

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO CERÂMICO $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$.

Evandro Bittencourt

Universidade do Estado de Santa Catarina - Centro de Ciências Tecnológicas
Campus Universitário Avelino Marcante, Bairro Bom Retiro
89223-100 Joinville - SC
dcb2eb@joinville.udesc.br

Nelson Heriberto Almeida Camargo

Universidade do Estado de Santa Catarina - Centro de Ciências Tecnológicas
Campus Universitário Avelino Marcante, Bairro Bom Retiro
89223-100 Joinville - SC
dem2nhac@joinville.udesc.br

Resumo. Neste trabalho foram elaborados via técnica barbotina um cerâmico de alumina, compósito alumina/SiCm e nanocompósito alumina/SiCn, com 5% em volume de SiC. Os pós obtidos da mistura mecânica foram pré-compactados dentro de uma matriz em grafite à 40 MPa, após a matriz foi colocada dentro de um forno de prensagem à quente para realização da sinterização a uma temperatura $T_2 = 1550^\circ\text{C}$ para alumina e a 1600°C para o compósito e nanocompósito $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$. A incorporação de 5% em volume do pó de SiC nanométrico ($d = 20\text{-}30\text{ nm}$), conduziu a uma estabilização térmica da alumina, isto é, permitiu uma limitação do crescimento dos grãos de alumina alfa da matriz. Tendo sido levado em conta as observações, para os cerâmicos nanocompósito $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, a prensagem à quente foi realizada a uma temperatura $T_2 = 1600^\circ\text{C}$. As características mecânicas obtidas mostram que os valores do nanocompósito e compósito se apresentam superiores aos valores da alumina, embora, esta superioridade provavelmente foi devida a uma melhora na densificação, devido às diferenças na realização da sinterização do compósito e nanocompósito. Estes resultados foram explicados pelo estudo, através da técnica de microscópia eletrônica de varredura.

Palavras-chave: nanocompósito cerâmico, alumina, carbeto de silício.

1. INTRODUÇÃO

A busca constante da obtenção de novos materiais, que propiciem propriedades superiores nos diversos aspectos, constitui elemento de constantes pesquisas.

Uma das áreas de estudos que vem crescendo com grande interesse, é a pesquisa sobre materiais compósitos constituídos pôr elementos de diferentes propriedades.

Os materiais cerâmicos de uma maneira geral se caracterizam pelas seguintes propriedades: alto ponto de fusão, resistência ao desgaste, inércia química, alta resistência mecânica, baixa densidade, conservação de propriedades a alta temperatura e refratariedade. Por outro lado são materiais frágeis apresentando baixa tenacidade.

Os materiais cerâmicos termomecânicos tomam um lugar importante em diversas aplicações devido a sua resistência a altas temperaturas, bem superior a dos metais convencionais e das super ligas.

Atualmente existe um grande interesse, de inúmeros laboratórios, sobre o estudo dos materiais cerâmicos termomecânicos, em particular a elaboração dos cerâmicos compósitos, com a utilização de pós cada vez mais finos.

Os cerâmicos compósitos vêm em busca de novos materiais que conservem as boas propriedades iniciais da matriz cerâmica, acrescentando aceitável tenacidade, gerando melhor resistência à fratura.

A soma das propriedades inerentes as fases de um compósito é de difícil controle. Os estudos dos cerâmicos nanocompósitos geram novas condições para a formação de um material com propriedades superiores.

O presente trabalho trilha o caminho das últimas pesquisas na área dos cerâmicos nanocompósitos. Essas pesquisas têm procurado o aperfeiçoando e o desenvolvimento de materiais cerâmicos com alto desempenho, os quais vem sendo utilizados em domínios variados.

Esquematicamente o processo de dispersão de partículas nanométricas de SiC numa matriz de Al_2O_3 por ser visto na Fig. (1). Essas partículas estabilizam termicamente a matriz evitando um crescimento exagerado de grão durante a sinterização além de provocar tensões na matriz que podem aumentar sensivelmente a tenacidade do compósito.

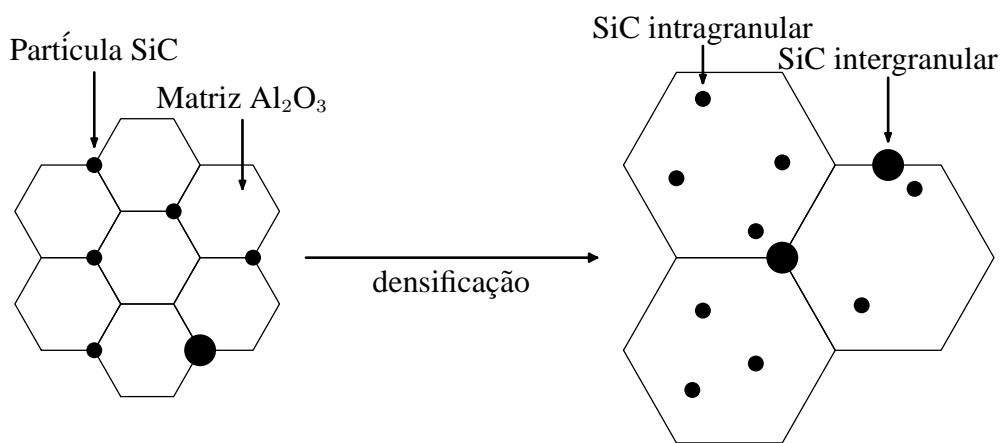


Figura 1. Ilustração esquemática do processo de nano-dispersão para $\text{A}_2\text{O}_3/\text{SiCn}$

O objetivo deste trabalho é, a partir de matérias-primas nacionais (alumina, carbeto de silício micrométrico) e técnicas de processamento acessíveis, processar e caracterizar um material cerâmico a base de alumina, um compósito alumina/carbeto de silício micrométrico e nanocompósito alumina/carbeto de silício nanométrico, na tentativa de conseguir propriedades comparáveis as últimas pesquisas mundiais relatadas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são apresentados os materiais utilizados, bem como os critérios metodológicos para o processamento e caracterização dos materiais cerâmicos, além da preparação dos corpos de prova e dos ensaios realizados.

2.1. Alumina

O pó de alumina denominado APC-3017, utilizado para realização desse trabalho, foi gentilmente cedido pela ALCOA do Brasil.

Inicialmente, foi realizado um estudo preliminar de dispersão do pó de alumina, em meio aquoso com controle de pH igual a 3,5. O estudo foi feito através da verificação visual com a ajuda da microscopia eletrônica a varredura (MEV). Também foi realizado um estudo através de MEV para caracterização da morfologia da alumina, as observações mostram que a alumina APC-3017 apresenta morfologia com granulometria heterogênea, apresentando aglomerados em forma esférica como mostrados na Fig. (2a) e partículas com forma plaquetada hexagonal detalhadas na Fig. (2b).

As características da composição química da alumina foram fornecidas pela própria ALCOA conforme apresentada na Tab. (1).

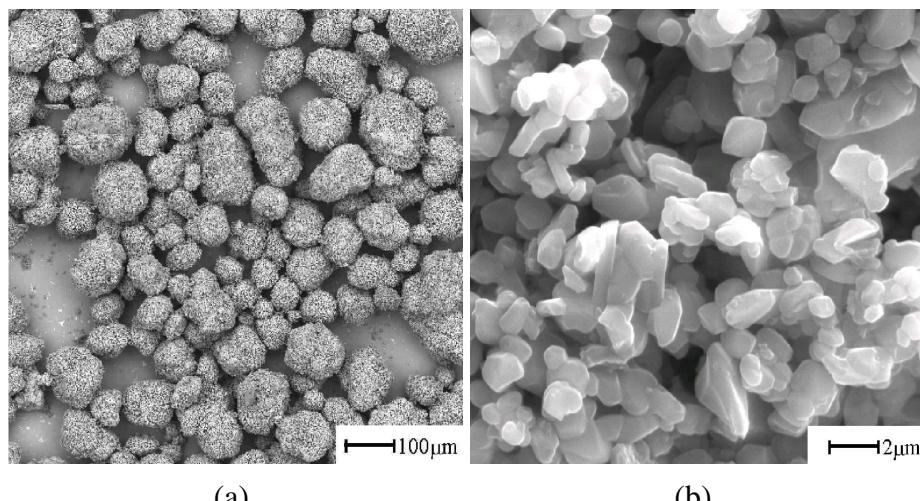


Figura 2. Morfologia do pó de alumina APC-3017 através de micrografia MEV

Tabela 1. Características da composição química para alumina APC-3017

Análise Química (%)	
Al ₂ O ₃	99,6 (mín. 99,3)
SiO ₃	0,03 (máx. 0,04)
Fe ₂ O ₃	0,03 (máx. 0,05)
Na ₂ O - Total	0,17 (máx. 0,20)
Umidade (300°C)	0,1 (máx. 0,5)
Perda ao Fogo (300-1000°C)	0,1 (máx. 0,3)

2.2. Carbeto de Silício Micrométrico (SiCm)

O pó de carbeto de silício micrométrico utilizado foi gentilmente cedido pela ALCOA do Brasil.

Um resultado de análise química também foi fornecido, onde estas características da composição química estão apresentadas na Tab. (2).

Tabela 2. Características da composição química do pó SiCm tipo #1000

Análise Química (%)	
SiC	98,66 (mín. 96,00)
Si + SiO ₂	0,60 (máx. 2,50)
Carbono Livre	0,20 (máx. 0,50)
Fe	0,18 (máx. 0,50)
Al	0,15 (máx. 0,40)

A morfologia do pó de SiCm tipo #1000 pode ser vista na micrografia MEV da Fig. (3), onde se observa uma heterogeneidade no tamanho das partículas e uma acentuada morfologia acicular.

2.3. Carbeto de Silício Nanométrico (SiCn)

O pó de carbeto de silício nanométrico utilizado como reforço é proveniente do Commissariat à l'Energie Atomique (CEA-França). As amostras foram, amavelmente fornecidas pelo Sr. M. CAUCHE-TIER, preparadas pelo processo pirolese laser. A superfície específica do pó é 100 m²/g, com tamanho de partículas inferiores a 30 nm.

As observações realizadas pela microscópia eletrônica a transmissão (MET), mostraram que o pó se apresenta sob forma de agregados como mostrado na Fig. (4).

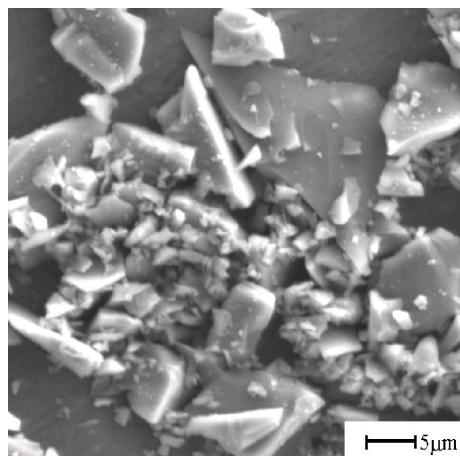


Figura 3. Morfologia do pó de carbeto de silício através de micrografia MEV

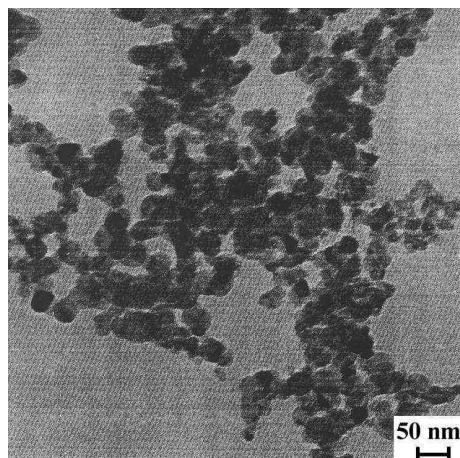


Figura 4. Morfologia do pó de carbeto de silício nanométrico (MET), fornecida por M. CAUCHETIER.

2.4. Preparação da Barbotina

Inicialmente foram elaboradas barbotinas de alumina (matriz). Para preparação da barbotina utilizaram-se 60 g de pó de alumina. O pó foi disperso dentro da solução aquosa (200 ml) com pH igual a 3,5, conseguido pela adição de ácido clorídrico, a dispersão foi mantida sob agitação mecânica durante 5 horas, com controle constante do pH (3,5). Para a preparação da mistura $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ (compósito), foi inicialmente disperso o SiC em acetona (Lihrmann, 1993), sob agitação mecânica durante 30 minutos. Após esta dispersão foi incorporada na barbotina de alumina (APC-3017) já agitada mecanicamente durante 5 horas, seguindo, a barbotina do compósito permaneceu sob agitação mecânica durante 30 minutos.

Após a barbotina foi introduzida dentro de um moinho de bolas (capacidade de 4 litros) para quebra dos aglomerados e homogeneização da mistura durante 6 horas. A relação entre a quantidade de alumina e o meio de moagem (esferas de alumina) foi de 1:2,7. A velocidade mantida foi de 20 r.p.m.

2.5. Secagem da barbotina

O material recuperado do moinho de bolas foi colocado dentro de um balão, o qual foi acoplado ao evaporador rotativo. O balão foi parcialmente imerso num banho de óleo de silicone a temperatura de 80°C e colocado em rotação de 20 rpm, esta operação permaneceu por 3 horas, tempo suficiente para obtenção do pó seco, com teor de umidade entre 6 e 7%.

2.6. Prensagem

O pó recuperado da secagem foi colocado dentro de uma matriz de grafite (protegido por papel de grafite). Após, o pó foi submetido à pré-compactação uniaxial para a diminuição de seu volume (40

MPa). Em seguida, a matriz de grafite contendo o pó foi colocada dentro do forno de prensagem à quente. Foi rodado o programa de aquecimento do forno sob vácuo até atingir a temperatura de 250°C, após foi introduzida uma atmosfera de argônio de 950 mbar na câmara do forno, com subida linear da temperatura até a $T_1 = 1300^\circ\text{C}$, onde foi aplicada a carga mecânica progressivamente até 40 MPa, tendo sido dado a subida da temperatura até a T_2 ($T_2 > T_1$) para a realização da sinterização durante o tempo dado t_2 . No resfriamento foram mantidas a atmosfera de argônio e a carga mecânica, até a temperatura de 50°C.

Os corpos de prova obtidos da sinterização apresentaram-se sob forma de pastilhas com diâmetro de 36 mm e espessura de 5,5 mm. Essas passaram pelo processo de usinagem e corte para obtenção dos corpos de prova, os quais foram submetidos aos ensaios de caracterização das propriedades físicas e mecânicas e da microestrutura.

2.7. Corpos de Prova

Os discos obtidos após prensagem a quente foram usinados nas duas faces a uma espessura de 3,2 mm, após foi feito o corte com disco de diamante, obtendo-se entre 6 e 7 barras com seção de 4 x 3,2 mm e comprimento variando de 36 a 23 mm (de acordo com norma Francesa B41-104)(Afnor, 1994), sob estas barras foi realizada a medida da densidade e as características mecânicas. Todos os corpos de prova foram secos durante 24 horas, antes dos ensaios.

2.8. Medida da Densidade

Para a medida da densidade foi utilizado o método de Arthur (Pennings e Grelinger, 1989). O corpo de prova foi pesado ao ar (Par), depois o corpo de prova foi embebido em xileno, que penetra nas porosidades abertas, efetuado-se nova pesagem ao ar (Pxa) e depois imerso em água destilada (Pxe).

Utilizando a Eq. (1) para o cálculo da Densidade Hidrostática e a Eq. (2) para a relação entre a Densidade Calculada e a Densidade Teórica.

$$d = \frac{Par \cdot de}{Pxa - Pxe} \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt} = \frac{Par \cdot de}{(Pxa - Pxe) \cdot dt} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde: Par = Peso do corpo de prova no ar (g); Pxa = Peso do corpo de prova embebido em xileno no ar (g); Pxe = Peso do corpo de prova embebido em xileno imerso em água (g); dt = Densidade teórica do material ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,98 \text{ g/cm}^3$, $\text{SiC} = 3,21 \text{ g/cm}^3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}(5\% \text{ vol.}) = 3,95 \text{ g/cm}^3$); de = Densidade da água (g/cm^3); d = densidade medida (g/cm^3).

2.9. Medida da Resistência a Ruptura a Flexão (4 pontos)

A resistência à ruptura a flexão em 4 pontos foi realizada sobre o dispositivo 21/10 mm, 21 mm representando à distância entre apoios inferiores e 10 mm a distância entre os apoios superiores de acordo com a norma Francesa B41-104. Os ensaios foram feitos numa máquina de ensaio de marca SCHENK TREBEL munida de uma célula de medida de carga aplicada com capacidade de 5 kN.

Após a usinagem dos corpos de prova, a face paralela ao eixo de prensagem foi polida com pasta de diamante 3 mm e as arestas chanfradas para se evitar concentrações de tensões. Os corpos de prova são em forma de paralelepípedo de seção média de 4 x 3 mm e comprimento variando entre 23 a 36 mm. Os ensaios foram realizados com uma velocidade de ensaio de 1,0 mm/min.

2.10. Medida da Tenacidade

A técnica utilizada para medir a tenacidade dos corpos de prova entalhados e do tipo S.E.N.B. (*Single Edge Notch Beam*). Este método necessita de barras paralelepípedas sobre as quais é feito um entalhe a partir do qual a fissura se propaga. A partir das dimensões do corpo de prova, que são medidas com

precisão em microscópio ótico, para garantir a relação $a/w < 0,4$ (a = profundidade do entalhe). Com a carga da ruptura o valor da tenacidade (K_{IC}) é calculado a partir da Eq. (3):

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma_R \cdot \sqrt{a} \quad (3)$$

Onde: Y = coeficiente que caracteriza a geometria da fissura imposta; σ_R = resistência a ruptura do corpo de prova entalhado; a = profundidade do entalhe.

2.11. Medida da Dureza

A dureza Vickers foi medida utilizando-se um aparelho de dureza marca WPM-HPO250. O princípio se baseia na medida da indentação sobre a superfície do corpo de prova após o ensaio mecânico. A carga escolhida foi de 5 kg. Foram realizados três medidas sobre o corpo de prova rompido, do centro até a borda. O valor da dureza indicada é a média das três medidas realizadas sobre o corpo de prova.

2.12. Caracterização microestrutural

As características das superfícies de fratura foram realizadas num microscópio eletrônico a varredura marca ZEISS DSM 940A. Também foi realizado um estudo de caracterização da morfologia das matérias-primas e dos pós obtidos da elaboração.

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

3.1. Características físicas e mecânicas

O monolítico de alumina e os compósitos cerâmicos obtidos após prensagem à quente a uma temperatura $T_2 = 1600^{\circ}\text{C}$, com tempo de sinterização de 60 min apresentaram características físicas e mecânicas conforme a Tab. (3). Os valores apresentados são a média e desvio padrão de 6 medidas. Observando os resultados dos compósitos, notamos que os valores das propriedades mecânicas, tensão de ruptura (σ_R), dureza (HV) e tenacidade (K_{IC}) foram superiores ao resultado do monolítico de alumina (APC-3017). Para a tensão de ruptura houve um aumento de 39% para o nanocompósito em relação ao monolítico de alumina. Este aumento pode estar ligado em parte à melhora na densificação dos compósitos, que foi de 7,4% para o nanocompósito em relação ao monolítico de alumina. A dureza (HV) do nanocompósito foi 54% superior ao monolítico de alumina, a melhor resposta nas propriedades medidas.

Tabela 3. Características físicas e mecânicas

Alumina	SiC (%)	d/dt (%)	HV (GPa)	(σ_R (MPa))	K_{IC} (MPa.m)	x* (μm)
APC-3017	-	84,2±2,3	8,25±0,42	176±16	3,08±0,34	97,5
APC-3017	5 (mm)	92,1±1,2	13,75±0,46	241±28	3,47±0,22	66,0
APC-3017	5 (nm)	90,4±1,5	12,76±0,37	246±16	3,12±0,15	51,2

Outra observação foi o tamanho de defeito crítico (x^*) calculado pela Eq. (4).

$$x^* = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_R} \right)^2 \quad (4)$$

Os valores mostram que para todos os casos houve um tamanho de defeito superior ao tamanho de defeito crítico determinado pela teoria de Griffith ($\approx 10 \mu\text{m}$) indicado para cerâmica avançada (Niihara, 1991). Apesar disso, o valor obtido para o nanocompósito ($51,2 \mu\text{m}$) é apenas 52,5% do valor obtido para a alumina ($97,5 \mu\text{m}$), mostrando uma melhora relativa adequada.

3.2. Caracterização da microestrutura

Os estudos de caracterização da microestrutura para os materiais cerâmicos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiCm}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiCn}$ foram realizados pelo MEV, na superfície de fratura dos corpos de prova após os ensaios

mecânicos. Estas observações permitiram evidenciar que a forma acicular dos grãos de SiC micrométricos permaneceram inalterados com mostrado na Fig. (5). Existe dificuldade de se determinar exatamente o modo de fratura, no caso do microcompósito acredita-se que o modo de fratura tenha sido predominantemente intergranular. Outra observação foi a má densificação do material compósito.

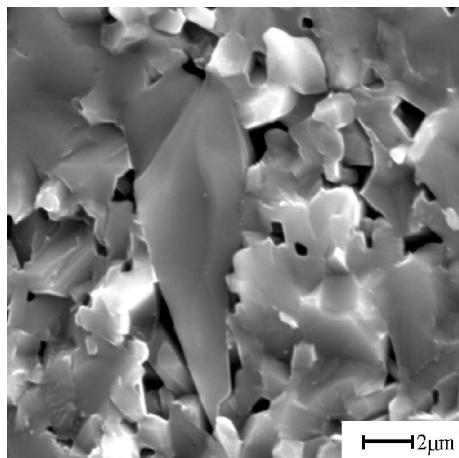


Figura 5. Superfície de fratura para o material compósito $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiCm}$

Para o caso do material cerâmico nanocompósito observou-se uma leve modificação no modo de fratura, evidenciando uma quantidade relativamente maior de fratura intragranular como mostrado na Fig. (6). A fratura intragranular é resultado das tensões de tração imposta nos grãos de alumina pelas partículas nanométricas de SiC intragranulares durante o resfriamento do nanocompósito, devido às diferenças nos coeficientes de dilatação matriz/reforço. Constatou-se também, que não houve uma densificação completa do material evidenciada pela porosidade elevada. Outra observação importante, foi que as partículas de SiC nanométrico inibiram o crescimento do grão da matriz, caso observado por outros autores (Zhao, 1993; Jang, 1994; Xu, 1994 e Camargo, 1995).

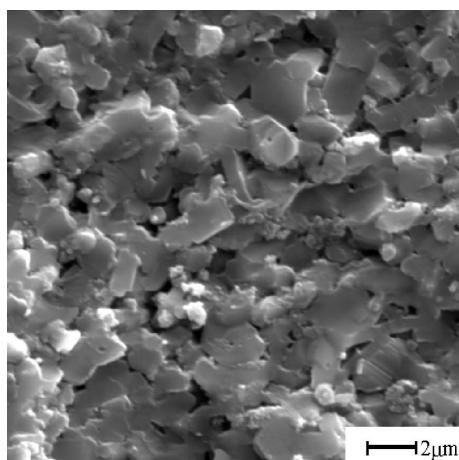


Figura 6. Superfície de fratura do $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiCm}$

4. CONCLUSÕES

A densificação obtida nos diversos corpos de provas ($92,1 \pm 1,2\%$ para o microcompósito) está aquém da ideal para os produtos cerâmicos avançados que é acima de 98%.

A diferença na densificação, $92,1 \pm 1,2\%$ para o microcompósito contra $84,2 \pm 2,3\%$ para o monolítico de alumina, provavelmente foi devido às diferenças na temperatura de sinterização dos compósitos, 50° acima da temperatura usada no monolítico de alumina.

Observando as superfícies dos corpos de prova constatou-se que para o monolítico de alumina e microcompósito a fratura foi predominantemente intergranular. Por outro lado, para o nanocompósito observou-se fratura intergranular/intragranular que é resultado do efeito das tensões internas de tração na matriz

alumina, provocadas pelas partículas nanométricas de SiC intragranulares devido às diferenças nos coeficientes de dilatações matriz/reforço durante o resfriamento.

O acréscimo nas propriedades mecânicas do nano e microcompósito em relação ao monolítico de alumina foi inferior ao esperado. No microcompósito, as partículas de SiC causaram um aumento no tamanho do defeito. Possivelmente, no caso do nanocompósito, houve uma aglomeração do pó nanométrico, havendo necessidade de alterações no processo de mistura dos pós.

5. AGRADECIMENTOS

A ALCOA do Brasil pela gentil doação dos pós de alumina e carbeto de silício.

A M. CAUCHETIER pela doação do pó de carbeto de silício nanométrico.

6. REFERÊNCIAS

- Afnor, 1994, "Norme B41-104 - Céramiques techniques avancées."
- Camargo, N.H.A., 1995, "Elaboration et caractérisation de céramiques d'alumine sol-gel pure et de nanocomposites alumine sol-gel/carbure de silicium". Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 164 p.
- Jang, B., Enoki, M., Kishi, T., 1994, "Control of microstructure of alumina ceramics by dispersion of nano SiC particulates", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 102, pp. 861-865.
- Lihrmann, J.M., 1993, "Processing of laser-formed nanosized SiC powders", Third Euro-Ceramics, Vol. 1, pp. 27-32.
- Nakahira, A. and Niihara, K., 1992, "Microstructures and fracture behaviors at high temperatures for Al₂O₃-SiC Nanocomposites", Fracture Mechanics of Ceramics, New York, Vol. 9, pp. 165-178.
- Niihara, K., 1991, "New design concept of structural ceramics -ceramic nanocomposites-", The Centennial Memorial Issue of The Ceramic Society of Japan, Journal of The Ceramic of Japan, Vol. 10, pp. 974-982.
- Pennings, E.C.M. and Greiner W., 1989, "Precise nondestructive determination of the density of ceramics", Journal of American Ceramic Society, Vol. 72, No. 7, pp. 1268-1270.
- Xu, Y., Nakahira, A., Niihara, K., 1994, "Characteristics of Al₂O₃-SiC nanocomposite prepared by sol-gel processing", J.Ceram.Soc.Japan, Vol. 102, pp. 310-312.
- Zhao, J., Stearns, L.C., Harmer, M.P., Chan, H.M., Miller, G.A., 1993, "Mechanical behavior of alumina-silicon carbide Nanocomposites", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 6, pp. 503-10.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

Al₂O₃/SiC CERAMIC NANOCOMPOSITE - PROCESSING AND CHARACTERIZATION.

Evandro Bittencourt

Universidade do Estado de Santa Catarina - Centro de Ciências Tecnológicas
Campus Universitário Avelino Marcante, Bairro Bom Retiro
89223-100 Joinville - SC
dcb2eb@joinville.udesc.br

Nelson Heriberto Almeida Camargo

Universidade do Estado de Santa Catarina - Centro de Ciências Tecnológicas
Campus Universitário Avelino Marcante, Bairro Bom Retiro
89223-100 Joinville - SC
dem2nhac@joinville.udesc.br

Abstract. In this work an alumina ceramic, alumina/SiCm composite and alumina/SiCn nanocomposite had been elaborated way barbotina technique, with 5 vol.% of SiC. After gotten of the mixture mechanics they had been daily pay-compact inside of an array in graphite to 40 MPa, after the array was placed inside of an oven of hot-pressing for accomplishment of the sintering to a temperature $T_2 = 1550^\circ\text{C}$ for alumina and the 1600°C for the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ composite and nanocomposite. The incorporation of 5% in volume of the powders nanosized SiC ($d = 20\text{-}30\text{ nm}$), lead to a thermal stabilization of alumina, that is, it allowed a limitation of the growth of the alpha alumina grains of the array. Having been taken in account the comments, for the ceramic nanocomposite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiCn}$, the hot-pressing one was carried through to a temperature $T_2 = 1600^\circ\text{C}$. The gotten mechanical features show that the values of the nanocomposite and composite if present superiors to the values of alumina, even so, this superiority probably had to an improvement in the densification, which had the differences in the accomplishment of the sintering of the composite and nanocomposite. These results had been explained by the study, through the technique of scanning electron microscopy.

Key-words: nanocomposite ceramic, alumina, SiC.