

## ESTUDO DA MOLHABILIDADE DE CERÂMICAS DE CARBETO DE SILÍCIO COM MISTURAS DE $Al_2O_3$ - $Yb_2O_3$

B. M. Moreschi, G. C. R. Garcia, J. A. Silva, S. Ribeiro

Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR), Escola de Engenharia de  
Lorena (USP).

Estrada Santa Lucrecia s/n, Bairro Mondezir, C.P. 116, 12600-970, Lorena, SP, Brasil.  
biancamoreschi@alunos.eel.usp.br.

### RESUMO

*As cerâmicas a base de carbeto de silício, SiC, tem muitas aplicações na engenharia devido às suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Para a produção de cerâmicas de SiC com essas propriedades, seu processamento deve ser escolhido de maneira que produzam microestruturas adequadas. Para isso, na maioria das vezes, essas cerâmicas são sinterizadas via fase líquida, usando como aditivos formadores dessa fase, misturas de óxidos de alumínio e algumas terras raras. A principal propriedade que esses aditivos de sinterização devem possuir é a molhabilidade, ou seja, deve apresentar baixo ângulo de contato. Com essa característica o líquido formado aproxima as partículas do SiC e também densifica com velocidades significativas, além de produzir microestruturas com propriedades mecânicas excelentes. Este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento de molhamento do SiC pelo sistema de aditivos  $Al_2O_3$ - $Yb_2O_3$  visando sua aplicação na sinterização via fase líquida de cerâmicas de SiC.*

Palavras-chave: cerâmicas, SiC, molhabilidade, aditivos.

### INTRODUÇÃO

A molhabilidade é a tendência que determinado fluido tem de espalhar ou aderir a uma superfície sólida, e é medido através do ângulo de contato desse sistema sólido-líquido. Essa tendência é muito dependente da energia de superfície e influencia o ângulo de contato <sup>(1)</sup> entre o aditivo e o material a ser molhado, quanto

maior a molhabilidade, maior é a interação da superfície do aditivo com o material. <sup>(2-3)</sup>

No caso do carbetto de silício (SiC), as ligações entre silício e de carbono são muito fortes, como consequência, SiC tem um coeficiente de autodifusão baixo. Esta propriedade e a questão dessa substância apresentar-se em duas fases cristalinas, beta-SiC que é estável até 2000°C e alfa-SiC que é estável até 2300°C, limita a produção de cerâmica de alta densidade de SiC por sinterização de fase sólida, que ocorre a temperatura de 2050 a 2200°C. <sup>(2)</sup>

Sendo assim para se obter uma cerâmica de alta densidade, alguns óxidos metálicos (aditivos) pode ser adicionado ao SiC para sinterização fase líquida, resultando em um material com uma microestrutura homogênea e portanto adequado para atingir propriedades adequadas para muitas aplicações.

Um fator importante na sinterização via fase líquida é o molhamento da fase sólida (SiC) pela fase líquida (aditivo) em tempos e temperaturas relativamente curtos. <sup>(2-3)</sup>

O sistema sólido-líquido pode ser de dois tipos, reativo e não reativo. Nos sistemas que não apresentam reatividade, o ângulo de contato é calculado em função das energias superficiais sólido-líquido ( $\gamma^{SL}$ ), líquido-vapor ( $\gamma^{LV}$ ), sólido-vapor ( $\gamma^{SV}$ ), assim como o trabalho de adesão (WA). Essa relação é descrita pela equação de Young (A) e Yong-Dupré (B) <sup>(2)</sup>. A figura 1 apresenta como se compõe o sistema descrito pela equação (A).

$$\gamma^{SV} = \gamma^{SL} + \gamma^{LV} \cos \theta \quad (A)$$

$$W_a = \gamma^{LV} (1 + \cos \theta) \quad (B)$$

Já quando o sistema é reativo na interface, a energia livre é alterada por unidade de área e por unidade de tempo, melhorando a molhabilidade. Quando o ângulo de contato  $\theta$  é superior a 90° não há molhamento do aditivo sobre a superfície sólida, quando  $\theta$  é inferior a 90°, há molhamento e quando  $\theta$  se aproxima bastante de zero, há espalhamento total. <sup>(6)</sup>

Neste caso, a equação de Young deve ser corrigida para essa força de condução e o menor ângulo de contato no sistema reativo é fornecido através da equação (C), em que Gr é a energia livre de Gibbs na reação química <sup>(7)</sup>.

$$\cos \theta_{\min} = \cos \theta_o - \frac{\gamma_r}{\gamma^{LV}} - \frac{Gr}{\gamma^{LV}} \quad (C)$$

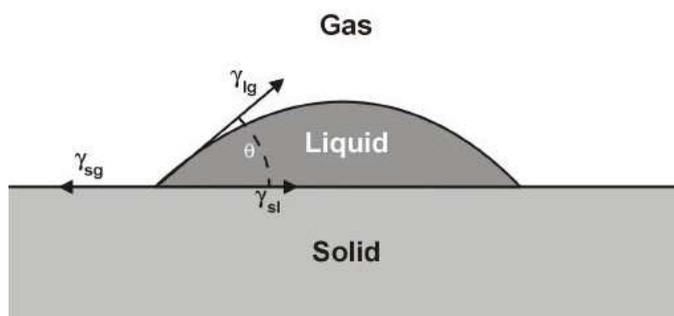


Figura 1 – Representação do molhamento após a fusão do aditivo <sup>(11)</sup>.

O carbetto de silício quando sinterizado via fase líquida oferece possibilidade de alcançar uma maior tenacidade à fratura <sup>(6-8)</sup>. A reação entre SiC e a fase líquida formada pelos aditivos resulta em uma fase amorfa que apresenta efeito significativo nas propriedades mecânicas a altas temperaturas <sup>(8-10)</sup>.

Devido a grande importância da molhabilidade para a sinterização via fase líquida, o objetivo do presente trabalho é avaliar o molhamento da placa do SiC pelo aditivo  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (misturados em diversas proporções) em função da temperatura, do tempo, da composição, do ângulo de contato utilizando o método da gota sésil <sup>(3-9)</sup>.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para a execução do teste de molhabilidade foram utilizadas placas de SiC com densidade de 98,9 e dimensões aproximadas de 10 mm x 10 mm x 4 mm, foram lixadas e polidas utilizando suspensão de diamante até 3  $\mu\text{m}$  para minimizar a rugosidade da superfície.

Os aditivos foram preparados em cinco diferentes composições baseado no diagrama de fase calcucado mostrado na Figura 2.

Sendo assim considerou-se a amostra eutética do aditivo com 56,79% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 43,21% em massa de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e fez-se então duas composições acima dessa concentração (5 e 10 % acima) e duas composições abaixo dessa concentração (5 e 10 % abaixo), como apresentado na Tabela 1.

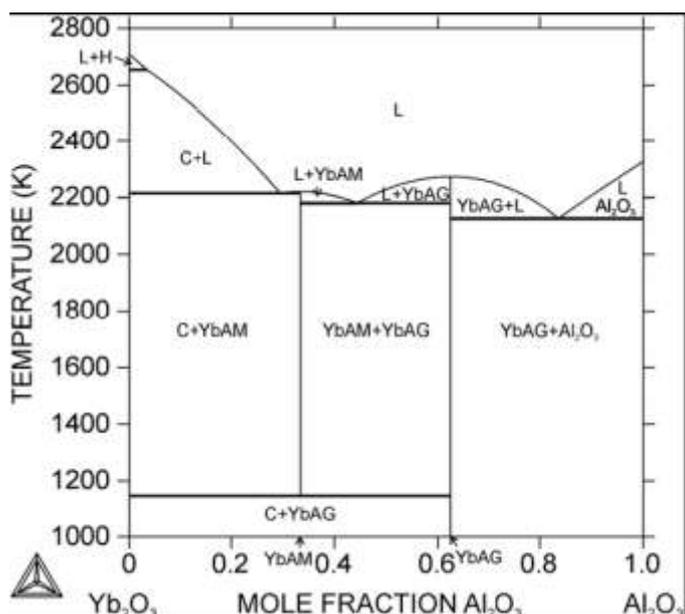


Figura 2 – Diagrama de fase Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calculado <sup>(12)</sup>.

Tabela 1 – Composição das misturas de óxidos preparadas.

Óxidos	Composição (% em massa)				
	10% abaixo	5% abaixo	Eutético	5% acima	10% acima
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,96	49,89	56,79	64,91	74,59
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56,04	50,11	43,21	35,09	24,41

Os dois óxidos foram pesados em balança semi-analítica, misturados no moinho planetário juntamente com o álcool isopropílico e em seguida secados em uma estufa a 100 °C. A mistura foi então preparada até atingir uma característica de pó para ser prensada em uma matriz cilíndrica de 3,94mm de diâmetro.

Os cilindros de aditivo foram colocados sobre a placa de SiC e o conjunto foi aquecido num forno de grafite (Thermal Technology Inc. - ASTRO) em atmosfera de argônio. Esse conjunto foi inicialmente aquecido a uma taxa de 1,0 mV/min até 17,5 mV (1000°C), logo aquecida de 17,5 mV a 47,5 mV (1800°C) com uma taxa de 1,2 mV/min e por último aquecida até a temperatura de fusão do aditivo a uma taxa de 0,5 mV/min.

Antes de iniciar o ensaio, a amostra foi devidamente enquadrada na câmera de captura de imagens e o interior do forno foi três vezes devidamente purgado com argônio e vácuo para remover todo oxigênio presente.

Iniciado o experimento o sistema de captura de imagem com a câmera CCD

registrava, de tempos em tempos, fotos da evolução do cilindro de aditivo até a formação da gota com o aumento da temperatura. As imagens foram capturadas e apresentadas com auxílio do software Qwin Leica em cada mudança visível do comportamento do líquido sobre o SiC. O ângulo de contato foi posteriormente medido em cada imagem da sequência, utilizando o software Image-J.

Após o molhamento, uma composição da amostra foi escolhida, retificada, embutida em resina transparente, lixada, polida com suspensão de diamante de até 1  $\mu\text{m}$  e as imagens da interface entre o aditivo e o SiC foram obtidas por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3 mostra a evolução da gota do aditivo na composição eutética. As imagens foram registradas durante o teste de molhamento com a temperatura variando com o tempo, é observado que a superfície da gota é muito nítida e que não interação com a atmosfera do forno. Essa condição foi analisada para as demais composições, exceto para a composição 10% acima começa a fundir em temperatura mais elevada, e na Figura 4 observa-se que não há completa fusão do aditivo, o que garante um ângulo de contato mínimo maior do que as demais composições.

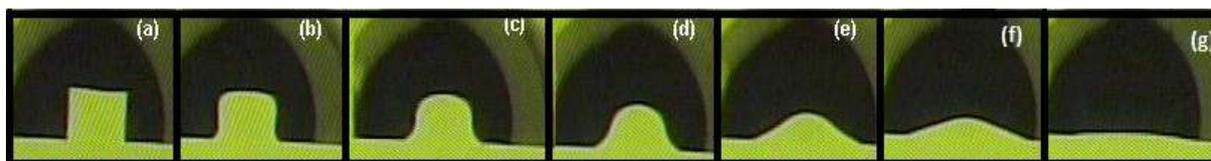


Figura 3 – Fotografias obtidas pela câmara CCD do comportamento do aditivo de composição eutética durante o teste de molhabilidade em forno ASTRO.

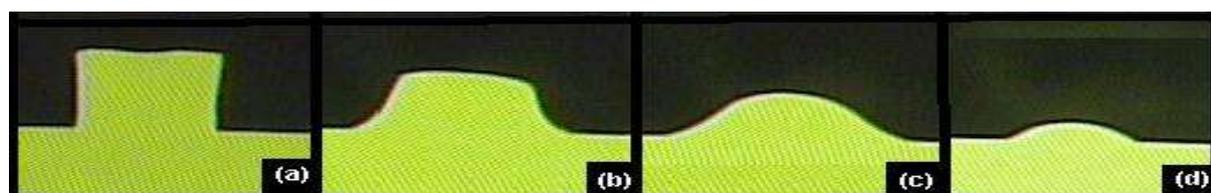


Figura 4 - Fotografias obtidas pela câmara CCD do comportamento do aditivo de composição 10 % acima durante o teste de molhabilidade em forno ASTRO.

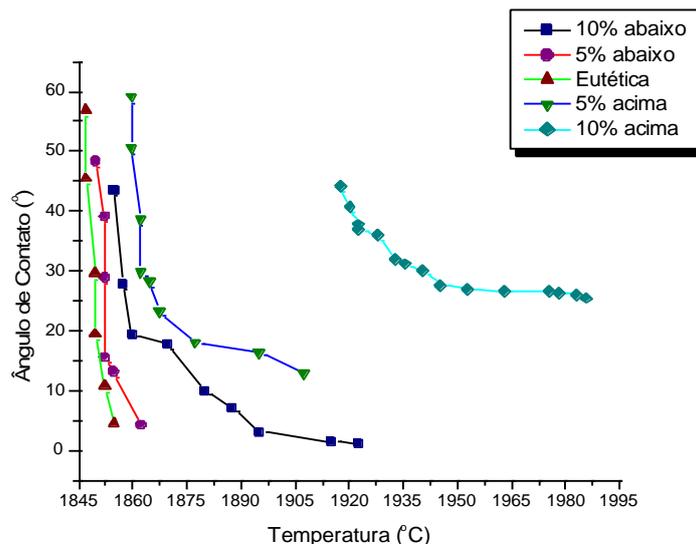


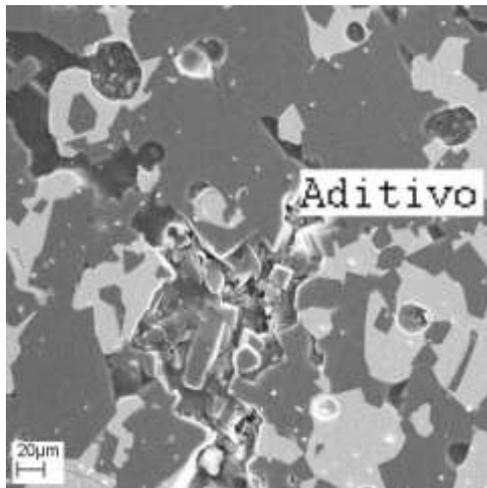
Fig. 5 - Comportamento do ângulo de contato em função da temperatura.

Em todas as composições pode-se observar uma diminuição drástica no ângulo de contato com a temperatura, isso pode ser associado à presença de fases sólidas no aditivo que diminui as energias superficiais  $\gamma^{LV}$  e  $\gamma^{SL}$  de acordo com a equação (A), aumenta o  $\cos \theta$  e, portanto, diminui o ângulo. A mudança de composição dos aditivos também interfere no balanço energético do sistema o que altera o ângulo de contato mínimo para cada concentração, sendo assim o ângulo de contato mínimo aumenta com o aumento da concentração como mostrado na Tabela 2. O baixo ângulo de contato encontrado para as composições 10% abaixo, 5% abaixo e eutética representam uma boa molhabilidade.

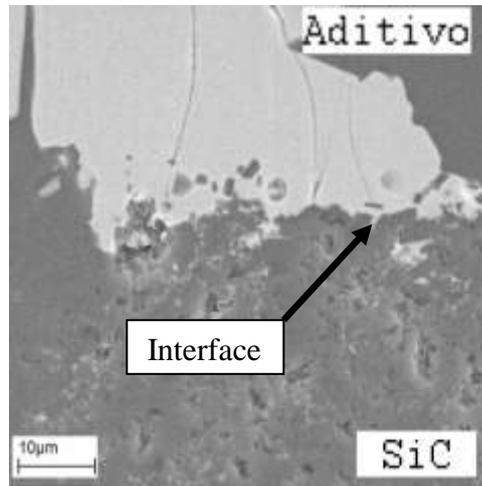
Tabela 2 – Ângulo de contato mínimo em função da temperatura para as misturas de aditivos estudadas.

Composição	Temperatura (°C)	Ângulo de Contato mínimo(°)
10% abaixo	1922,6	1,30
5% abaixo	1862,2	4,30
Eutética	1854,7	4,60
5% acima	1907,5	13,00
10% acima	1985,6	25,50

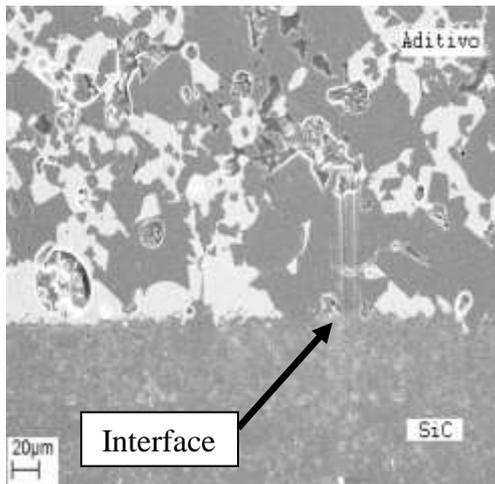
Na Figura 6. são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica, sendo a Figura (6: A) a imagem do aditivo com aumento de 1000 vezes. Sabe-se que no MEV quão maior for a densidade de um composto, mais escuro ele aparecerá na imagem, portanto, possivelmente, as parte escuras da Figura (6: A) representem a terra-rara e a parte mais clara representa a alumina. As Figuras (6: B), (6:C) e (6:D) mostram a interface do aditivo e da placa de SiC, onde foi observada uma pequena infiltração do aditivo no carbeto de silício, entretanto houve uma boa interação entre aditivo-SiC.



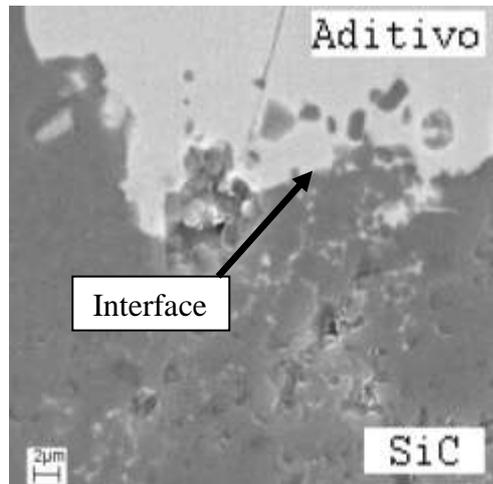
6: A



6: B



6: C



6: D

Figura 6 – Imagens da amostra de SiC após o molhamento do aditivo de 5% acima da composição eutética em MEV.

As Figuras 7 (A, B, C e D) representam os difratograma de raios X obtidos pela

técnica de difração de raio X. Na Figura 7:D observa-se as fases cristalinas da amostra.

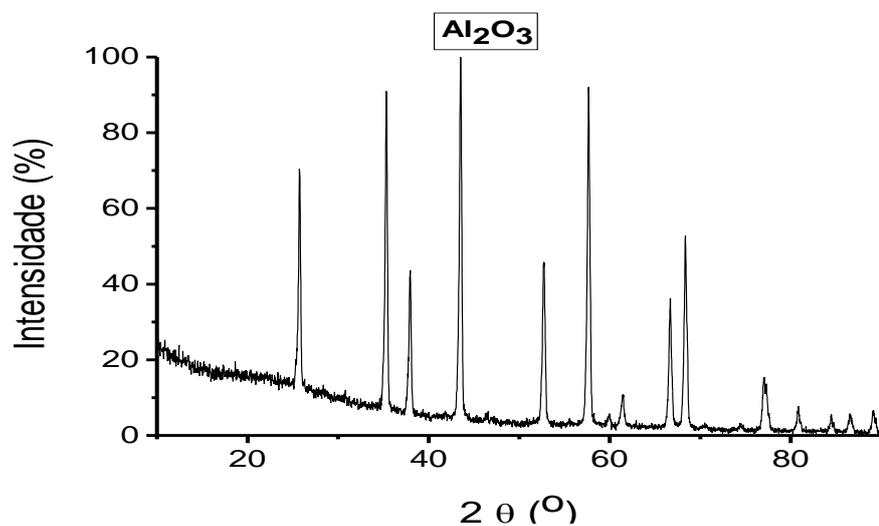


Figura 7:A – Difratoograma de raios X da alumina.

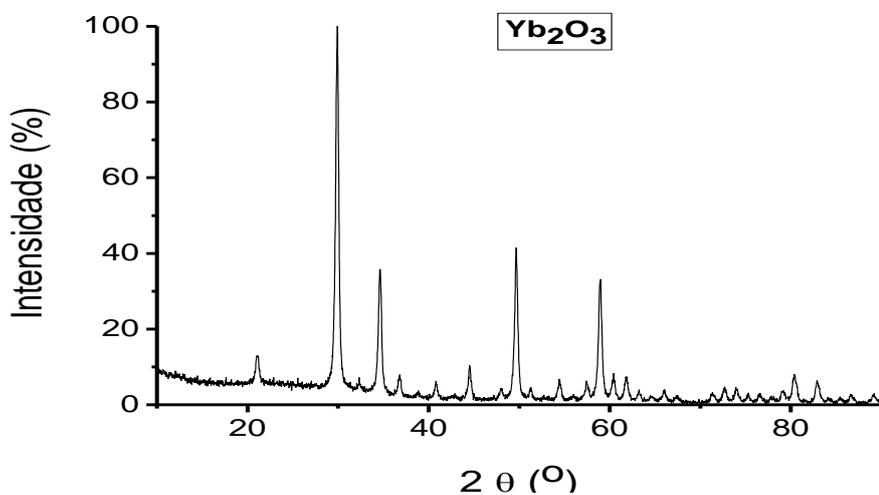


Figura 7:B – Difratoograma de raios X da itérbia.

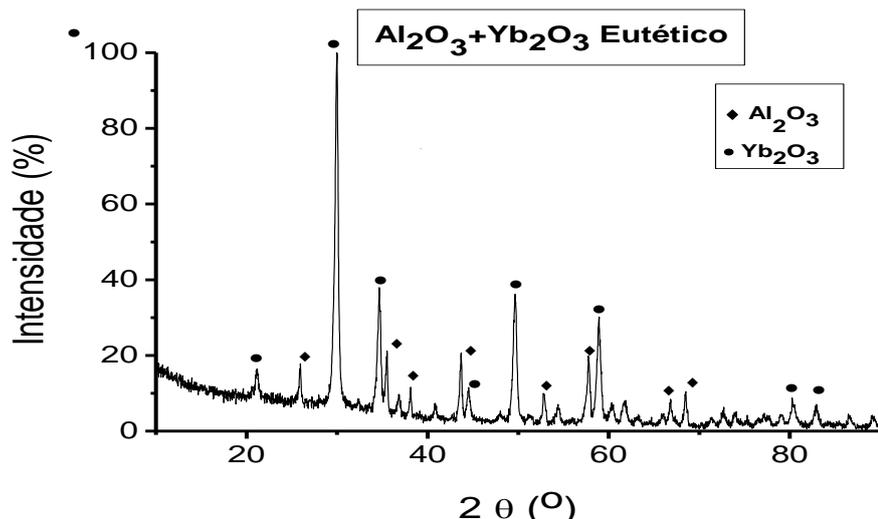


Figura 7:C – Difratoograma de raios X da mistura eutética de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

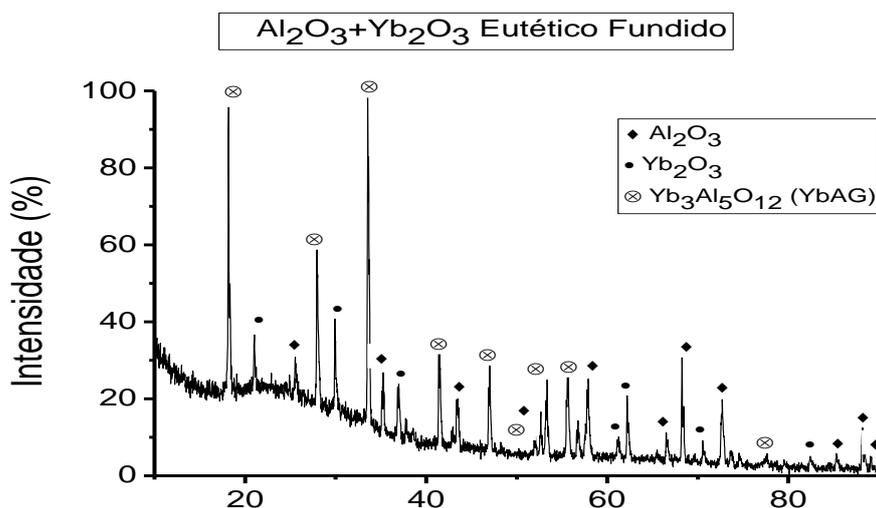


Figura 7:D – Difratoograma de raios X da mistura eutética de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  fundida.

Observando a Figura 7:A e 7:B e comparando-as com a mistura de composição eutética de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  da Figura 7:C, verifica-se que os picos do componente  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e do componente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aparecem no mesmo ângulo ( $2\theta$ ) e com a mesma intensidade na mistura, concluindo que não houve alteração dos mesmos durante o procedimento de mistura. No entanto analisando o difratograma da Figura 7:D, em que a mistura de aditivo ( $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foi fundida em forno de grafite (Thermal Technology Inc. – ASTRO), verifica-se que a fusão do aditivo contribuiu para a formação de uma nova fase, observada no aparecimento de novos picos, já

que além do aparecimento de picos do componente  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e do componente com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  previamente identificados, houve o aparecimento de picos com intensidades diferentes e que, através da análise das fichas padrões de difratogramas, verificou-se que essa nova fase formada era o composto  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Portanto conclui-se que houve mistura mecânica e reação química entre os óxidos que contribuiu para a formação do YbAG ( $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ).

## CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que as cerâmicas de SiC possuem uma boa molhabilidade pelo aditivo  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou seja, o material (SiC) apresentou uma boa ligação na interface com o aditivo  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

O sistema de aditivo  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  pode ser usado como formador de fase líquida para sinterização do carbetto de silício.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (Projeto 2010 /51925-6), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico Tecnológico (CNPq – 304760/2010-2) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES – 33002088001P4) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- (1) BARSHILIA, H. C.; CHAUDHARY, A.; KUMAR, P.; MANIKANDANATH, N.T.; Wettability of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : A Relative Analysis of Thermally Oxidized, Reactively Sputtered and Template Assisted Nanostructured Coatings. *Nanomaterials*, 2012, 2, 65-78.
- (2) GARCIA, G. C. R.; RIBEIRO, S. Estudo da viabilidade de obtenção de cerâmicas de SiC por infiltração espontânea de misturas eutéticas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -AlN,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ -AlN. G. C. R. Garcia et al. / *Cerâmica* 54, 2008, 227-232.
- (3) BALESTRA, R.M., RIBEIRO, S., TAGUCHI, S.P., MOTTA, F.V., BORNIO-NUNES, C. Wetting behaviour of  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{AlN}$  additive on SiC ceramics. R.M. Balestra et al. / *Journal of the European Ceramic Society* 26, 2006, 3881-3886.

- (4) SANTOS, C.; STRECKER, K. ; SIMBA, B.G. ; BONDIOLI, M.J. - Resistência a oxidação de cerâmicas de carbeto de silício sinterizadas por fase líquida. Revista Matéria, v. 13, n. 1, 2008, 171-179.
- (5) RAHAMAN, M. N., Ceramic processing and sintering, 1a Ed., Marcel Dekker, Nova York, 1995, 770.
- (6) ZHAN, G-D., XIE, R-J., MITOMO, M., KIM, Y.-W., Effect of transformation on microstructural development and mechanical properties of fine-grained Silicon Carbide ceramics, Journal of the American Ceramic Society, v. 84, n. 5, 2001, 945-950.
- (7) A. P. Luz; S. Ribeiro; V. C. Pandolfelli. Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. Cerâmica 54 n° 330, São Paulo, 2008, 174-183.
- (8) GUO, S., HIROSAKI, N., TANAKA, H., YAMAMOTO, Y., NISHIMURA, T., Oxidation behaviour of liquid-phase sintered SiC with AlN and Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives between 1200 °C and 1400 °C, Journal of the European Ceramic Society, v. 23, 2003, 2023-2029.
- (9) BUZETO, F. A.; CAMPOS, J. S. C. Modificação do ângulo de contato de amostras de borracha natural submetida a tratamento por descarga corona. In: Congresso CONAMET/SAM. Departamento de tecnologia de Polímeros, FEQ, UNICAMP, Campinas-SP, Brasil, Proceedings.Campinas, 2004.
- (10) MOTTA, F. V.; BALESTRA, R. M.; RIBEIRO, S.; TAGUCHI, S. P.; Wetting behaviour of SiC ceramics. Part I. E<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive system. F.V. Motta et al. / Materials Letters 58, 2004, 2805-2809.
- (11) GLOVER, P. Wettability. In: GLOVER, P. Formation Evaluation MSc Course Notes. Chapter 7, p. 76.
- (12) FABRICHNAYA, O.; SEIFERT, H. J. Thermodynamic assessment of the ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. Calphad 34, Freiberg, Germany, 2010, 206-214.

## **Wetting behaviour of SiC ceramics with Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive system.**

### ABSTRACT

Ceramics made of silicon carbide, SiC, have many applications in engineering due to their excellent mechanical, thermal and chemical properties. For the production of SiC ceramics with these properties, the processing must be chosen in a way to produce appropriate microstructures. For this reason, in most cases, SiC ceramics are exposed to a liquid phase sintering, using aluminum oxides mixture and some rare earths as additives formers for this phase. The main property these sintering additives should have is wettability, in other words, they must present a low contact angle. Along with this characteristic, the liquid made approximates the SiC particles and also consolidates them with in a significant velocity, besides producing microstructures with excellent mechanical properties. The objective of this work is to study the wetting behavior of SiC by the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive system which will be used in liquid phase sintering of the SiC ceramics.

Key-words: ceramics, SiC, wettability, additives.