

## SINTERIZAÇÃO REATIVA DE COMPOSTOS CERÂMICA-METAL

W.J. Botta F<sup>o</sup>, J.A. Rodrigues, R. Tomasi, V.C. Pandolfelli, J.F.S.S. Passos  
M.V. Folgueras, B. Derby\*, R. Stevens\*\* e R.J. Brook\*\*\*.

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais,  
C. Postal 676, 13.560 - São Carlos-SP.

\*University of Oxford, Department of Metallurgy and Science of Materials, Parks  
Road, Oxford OX1 3PH, Inglaterra.

\*\* The University of Leeds, School of Materials, Division of Ceramics, Leeds  
LS2 9JT, Inglaterra.

\*\*\* Max-Planck-Institute für Metallforschung, Heisenbergstrasse 5, 7000  
Stuttgart 80, Alemanha Ocidental.

## REACTION SINTERING OF CERAMIC-METAL COMPOSITES

Reaction sintering experiments have been carried out in the system  $Al_2O_3$ - $ZrAl_2$ - $Nb_2O_5$  with the objective of producing ceramic-metal composites of improved toughness. The sintering treatments have been done in the temperature range of 700°C to 1400°C under different conditions of vacuum and in air and argon atmospheres. The treated samples have been analysed by x-ray diffraction and analytical electron microscopy. The results are discussed in function of the degree of reaction, the development of microstructure and the densification. These results have shown that although an exchange reaction can occur to produce a composite, the control of the reaction to obtain a dense microstructure has not been possible yet.

### 1. INTRODUÇÃO

A característica frágil dos materiais cerâmicos pode, em princípio, ser modificada de duas maneiras; através da fabricação de componentes com tamanho de defeito crítico cada vez menor, ou através da produção de componentes com microestruturas tenacificadas pela inclusão de fibras, de fases metálicas ou de fases que resultem em tenacificação por transformação. Grandes progressos no controle de poros tem sido obtido através de refinamentos de pós e sua fabricação em salas limpas, conformação fluida, etc, porém os custos são correspondentemente elevados e os materiais continuam a ser sensíveis a introdução de defeitos durante a instalação ou uso. Melhoras na tenacidade também tem sido obtidas, porém os métodos utilizados, como por exemplo, incorporação de fibras, frequentemente causam problemas adicionais de processamento e portanto um aumento da probabilidade de introdução de defeitos. A utilização de reações químicas exotérmicas para a obtenção de materiais cerâmicos ou de compostos de matriz cerâmica, pode viabilizar o desenvolvimento de novos métodos de fabricação que possibilitem a eliminação

de poros mesmo em estruturas complexas. Tais métodos, que incluem infiltração por vapor, reações envolvendo fases gasosas ou fases líquidas, reações auto-propagadora de altas temperaturas e sinterização reativa, apesar de serem baseados em conceitos relativamente simples de reações exotérmicas, são bastante complexos quando são consideradas as dificuldades para o controle da reação em altas temperaturas ou para a obtenção da densificação simultânea a reação [1].

O método de sinterização reativa foi inicialmente utilizado por Popper [2] para a produção de "REFEL" SiC. O modelo para a reação [3] prevê o preenchimento de poros por infiltração do metal fundido por ação capilar, sendo a reação de natureza altamente localizada [4,5]. O aumento da tenacidade observado e a necessidade de se entender os mecanismos envolvidos despertaram o interesse no estudo desta e de outras reações de estado sólido [6,7,8,9].

No presente trabalho foram efetuados experimentos de sinterização reativa no sistema  $Al_2O_3$ - $ZrAl_2$ - $Nb_2O_5$ , com o objetivo de produzir compósitos cerâmica-metal de alta tenacidade, através da seguinte reação:  $Al_2O_3$  (fibra) +  $ZrAl_2$  +  $Nb_2O_5$  +  $Al_2O_3$  +  $ZrO_2$  +  $Al_2O_3$  +  $2Nb$ . A importância do estudo dessa reação pode ser avaliada pelo sistema resultante, que pode incorporar todos os mecanismos de tenacificação usualmente utilizados para materiais cerâmicos, ou seja, deformação plástica da fase metálica, transformação induzida por tensão devido a  $ZrO_2$  e deflexão de trincas devido as fibras de  $Al_2O_3$ .

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As etapas experimentais do presente trabalho incluem a fabricação do intermetálico, preparação das pastilhas, tratamentos de sinterização sob diferentes condições de tempo, temperatura e atmosfera, e caracterização microestrutural das amostras tratadas.

O intermetálico de  $Al_2Zr$  foi fabricado por fusão em forno a arco de uma mistura estequiométrica de pós de alumínio e de zircônio metálicos. O alumínio foi fornecido pela ALCOA diretamente em forma de pó, e o zircônio foi fornecido pela FTI-Lorena em forma de placas, que foi fragilizada por hidrogenação e posteriormente moída até atingir granulação próxima a do alumínio metálico. O intermetálico assim fabricado, foi moído em almofariz até atingir tamanho máximo de partícula de 37  $\mu m$ .

Pastilhas de  $Al_2Zr/Nb_2O_5$  foram preparadas pela mistura dos pós do intermetálico e do óxido de nióbio, e prensadas sem a utilização de ligantes com pressões da ordem de 100 MPa. Foram preparadas também pastilhas contendo diferentes quantidades de  $Al_2O_3$  A-16, fornecida pela ALCOA, para atuar como inibidora da reação de sinterização. A quantidade de alumina utilizada variou de 5 a 60% em peso.

Os tratamentos de sinterização reativa foram realizados na faixa de temperatura de 700°C a 1400°C sob diferentes condições de vácuo, ao ar e em atmosfera de argônio, com tempo variando de 1 a 5 horas.

As amostras resultantes dos tratamentos de sinterização foram analisadas por difração de raio-x, utilizando-se um difratômetro de raio-x Zeiss Jena, modelo TUR M62. Devido a complexidade dos difratogramas resultantes foi desenvolvido um sistema de identificação automática através de um microcomputador. A caracterização microestrutural das pastilhas tratadas foi efetuada através de microscopia e microsonda eletrônica, utilizando-se um microscópio de varredura HITACHI SS30 e o módulo de varredura de um microscópio de transmissão JEOL 1000, além de uma microsonda CAMECA CAMEBAX.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os tratamentos ao ar foram realizados na faixa de temperatura de 700°C a 1400°C, em pastilhas fabricadas sem a adição de  $Al_2O_3$  como inibidor e em pastilhas contendo de 5% a 60% de  $Al_2O_3$ . Os tratamentos a 900°C foram efetuados por 1 hora em pastilhas contendo até 60% de  $Al_2O_3$  e não se detetou qualquer evidência de reação ou sinterização para todas as pastilhas. Difração de raios-x indicou a presença de vários óxidos de Nb, Zr e Al, além dos óxidos iniciais, sugerindo que houve somente oxidação dos componentes originais. Pastilhas contendo 20% de  $Al_2O_3$  foram tratadas numa faixa maior de temperatura, de 700°C a 1400°C, e tempo de 1 hora a 3 horas. Estes tratamentos também não resultaram em reação exotérmica, entretanto como mostrado pelas curvas de densidade versus tempo de tratamento da Figura 1, amostras mantidas à 1400°C apresentaram alta densidade após 3 horas a esta temperatura.

Os tratamentos em argônio foram realizados em pastilhas contendo até 30% de  $Al_2O_3$ , em duas temperaturas, 900°C e 1100°C, por 2 horas e 4, 5 horas. O tratamento a 900°C não resultou em reação ou sinterização, sendo que as pastilhas tratadas apresentaram padrão de difração idêntico ao das pastilhas não tratadas. Após o tratamento a 1100°C por 2 horas, foi detetado, por difração de raio-x, a presença de  $Nb_2O_5$ , sugerindo a ocorrência de início de redução do  $Nb_2O_5$ . Após 4, 5 horas, para a amostra sem  $Al_2O_3$ , houve reação, que resultou em partículas metálicas de Nb e na presença de alumina. A amostra contendo 30% de  $Al_2O_3$  não apresentou evidências de reação, apesar do aparente início de sinterização indicado pela densificação da camada próxima a superfície.

Os tratamentos a vácuo podem ser divididos em dois grupos: os realizados sob condições de vácuo primário (da ordem de  $10^{-3}$  mbar) e os realizados sob condições de alto vácuo (melhor que  $10^{-6}$  mbar). As amostras contendo 20% de  $Al_2O_3$  foram tratadas na faixa de temperatura de 700°C a 1400°C por 3 horas, sob condi

ções de vácuo primário. Em nenhum caso observou-se a ocorrência de reação e do mesmo modo que as amostras tratadas ao ar acima de 1100°C, a amostra tratada a 1400°C sinterizou, porém apresentando menor taxa de densificação que a tratada em ar. Este resultado é mostrado na Figura 2, que apresenta as curvas da taxa de densificação em função da densidade para as amostras tratadas a 1300°C e a 1400°C ao ar e sob vácuo primário.

As amostras tratadas sob condições de alto vácuo, apresentaram um comportamento bastante distinto. Algumas pastilhas preparadas sem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , reagiram de maneira violenta a 900°C e a 1400°C, porém este comportamento nem sempre pode ser reproduzido. Em todos os casos em que houve reação, a microestrutura resultante, apesar de bastante complexa, apresentou as fases previstas, ou seja,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e Nb metálico, identificadas tanto por difração de raio-x como pelo espectrometro de dispersão de comprimento de onda (WDS) da microsonda eletrônica. Em geral as pastilhas apresentaram uma clara distinção entre uma região "cerâmica", mais escura, e uma região "metálica", mais clara, apesar de ser possível identificar as três fases previstas em ambas as regiões.

A Figura 3 apresenta a microestrutura, observada por microscopia eletrônica de varredura, da região "cerâmica" de uma amostra inicialmente sem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e que reagiu a 900°C. A fase lamelar observada é formada principalmente por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , apesar de ser possível identificar a ocorrência de óxidos de zircônio e de nióbio. A fase esférica é formada predominantemente por  $\text{ZrO}_2$  (regiões com contraste mais forte) e por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na região mostrada não se observa a presença de nióbio metálico, que nessa amostra, como em todas as outras que reagiram, aparece ou na forma de grandes inclusões, ou constituindo quase que a totalidade das regiões "metálicas" acima referidas.

A Figura 4 mostra a micrografia eletrônica de varredura de uma amostra inicialmente sem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e que reagiu a 1400°C. Nesse caso também é mostrada a região "cerâmica", porém contendo uma inclusão "metálica", formada predominantemente por nióbio metálico, além do óxido de nióbio. Do mesmo modo que na amostra da Figura 3, as lamelas são constituídas principalmente por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e a fase alongada delimitando as lamelas é formada principalmente por  $\text{ZrO}_2$ .

Amostras contendo 5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , também foram tratadas sob condições de alto vácuo; a 1400°C foi observada a ocorrência de reação, que resultou em uma microestrutura similar às mostradas nas Figuras 3 e 4. Entretanto, da mesma forma que para as amostras sem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , não foi possível a obtenção sistemática do mesmo resultado. A ocorrência de reação extremamente violenta a 750°C sob condições de alto vácuo, em uma pastilha totalmente preparada em atmosfera de argônio e mantida em tolueno até a transferência para a câmara de alto vácuo, sugere que a absorção de oxigênio durante a preparação das pastilhas pode ter um efeito importante na inibição da reação.

#### 4. CONCLUSÕES

A sinterização de misturas de  $ZrAl_2-Nb_2O_5$ , contendo diferentes quantidades de  $Al_2O_3$ , pode desencadear reações exotérmicas de troca e resultar em compostos com microestrutura bastante complexa, contendo diferentes fases cerâmicas e uma fase metálica. Entretanto, apesar da viabilidade da reação, o controle das condições para seu início e para resultar em microestruturas densificadas ainda não foi possível. Os resultados obtidos até o presente, indicam que a ocorrência desse tipo de reação pode depender das condições de vácuo, do tamanho de partícula e principalmente das condições de preparação da pastilha a ser sinterizada.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq/RHAE, a FAPESP, a FTI/CEMAR-Lorena e a CEM pelo apoio para a realização deste trabalho.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Y-M, CHIANG, J.S. HAGGERTY, R.P. MESSNER and C. DEMETRY, "Reaction based processing methods for ceramic matrix composites", *Ceramic Bulletin*, 68 (1989) 420.
- [2] P. POPPER, "Special Ceramics" (Heywood, London, 1960), p. 209.
- [3] G.R. SAWYER and T.F. PAGE, "Microstructural characterization of "REFEL" (reaction bonded) silicon carbides", *J. Mat. Sci.*, 13 (1978) 885.
- [4] E. Di RUPO, M.R. ANSEAU and R.J. BROOK, "Reaction sintering: correlation between densification and reaction", *J. Mat. Sci.*, 14 (1979) 2924.
- [5] J.N. NESS and T.F. PAGE, "Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide", *J. Mat. Sci.*, 21 (1986) 1377.
- [6] N. CLAUSSEN and J. JAHN, "Mechanical properties of sintered in situ-reacted mullite-zirconia composites", *J. Am. Cer. Soc.*, 63 (1980) 228.
- [7] P.D.D. RODRIGO and P. BOCH, "High purity mullite ceramics by reaction sintering", *Int. J. High Tech. Cer.*, 1 (1985) 3.
- [8] W.B. JILLIG, "Ceramic matrix composites by means of melt infiltration", *Ceramic. Eng. Sci. Proc.*, 8 (1987) 834.
- [9] M.S. NEWKIRK, H.D. LESHER, D.R. WHITE, C.R. KENNEDY, A.W. URQUHART and T.D. CLEAR, "Preparation of Lanxide ceramic matrix composites: matrix formation by the direct oxidation of molten metals", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 8 (1987) 879.

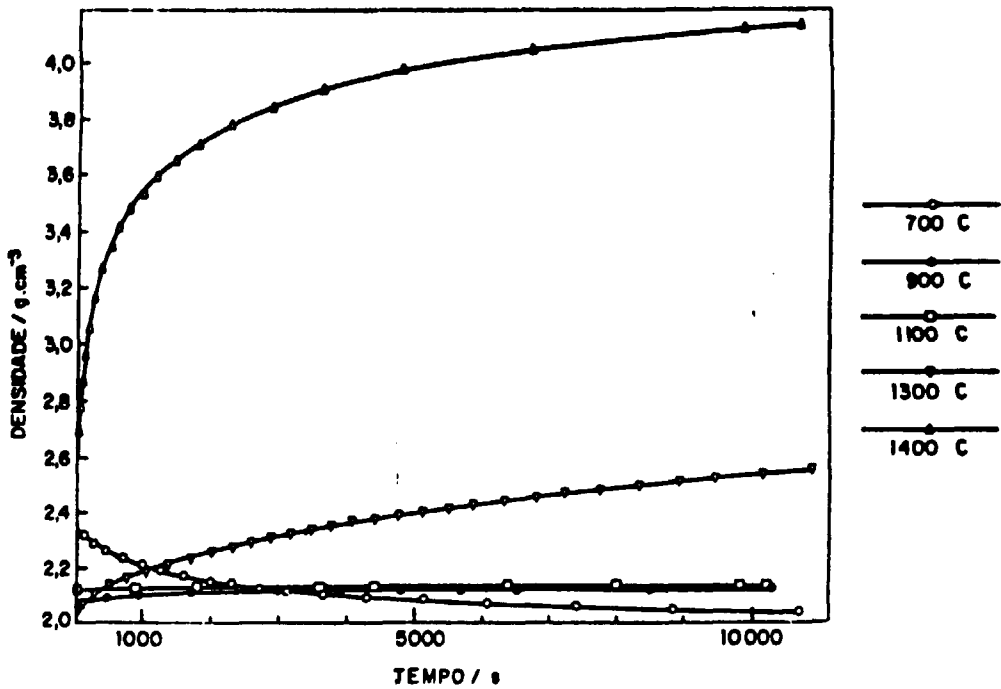


Figura 1. Curvas de densidade em função do tempo de tratamento para amostras tratadas ao ar em diferentes temperaturas.

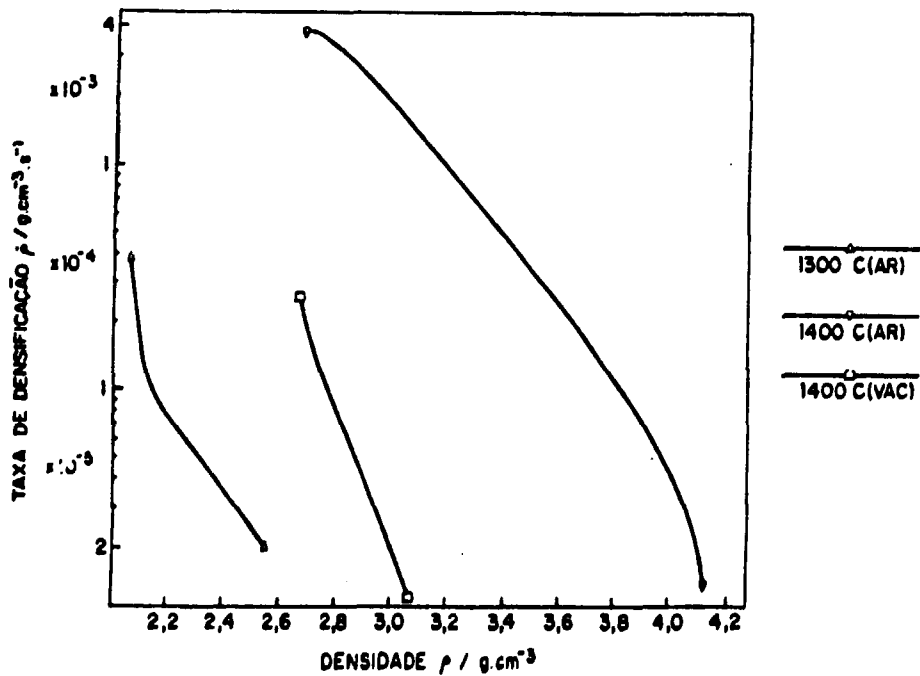


Figura 2. Taxa de densificação em função da densidade para amostras tratadas ao ar e sob condições de vácuo primário em temperaturas acima de 1300°C. (curvas representam o melhor ajuste para 50 pontos).

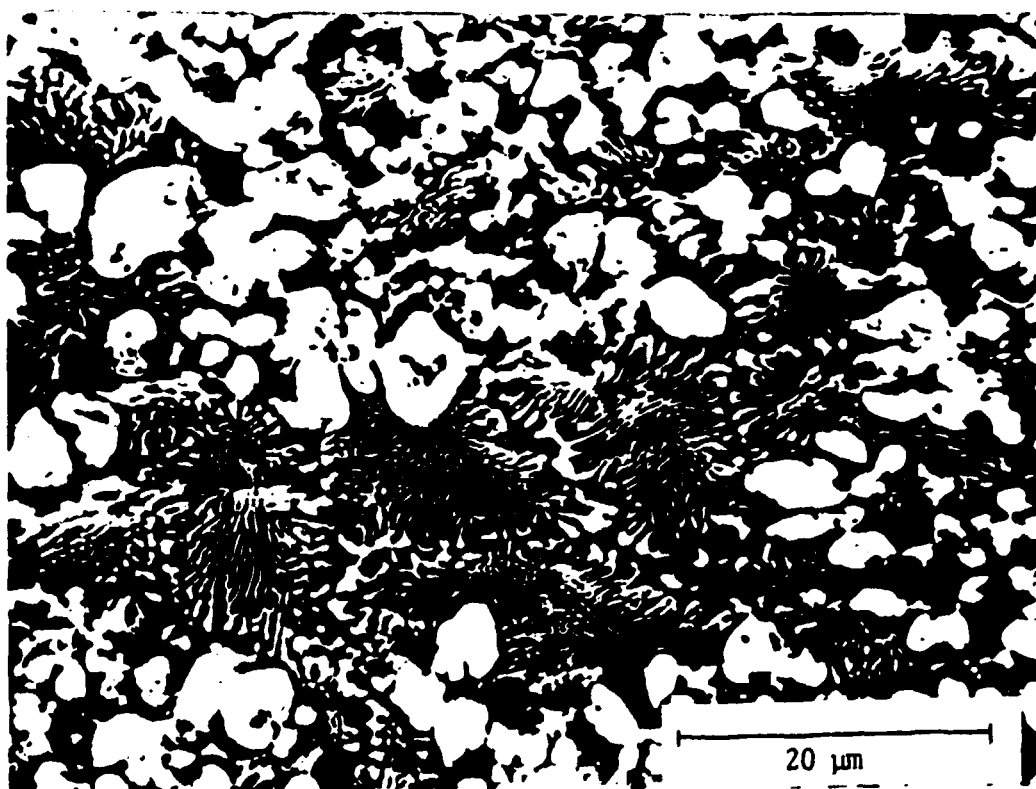


Figura 3. Microestrutura observada por microscopia eletrônica de varredura, de uma amostra que reagiu a 900°C sob condições de alto vácuo.

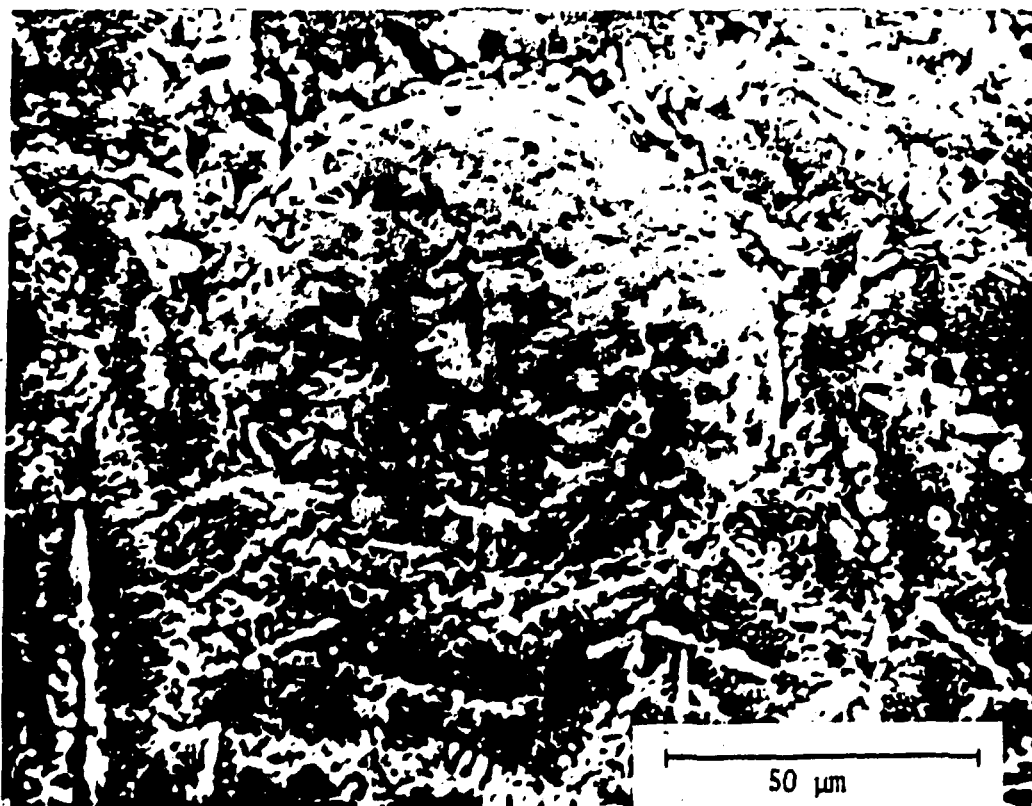


Figura 4. Microestrutura observada por microscopia eletrônica de varredura, de uma amostra que reagiu a 1400°C sob condições de alto vácuo.