesmas condições.

Os mecanismos pelo quais as inclusões com tamanho nanométrico levam a diminuição na taxa de densificação dos corpos cerâmicos não são muito bem conhecidos. Foram propostas duas explicações possíveis para o caso do SiC: (a) a presença de partículas finas de SiC nos contornos de grão da alumina pode limitar a difusão dos átomos para os poros e (b) a possível dificuldade em remover material da interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ , se a partícula inclusa estiver sobre o contorno de grão da matriz, o que poderá inibir o processo de densificação [6]. Outra possibilidade está ligada ao efeito de “ancoramento” (*pinning*) gerado pelas partículas da segunda fase que atuam como uma barreira física na retração da alumina, dificultando assim o processo de densificação [7-9]. Esse efeito é mais importante na inibição do crescimento de grão durante a sinterização, o que muitas vezes é desejável, mas também pode retardar a densificação.

Para melhorar a sinterabilidade desses nanocompósitos, alguns autores estudam o uso de aditivos de sinterização,

como o MgO [10, 11]. Mesmo com a utilização desses aditivos os nanocompósitos de matriz de alumina são tradicionalmente fabricados pela mistura de pós ultra-finos seguido por prensagem a quente, prensagem isostática a quente ou sinterização sem pressão em temperaturas na faixa de 1500 a 1800 °C, seguida de prensagem isostática a quente (HIP) [2-6].

Uma técnica mais recente para a sinterização de cerâmicas nanocristalinas é a sinterização por plasma (Spark Plasma Sintering - SPS) [14]. Esse processo permite a utilização de temperaturas mais baixas e tempos menores de sinterização, além de produzir densificação com pequeno crescimento de grãos [15, 16]. O método de sinterização por plasma é similar ao método de prensagem a quente; nesse método o pó é prensado uniaxialmente em um molde de grafite e pulsos de voltagem com altas correntes são aplicados diretamente no molde e no pó. O pó é aquecido pela descarga entre as partículas e pela corrente através do molde de grafite. Devido às descargas, as superfícies das partículas são ativadas e purificadas e um fenômeno de auto-aquecimento é gerado entre as partículas e assim, a transferência de calor e de massa ocorre rapidamente [14, 15]. O processo de SPS é caracterizado pela alta eficiência térmica devido ao aquecimento direto do molde de grafite e do pó a ser sinterizado pela passagem de altas correntes alternadas. O processo de SPS oferece várias vantagens em relação aos processos convencionais, tais como prensagem a quente (HP), prensagem isostática a quente (HIP) e sinterização sem pressão seguida de prensagem isostática a quente, incluindo a facilidade de operação, alta velocidade de sinterização, alta reprodutibilidade, segurança e confiabilidade, além de apresentar menor consumo energético, que é em torno de um terço a um quinto menor do que nos processos apresentados acima [14]. Devido às vantagens apresentadas por essa técnica é esperado que ocorra um aumento no uso do processo de SPS na fabricação de vários materiais, tais como: compostos intermetálicos, cerâmicas reforçadas com fibras, compósitos de matriz metálica e materiais nanocristalinos, os quais são difíceis de sinterizar utilizando métodos convencionais [14].

Baseando-se nas excelentes vantagens apresentadas pela técnica de SPS, vários pesquisadores vem estudando a sua utilização na sinterização de diferentes materiais [14]. Estudos recentes [18] apresentaram excelentes resultados utilizando a técnica de SPS para sinterizar nanocompósitos de alumina contendo 5%vol de SiC, obtendo compactos densos em curtos tempos de sinterização e com temperatura 200 °C menor do que as utilizadas na prensagem a quente. Nanocompósitos de alumina contendo 5%vol de inclusões nanométricas de zircônia foram sinterizados por SPS usando uma temperatura de 1300 °C e tempo de patamar 2 min, condições estas que possibilitaram a obtenção de amostras com microestrutura refinada com tamanho de grão próximos ao tamanho das partículas do pó inicial e valores de microdureza de aproximadamente 22 GPa [19].

No presente trabalho amostras de alumina contendo 5%vol de inclusões nanométricas de carbeto de silício foram

sinterizadas utilizando-se a técnica SPS, com o intuito de verificar a evolução microestrutural desse nanocompósito variando-se tempo e temperatura de sinterização.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção do nanocompósito foram utilizadas como matérias primas pós comerciais de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pureza de 99,995%, diâmetro médio de partícula 0,2 µm e área superficial específica 13,6 m<sup>2</sup>/g (AKP-53, Sumitomo Chem. Co., Japão) e SiC nanométrico (com tamanho de partículas primárias de 60 a 100 nm, densidade 3,23 g/cm<sup>3</sup>, produzido por Nanophase Technologies Co.). A caracterização do pó de carbeto de silício foi feita pelas medidas de distribuição de tamanho de aglomerados que foram realizadas utilizando um equipamento modelo Capa-700, HORIBA, por determinação da área superficial específica utilizando um medidor Gemini-2370 Micromeritics, e por microscopia eletrônica de transmissão em um microscópio Philips modelo CM120.

Foi preparada uma suspensão da SiC por meio de moagem tradicional em moinho de bolas, utilizando-se 0,5% de defloculante PABA em meio alcoólico e relação de bolas/pó de 5:1 em massa. Esta suspensão foi misturada a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em solução alcoólica por meio de moinho de bolas durante 24 h contendo como aditivos 0,2% de PABA e 0,5% de ácido oléico. Após secagem da mistura em fluxo de ar comprimido, o pó resultante recebeu um pré-tratamento a 300 °C ao ar por 2 h para a eliminação dos componentes orgânicos. Esses pós foram densificados na forma de discos com diâmetro 19 mm, utilizando-se a técnica de SPS, com taxa de aquecimento 200 °C/min, pressão 50 MPa e temperatura entre 1500 e 1600 °C. O equipamento utilizado foi Dr. Sinter modelo SPS-1050 Sumitomo Corp., Japão. O monitoramento da temperatura de sinterização foi realizado com um pirômetro ótico, o qual media a temperatura na parede do molde de grafite. Uma vez obtidas as temperaturas adequadas para a densificação, variou-se o tempo de patamar entre 2 e 17 min para o estudo do efeito das inclusões na inibição do crescimento de grãos da matriz de alumina.

As variáveis de sinterização foram avaliadas pela caracterização das amostras obtidas através da medida de densidade aparente pelo método de Archimedes, microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura em um microscópio Philips-XL30-FEG e microdureza Vickers em um equipamento Buehler 1600-6300, em superfície polida das amostras..

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I apresenta os valores de tamanho de partículas, dado pelo diâmetro esférico equivalente para massa acumulada de 50% (D50) obtido pelo método de sedimentação e o tamanho médio de partículas calculado a partir dos resultados de ASE do pó de SiC utilizado no trabalho.

Os valores de tamanho médio de partículas, obtidos pela área superficial específica são razoavelmente próximos do

Tabela I - Valores de distribuição média de tamanho de partículas ( $D_{50}$ ) e do tamanho médio de partículas obtido pela área superficial específica (ASE) do pó do carbeto de silício.

[Table I - Values of mean particle size distribution and mean particle size obtained using surface area method (SA) from silicon carbide powder.]

Amostra	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Tamanho médio de partículas (nm)
Carbeto de silício	0,8	108

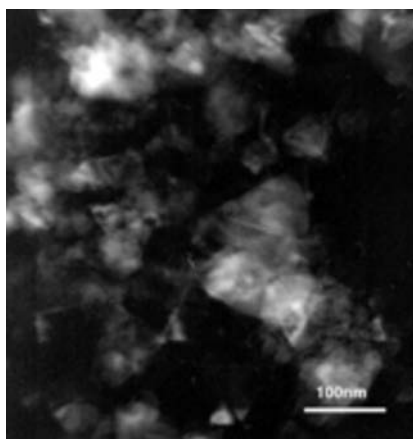


Figura 1: Micrografia obtida com MET do pó nanométrico de carbeto de silício.

[Figure 1: TEM micrograph of SiC nanometric powder.]

tamanho de partículas primárias que se observa na Fig. 1 para o pó de carbeto de silício. Por outro lado, o valor de  $D_{50}$ , mesmo estando abaixo do limite de validade para método de medida utilizado (por sedimentação), pode ser interpretado como uma indicação de que as partículas primárias não se encontram completamente dispersas na suspensão de ensaio, resultado esse que se repete na Fig. 1, onde se observa também que o pó de carbeto de silício, como recebido, encontra-se na forma aglomerados, os quais precisam ser minimizados nos processos de dispersão e mistura com a alumina.

A Tabela II apresenta os valores de densidade aparente para os nanocompósitos de alumina com 5%vol de SiC sinterizados por SPS. Observa-se que foi possível a obtenção de amostras com densidades próximas a 99%DT usando temperatura de 1500 °C. Comparando com os métodos tradicionais de sinterização para os nanocompósitos de alumina/SiC, a temperatura utilizada foi de aproximadamente 250 °C inferior [2-5]. Com base nesses resultados optou-se pela utilização da temperatura de 1500 °C para dar continuidade ao trabalho.

A Tabela III apresenta a densidade aparente das amostras de alumina contendo 5%vol SiC, sinterizadas por

Tabela II - Temperatura x densidade aparente das amostras de alumina com 5%vol de SiC sinterizadas por SPS com patamar de 2 min e pressão 50 MPa.

[Table II - Temperature x apparent density of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with 5vol% of SiC sintered by SPS with holding time 2 min and pressure 50 MPa.]

Alumina com 5%vol de SiC	
Temperatura (°C)	Densidade Aparente (%DT)
1500	98,7
1550	99,6
1600	100

Tabela III - Patamar x densidade aparente das amostras de alumina com 5%vol SiC sinterizada por SPS a 1500 °C.

[Table III - Holding time x apparent density of alumina with 5vol% SiC sintered by SPS at 1500 °C.]

Alumina com 5%vol de SiC	
Patamar (min)	Densidade Aparente (%DT)
2	98,7
7	100
12	100
17	100

SPS a 1500 °C com diferentes tempos de patamar e pressão 50 MPa. Observa-se que o aumento do tempo de patamar de 2 para 7 min possibilitou a obtenção de amostras com densidade aparente próxima de 100%DT. Assim aumentou-se o tempo de patamar para verificar o efeito deste no crescimento de grãos da matriz.

Como pode ser observado na Tabela II, o aumento da temperatura de sinterização para 1600 °C tornou possível a obtenção de amostras com 100%DT. No entanto, quando se observa as micrografias das amostras sinterizadas a 1500 °C e 1600 °C, apresentadas nas Figs. 2a e 2b, respectivamente, fica evidente que o aumento da temperatura provocou um crescimento de grãos indesejado.

As Figs. 3a e 3b apresentam as micrografias das amostras de alumina contendo 5%vol de inclusões de carbeto de silício sinterizadas por SPS a 1500 °C por 7 e 17 min, respectivamente, com pressão de 50 MPa. Observando-se as Tabelas II e III, nota-se que o aumento do tempo de patamar de 2 min para 7 min proporcionou a obtenção de amostras com densidades maiores. Por outro lado, quando comparamos as micrografias das Figs. 2a e 3a nota-se que o aumento do tempo de patamar de 2 para 7 min ocasionou um elevado crescimento de grãos da matriz de alumina. Já ao elevar o tempo de patamar de 7 para 17 min, Figs. 3a e 3b, não ocorreu um aumento significativo no tamanho dos grãos.

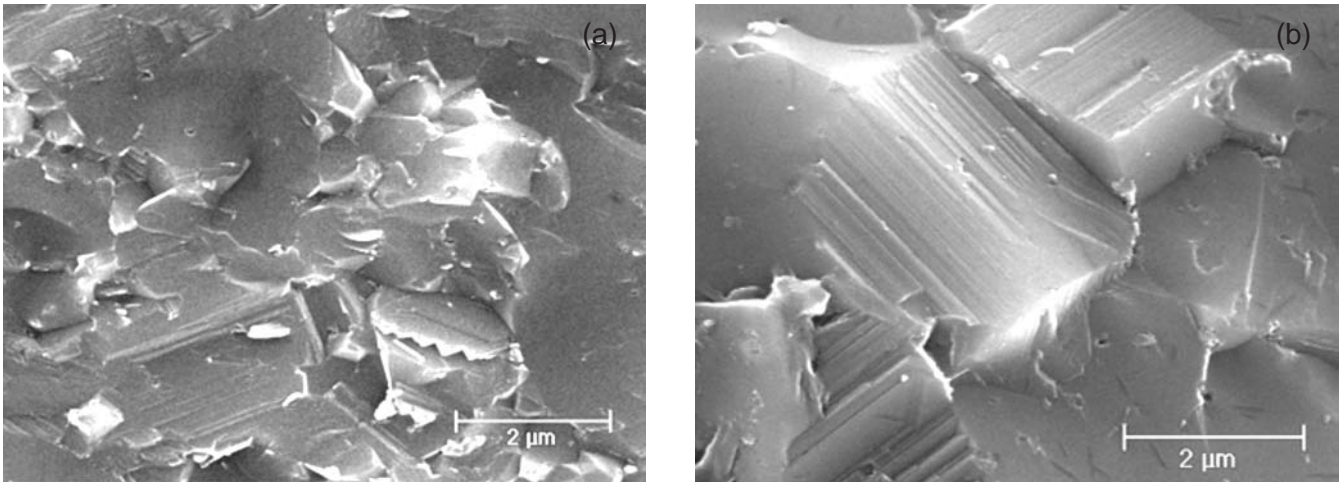


Figura 2. Micrografia das amostras de alumina contendo 5%vol de inclusões de carbeto de silício sinterizadas por SPS com temperatura de (a) 1500 °C e (b) 1600 °C e patamar de 2 min.

[Figure 2: Micrographs of samples of Alumina with 5%vol SiC sintered by Spark Plasma Sintering at (a) 1500 °C/2 min and (b) 1600 °C/2 min, with holding time 2 min.]

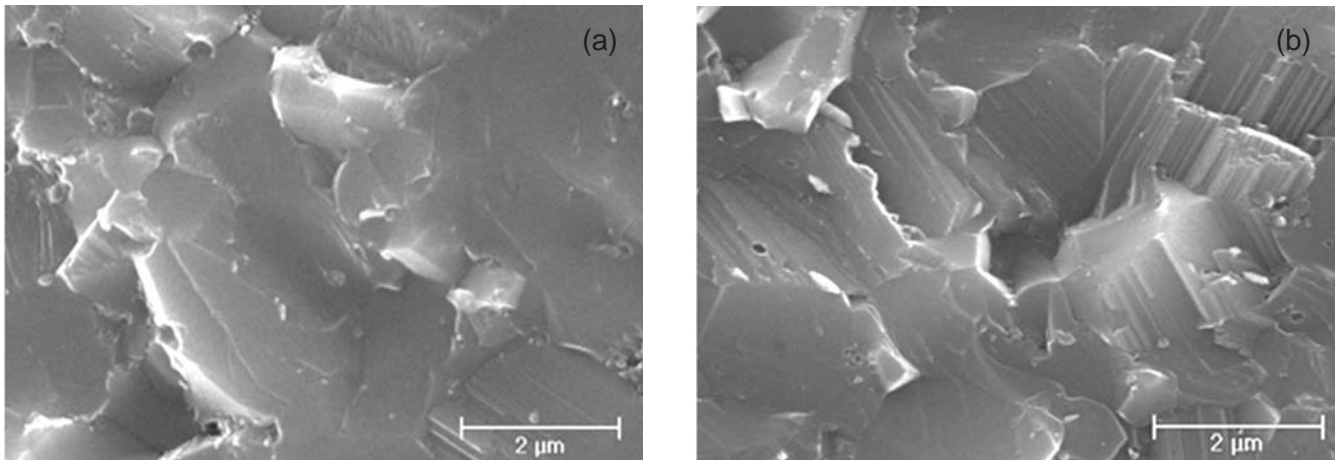


Figura 3: Micrografia das amostras de alumina com 5% vol de inclusões nanométricas de carbeto de silício sinterizadas via SPS com temperatura de 1500 °C com patamar de (a) 7 min e (b) 17 min, com pressão 50 MPa.

[Figure 3: Micrographs of alumina with 5vol% SiC sintered by Spark Plasma Sintering at 1500° C for (A) 7 min and (B) 17 min, with pressure 50 MPa.]

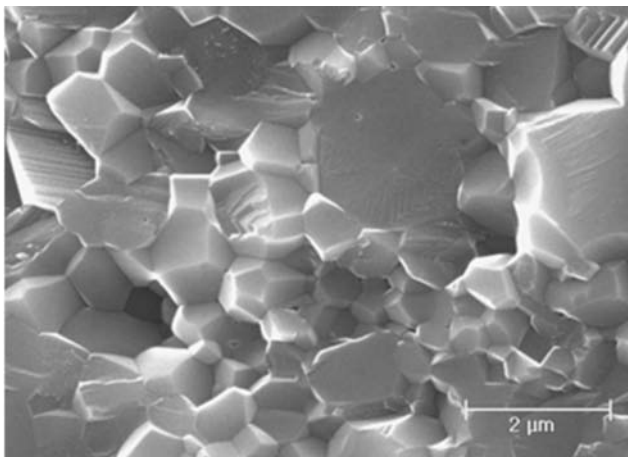


Figura 4. Micrografias obtidas por MEV de amostras de alumina sem adição de inclusões por SPS a 1300 °C/2 min.

[Figure 4: SEM micrographs of samples of alumina without inclusions, sintered by Spark Plasma Sintering at 1300 °C/2 min.]

Tabela IV - Microdureza Vickers das amostras de alumina com 5% vol de SiC sinterizadas por SPS.

[Tabela IV - Vickers microhardness of alumina with 5vol% of SiC sintered by SPS.]

Alumina com 5% vol de SiC		
Temperatura/ tempo de patamar (°C/ min)/min	Densidade Aparente (%DT)	Microdureza Vickers (MPa)
1500/2	98,7	17,6 ± 0,51
1600/2	100	17,9 ± 0,61
1500/7	100	21,1 ± 0,70
1500/17	100	20,0 ± 0,75

Alumina sem inclusões sinterizada por SPS a 1300 °C/2 min; DA=98,6%DT; HV=19,7 GPa.

Quando comparamos as amostras contendo 5%vol de inclusões de SiC sinterizadas em diferentes condições, Figs. 2a e 2b e Figs. 3a e 3b, com a amostra de alumina sem inclusões sinterizada em condições semelhantes, Fig. 4, observa-se que a amostra contendo 5%vol sinterizada a 1500 °C/2 min apresentou tamanho de grãos semelhantes aos da alumina enquanto que as amostras sinterizadas nas demais condições apresentaram grãos maiores que aqueles apresentados pela alumina sem adição de inclusões deixando mais uma vez evidente o baixo desempenho das partículas de carvão de silício na inibição do crescimento de grãos da matriz de alumina. Outro fato importante foi a mudança do tipo de fratura de intergranular para intragranular apresentada pelas amostras contendo inclusões de carvão de silício. A amostra contendo apenas 5%vol de inclusões já apresenta quantidade muito elevada de fratura do tipo intragranular.

Na Tabela IV são apresentados os valores de microdureza Vickers para as amostras de alumina com 5%vol de inclusões nanométricas de SiC sinterizadas em diferentes temperaturas e com diferentes tempos de patamar. Apenas a amostra sinterizada a 1500 °C/7 min apresentou valor de dureza superior aquele apresentado pela alumina sem adição de inclusões esse aumento no valor de dureza pode também estar associado a maior densidade apresentada por esse material, uma vez que a porosidade exerce grande influência na dureza dos materiais cerâmicos. No caso das demais amostras o menor valor de dureza pode estar associado ao maior tamanho de grão apresentado por essas amostras quando comparadas com a amostra de alumina sem inclusões sinterizada em condições semelhantes.

## CONCLUSÕES

Os procedimentos propostos, combinando a desaglomeração dos pós de alumina e de carvão de silício separadamente, por moagem em moinho de bolas, preparação de suspensões alcoólicas defloculadas desses pós e mistura das suspensões, permitiram a obtenção de dispersão homogênea e completa das partículas nanométricas de carvão de silício na matriz de alumina. A utilização da técnica de “Spark Plasma Sintering” tornou possível a obtenção de amostras com densidades superiores a 98%DT, com tempo total de queima de aproximadamente 1 h. A utilização da técnica proporcionou também uma redução de até 250 °C na temperatura de sinterização dos nanocompósitos de alumina/SiC. Entretanto, os valores de microdureza desse nanocompósito ficaram muito próximos àquele apresentado

pela alumina sem adição de inclusões, o que deixa evidente a necessidade de um estudo mais detalhado da sinterização desse material.

## REFERÊNCIAS

- [1] J. Zhao, L. C. Stearns, M. P. Harmer, H. M. Chan, G. A. Meller, R. C. Cook, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 2 (1993) 503.
- [2] K. Niihara, A. Nakahira, G. Sasaki, M. Hirabayashi, *Mater. Res. Soc.* **4** (1989) 129.
- [3] K. Niihara, A. Nakahira, *Particulate strengthened oxide nanocomposites, Advanced Structural Inorganic Composites*, Ed. P. Vicenzini, Elsevier Science Publ., London, UK (1990) 637.
- [4] K. J. Niihara, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **99**, 10 (1991) 974.
- [5] A. Nakahira, K. Niihara, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **100** (1992) 448.
- [6] L. C. Stearns, J. Zhao, M. P. J. Harmer, *J. Eur. Ceram. Soc.* **10** (1992) 473.
- [7] A. S. A. Chinelatto, *Evolução Microestrutural Durante a Sinterização de Pós Finos e de Alta Pureza de Alumina*, Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, S. Carlos, SP (2002).
- [8] J. P. Rigueio, J. Y. Pastor, J. Llorca, M. Elices, P. Miranzo, J. S. Moya, *Acta Mater.* **46**, 15 (1998) 5399.
- [9] H. Z. Wang, L. Gao, J. H. Guo, *Ceram. Int.* **26** (2000) 391.
- [10] S. K. C. Pillai, B. Baron, M. J. Pomeroy, S. J. Hampshire, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 3317.
- [11] A. M. Cock, I. P. Shairo, R. I. Todd, S. G. J. Roberts, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 9 (2005) 2354.
- [12] J. Wang, S. Y. Lim, S. C. Ng, C. H. Chew, L. M. Gan, *Mater. Lett.* **33** (1998) 273.
- [13] A. S. A. Chinelatto, E. M. J. A. Pallone, R. Tomasi, *Acta Microscopica, Supplement A* (2001) 405.
- [14] M. Tokita, in *Proc. 2000 Powder Metallurgy World Cong.*, Kyoto, Japan (2000) 729.
- [15] V. Mamedov, *Powder Metallurgy* **45**, 4 (2002) 322.
- [16] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *J. Mater. Sci.* **41** (2006) 763.
- [17] R. S. Mishra, A. K. Mukherjee, *Mater. Sci. Eng. A* **287** (2000) 178.
- [18] L. Gao, H. Z. Wang, J. S. Hong, H. Miyamoto, K. Miyamoto, Y. Nishikawa, D. D. L. Torre, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 609.
- [19] V. Trombini, E. M. J. A. Pallone, Z. A. Munir, R. Tomasi, *Cerâmica* **53** (2007) 62.  
(*Rec. 10/01/2008, Ac. 17/04/2008*)