

# SINTERIZAÇÃO DO SiC NANOMÉTRICO ADITIVADO COM ALUMINA E ÍTRIA POR Prensagem a quente\*

Danilo Abílio Corrêa Gonçalves<sup>1</sup>

Ricardo Leite Dias<sup>2</sup>

Gisele Teixeira Saleiro<sup>3</sup>

Francisco Cristóvão Lourenço de Melo<sup>4</sup>

José Brant de Campos<sup>5</sup>

Maria Aparecida Pinheiro dos Santos<sup>6</sup>

Eduardo de Sousa Lima<sup>7</sup>

## Resumo

Esta pesquisa analisou o processamento do pó de SiC nanométrico com adições de 1 e 5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Corpos verdes cilíndricos foram conformados por prensagem uniaxial e isostática e sinterizados por prensagem a quente a 1800 e 1850 °C, pelo tempo de 30 min em atmosfera inerte de Ar. Os pós, como recebidos, foram examinados quanto sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura. As amostras sinterizadas foram caracterizadas por MEV da superfície de fratura, medidas de densidade, porosidade, ensaios de dureza e tenacidade à fratura. Foi possível obter densificação acima de 90% em grupos com 5% de aditivos, dureza na faixa de 21 a 25 GPa, e a tenacidade à fratura situou-se entre 3,10 e 6,12 MPa.m<sup>1/2</sup>. Pelos resultados e discussões apresentadas, averiguou-se ser possível sinterizar SiC por prensagem a quente em presença de fase líquida a partir de pós nanométricos, obtendo-se elevada densificação, dureza e tenacidade a fratura compatíveis com a literatura.

**Palavras-chave:** Carbetto de silício; Prensagem a quente; Propriedades mecânicas.

## SINTERIZATION OF NANOMETRIC SiC ADDITIVATED WITH ALUMINA AND YTTRIA BY HOT PRESSING

## Abstract

This research analyzed the processing of nanometric SiC powder with additions of 1 and 5% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cylindrical green bodies were formed by uniaxial and isostatic pressing and sintered by hot pressing at 1800 and 1850 °C, for 30 min in an inert atmosphere of Ar. The powders, as received, were examined for their morphology by scanning electron microscopy. The sintered samples were characterized by SEM of the fracture surface, density measurements, porosity, hardness tests and fracture toughness. It was possible to obtain densification above 90% in groups with 5% additives, hardness in the range of 21 to 25 GPa, and fracture toughness was between 3.10 and 6.12 MPa.m<sup>1/2</sup>. From the results and discussions presented, it was verified that it is possible to sinter SiC by hot pressing in the presence of liquid phase from nanometric powders, obtaining high densification, hardness and fracture toughness compatible with the literature.

**Keywords:** Silicon carbide; Hot Pressing; Mechanical properties.

1 Engenheiro mecânico, Mestre, Laboratório de Materiais Cerâmicos, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

2 Engenheiro civil, Laboratório de Materiais Cerâmicos, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

3 Química, Doutora, Professora, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estácio de Sá, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

4 Engenheiro de materiais, Doutor, Pesquisador, Divisão de Materiais, Instituto de Aeronáutica e Espaço, São José dos Campos, SP, Brasil.

- 5 *Engenheiro de materiais, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- 6 *Engenheira química, Doutora, Pesquisadora, Divisão de Materiais, Instituto de Pesquisas da Marinha, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- 7 *Engenheiro de materiais, Doutor, Professor, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria brasileira carece de um setor dedicado à produção e à pesquisa de materiais e sistemas de proteção balística para veículos e para proteção pessoal. Haja vista o alto custo para a importação de kits de blindagem, estudos mostram a viabilidade na industrialização nacional do carbeto de silício (SiC) em placas balísticas [1], uma vez que o Brasil é o quinto maior produtor de SiC do mundo [2].

A melhor forma de alcançar a máxima eficiência de um sistema de blindagem é pela sinergia das propriedades de materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos. A cerâmica é colocada à frente do sistema, pois é capaz de resistir à elevada carga de compressão produzida pelo projétil, tendo a capacidade de quebrar sua ponta e fragmentá-lo, conseguindo absorver boa parte de energia cinética [3, 4]. Materiais cerâmicos com elevada dureza (maior que 10 GPa), módulo de elasticidade acima de 300 GPa e boa resistência à flexão (na ordem de 350 MPa), são adequados para o emprego em blindagens balísticas. Contudo, possuem elevado custo (a partir de \$10/kg) e difícil processamento, como é o caso do SiC [5].

A sinterização em presença de fase líquida é um processo de consolidação de alto desempenho, em que mediante a ativação térmica, grãos sólidos coexistirão com uma fase líquida. Este líquido pode ser proveniente de um dos pós, ou da reação entre componentes do sistema. Normalmente os grãos sólidos são solúveis no líquido, que pela ação da capilaridade propicia a atração entre as partículas [6]. A sinterização sem pressão de sólidos covalentes, como o SiC, é facilitada mediante uso de aditivos. Para este fim, o  $Al_2O_3$  e o  $Y_2O_3$  se mostraram eficazes como aditivos de sinterização do SiC. A faixa mais usual de aditivação está na faixa de 5 a 15% em peso [7].

Materiais com grãos nanométricos (abaixo de 100 nm) possuem elevada dureza e resistência mecânica [8]. Há uma melhora significativa da resistência à flexão e da tenacidade do SiC com grãos nanométricos, quando o mesmo é processado sem adição de boro [9]. Ao estudar o comportamento do pó de SiC como reforço em matriz de alumínio, verificou-se que o pó com 50 nm produz maior taxa de densificação a verde em baixas pressões (até 50 MPa), e menor densificação em altas pressões (acima de 200 MPa), quando comparado aos de 1 e 40  $\mu m$  [10].

Este trabalho buscou avaliar a sinterização do pó de SiC nanométrico em presença de fase líquida pelo método de prensagem a quente, a fim de caracterizar parâmetros necessários para obtenção de grãos nanométricos e alta densificação, como: temperatura, pressão e quantidade de aditivos. A qualificação dos materiais produzidos foi em função de sua microestrutura, propriedades físicas e mecânicas.

## 2 DESENVOLVIMENTO

O carbeto de silício,  $\beta$ -SiC, foi adquirido da Sky Spring Nanomaterials Inc., e possui distribuição de tamanho de partícula  $d_{50}$  de 40 nm e pureza acima de 99%. A ítria aplicada foi do tipo REO da Alfa Aesar com granulometria entre 50 a 70 nm e pureza de 99,995%. A alumina empregada foi do tipo calcinada CT 3000 LS SG produzida e doada pela Almatris do Brasil Ltda., tendo distribuição de tamanho de partícula com  $d_{90}$  de 2,0  $\mu m$ ,  $d_{50}$  de 0,5  $\mu m$  e pureza de 99,8%.

### 2.1 Morfologia dos pós

A morfologia dos pós de SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi avaliada pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) por emissão de campo, modelo Quanta FEG 250 da FEI Company, pertencente ao IME. Os pós foram diluídos em água deionizada com 0,01% em volume, de acordo com as informações de densidade fornecidas pelos fabricantes e misturados no agitador magnético com aquecimento por 1 h. A solução foi gotejada com pipeta em porta-amostras de latão e, em seguida, secada em estufa a 75 °C por 72 h. Como os pós de alumina e ítria não são condutores foi necessário nestes um recobrimento de platina por 1 min no evaporador Leica EM ACE 600, para a visualização em aumentos de 100.000X sem ocorrer o fenômeno de carregamento. As micrografias da Figura 1a e 1b mostram o pó de SiC sob aumento de 50.000 X e 185.000 X em que se pode perceber certa regularidade no formato equiaxial das partículas aglomeradas. Embora não sejam capazes de revelar aspectos morfológicos, ainda assim, a análise permitiu identificar partículas de ordem 50 nm. Da mesma forma, os pós de alumina e ítria como recebido possuem o mesmo aspecto regular. Nas micrografias da Figura 1c e 1d em 100.000 X, observam-se que o tamanho geral das partículas assemelham-se ao indicado pelo fornecedor.

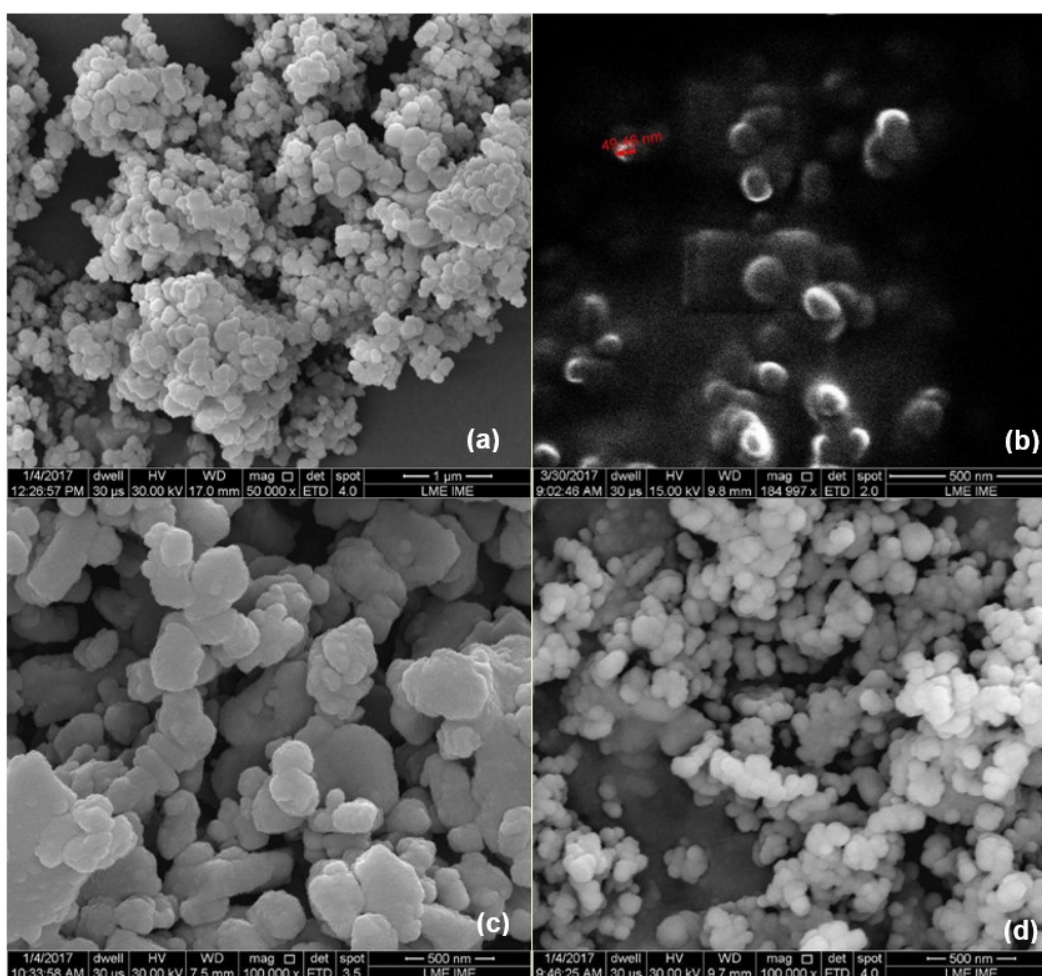


Figura 1. Micrografia dos pós como recebidos: (a) e (b) carbetto de silício, (c) alumina e (d) ítria.

## 2.2 Rota de processamento

Foram produzidas duas misturas via úmida de SiC, em água deionizada, com adições de 1 e 5% de alumina e ítria. A homogeneização da suspensão foi feita com o auxílio de um agitador mecânico dentro de um béquer, a fim de se evitar possíveis

contaminações em um moinho, pelo tempo de 4 horas. Após este período, a mistura secou em estufa a 80 °C por 48 h. O resultado deste processo foi um aglomerado que, depois de ser macerado com gral e pistilo, passou por peneira de 0,180 mm para se obter um pó com granulometria fina e uniforme.

Estas misturas foram conformadas a verde por prensagem uniaxial em matriz cilíndrica de simples ação com 15 mm de diâmetro, empregando pressão de 33 MPa. Posteriormente, ocorreu uma prensagem isostática a 250 MPa. A sinterização ocorreu na prensa a quente da Thermal Technology Inc, instalada no IAE/AMR, em diferentes temperaturas (Tabela 1), aplicando pressão de 20 MPa, utilizando atmosfera inerte de argônio, pelo tempo de 30 min, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1100 °C e 20 °C/min até o patamar.

**Tabela 1.** Identificação das amostras em função das condições de processamento

Amostra	Aditivção (%)	Temperatura (°C)
S1PQA	1	1800
S1PQB	1	1850
S5PQA	5	1800
S5PQB	5	1850

## 2.2 Propriedades físicas

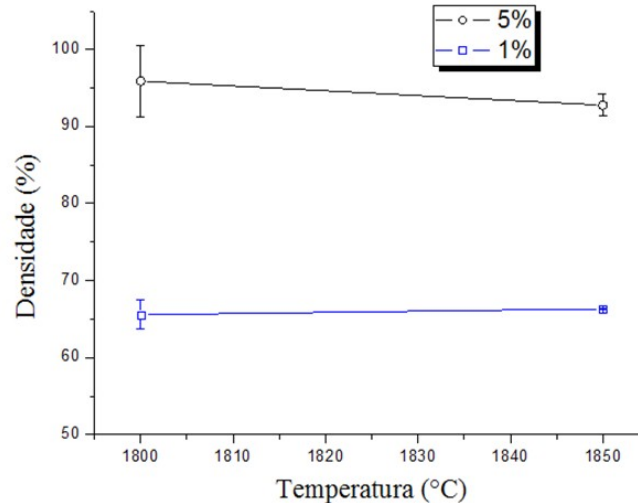
A determinação da densidade do corpo sinterizado foi realizada com o amparo normativo da ASTM C20 e ABNT NBR 16661:17, que se baseiam no princípio de Arquimedes. Utilizou-se a balança analítica Gehaka BK 300, com resolução de 0,001 g, e acessórios próprios para medida de densidade.

Na Tabela 2 estão discriminados os valores de massa específica aparente (Mea), percentual de densificação e porosidade total para cada condição analisada. Os grupos que apresentaram melhores densificação foram o S5PQA e S5PQB com percentual de densificação acima de 90%. Constatou-se que a quantidade de aditivos possui grande influência no aumento da densidade. A adição de 5% em peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrou-se significativamente mais eficiente na sinterização que 1% (Figura 2). Verificou-se também que a temperatura de 1800 °C, a princípio, é a ideal, uma vez que em 1850 °C não houve aumento de densidade tanto para o grupo com 1% quanto para 5% de aditivos.

**Tabela 2.** Resultados de massa específica aparente, percentual de densificação e porosidade total para cada condição

Amostr a	Mea (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade (%)	Porosidade total (%)
S1PQA	2,11±0,06	65,57±1,87	34,43±1,87
S1PQB	2,14±0,00	33,65±0,08	66,35±0,08
S5PQA	3,14±0,15	95,90±4,62	4,10±4,62
S5PQB	3,03±0,05	92,78±1,46	7,42±1,46



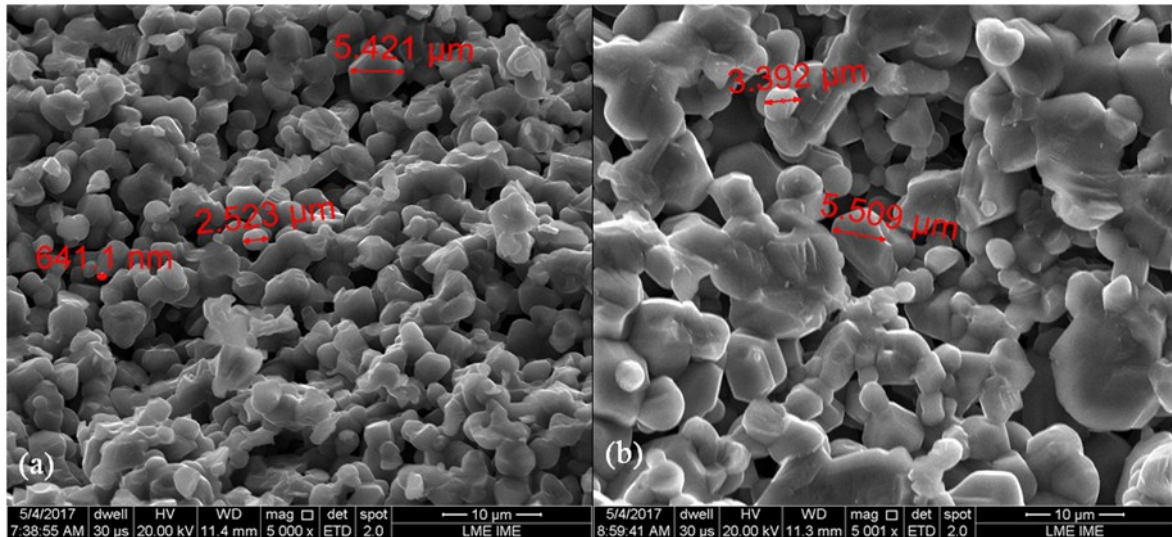


**Figura 2.** Percentual de densificação em função da temperatura de sinterização.

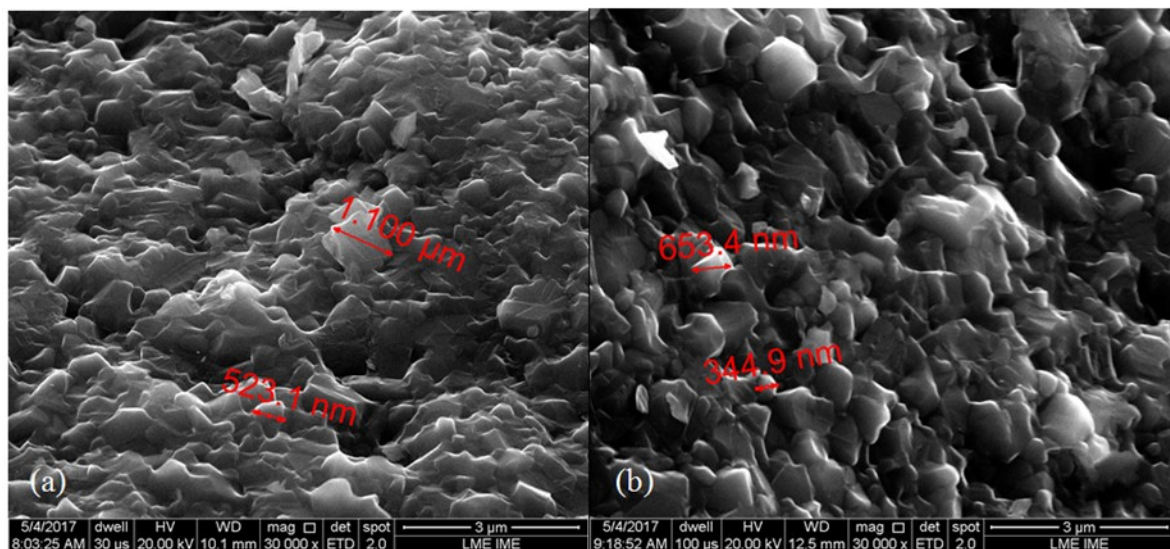
### 2.3 Caracterização microestrutural

A avaliação microestrutural neste trabalho se deu pela observação da superfície de fratura no MEV. As amostras apresentaram grandes diferenças entre si somente em relação à quantidade de aditivos, por promoverem maior densificação. O aumento de temperatura de 1800 °C para 1850 °C proporcionou apenas aumento do tamanho de grão. Nas micrografias em 5.000 X da Figura 3 mostram-se os grupos S1PQA e S1PQB. Com 5% de aditivos a microestrutura foi melhor observada com 30.000 X de aumento, dada a maior densificação. Através da Figura 4 verifica-se que não há diferença microestrutural entre as temperaturas de 1800 °C e 1850 °C.

Na densificação do  $\beta$ -SiC nanométrico sem aditivos pelo processo *spark-plasma sintering* (SPS), a aplicação de altas pressões durante a sinterização favoreceu a formação de grãos nanoestruturados. Ao se aplicar pressões a partir de 150 MPa foi possível obter materiais com tamanho de grão na faixa de 90 a 100 nm, porque a pressão desfaz os aglomerados presentes nos pós precursores nanocristalinos. Para se obter materiais nanoestruturados também é importante utilizar tempos relativamente curtos de sinterização a temperaturas que não sejam excessivamente altas, a fim de minimizar o crescimento de grão. Pressões abaixo de 150 MPa levam à formação de estruturas micrométricas e submicrométricas, independentemente do tempo e da temperatura de sinterização, pois a formação de grãos será a partir de aglomerado. Diferentemente de materiais microestruturados, que possuem homogeneidade microestrutural, materiais nanoestruturados são heterogêneos, pois grãos submicrométricos se formam pela eliminação incompleta de aglomerados do pó precursor [8].



**Figura 3.** Amostras com 1% de aditivos prensada a quente: (a) 1800 °C e (b) 1850 °C.

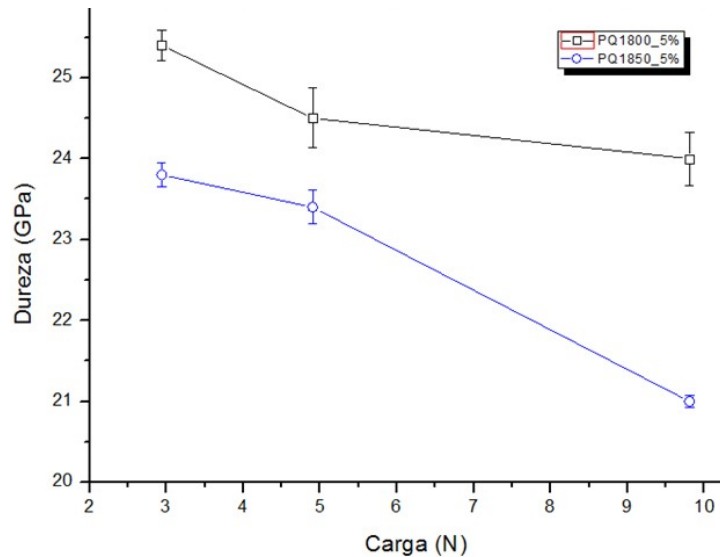


**Figura 4.** Amostras com 5% de aditivos prensada a quente: (a) 1800 °C e (b) 1850 °C.

## 2.4 Propriedades mecânicas

O ensaio de dureza Vickers foi feito em conformidade com a ASTM C1327-15. Utilizou-se o durômetro Shimadzu HMV-G do IME, acreditado pelo INMETRO segundo a ABNT NBR ISO 17025. Somente os grupos S5PQA e S5PQB foram avaliados, uma vez que as amostras obtiveram densificação suficiente para a produção de uma superfície especular após a ceramografia. As amostras foram ensaiadas em um total de quatro indentações por 15 s, nas cargas 2,942 N (HV0,3), 4,903 N (HV0,5) e 9,807 N (HV1) a fim de se avaliar o efeito da carga no valor de dureza medido (Figura 5).

A maioria dos autores pesquisados analisam a dureza Vickers em apenas uma carga, dificultando a comparação direta de resultados. Neste trabalho, a dureza manteve-se dentro do encontrado na literatura (Tabela 3).



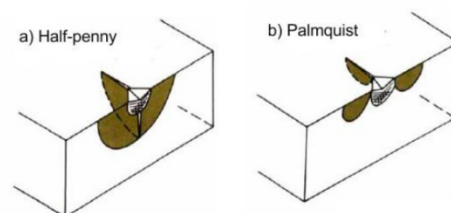
**Figura 5.** Gráfico da dureza Vickers (GPa) em função da carga (N) para amostras com 5% de aditivos.

**Tabela 3.** Valores de dureza Vickers do SiC encontrados em outros trabalhos

Amostra	HV0,3	HV0,5	HV1
S5PQA	25,4±0,19	24,5±0,37	24,0±0,33
S5PQB	23,1±0,15	23,0±0,21	21,0±0,08
[11]	27,0±0,50	26,5±0,92	24,3±2,24
[11]	28,0±1,88	26,7±0,96	25,2±2,15
[12]	-	-	20,01±0,5
[13]*	-	17,75	-
[14]**	-	21,0	-
[7]	25,2	24,8	-

\* Adição de AlN, carbonato de ítrio e terras raras; \*\* Adição de AlN e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para escolha do modelo matemático mais adequado para o cálculo da tenacidade à fratura leva-se em consideração o sistema de trincas radiais desenvolvido pela indentação Vickers. Cerâmicas de baixa tenacidade geralmente desenvolvem trincas do sistema mediano (*half-penny*), enquanto às de elevada tenacidade exibem o sistema Palmqvist, ambas mostradas na Figura 6 [15].



**Figura 6.** Ilustração em três dimensões dos sistemas de trincas desenvolvidos pelas cerâmicas [15].

A tenacidade à fratura pode ser obtida pela Equação 1 que analisa a propagação de trincas nucleadas pela indentação de dureza Vickers em materiais cerâmicos. Se a razão entre o comprimento da trinca e a semidiagonal da indentação ( $l/a$ ) estiver entre 0,25 e 2,50, as trincas radiais serão do tipo Palmqvist sendo aplicável a Equação 1 [15, 16, 17].



$$\frac{H a^{1/2}}{l/a \phi^{-1/2}} = 0,035 \quad (1)$$

$$K_{IC} / \phi$$

onde:

$K_{IC}$  é a tenacidade à fratura,

$\phi$  é uma constante de valor igual a 3,

$H$  é a dureza Vickers,

$a$  é a metade da diagonal formada pela indentação,

$E$  é o módulo de elasticidade,

$l$  é o comprimento da trinca radial.

Entretanto, foi observado que as cerâmicas podem exibir uma transição do modo de fratura de Palmqvist para mediano. Tendo em vista esta particularidade, uma nova equação que expressa a tenacidade à fratura independentemente do perfil de trinca (mediano e Palmqvist) e do carregamento aplicado foi desenvolvida, que são mostradas na Equação 2 e Equação 3 [18].

$$\frac{18a}{c/\phi - 1,51} \frac{a \phi^2}{c/\phi} \quad (2)$$

$$H/E \phi \alpha^{0,4} = \frac{K_{IC} \phi}{H a^{1/2}}$$

$$\alpha = 14 \left[ 1 - 8 \left( \frac{4\nu - 0,5}{1 + \nu} \right) \right] \quad (3)$$

Pela correlação feita na Tabela 3, verifica-se que a tenacidade do carbeto de silício prensado a quente obtido neste trabalho foi menor do que o produzido por [7, 19].

A carga HV1 foi a mais adequada para produzir uma indentação em tamanho mensurável, livre de distorção e para melhor propagar as trincas radiais. Como a relação  $l/a$  foi de  $1,63 \pm 0,06$ , o sistema de trincas pode ser caracterizado como Palmqvist, tal qual encontrado para o SiC em baixas cargas (LIMA, 2006).

**Tabela 4.** Valores de tenacidade à fratura ( $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) deste trabalho em comparação com a literatura.

Amostra	$K_{IC}$ Nihara	$K_{IC}$ Liang
S5PQA	$6,12 \pm 0,08$	$3,10 \pm 0,10$
S5PQB	$4,94 \pm 0,23$	$3,70 \pm 0,32$
[7]	$7,40 \pm 0,27$	$5,29 \pm 0,27$
[19]*	-	$4,74 \pm 0,16$
[19]*	-	$4,48 \pm 0,25$

\* SiC + 10% ( $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ); \*\* SiC + 10% ( $\text{Dy}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ).

### 3 CONCLUSÃO

O estudo da prensagem a quente em 1800 e 1850 °C teve por objetivo avaliar a influência do percentual de aditivos (1 e 5%) na sinterização do  $\beta$ -SiC nanométrico. Considerando a avaliação das propriedades físicas, mecânicas (dureza e tenacidade à fratura) e microestruturais, verificou-se que a aditivação de 5% em peso é significativamente superior que 1% para proporcionar densificação, devido a maior formação de fase líquida.

A caracterização microestrutural por MEV, além de mostrar o grau de densificação, evidenciou o crescimento de grão associado ao aumento de 1800 para 1850 °C, e que de fato, o tamanho de grão está relacionado a temperatura e pressão de sinterização. Entretanto, com os parâmetros adotados foi possível alta densificação e estrutura micrométrica dos grãos. Para a obtenção de nanoestruturas, faz-se necessário aumentar a pressão e diminuir o tempo do processo de prensagem a quente.

## REFERÊNCIAS

- 1 Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Materiais avançados no Brasil 2010-2022. Brasília; 2010 [acesso em 26 jun. 2018]. Disponível em: [https://www.cgее.org.br/documents/10182/734063/Livro\\_Materiais\\_Avancados\\_2010\\_6367.pdf](https://www.cgее.org.br/documents/10182/734063/Livro_Materiais_Avancados_2010_6367.pdf)
- 2 United States Geological Survey. Mineral Commodity Summaries. Reston: USGS; 2016 [acesso em 16 set. 2016]. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/abrasives/mcs-2016-abras.pdf>
- 3 Silva MV, Stainer D, Al-Qureshi HA, Hotza D. Ceramic armors for ballistic applications: a review. *Cerâmica*. 2014; 60(355): 323-331.
- 4 Medvedovski E. Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. Part 1. *Ceramics International*. 2010; 36(7): 2103-2115.
- 5 Crouch IG, Kesharaju M, Nagarajah R. Characterisation, significance and detection of manufacturing defects in Reaction Sintered Silicon Carbide armour materials. *Ceramics International*. 2015; 41(9): 11581-11591.
- 6 German RM, Suri P, Park SJ. Review: liquid phase sintering. *Journal of Materials Science*. 2009; 44(1): 1-39.
- 7 Lima ES. Sinterização do SiC com adição do composto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG [tese]. Rio de Janeiro: IME; 2006.
- 8 Lara A, Ortiz LA, Muñoz A, Rodríguez AD. Densification of additive-free polycrystalline  $\beta$ -SiC by spark-plasma sintering. *Ceramics International*. 2012; 38(1): 45-53.
- 9 Lorrete C, Réau A, Briottet L. Mechanical properties of nanostructured silicon carbide consolidated by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013; 33(1): 147-156.
- 10 Hafizpour HR, Simchi A, Parvizi S. Analysis of the compaction behavior of Al-SiC nanocomposites using linear and non-linear compaction equations. *Advanced Powder Technology*. 2010; 21(3):273-278.
- 11 Saleiro GT, Gonçalves DAC, Neto CAC, Campos JB, Lima ES. Comportamento mecânico do SiC aditivado com óxidos de alumínio e ítrio produzidos por SHS. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*.
- 12 Liu C-Y, Tuan W-H, Chen S-C. Ballistic performance of liquid-phase sintered silicon carbide. *Ceramics International*. 2013; 39: 8253-8259.
- 13 Carvalho MT, Melo FCL, Strecker K, Silva CRM. Estudo da Sinterização do Carbetto de Silício por Prensagem a Quente. In: *Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica*; 1999; Florianópolis, Brasil.
- 14 Izhevskiy VA, Genova LA, Bressiani JC, Bressiani AHA. Liquid phase sintered SiC ceramics from starting materials of different grade. *Cerâmica*. 2004; 50(315): 261-267.

- 15 Santos H E S. Propriedades ópticas e mecânicas da zircônia ( $\gamma$ -t-zp) de translucidez melhorada com e sem a adição de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [Tese]. Rio de Janeiro: IME; 2017.
- 16 Niihara KA. Fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. *Journal of materials science letters*. 1983; 2(5): 221-223.
- 17 Moraes MCCSB. Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos de alumina-zircônia para próteses dentárias [Tese]. Rio de Janeiro: IME; 2004.
- 18 Liang KM, Orange G, Fantozzi G. Evaluation by Indentation of Fracture Toughness of Ceramics. *Journal of Materials Science*. 1990; 25: 207-14.
- 19 Ribeiro S, Ribeiro GC, Rodrigues JA. Tenacidade à fratura de cerâmicas de carbetos de silício, alumina e argila vermelha pelos métodos IF e SEVNB. *Cerâmica*. 2014; 60: 509-515.