

ESTUDO DA MOLHABILIDADE DE CERÂMICAS DE CARBETO DE SILÍCIO COM MISTURAS DE $Al_2O_3 - Dy_2O_3$

J. A. da Silva, B. M. Moreschi, G. C. R. Garcia, S. Ribeiro
Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) – Departamento de Eng. de
Materiais - Polo Urbo Industrial, Gleba AI6, C.P. 116, 12600-970, Lorena, SP.
E-mail: juliana_alves@alunos.eel.usp.br

RESUMO

As cerâmicas 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 propriedades específicas para cada aplicação, seu processamento deve ser escolhido de maneira que produzam microestruturas adequadas. Para isso essas cerâmicas são sinterizadas via fase líquida, usando como aditivos formadores dessa fase, misturas de óxidos de alumínio e algumas terras raras, como por exemplo: Al_2O_3/Y_2O_3 , Al_2O_3/Sm_2O_3 e Al_2O_3/La_2O_3 . 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 projeto tem como objetivo estudar o comportamento de molhamento do SiC pelo sistema contendo $Al_2O_3-Dy_2O_3$ visando sua aplicação na sinterização via fase líquida de cerâmicas de SiC.

Palavras-chave: molhabilidade, carbeto de silício $Al_2O_3-Dy_2O_3$, ângulo de contato.

INTRODUÇÃO

O carbeto de silício, SiC, é uma cerâmica interessante e importante devido a suas propriedades, como densidade relativamente baixa, alta dureza, elevada estabilidade térmica e boa condutividade térmica. Esses fatores resultam em boa resistência ao desgaste e ao choque térmico ⁽¹⁾. A alta densificação de cerâmicas SiC via fase sólida ocorre somente em temperaturas da ordem de 2100°C e a pressões elevadas, ou seja, sob condições difíceis a serem atingidas ⁽²⁾. Assim é preferível realizar sua sinterização via fase líquida, pois além de apresentar alta densidade, esse tipo de material oferece melhores propriedades finais via controle da microestrutura e também proporciona maior velocidade de sinterização ⁽²⁾.

Óxidos metálicos podem ser utilizados como aditivos para formar a fase líquida durante a sinterização do SiC. Negita ^(2,3) estudou a interação entre diversos óxidos e SiC na temperatura de 2127°C e concluiu que os óxidos mais estáveis são os de terras raras. Assim, o aditivo escolhido para o estudo foi Dy₂O₃, inclusive porque até o momento não foi estudado o sistema SiC-Dy₂O₃.

E em se tratando de sinterização de cerâmicas via fase líquida, utilizando-se aditivos como formadores dessa fase, a principal propriedade que o sistema deve apresentar é bom molhamento, ou seja, baixo ângulo de contato ^(2,3).

A molhabilidade é diretamente dependente do balanço de energias interfaciais sólido-líquido-vapor e seu comportamento pode ser avaliado pelo ângulo de contato ⁽⁴⁻⁸⁾. Quando a energia interfacial sólido-líquido é alta, o líquido tende a adquirir a forma esférica. Caso contrário, o líquido tende ao espalhamento total na superfície do sólido ⁽⁵⁾, conforme mostrado na Figura 1.

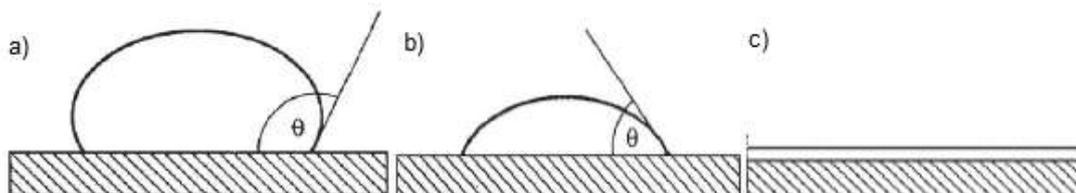


Figura 1 – Representação do ângulo de contato a) maior que 90°; b) menor que 90°; c) espalhamento total ⁽⁸⁾.

Quando o ângulo de contato θ é superior a 90° não há molhamento do aditivo sobre a superfície, quando θ é inferior a 90° , há molhamento e quando θ é bem próximo a zero, há espalhamento total ⁽⁸⁾.

O ângulo de contato e o balanço de energia se relacionam segundo a equação de Young-Dupré: ⁽⁶⁻⁹⁾

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

Sendo ΔG a energia livre de Gibbs no sistema, e γ^{LV} corresponde a energia interfacial líquido-vapor. De acordo com essa equação, quando o ângulo de contato apresenta valores menores, o ΔG diminui, e resulta em um bom molhamento.

O método mais utilizado para medidas de ângulo de contato consiste na medida do perfil da gota de líquido depositada sobre uma superfície sólida ⁽¹⁰⁾. Esse método é denominado método da gota séssil.

Nesse método, a amostra de menor ponto de fusão é colocada sobre o substrato e levada ao forno, e submetida a um aumento de temperatura. A partir daí o comportamento do ângulo de contato é acompanhado por um sistema de captura de imagens, e em tempos determinados são capturadas imagens que mostram a evolução do ângulo da gota, logo que a amostra começa a fundir. Em seguida, o ângulo é medido por um programa computacional e obtido a partir de medidas da tangente da gota líquida com o substrato ⁽⁶⁾.

Diante dessas informações, o fenômeno da molhabilidade pode ser aplicado na sinterização via fase líquida de cerâmicas avançadas, com ênfase nas de carbetos de silício. Pensando nisso, neste trabalho foi avaliado as propriedades da interação entre SiC e aditivos, utilizando o método de gota séssil.

MATERIAIS E MÉTODOS

As placas de SiC utilizadas como substratos para os testes de molhamento foram sinterizadas via fase sólida, lixadas, polidas e cortadas nas dimensões de 10 mm x 10 mm x 4 mm (comprimento, largura e espessura, respectivamente).

As amostras para a realização dos testes foram calculadas e preparadas com composições próximas a mistura eutética de menor ponto de fusão do sistema que contém $Al_2O_3 + Dy_2O_3$. No entanto, não há registro do diagrama de fases do $Al_2O_3 + Dy_2O_3$ para conhecer o ponto eutético, assim tomou-se como base sistemas já conhecidos, como $Al_2O_3-Yb_2O_3$, $Al_2O_3-La_2O_3$, $Al_2O_3-Y_2O_3$, $Al_2O_3-Sm_2O_3$. E notou-se

que são sistemas com comportamentos bem próximos, Figura 2, sendo possível estimar valores para os sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ desconhecidos com boa aproximação.

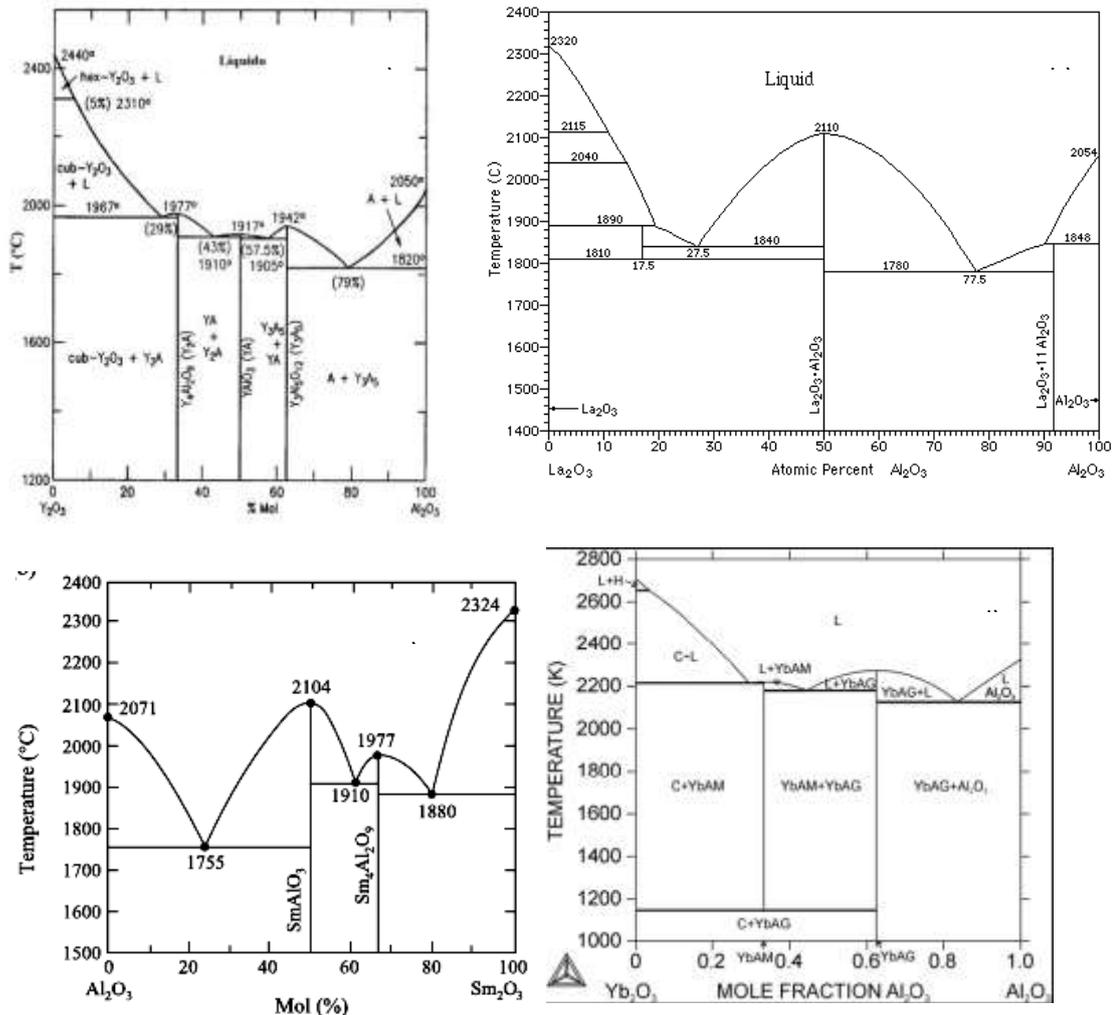


Fig. 2 - Diagramas de fases para os sistemas: (a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (11), (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ (12), (c), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ (13) e (d) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ (calculado) (14).

Com isso, foi calculada a quantidade necessária de óxido de alumínio (pureza 99,99%) e óxido de disprósio (pureza 99,9%) para compor uma suposta mistura eutética e também valores acima e abaixo desse ponto. Os demais valores estudados foram 10% abaixo, 5% abaixo, 5% acima e 10% acima da suposta composição eutética. A Tabela 1 apresenta a composição de cada amostra.

Tabela 1 – Composição em massa das amostras usadas como aditivos

Óxidos	10% abaixo	5% abaixo	Suposta mistura eutética	5% acima	10% acima
Al ₂ O ₃	4,53	5,11	5,81	6,62	7,56
Dy ₂ O ₃	5,47	4,87	4,19	3,38	2,44

Cada composição foi misturada ao álcool isopropílico – isopropanol (pureza 99,9%), e levados ao moinho planetário para a mistura mecânica. Depois do sistema Dy₂O₃ + Al₂O₃ seco, as misturas foram prensadas em amostras cilíndricas com 3 mm de diâmetro e 3 mm de altura para a realização dos testes de molhabilidade.

Posteriormente, o sistema SiC-aditivo foi introduzido no forno Astro, com resistência de grafite da Therma Technology Inc, em atmosfera de Ar (tipo 5.0 analítico) com 99,999% de pureza, e aquecido a taxa de 10°C/min até a completa fusão do aditivo.

Utilizou-se um sistema de captura de imagens para capturar fotos do molhamento e posteriormente avaliar o ângulo de contato, e determinar a temperatura de fusão. Os testes foram acompanhados por uma câmera JVC-CCD-COLOUR com lente objetiva 4/50 mm, e uma placa de captura de imagem YC + Mono – Matrox II.

As fotos foram capturadas em tempos determinados, ao passo que houvesse uma evolução significativa no ângulo de contato, e se encerrou quando tornou-se constante o ângulo. As imagens das amostras obtidas ao longo dos experimentos foram analisadas utilizando o Programa LEICA QWIN 2.3 Standard.

Após a conclusão dos testes, as amostras foram cortadas na seção longitudinal e embutidas em resina a frio, lixadas e polidas com pasta de diamante de até 1 µm, com o objetivo de analisar a interface entre aditivo e o SiC. Foi utilizada a técnica de difração de raios X, radiação Cu-Kα, no intervalo de 10° a 90°, para a avaliação das fases cristalinas do material após as interações entre substrato e o líquido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos experimentos realizados analisou-se a evolução do ângulo de contato com o aumento da temperatura, conforme as imagens capturas nos testes. A Figura 3 representa o fenômeno de molhamento da amostra de 5% acima da suposta mistura eutética.

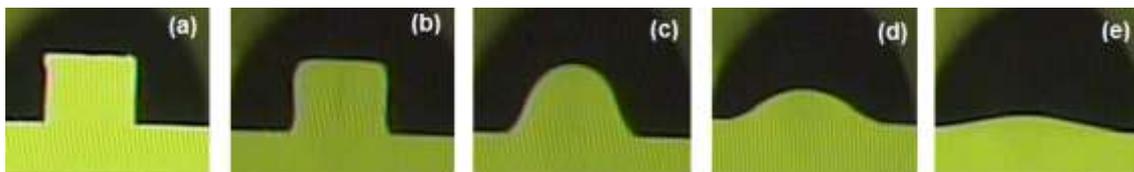


Fig. 3 – Comportamento do aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Dy}_2\text{O}_3$ sobre placa de SiC, (a) 1750°C, (b) 1810°C, (c) 1820°C, (d) 1840°C, e (e) 1880°C.

As cinco amostras que foram submetidas aos testes apresentam boa molhabilidade, ou seja, o valor θ foi inferior a 90° em todos os casos.

Observou-se que os ângulos de contato das amostras 10% abaixo, 5% abaixo, 5% acima e misturas de composições próximas a da suposta eutética apresentaram um comportamento de molhamento satisfatório, representados pela Figura 3. No entanto, o sistema com 10% acima do suposto valor eutético não foi tão interessante quanto os demais, Figura 4, já que ele não molhou por completo a placa de SiC.

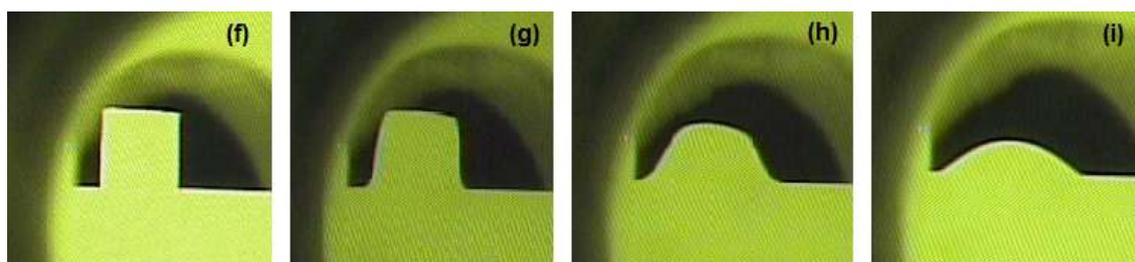


Fig. 4. Sequência de imagens de molhamento de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Dy}_2\text{O}_3$ (10% acima) na placa de SiC, (f) 1820°C, (g) 1870°C, (h) 1920°C, (i) 1950°C.

A variação do ângulo de contato ocorreu de forma diferente para cada composição avaliada. O comportamento do ângulo de contato em função da temperatura está representado na Figura 5.

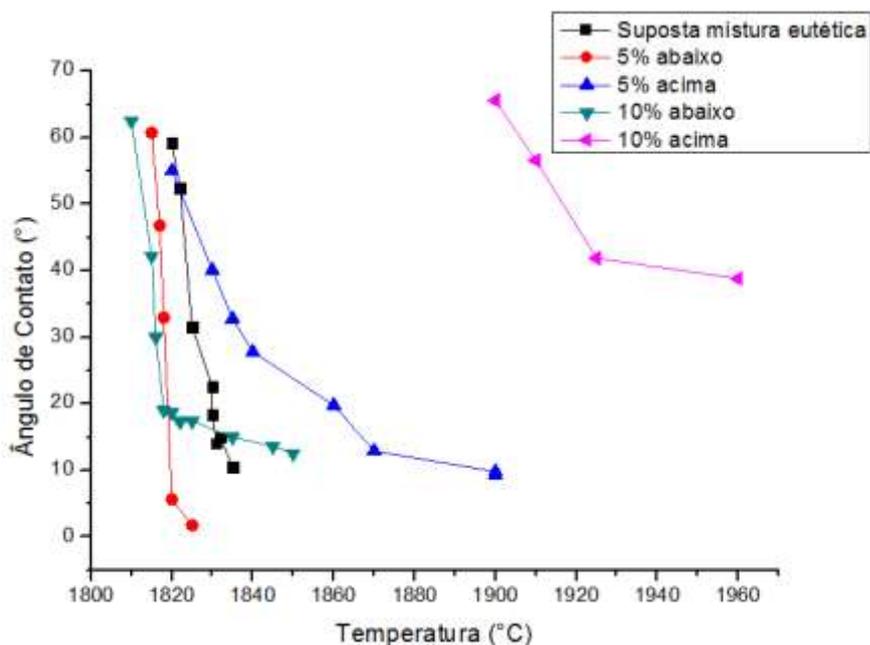


Fig. 5 – Variação do ângulo de contato em função da temperatura.

Todas essas amostras apresentaram um ângulo de contato na faixa de 55 e 65° na temperatura de fusão. A Tabela 2 apresenta as temperaturas de fusão.

Tabela 2 – Temperatura de fusão das amostras utilizadas nos teste de molhabilidade.

Mistura	10% abaixo	5% abaixo	Suposta mistura eutética	5% acima	10% acima
Temperatura de fusão (°C)	1810	1815	1820	1820	1900

Pela Tabela 2 é possível observar que a suposta mistura eutética apresentou temperatura de fusão de 1820°C. Os valores 5% e 10% abaixo desse valor, ou seja, aqueles que continham em sua composição quantidade superiores de Dy₂O₃ e por consequência quantidades inferiores de Al₂O₃, apresentaram temperaturas de fusão menores que a da suposta mistura eutética. O contrário também ocorreu, pois as amostras 5% e 10% acima revelaram temperaturas de fusão maiores comparadas à temperatura da suposta mistura eutética, estas por sua vez continham quantidades maiores de Al₂O₃ e quantidades menores de Dy₂O₃.

Já o ângulo de contato diminuiu com o aumento da temperatura e com o aumento da área entre o aditivo e o SiC. De acordo com equação de Young,

Equação A, quando o ângulo de contato diminui, a energia de interface líquido-vapor diminui também, o que resulta em um bom molhamento.

A Figura 6 mostra a micrografia do aditivo da suposta mistura eutética de forma isolada, e em seguida a interface entre aditivo e placa de SiC, com diferentes ampliações. Na imagem do aditivo é possível diferenciar os compostos pelo tom, os compostos mais escuros são os que possuem maior massa molar, enquanto que os mais claros são os que possuem menor massa molar. Logo, o óxido de alumínio é o mais claro, e o óxido de disprósio é o mais escuro da imagem, inclusive, o aditivo se apresentou de formar uniforme sobre a placa de SiC.

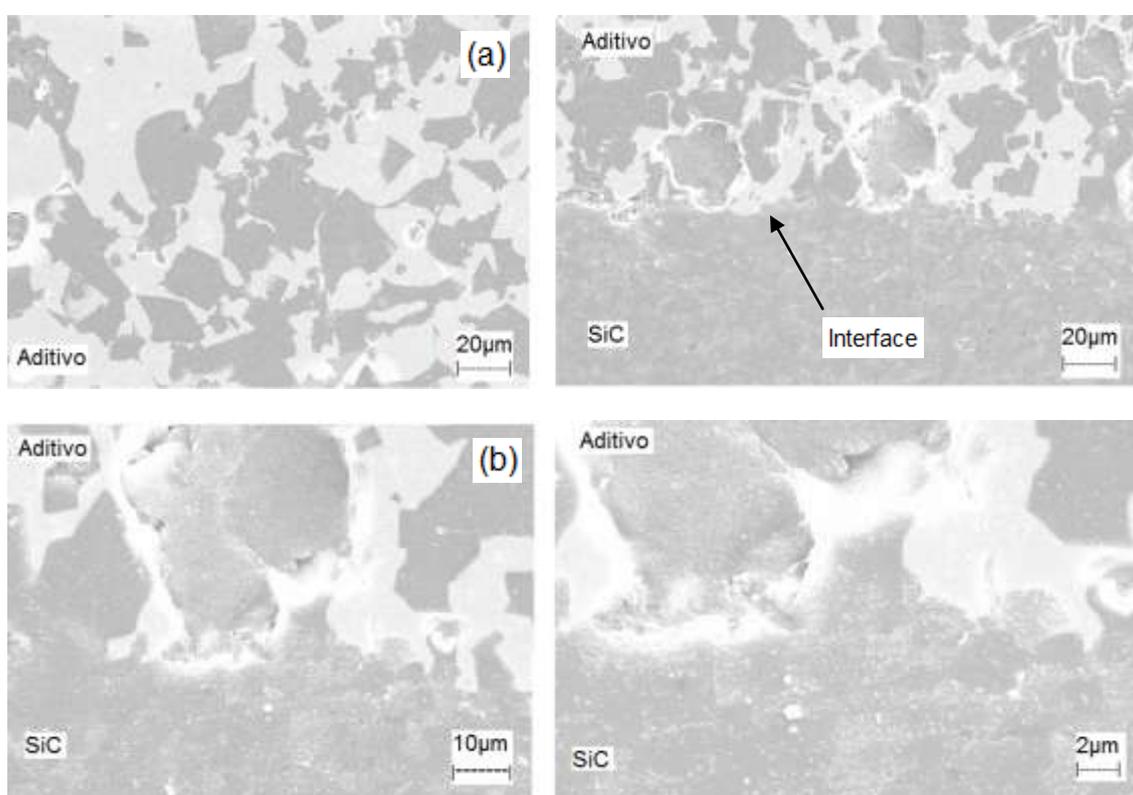


Fig. 6 – (a) Micrografia do aditivo após o teste de molhamento, (b) e da interface com a placa de SiC, com diferentes ampliações, obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura no modo elétrons secundários (se).

Pela observação das imagens obtidas, é possível verificar o comportamento do aditivo sobre a placa de SiC. O aditivo não apresentou grande infiltração sobre a placa de SiC. No entanto, observou-se uma boa ligação entre o aditivo e a placa de SiC

A Figura 7 apresenta o resultado de difração de raios X para o sistema na composição supostamente eutética. Nela é possível observar as fases cristalinas da amostra.

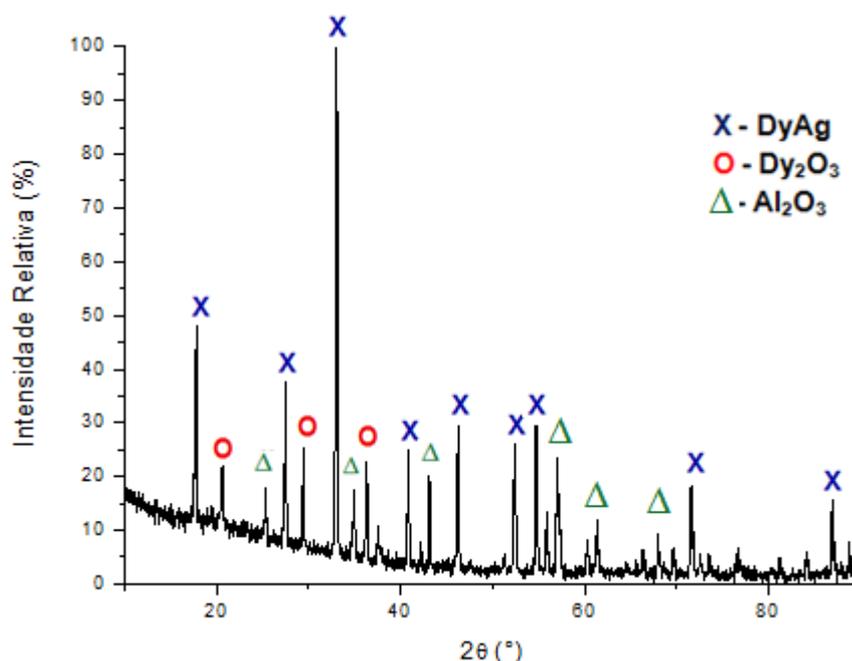


Fig. 7 – Resultado da análise de difração de raios X da amostra supostamente eutética.

Pelo resultado da análise de difração de raios X observa-se que houve o surgimento de novas fases. Tal fato já era previsto pelos diagramas de fase utilizados como referência.

CONCLUSÕES

De acordo com os testes de molhabilidade realizados foi possível concluir que em todos os casos houve a variação do ângulo de contato com o aumento da temperatura, resultando no molhamento da placa de SiC.

Todas as amostras apresentaram boa molhabilidade, e somente a amostra 10% acima da mistura supostamente eutética não molhou por completo. A placa de SiC e o aditivo apresentaram uma boa ligação.

Com base nesses experimentos, é possível observar que o estudo da molhabilidade do sistema utilizando o SiC e aditivos permite acompanhar etapas de espalhamento e performance do aditivo. Inclusive, o processo de ligação e reação

desses materiais. Logo, esse sistema tem grande potencial para ser utilizado como formador de fase líquida para a sinterização de SiC.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Processo 2010/51925-6 e Processo 2012/01177-9) e ao CNPq (Processo 304770/2010-2) pelo apoio a este trabalho.

REFERÊNCIAS

- (1) SANTOS, C.; STRECKER, K.; SIMBA, B.G.; BONDIOLI, M.J. Resistência a oxidação de cerâmicas de carbeto de silício sinterizadas por fase líquida, (UFRJ) v. 13, p. 171-179, 2008.
- (2) F.V Motta, R.M. Balestra, S. Ribeiro, S.P. Taguchi. Wetting behaviour of Y_2O_3/AlN additive on SiC ceramics. Journal of the European Ceramic Society, Inglaterra, v. 26, n. 1, p. 3881-3886, 2006.
- (3) K. Negita, J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) 308
- (4) Chimelli, C.; Processamento, caracterização e propriedades do carbeto de silício (SiC) obtido por sinterização em fase líquida. Disponível em:
<http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10003420.pdf>
- (5) Beck, H.; Estudo de Cerâmicas de $CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$ consolidadas por infiltração e sinterização na presença de vidro visando aplicações estruturadas
- (6) Y. I. Zajac; A.P. Luz; S. Ribeiro; V.C. Pandolfelli. Estudo do molhamento da matriz de concretos contendo carbono por escórias sintéticas e industriais. In: 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Foz do Iguaçu, PR, 2010.
- (7) SANTOS, C.; STRECKER, K.; SIMBA, B.G.; BONDIOLI, M.J. Resistência a oxidação de cerâmicas de carbeto de silício sinterizadas por fase líquida
- (8) RAHAMAN, M. N., Ceramic processing and sintering, 1a Ed., Marcel Dekker, Nova York, (1995), 770.
- (9) GINDL, M. "A comparison of different methods to calculate the surface free energy of Wood using contact angle measurements", Colloids and Surfaces A, v. 181, p. 279-287, 2001.

- (10) Buzeto, F. A.; Campos, J. S. C. Modificação do ângulo de contato de amostras de borracha natural submetida a tratamento por descarga corona.
- (11) Adylov, G. T.; Voronov, G. V.; Mansurova, E. P.; Sigalov, I. M.; Urazaeva, E. M. System $Y_2O_3-Al_2O_3$. In: Roth, R. S. Phase diagrams for ceramists. Columbus, OH.: The American Ceramic Society, 1995. v.XI, p.107.
- (12) Levin, E. M.; Robbins, C. R.; McMurdie, H. F. Phase Diagrams for Ceramists. 3th ed. Ohio: The American Ceramic Society, 1974. p.122
- (13) Chen, Z. Materials Letters 17 (1993) 27.
- (14) Fabrichnaya, O.; Seifert, H. J. Thermodynamic assessment of the $ZrO_2-Yb_2O_3-Al_2O_3$ system. Freiberg University of Mining and Technology, Institute of Materials Science, Gustav-Zeuner-Str. 5, 09599 Freiberg, Germany.

Wetting behaviour of SiC ceramics with Dy_2O_3/Al_2O_3 additive system

Abstract

Ceramics made of silicon carbide, SiC, have many applications in engineering due to their excellent properties. For the production of SiC ceramics with specific properties for each application, the processing must be chosen in a way to produce appropriate microstructures. For this reason, SiC ceramics are usually exposed to a liquid phase sintering, using aluminum oxides mixture and some rare earths such as Al_2O_3/Y_2O_3 , Al_2O_3/Sm_2O_3 and Al_2O_3/E_2O_3 as additives formers for this phase. The main property these sintering additives must 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 aim of this investigation is to study the wetting behavior of another rare earth oxide to be used as a former of the liquid phase sintering for SiC

Key-words: wettability, SiC- $Dy_2O_3-Al_2O_3$, contact angle