

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE MISTURAS AlN/Dy_2O_3 E AlN/Yb_2O_3 EM CERÂMICA DE SiC COM A TEMPERATURA: FUSÃO E MOLHAMENTO

A. C. Santos, G. C. R. Garcia, M. R. Oliveira, S. Ribeiro
Escola de Engenharia de Lorena (EEL), Universidade de São Paulo (USP).
Polo Urbo Industrial, Gleba AI-6, s/n, 12600-970 Lorena-SP, Brasil.
alinecorecha@yahoo.com.br

RESUMO

O trabalho teve como objetivo avaliar composições de nitreto de alumínio (AlN) e óxidos de disprósio (Dy_2O_3) e itérbio (Yb_2O_3) quanto ao molhamento sobre cerâmica de carbetto de silício (SiC). Amostras foram colocadas em contato com placa de SiC a elevadas temperaturas, onde imagens da evolução da forma das amostras foram capturadas com sistema fotográfico em intervalos de tempo até o espalhamento dos aditivos na placa. A temperatura de fusão das misturas foi obtida de acordo com a norma DIN 51730. Os sistemas de aditivos ricos em óxido de terras raras foram os que apresentaram maior espalhamento sobre SiC, com ângulo de contato médio de 11°. Os pontos de fusão encontrados foram de 1855°C para o sistema AlN/Dy_2O_3 e de 1880°C para o sistema AlN/Yb_2O_3 , ambos com 20% at. AlN.

Palavras-chave: SiC, AlN, óxido de terras raras, molhabilidade

INTRODUÇÃO

Na presença de fase líquida o processo de sinterização de materiais cerâmicos pode ser acelerado permitindo a redução da temperatura e o tempo necessário para a efetiva densificação dos materiais ⁽¹⁾.

Em virtude das cerâmicas a base de SiC serem difíceis de serem sinterizadas via fase sólida, torna-se imprescindível o uso de substâncias que promovam a formação de uma fase líquida que, conseqüentemente, permite maior velocidade de sinterização e melhores propriedades finais ⁽²⁾. Um dos principais fatores que

melhoram as propriedades mecânicas do SiC por sinterização via fase líquida, está no tipo e quantidade de aditivos escolhidos na sinterização.

De acordo com Kim, Y-W. ⁽³⁾ as combinações de óxido de terras-raras e AlN têm mostrado serem bem eficazes na melhoria das propriedades a alta temperatura, bem como na tenacidade à fratura de SiC.

Huang e colaboradores ⁽⁴⁾ publicaram diagramas de fase para o sistema AlN-Re₂O₃ (nitreto de alumínio e óxido de terras raras) e constataram que os sistemas apresentavam similaridade e que não existe nenhum composto binário no sistema. O diagrama pseudo-binário para o sistema AlN – Y₂O₃ é apresentado na Figura 1.

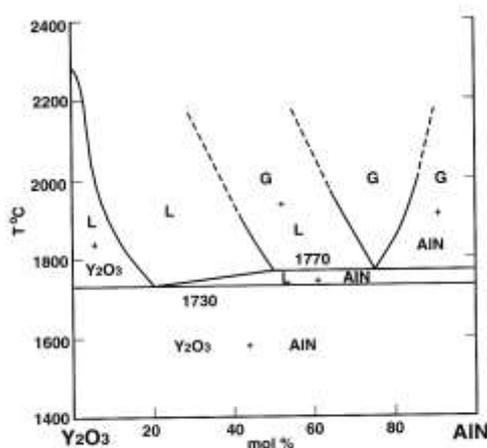


Figura 1 – Sistema AlN – Y₂O₃.

Para entender o processo de sinterização do SiC tendo o sistema AlN-Re₂O₃ (nitreto de alumínio e óxidos de terras raras) como aditivos para a formação da fase líquida, o estudo das energias interfaciais entre a fase sólida e líquida, a tensão superficial, a penetração do líquido no contorno de grão ao longo dos contatos sólido-sólido (ângulo diedral), o molhamento (ângulo de contato) e a capilaridade são de suma importância ⁽⁵⁾.

Quando o líquido envolvido molha completamente a fase sólida, o requisito de sinterização via fase líquida é atingido. O método de avaliar a molhabilidade é medir o ângulo de contato entre o líquido e o sólido. O método da gota séssil é um método experimental para medir o ângulo de contato. Um sistema fotográfico registra imagens das amostras de aditivos a medida que a temperatura aumenta, acompanhando a evolução da forma da gota, exatamente antes e depois de a gota iniciar a fusão. O ângulo de contato é medido em cada imagem capturada na sequência, usando o programa computacional ⁽⁶⁻⁹⁾.

A molhabilidade é baseada nas energias interfaciais do sistema sólido-líquido-vapor. A Figura 2 mostra duas interfaces independentes: uma interface sólido-vapor e uma interface líquido-vapor; cada superfície possui as energias de superfície γ^{SV} e γ^{LV} .

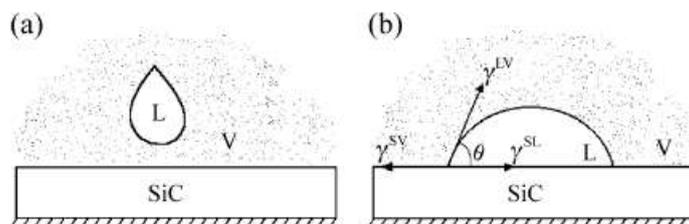


Figura 2 – Representação esquemática do molhamento (a) antes e depois da adesão ⁽⁷⁾.

Quando uma gota toca a fase sólida, Figura 2 (b), as superfícies individuais sólida e líquida desaparecem, originando a energia interfacial γ^{SL} . Baseado na Figura 2 a energia livre do sistema pode ser deduzida matematicamente como mostrado nas equações (A) e (B).

$$G_1 = A_{LV}\gamma^{LV} + A_{SV}\gamma^{SV} \quad (A)$$

$$G_2 = A_{SV}\gamma^{SV} + A_{LV}\gamma^{LV} + A_{SL}\gamma^{SL} \quad (B)$$

onde G_1 e G_2 são as energias livres de Gibbs antes e depois do molhamento no sólido, respectivamente.

Admitindo-se que a superfície A_{SL} é unitária, então é obtida a seguinte expressão:

$$G_2 = (A_{SV} - 1)\gamma^{SV} + (A_{LV} - 1)\gamma^{LV} + \gamma^{SL} \quad (C)$$

Assim, a mudança na energia livre pode ser calculada como:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (A_{SV} - 1)\gamma^{SV} + (A_{LV} - 1)\gamma^{LV} + \gamma^{SL} - A_{LV}\gamma^{LV} - A_{SV}\gamma^{SV} \quad (D)$$

$$\Delta G = \gamma^{SL} - \gamma^{SV} - \gamma^{LV} \quad (E)$$

As variáveis γ^{SL} e γ^{SV} são difíceis de determinar, mas baseado na Figura 2(b), ΔG pode ser determinado como uma função de γ^{LV} . Em uma situação de equilíbrio a Figura 1(b) fornece:

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

O termo $\gamma^{SL} - \gamma^{LV}$ representa a força motora do molhamento. O sistema molha quando este parâmetro $\gamma^{LV} \cos\theta$ é maior que zero.

Substituindo a equação (F) em (E), obtém-se a equação de Young:

$$\Delta G = -\gamma^{LV} (1 + \cos\theta) \quad (G)$$

Em que ΔG é a mudança na energia livre de Gibbs do sistema e θ é o ângulo de contato que representa a molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido.

A equação (G) mostra que, quando o ângulo de contato aproxima-se de baixos valores, ΔG aumenta, causando aumento no molhamento. Por definição tem-se que: quando $\theta > 90^\circ$ não há o molhamento do sólido pelo líquido, ou seja, não ocorre o espalhamento do líquido; quando $\theta < 90^\circ$, há o molhamento e o líquido se espalha espontaneamente; quando $\theta \approx 0^\circ$, o líquido se espalha indefinidamente sobre o sólido, ou seja, o molhamento é total.

O presente trabalho aborda o molhamento dos sistemas AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃ com diferentes composições em substratos de SiC.

MATERIAIS E MÉTODOS

Tomou-se como referência o diagrama pseudo-binário AlN-Y₂O₃ obtido experimentalmente por Huang e colaboradores e apresentado na Figura 1⁽⁷⁾.

Trabalhou-se com dois supostos pontos de transformação eutética, cujas percentagens atômicas foram 20AlN-80Re₂O₃ e 74,28AlN-25,72Re₂O₃. Estas percentagens em composição mássica para os dois sistemas estudados estão apresentados na Tabela 1.

Foram usados como pós-precusores nitreto de alumínio (Hermann C. Starck, GRADE C (fine) – Germany), óxido de disprósio e óxido de itérbio (ABCR GmbH & Co).

Tabela 1 – Composição das misturas AlN-Re₂O₃.

Código da Mistura	Composição (%at.)			Composição (%m.)		
	AlN	Dy ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	AlN	Dy ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
NDy1	74,28	25,72	-	24,10	75,90	-
NDy2	20	80	-	2,67	97,33	-
NYb1	74,28	-	25,72	23,1	-	76,9
NYb2	20	-	80	2,53	-	97,47

As misturas foram pesadas em balança de precisão 0,01 gramas e misturadas em moinho planetário por 20 minutos usando como veículo álcool isopropílico, secas em estufa a 110°C por 24 h e prensadas manualmente em forma de cilindro com matriz de dimensão 4x4mm.

No teste de molhamento os cilindros foram colocados sobre placa de SiC denso. O sistema foi introduzido em um forno de resistência de grafite (ASTRO) com taxa de 42°C/min até 1800°C e seguido de uma taxa de 5°C/min sob atmosfera de argônio a 1 atm até temperatura de fusão do cilindro. O comportamento das misturas sobre placa de SiC foi observado usando um sistema de captura de imagem consistindo de câmara CCD (sistema fotográfico) em intervalos de tempo até o máximo espalhamento dos aditivos na placa.

Determinou-se o ângulo de molhamento a partir das imagens capturadas utilizando-se o software ImageJ. A temperatura de fusão foi medida de acordo com a norma DIN 51730 para as misturas AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃ com 20% e 74,28% atômica de AlN.

Após resfriamento as amostras foram cortadas perpendicularmente e as interfaces analisadas por microscopia eletrônica de varredura - MEV. Como complemento foi realizada análise de difração de raios X para verificar a formação de fases cristalinas diferentes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra a evolução do comportamento das misturas AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃ sobre placa de SiC para composições diferentes. Estão apresentados os principais eventos em algumas temperaturas: cilindro sem deformação em baixa temperatura (a, e) e em alta temperatura (o, p); cilindro deformado com o aquecimento (i, m, n); forma de meia esfera (b, f, j,); espalhamento após temperatura de fusão (c, g, k); máximo espalhamento (d, l,); amostra evaporada (h).

Entre os sistemas estudados NDy1, NDy2, NY1 e NY2, observa-se que os sistemas NDy2 e NYb2, misturas ricas em óxido de terra rara (20%at.AlN), apresentaram um melhor espalhamento na placa de SiC (d, g, h). Isto pode ser explicado pelo fato de que a suposta transformação eutética do sistema com 20% at. AlN apresenta a formação de fase líquida assim que o ponto de fusão tenha sido alcançado, contribuindo para o melhor espalhamento dos aditivos na placa de SiC,

enquanto que no suposto ponto eutético com 74,28% at. AlN existe uma fase gasosa além de uma fase sólida de AlN que manteve-se.

A forma de meia esfera, de acordo com a norma DIN 51730, representa a temperatura de fusão das misturas, sendo de 1855°C para o sistema NDy2 e de 1880°C para o sistema NYb2.

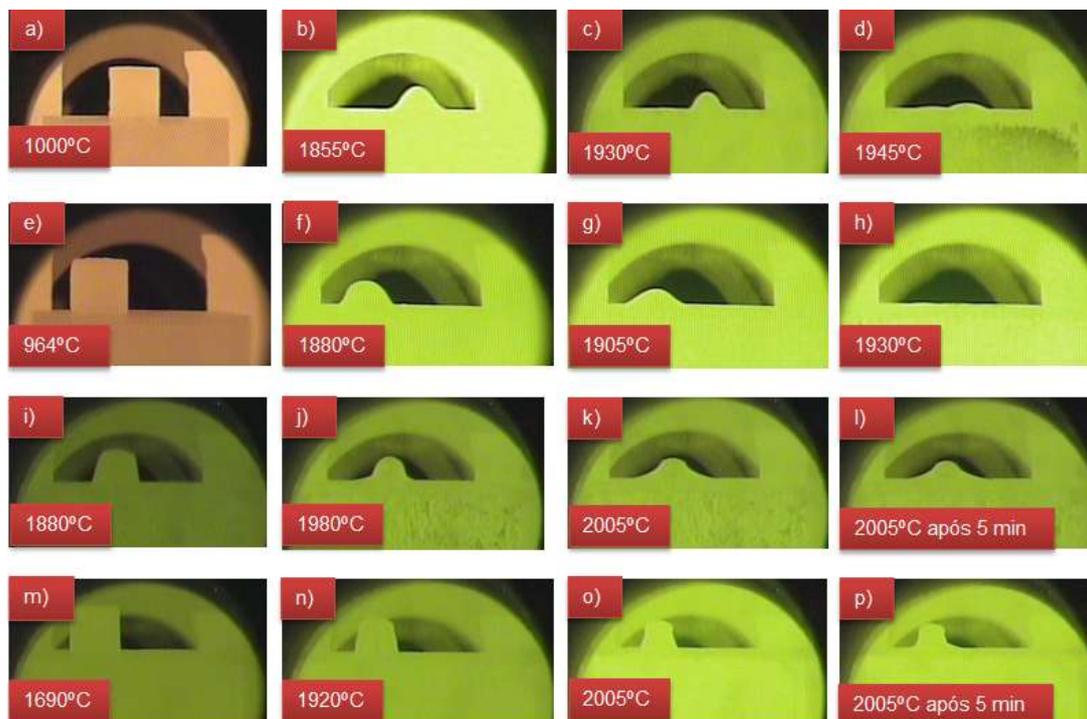


Figura 3 – Imagem sequencial obtida por câmera CCD dos testes de molhamento das misturas NDy2 (a-d), NYb2 (e-h), NDy1 (i-l) e NYb1 (m-p) sobre placa retificada de SiC.

A Figura 4 mostra a dependência do ângulo de contato com a temperatura destes dois sistemas. Com o aumento da temperatura observa-se que o ângulo de contato diminui e a área de adesão entre o líquido e o SiC aumentou, até atingir o equilíbrio. O sistema NDy2 começou a molhar a superfície do SiC em 1855°C, molhando por completo em 1945°C. Já o sistema NYb2 iniciou o molhamento na placa de SiC por volta de 1880°C, e em 1930°C já havia ocorrido molhamento total e perda de massa da amostra por evaporação.

De acordo com a equação de Young, equação (F), quando o ângulo de contato diminui, a relação γ^{LV}/γ^{SV} diminui. Além do mais, as energias interfaciais sólido/líquido diminuem, resultando em maior molhamento. Os sistemas NDy2 e

NYb2 apresentaram ângulo de contato de aproximadamente 11°, indicando boa molhabilidade sobre SiC.

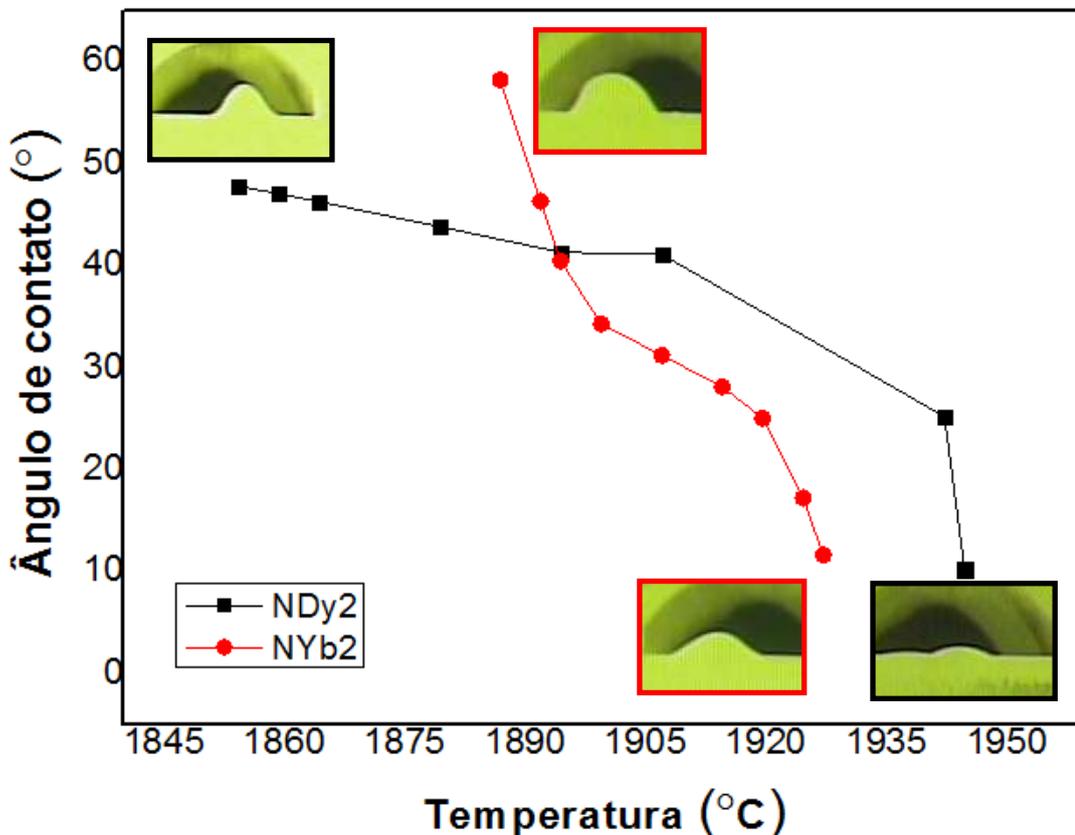


Figura 4 – Influência da temperatura no ângulo de contato para os sistemas NDy2 e NYb2.

As Figuras 5 e 6 apresentam os difratogramas dos pós-precursores Yb_2O_3 , Dy_2O_3 e AlN , e dos sistemas NDy2 e NYb2 fundidos. Observa-se na Figura 6, além de picos referentes aos pós-precursores, picos característicos de óxido misto de disprosio-alumínio para o sistema NDy2 e óxido misto de itérbio-alumínio para o sistema NYb2; as fases encontram-se em etapa de identificação e catalogação para posterior publicação. Observa-se ainda que os sistemas de aditivos apresentam difratogramas similares, o que também indica propriedades químicas similares entre os óxidos de terras raras.

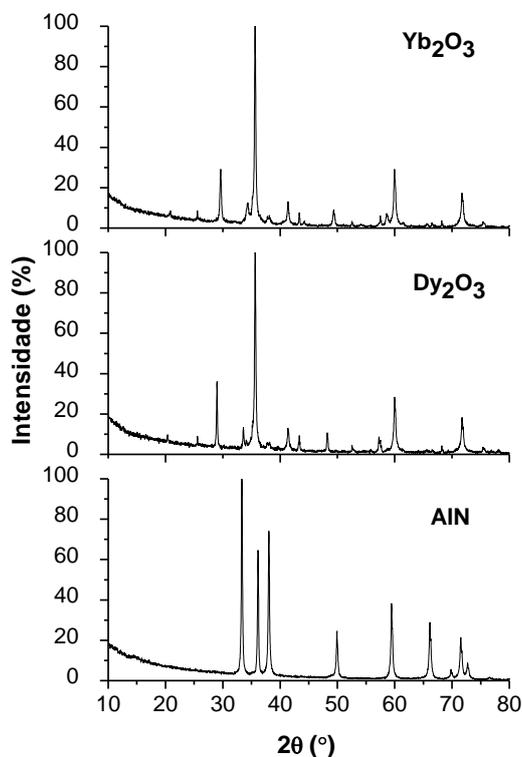


Figura 5 – Difratoograma de raios X dos pós-precursores Yb_2O_3 , Dy_2O_3 e AlN .

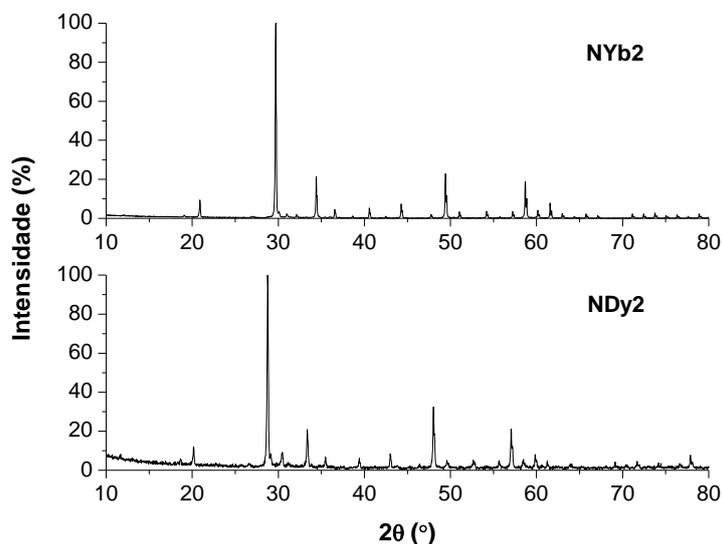


Figura 6 – Difratoograma de raios X dos sistemas de aditivos fundidos com teor de 20% at. AlN .

Nas Figuras 7 e 8 são apresentadas micrografias da interface entre o substrato de SiC e os sistemas NDy_2 e NYb_2 .

Na temperatura máxima de estudo, observa-se na Figura 7(a) uma fina camada do sistema de aditivos NDy2 ao longo do substrato de SiC, apresentando as regiões extremas menos defeitos em relação à região central. Nas Figuras 7(b) e (c) é apresentada a interface entre o sistema de aditivos e o SiC ampliada. Observa-se uma região mais escura presente no aditivo, sugerindo dissolução parcial do SiC sólido, comportamento também observado por Balestra e colaboradores ⁽¹⁰⁾ ao estudar o sistema de aditivos AlN-Yb₂O₃ em cerâmica de SiC. Isto acaba por contribuir com uma boa aderência dos aditivos no substrato. Após o fenômeno de infiltração atingir o equilíbrio, o sistema apresentou uma região radial concentrada de aditivos, mostrada na Figura 7(a) logo abaixo da região infiltrada de SiC.

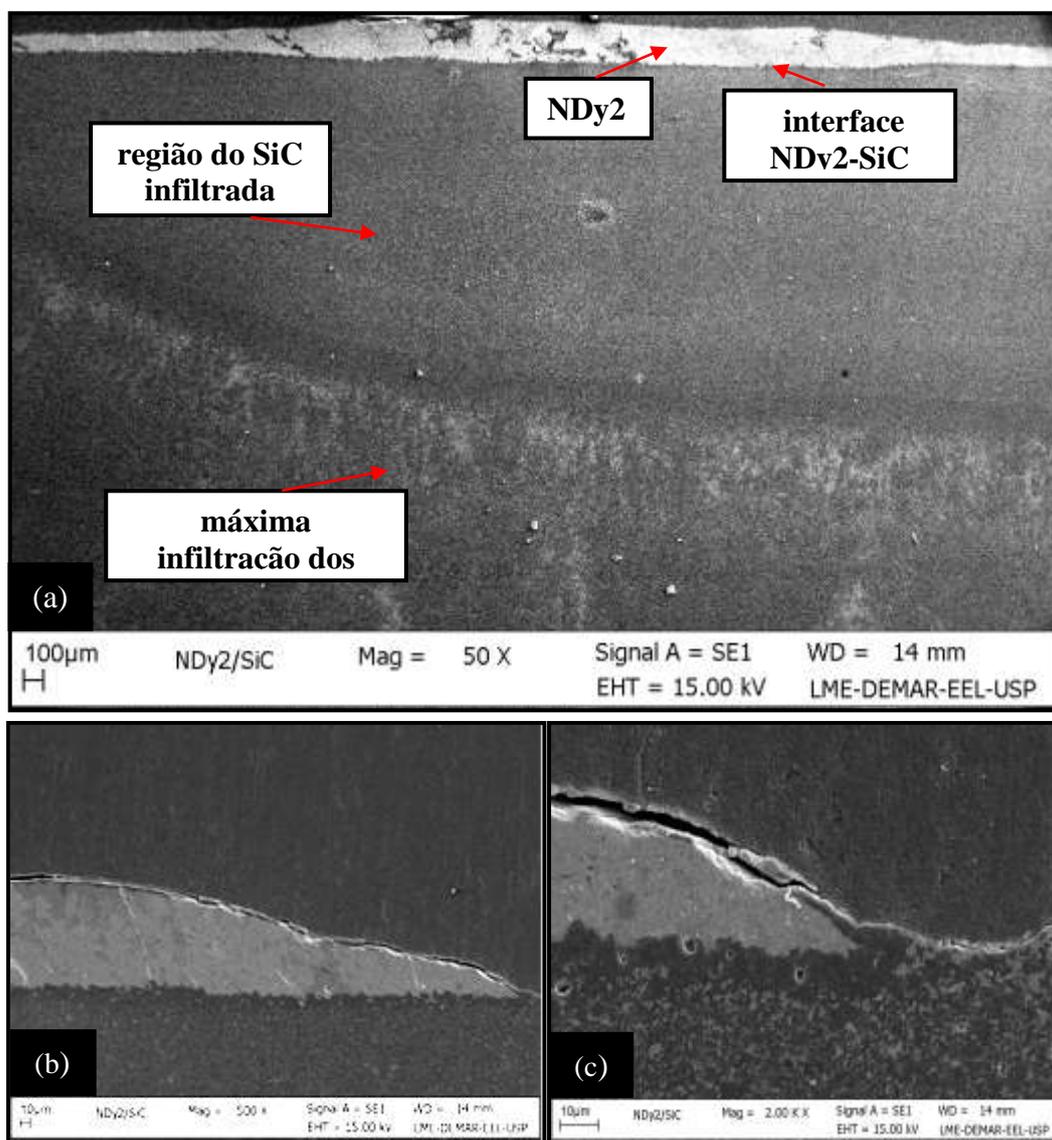


Figura 7 – MEV da interface entre o sistema NDy2 e SiC: (a) vista geral; (b) interface e (c) ampliação de 2000X.

Na Figura 8 observa-se que os fenômenos de evaporação e infiltração concorreram no sistema NYb2, levando à uma massa insignificante de aditivo na superfície do SiC. Ainda que ocorra evaporação do aditivo, tem-se observado que o processo de densificação da cerâmica não é prejudicado na sinterização via fase líquida. Observa-se ainda que a região radial com concentração de NYb2 infiltrado é mais pronunciada em relação ao sistema NDy2. As Figuras 8(b) e (c) apresentam a concentração dos aditivos até a superfície e sua ampliação em 500 X, respectivamente.

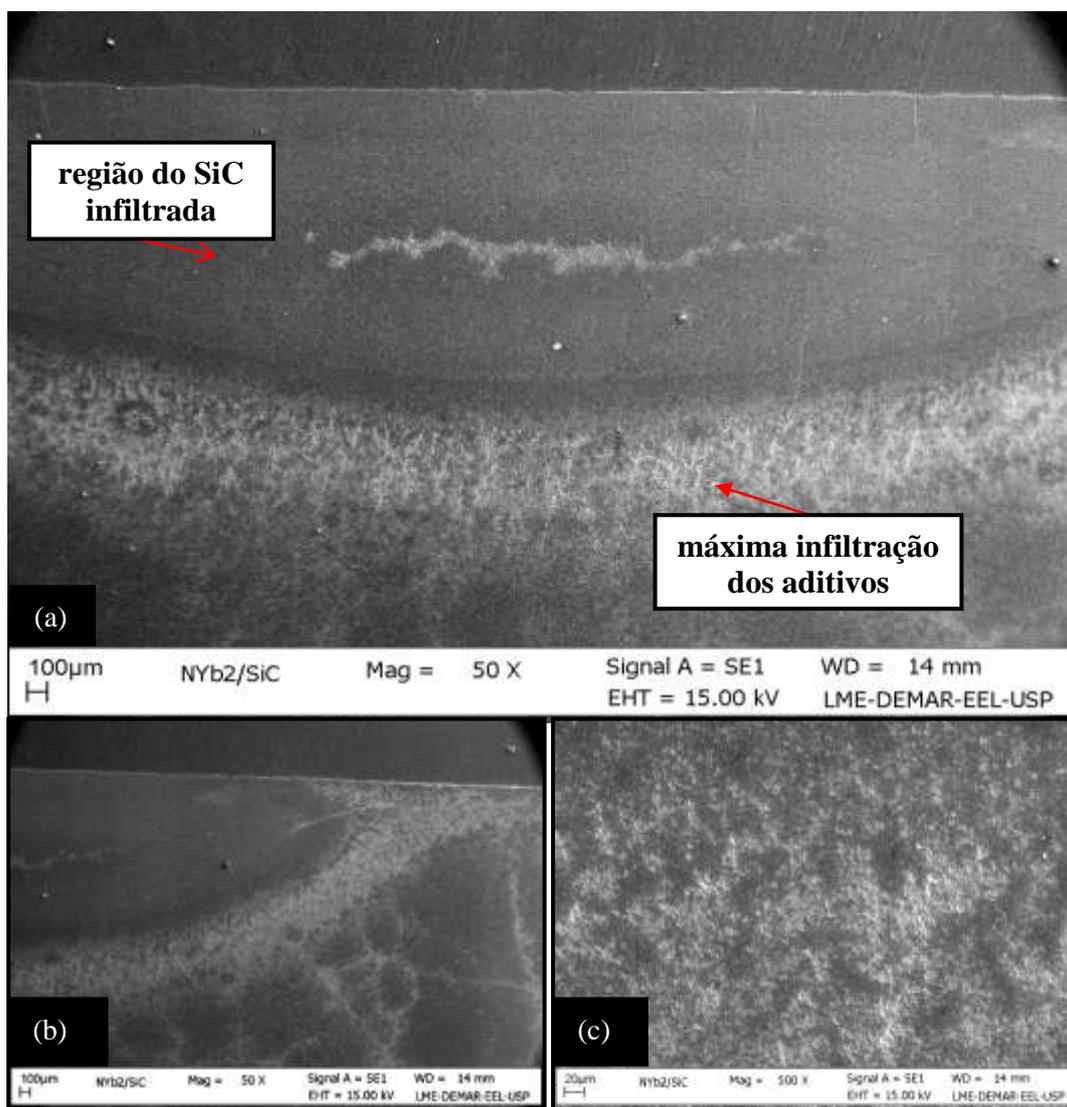


Figura 8 – MEV da interface entre o sistema NYb2 e SiC: (a) vista geral; (b) concentração dos aditivos até a superfície e (c) sua ampliação em 500 X.

CONCLUSÕES

1) A molhabilidade depende fortemente da temperatura, sendo que o ângulo de contato do sistema AlN/Re₂O₃ diminui com o aumento da temperatura.

2) Os melhores valores de ângulo de contato encontrados foram para as supostas composições eutéticas ricas em óxidos de terras raras, sugerindo que há maior formação de líquido e conseqüentemente, melhor molhamento dos aditivos sobre SiC.

3) Além do fenômeno de molhabilidade, ocorreu ainda o de infiltração dos aditivos em SiC, com distribuição radial dos aditivos no SiC para a máxima infiltração.

4) As misturas de AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃ indicam uma promissora aplicação para sinterização via fase líquida do carboxeto de silício, entretanto, as composições com 20% at. AlN são as mais interessantes entre as estudadas, por terem menor temperatura de fusão e menor temperatura para que ocorra o máximo molhamento sobre SiC.

AGRADECIMENTO

À CAPES, pela bolsa de estudo e à FAPESP, processo 2010/51925-6, pela aquisição de reagentes utilizados neste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Randall, G.M. **Liquid phase sintering**. 1ª edição. New York. Plenum Press, 1985.
2. Strecker, K.; Ribeiro, S.; Hoffmann, M. J. Fracture toughness measurements of LPS-SiC: A comparison of the indentation technique and the SEVNB method. **Materials Research** 8 (2) (2005) 121-124.
3. Kim, Y-W.; Chun, Y-S.; Nishimura, T.; Mitomo, M.; Lee, Y-H. High-temperature strength of silicon carbide ceramics sintered with rare-earth oxide and aluminum nitride. **Acta Materialia**, 55, 727–736, 2007.
4. Huang, Z-K.; Tien, T-Y. Solid-liquid reaction in the Si₃N₄-AlN-Y₂O₃ system under 1 MPa of Nitrogen. **J. Am. Ceram. Soc.**, 79 (6) 1717-1719, 1996.
5. Kingery, W. D. Sintering in the presence of a liquid phase. In: _____. **Ceramic Fabrication Process**. New York: John Wiley & Sons, 1958. p. 131-146.

6. Balestra, R. M.; Ribeiro, S.; Taguchi, S. P.; Motta, F. V.; Bormio-Nunes, C. Wetting behaviour of Y₂O₃/AlN additive on SiC ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, 26, 3881–3886, 2006.
7. Motta, F. V.; Balestra, R. M.; Ribeiro, S.; Taguchi, S. P. Wetting behaviour of SiC ceramics Part I. E₂O₃/Al₂O₃ additive system. **Materials Letters**, 58, 2805– 2809, 2004.
8. Taguchi, S. P.; Motta, F. V.; Balestra, R. M.; Ribeiro, S. Wetting behaviour of SiC ceramics Part II—Y₂O₃/Al₂O₃ and Sm₂O₃/Al₂O₃ **Materials Letters**, 58, 2810–2814, 2004.
9. Ribeiro, S.; Taguchi, S. P.; Motta, F. V.; Balestra, R. M. The wettability of SiC ceramics by molten E₂O₃(ss)/AlN (E₂O₃(ss) = solid solution of rare earth oxides), **Ceramics International** 33 (2007) 527–530.
10. Balestra, R. M.; Ribeiro, S.; Taguchi, S. P.; Motta, F. V.; Bormio-Nunes, C. Wetting behaviour of Y₂O₃/AlN additive on SiC ceramics. **J. Eur. Ceram. Soc.** 16 (2006) 3881-3886.

BEHAVIOR EVALUATION OF MIXTURES AlN/Dy₂O₃ AND AlN/Yb₂O₃ ON SiC CERAMICS WITH TEMPERATURE: MELTING AND WETTING

ABSTRACT

The study aimed to evaluate compositions of aluminum nitride (AlN) and oxides of dysprosium (Dy₂O₃) and ytterbium (Yb₂O₃) on the wetting on silicon carbide ceramic (SiC). Samples were placed in contact with a plate of SiC at high temperatures, where the evolution of the form images of the sample was captured on photographic system with time intervals at scattering of the additives on the plate. The melting temperature of the mixtures was obtained in according to DIN 51730. The additive systems rich in rare earth oxide showed higher wetting on SiC, with final average angle 11°. Melting points found were of 1855°C for AlN/Dy₂O₃ system and 1880°C for AlN/Yb₂O₃ system, both containing 20% at. AlN.

Key-words: SiC, AlN, rare-earth oxides, wettability.