

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Processamento e Caracterização de Cerâmicas de Ultra Alta Temperatura de ZrB_2
Bolsista: Mariah de Oliveira Juliani
Orientador(a): Rosa Maria da Rocha
Período a que se refere o relatório: Agosto de 2013 a julho de 2014

Resumo

O diboreto de zircônio (ZrB_2) é um material cerâmico, que está atraindo considerável atenção devido a excelente combinação de propriedades físico-químicas. Possui características como baixa densidade teórica, elevada temperatura de fusão, alta resistência mecânica, elevada condutividade térmica e elétrica e excelente resistência à corrosão. Tais propriedades o tornam um potencial candidato para aplicação aeroespacial em sistemas de barreira térmica de veículos hipersônicos e de reentrada atmosférica. O objetivo do presente trabalho é processar e caracterizar compósitos de ZrB_2 com adições de 10, 20 e 30 % em volume de carbeto de silício (SiC) na forma β -SiC. Foram realizadas sinterizações sem pressão a 1900 e 2000 °C, e com pressão a 1850 °C. As amostras apresentaram aumento na densidade relativa com o aumento da concentração de SiC para todos os tratamentos térmicos. As amostras sinterizadas a 2000 °C sem pressão apresentaram maior densificação em relação as amostras sinterizadas a 1900 °C. No entanto, houve uma redução na diferença de densificação com o aumento da concentração de SiC. O tamanho de grãos de ZrB_2 foi reduzido com o aumento da concentração de SiC e com a menor temperatura. As amostras sinterizadas por prensagem a quente apresentaram elevada densificação e dureza Vickers máxima de 19,7 GPa. Foi identificada a transformação de fase cristalina β -SiC para α -SiC em todas as temperaturas de sinterização. A tensão de ruptura a flexão aumentou com a concentração de SiC até 230 MPa, realizada em amostras sinterizadas sem pressão.

1. Introdução

O ZrB_2 é um boreto de metal de transição, tendo como característica uma elevadíssima natureza covalente, o que o classifica como uma cerâmica de ultra alta temperatura (UHTC). Possui elevada temperatura de fusão (3245 °C), alta dureza Vickers e elevada tensão de

flexão de quatro pontos [1]. Em particular, cerâmicas com base de ZrB_2 estão sendo investigadas devido a sua combinação única de resistência ao choque térmico, resistência a elevada temperatura e baixa densidade ($6,09 \text{ g/cm}^3$) [2].

UHTCs são eleitas para aplicações em diversos setores industriais como indústrias de refratários e fundições. Entretanto, sua principal aplicação atualmente é aeroespacial, mais especificamente na possibilidade de empregá-lo em estruturas de alta temperatura como bordos de ataque e asas para veículos hipersônicos, tornando-os capazes de suportar elevadas temperaturas de operação, resistir à evaporação, erosão e oxidação nas condições severas da atmosfera de reentrada [3].

O ZrB_2 possui baixa sinterabilidade intrínseca devido a sua forte ligação covalente, baixa difusão no volume e nos contornos de grão, e a presença de impurezas óxidas na superfície [4]. Quando combinado com carbetto de silício (SiC), os compósitos de base ZrB_2 exibem excelente refratariedade, elevada resistência a oxidação e melhoram a sinterabilidade do material, fazendo-os potenciais candidatos para as aplicações mencionadas [3].

O objetivo deste trabalho é o processamento e caracterização de compósitos de ZrB_2 com adições de SiC. O SiC atua como um aditivo de sinterização e também melhora as propriedades de resistência a oxidação em temperaturas elevadas.

2. Materiais e métodos

Foram utilizados pós comerciais de ZrB_2 (fornecedor ESK-Alemanha- granulometria grossa) e SiC (fornecedor H.S. Starck -Alemanha de granulometria fina F-12) com predominância de β -SiC. Os pós foram caracterizados quanto à determinação da distribuição do tamanho de partículas, sua morfologia foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e foi realizada análise química elementar por espectroscopia de fluorescência de raios X e difração de raios X (DRX) para verificar a contaminação antes e após a moagem. Os resultados da caracterização dos pós foram apresentados no Relatório Parcial.

A mistura dos pós ZrB_2 com 10, 20 e 30 % em volume de SiC foram moídas em um moinho planetário de alta energia, com esferas de SiC durante 4 h. A compactação foi realizada utilizando-se uma prensa hidráulica uniaxial a 62 MPa com 1 % em massa de PVA, seguida da prensagem isostática a frio a 300 MPa. A densidade à verde das pastilhas foi calculada levando em consideração a massa das pastilhas e o volume calculado através de suas dimensões.

Foram feitas sinterizações sem pressão a diferentes temperaturas e com pressão por prensagem a quente. A sinterização sem pressão foi feita em forno Spemby com elemento resistivo de grafite a 1900 e 2000 °C com patamar a 1 h e taxa de aquecimento de 30 °C/min em atmosfera inerte de argônio. Para a realização de ensaios de flexão foram sinterizadas barrinhas a 1930 °C nas mesmas condições. A sinterização sob pressão foi executada em uma prensa a quente (Thermal Technology In. modelo 1000-3060-FP20) com elemento resistivo de grafite, em matriz de grafite de 20 mm de diâmetro a 1850 °C/30 min e taxa de aquecimento de 20 °C/min sob pressão de 20 Mpa em Argônio. As pastilhas sinterizadas foram analisadas quanto à densificação pela medida da massa específica aparente pelo princípio de Arquimedes e porosidade. A densidade teórica foi calculada baseada na regra das misturas.

Foi realizada a preparação metalográfica da superfície das pastilhas sinterizadas para observação da microestrutura no MEV utilizando elétrons retroespalhados. Foi realizada difração de raios X (DRX - Panalytical - X'Pert Pro) para determinar as estruturas cristalinas presentes. Foi realizada a microdureza das amostras através da microdureza Vickers em um durômetro (FUTURE TECH FM7), usando carga de 500 Kgf. O ensaio de flexão de 4 pontos foi realizado de acordo com a norma ISO/DIS 14704, utilizando máquina universal (INSTRON 4301), com velocidade de aplicação de carga de 0,5 mm/min.

3. Resultados e discussão

3.1 Amostras sinterizadas sem pressão

Na Fig. 1 estão apresentados os gráficos de densidade relativa das amostras sinterizadas sem pressão em função da concentração de SiC (Fig 1a) e a diferença da densidade nas amostras em relação as duas temperaturas (Fig. 1b). Pode se observar o aumento da densidade relativa das amostras em relação a temperatura de sinterização e o da aumento da concentração de SiC. A diferença de densificação entre as duas temperaturas foi reduzida com o aumento da concentração de SiC. Para amostras sem adição de SiC o efeito foi mais pronunciado, chegando a 12 % de aumento na densificação comparado a amostras com 30 % de SiC com aumento de apenas 1 % (Fig. 1 b).

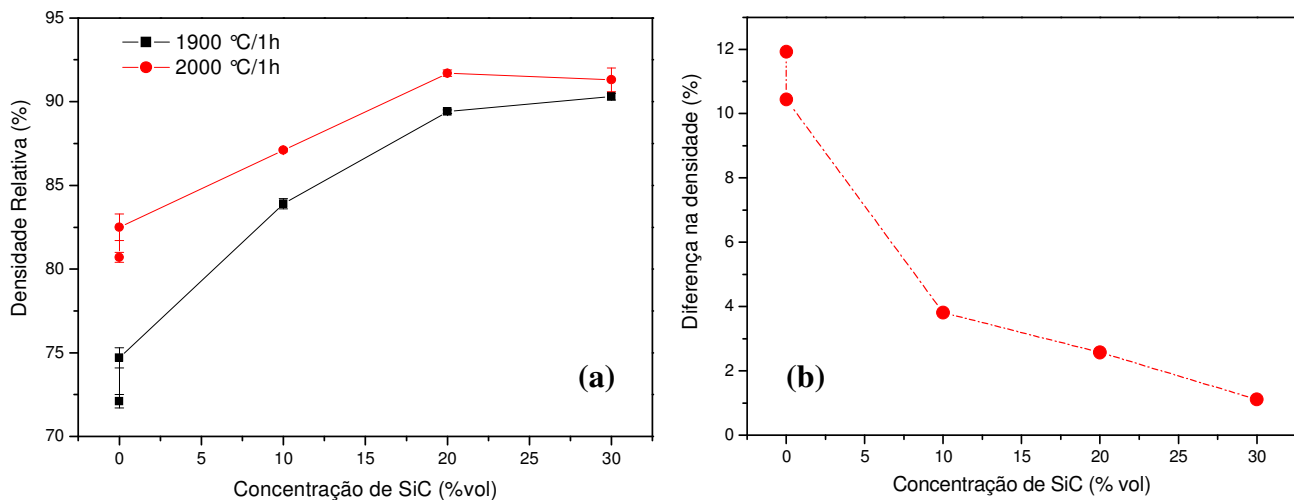


Fig. 1. Gráfico da (a) densidade relativa em função da concentração de SiC para amostras sinterizadas a 1900 e 2000 °C e (b) diferença de densidade entre as sinterizações em função da concentração de SiC.

Na Fig. 2 são apresentados os difratogramas das amostras sinterizadas sem pressão a 1900 °C e 2000 °C. Os difratogramas mostram que houve alteração na estrutura cristalina do SiC com a sinterização de β -SiC para α -SiC. Tal mudança ocorre em altas temperaturas, onde α -SiC é a forma mais estável.

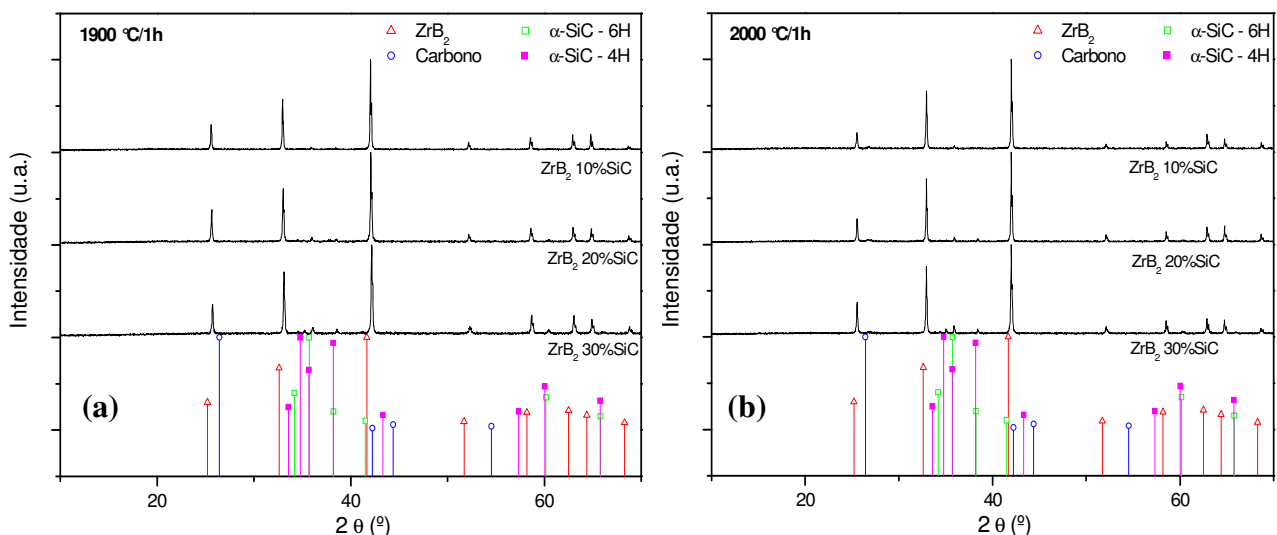


Fig. 2. Difratogramas de raios X para amostras de 10, 20 e 30 % sinterizadas a (a) 1900 °C e (b) 2000 °C.

Foram feitas micrografias no MEV da superfície de fratura das pastilhas sinterizadas. As micrografias foram obtidas por elétrons retroespalhados com aumento de 1000 x (Fig. 3).

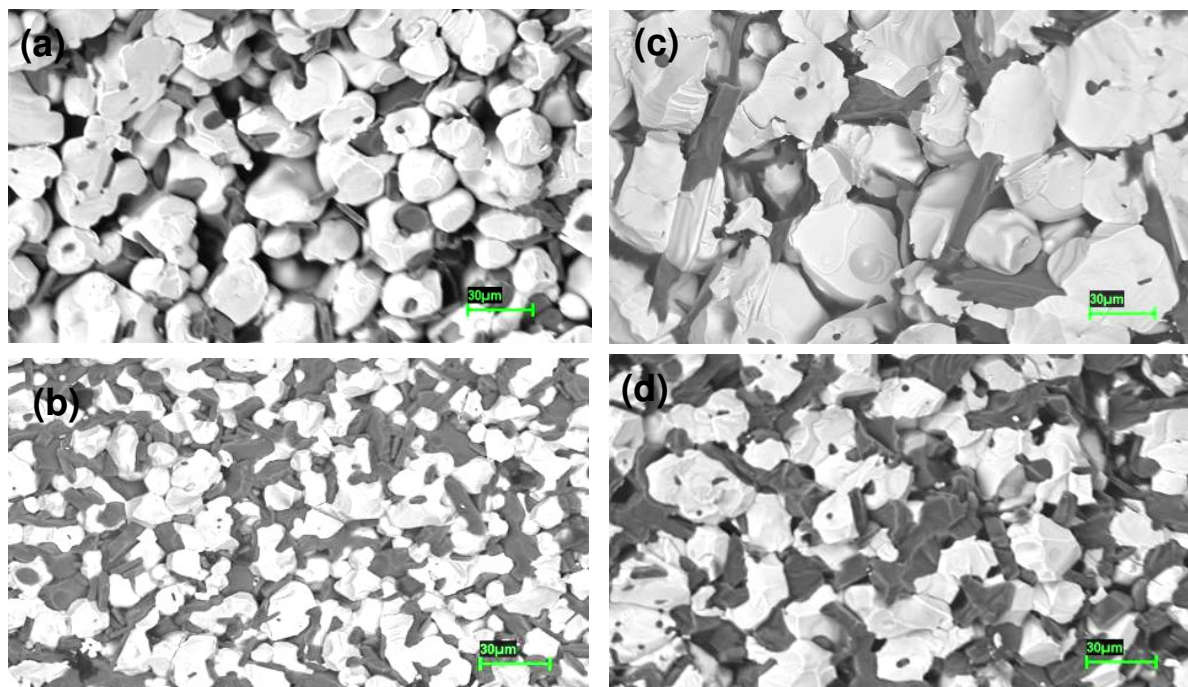


Fig. 3. Micrografias de MEV da fratura das amostras sinterizadas com 10% SiC a (a) 1900 °C e (b) 2000 °C e com 30% SiC a (c) 1900 °C e (d) 2000 °C.

Pode-se observar a redução do tamanho de grãos de ZrB_2 (grãos claros) com o aumento da concentração de SiC (grãos cinza escuro) para ambas temperaturas de sinterização. Os grãos de SiC limitam o crescimento dos grãos de ZrB_2 devido a formação de placas hexagonais para o α -SiC 4H e 6H, identificados na DRX para ambas as sinterizações (Fig. 2). O aumento da temperatura levou a um aumento do tamanho de grão de ZrB_2 , sendo mais significativo para amostras com menores adições de SiC.

Na tabela 1 são mostrados os resultados da caracterização das barrinhas utilizadas no ensaio de resistência a flexão.

Tabela 1: Resultados da densificação e propriedades das barrinhas feitas para o ensaio de flexão, e tensão de ruptura a flexão obtida para cada concentração.

Amostras	Densidade Relativa(%)	Porosidade aberta (%)	Retração linear (%)	Tensão de ruptura a flexão (MPa)
ZrB ₂ moído 4h	71,5 ± 0,9	25,8 ± 0,8	5,0 ± 0,7	102 ± 13
ZrB ₂ + 10% SiC	83,1 ± 0,1	7 ± 1	9,7 ± 0,9	133 ± 6
ZrB ₂ + 20% SiC	89,4 ± 0,2	0,31 ± 0,08	11,8 ± 0,3	184 ± 6
ZrB ₂ + 30% SiC	90,6 ± 0,1	0,28 ± 0,04	11,5 ± 0,3	230 ± 8

A densidade teórica aumentou com o aumento de SiC na composição, assim como a retração linear e a tensão de ruptura, mostrando um aumento de aproximadamente 56 % para as amostras com 30 % de SiC comparadas a amostras moídas 4 h sem adição de SiC. A porosidade aberta diminuiu com a concentração de SiC para todas as amostras.

3.2 Amostras sinterizadas com pressão

Imagens de MEV por elétrons retroespalhados das amostras sinterizadas com pressão da seção transversal polida mostraram uma diminuição no tamanho de grãos com o aumento da concentração de SiC. Através da análise por EDS foram identificadas as fases de ZrB_2 (fase clara), SiC (fase cinza claro) e Si e B (fase cinza escuro) (Fig. 4).

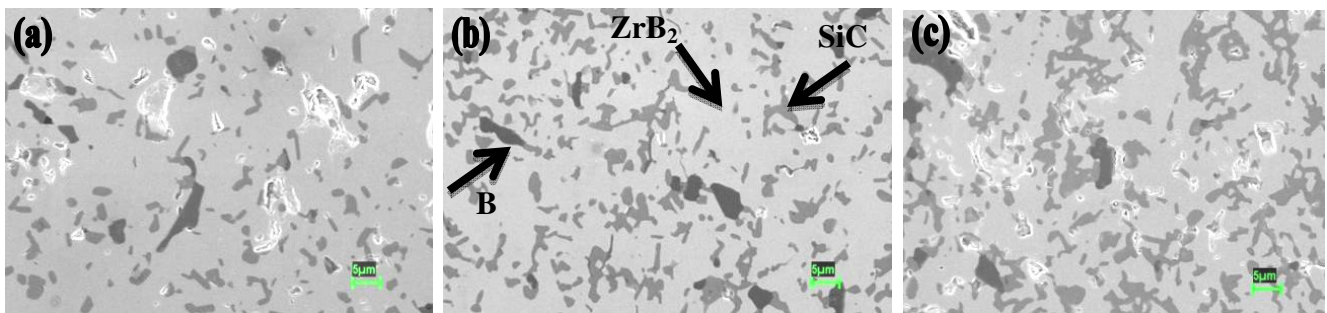


Fig. 4. Imagens de MEV com elétrons retroespalhados da superfície polida das amostras prensadas a quente com (a) 10 % SiC (b) 20 % SiC e (c) 30% SiC.

Na figura 5 são apresentados os gráficos de microdureza Vickers (Fig. 5a) e densidade relativa (Fig. 5b) das amostras sinterizadas sem pressão e prensadas a quente. As amostras prensadas a quente apresentaram aumento da dureza Vickers em função da concentração de SiC, sendo mais significativo entre as amostras sem adição e com adição de SiC. As amostras sinterizadas com pressão mostraram maior dureza e maior densificação em relação as sem pressão, que diminuiu para as concentrações de 10 e 20 % de SiC. A densificação das amostras sinterizadas com pressão chegou a 97% DT.

Os difratogramas das amostras prensadas a quente apresentou picos da fase cristalina α -SiC. Assim como na sinterização sem pressão, houve transformação da fase β -SiC em α -SiC de estrutura hexagonal (6H).

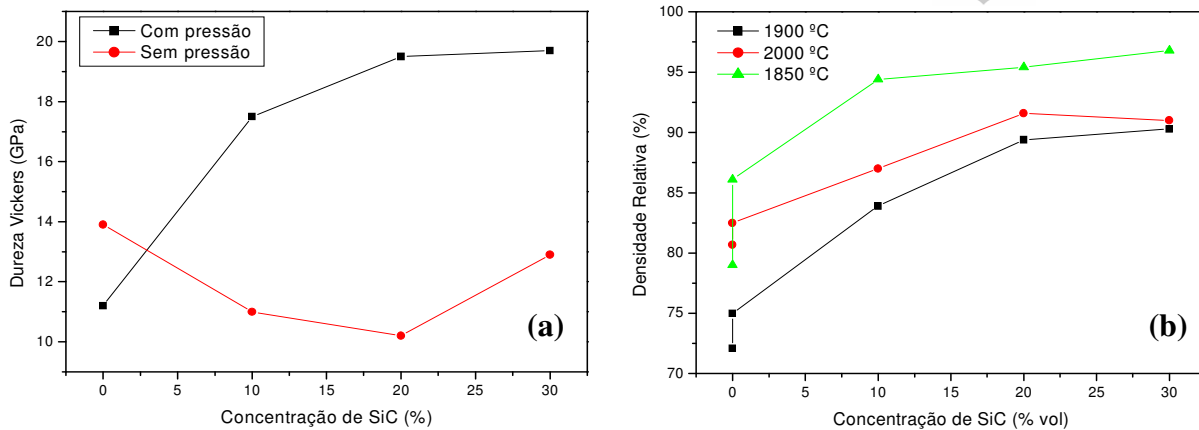


Fig. 5. (a) Gráfico da comparação da dureza Vickers em função da concentração de SiC para as amostras sinterizadas com e sem pressão, (b) Comparação das densidades da sinterização sem pressão, para 1900 e 2000 °C, e com pressão a 1850 °C.

4. Conclusões

Como aditivo de sinterização, o SiC aumentou a densificação das amostras para todas as temperaturas analisadas, com e sem pressão e limitou o crescimento de grão do ZrB_2 . A tensão de ruptura a flexão aumentou significativamente com o aumento de SiC, com um máximo de 230 MPa. O aumento da temperatura de sinterização sem pressão mostrou-se significativo para amostras sem adição de SiC. A sinterização por prensagem a quente atingiu 97% DT para a amostra com 30 % de SiC e elevado valor de dureza Vickers, com valor máximo de 19,7 GPa. Houve transformação da fase α -SiC em todas as temperaturas de sinterização, com e sem pressão.

Referências

- [1] CHAMBERLAIN, A. L.; FAHRENHOLTZ, W. G.; HILMAS, G. E. Pressureless sintering of zirconium diboride. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [2], p. 450-456, 2006.
- [2] CHAMBERLAIN, A. L.; FAHRENHOLTZ, W. G.; HILMAS, G. E. High-strength zirconium diboride-based ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 [6], 1170-1172, 2004.
- [3] MONTEVERDE, F.; BELLOSI, A.; SCATTEIA, L. Processing and properties of ultra-high temperature ceramics for space applications. *Mater. Sci. Eng. A*, 485, p. 415-421, 2008.
- [4] ZHU, S.; FAHRENHOLTZ, W. G.; HILMAS, G. E.; ZHANG, S. C. Pressureless sintering of carbon-coated zirconium diboride powders. *Mater. Sci. Eng. A*, 459, p. 167-171, 2007.



Trabalhos apresentados no 58 ° Congresso Brasileiro de Cerâmica

- [1] M.O. Juliani, Rodrigues V.A. H., Rocha, R. M. Sinterização sem pressão de ZrB_2 com adições de SiC. 58° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 18 a 21 de maio 2014, Bento Gonçalves (RS).
- [2] M.O. Juliani, Rodrigues V.A. H., Rocha, R. M. Sinterização de ZrB_2 por prensagem a quente com adições de SiC. 58° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 18 a 21 de maio 2014, Bento Gonçalves (RS).