

SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO ADITIVADO COM $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ OU $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ VIA DILATOMETRIA POR CONTATO

S. Ribeiro⁽¹⁾, L. A. Gênova⁽²⁾, G. C. Ribeiro⁽¹⁾, G. F. Gutierrez⁽¹⁾, A. H. A. Bressiani⁽²⁾

⁽¹⁾Universidade de São Paulo (USP) – Escola de Engenharia de Lorena (EEL)
Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) – Estrada Santa Lucrecia s/nº,
Bairro Mondezir, CEP 12600-970, CP 116, Lorena-SP

⁽²⁾ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)
Avenida Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária – São Paulo – SP
sebastiao@demar.eel.usp.br

RESUMO

As cerâmicas de carbetos de silício, SiC, são amplamente utilizadas devido às suas propriedades e variadas aplicações; porém estas apresentam dificuldades no seu processamento e sinterização. Para a sinterização via fase líquida são usadas, de um modo geral, misturas de Al_2O_3 ou AlN e óxidos de terras raras, como formadoras dessa fase. Com a dilatometria, pode-se conhecer o comportamento térmico das cerâmicas utilizando curvas de retração, ou de densidade, versus temperatura ou tempo. Neste trabalho foram preparadas e sinterizadas misturas de SiC+10%vol. ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{+Dy}_2\text{O}_3$) e SiC+10% vol. ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{+Yb}_2\text{O}_3$), utilizando dilatômetro com taxas de aquecimento de 10, 20 e 30°C/minuto, e isotermas de 1800 e 1900°C. Essas taxas de aquecimento tem influência significativa no estágio de aquecimento, mas as diferenças são compensadas na isoterma. A dilatometria mostrou-se eficiente na avaliação da sinterização dessas cerâmicas.

Palavras-chave: SiC, sinterização, dilatometria de contato, retração, taxa de aquecimento.

INTRODUÇÃO

As cerâmicas de SiC têm grande importância na engenharia devido às suas propriedades peculiares como baixa densidade, elevada resistência mecânica e química, mesmo em altas temperaturas. As cerâmicas de SiC podem ser sinterizadas via fase sólida ou líquida, dependendo das propriedades finais requeridas. A vantagem de se utilizar a sinterização via fase líquida é a geração de microestruturas mais resistentes à propagação de trincas ⁽¹⁻⁴⁾. Para produzir a fase líquida durante a sinterização, há necessidade de se utilizar agentes formadores de líquidos, normalmente óxidos ou nitretos, ou misturas desses para formar eutéticos de baixas temperaturas de fusão. Os óxidos usados, geralmente, são o de alumínio e de alguns terras raras, sendo o mais comum o de ítrio ^(1,2,4). Para escolher os óxidos ou misturas de óxidos é necessário conhecer, principalmente, suas temperaturas de fusão e a capacidade de molhar o material base, no caso o SiC ⁽⁵⁾.

Estudos de molhamento de cerâmicas de SiC com misturas de Al₂O₃ com Yb₂O₃ e Al₂O₃ com Dy₂O₃, foram desenvolvidos recentemente mostrando ótimos resultados, com ângulos de contato menores que 10° para ambas as misturas, sendo que o ângulo de contato é o parâmetro de medida da molhabilidade ⁽⁵⁾. As composições dessas misturas são normalmente eutéticas, ou bem próximas, para diminuir as temperaturas de sinterização das cerâmicas sinterizadas via fase líquida.

A Figura 1 ilustra o diagrama de fases para o sistema Yb₂O₃/Al₂O₃ em que pode ser visto o eutético de menor temperatura, em torno de 1870°C ^(5,8). Para o sistema Al₂O₃ e Dy₂O₃ não existe diagrama de fases, mas trabalhos têm sido desenvolvidos com óxidos de terras raras tomando como base um diagrama de fases conhecido, e isso tem funcionado plenamente graças a semelhança de propriedades dos elementos terras raras ⁽⁵⁻¹⁰⁾.

Experimentalmente a sinterização de cerâmicas pode ser realizada em dilatômetro, pois com uma única amostra obtêm-se várias informações do comportamento térmico do material ao longo de todo o ciclo de sinterização (aquecimento, isoterma e resfriamento). Isso pode ser verificado graças à variação dimensional da amostra ao longo do tempo, com pequena expansão no início, mas com grandes retrações, principalmente próximo da temperatura do patamar da sinterização ⁽¹¹⁻¹⁵⁾.

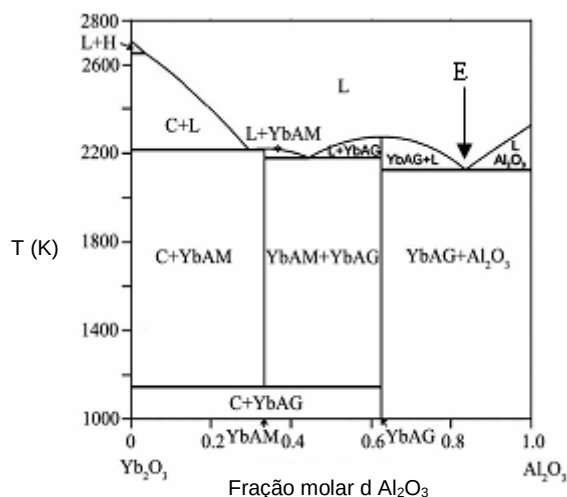


Fig. 1- Diagrama de fase do sistema $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a seta “E” indica o eutético)⁽⁸⁾.

A Figura 2 ilustra curvas de retração em função da temperatura para uma cerâmica de titanato de bário (a) ⁽¹⁶⁾ e para uma argila (b) ⁽¹⁷⁾. Nessa figura é mostrado o comportamento da cerâmica ao longo de todo período de sinterização e a influência da taxa de aquecimento nas curvas de retração. Observa-se também comportamento bastante diferente para cada cerâmica.

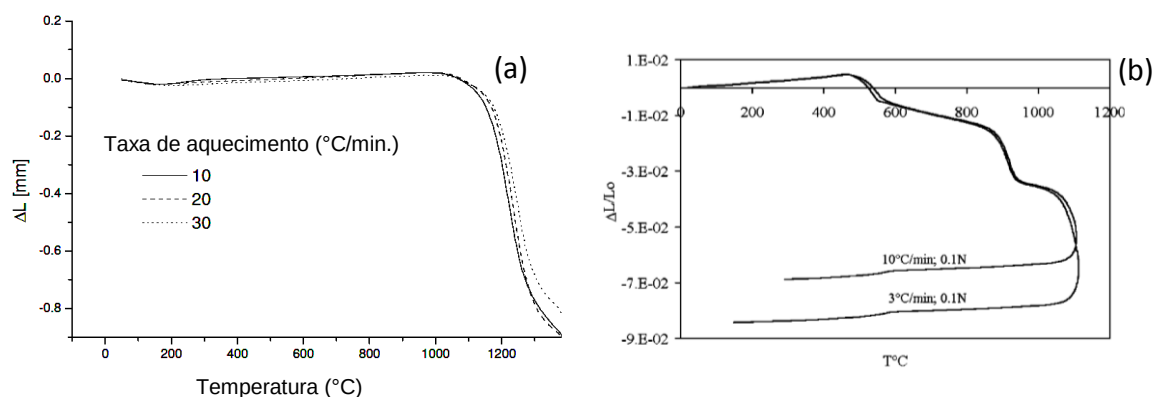


Figura 2 - Curvas de retração versus temperatura, obtidas por dilatometria de duas cerâmicas distintas aquecidas com diferentes taxas de aquecimento: (a) titanato de bário e (b) argila ^(16,17).

Alguns trabalhos usando SiC aditivado com misturas de Al_2O_3 , SiO_2 e óxidos de terras raras, mostraram que o comportamento à sinterização, verificado por dilatometria varia bastante em função da composição do aditivo, podendo levar a maior ou menor retração em função da temperatura de patamar ^(18,19). É interessante

ressaltar que sempre foi verificado o comportamento global da sinterização e não por parte, por exemplo, comportamento no aquecimento, na isoterma e no resfriamento.

De modo geral a literatura indica que a taxa de aquecimento tem influência na densidade final de uma cerâmica sinterizada, e esse fenômeno deve ser considerado quando da definição das curvas de sinterização ^(14,15,20). A dilatométrica é uma ferramenta importante para observar o comportamento ao longo de todo o tempo e temperatura de sinterização de um material.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para obtenção das amostras foram usados: carbeto de silício - SiC tipo GRADE BF-12 da Hermann C. Starck (HCST); óxido de alumínio - Al₂O₃ BaikaloX, 99,99% de pureza; óxido de itérbio - Yb₂O₃ ABCR GmbH&Co, 99,9% de pureza; óxido de disprósio Dy₂O₃ ABCR GmbH&Co. 99,9% de pureza; álcool isopropílico – CH₃CHOHCH₃ Synth P.A. ACS; Argônio (Ar) gasoso, tipo 5.0 analítico, fornecido pela White Martins, com pureza mínima de 99,999%.

Foram preparadas duas misturas: uma com SiC + 10%(Al₂O₃ + Yb₂O₃) e outra com SiC + 10%(Al₂O₃ + Dy₂O₃), sendo que, em ambas o SiC representa 90% do volume da mistura e os aditivos 10%. As composições dos aditivos referem-se às respectivas composições eutéticas. Na Tabela 1 estão indicadas as quantidades utilizadas desses materiais.

Tabela 1 – Composição das misturas de SiC e aditivos (em massa).

Misturas de pós	Código	Componentes (g)			
		SiC	Al ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃
SiC + 10%(Yb ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃)	SiCYb	120	12,76	9,39	0,0
SiC + 10%(Dy ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃)	SiCDy	120	12,10	0,0	8,45

As composições apresentadas na Tabela 1 foram pesadas e misturadas em moinho de atrito (recipiente de nylon e esferas de carbeto de silício sinterizado) por 6 horas a 1000 rpm, em meio de álcool isopropílico. Após mistura, as suspensões foram secas a 90°C em evaporador rotativo. Em seguida, foram desaglomeradas em peneira ABNT 40.

As amostras foram obtidas por prensagem uniaxial a 25 MPa, seguida de

prensagem isostática a 200 MPa, resultando nas dimensões médias de 9,3 mm de comprimento e 6,5 mm de diâmetro, com densidade relativa percentual a verde indicada na Tabela 2.

Após compactação, as amostras foram submetidas à sinterização em dilatômetro Netzsch DIL 402 E/7, sendo apresentadas na Tabela 2 as condições de aquecimento e patamares de temperatura das amostras das duas composições.

Tabela 2 – Densidade relativa porcentual a verde das amostras e condições de sinterização no dilatômetro.

Mistura	Patamar/Taxa de aquecimento (°C/minuto)/densidade (% a verde)			
	1800°C			1900°C
SiCYb	10 / 51,08%	20 / 51,04%	30 / 51,24%	20 / 51,11%
SiCDy	10 / 51,09%	20 / 51,15%	30 / 51,17%	20 / 51,18%

As sinterizações foram realizadas em fluxo de argônio. A taxa de resfriamento do dilatômetro foi de 20 °C/min até a temperatura ambiente.

Os resultados estão representados na forma de curva de retração em função da temperatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito da taxa de aquecimento e da composição no comportamento à sinterização das misturas: ciclo completo – isoterma de 1800°C

A Figura 3 apresenta as curvas de retração para as misturas SiCDy e SiCYb sinterizadas com taxas de aquecimento de 10, 20 e 30°C/min. Pode-se observar que para o caso do SiCDy (a), a taxa de 10°C/min foi a mais favorável para a retração, o que não se vê na amostra SiCYb (b). Isso mostra uma pequena diferença de propriedades entre os dois líquidos formados pelos óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$.

Efeito da taxa de aquecimento e da composição na sinterização das misturas: ciclo pré-isotérmico - isoterma de 1800°C

A Figura 4 ilustra as curvas retração versus temperatura para as duas misturas somente durante o período de aquecimento, ou seja, antes da porção isotérmica.

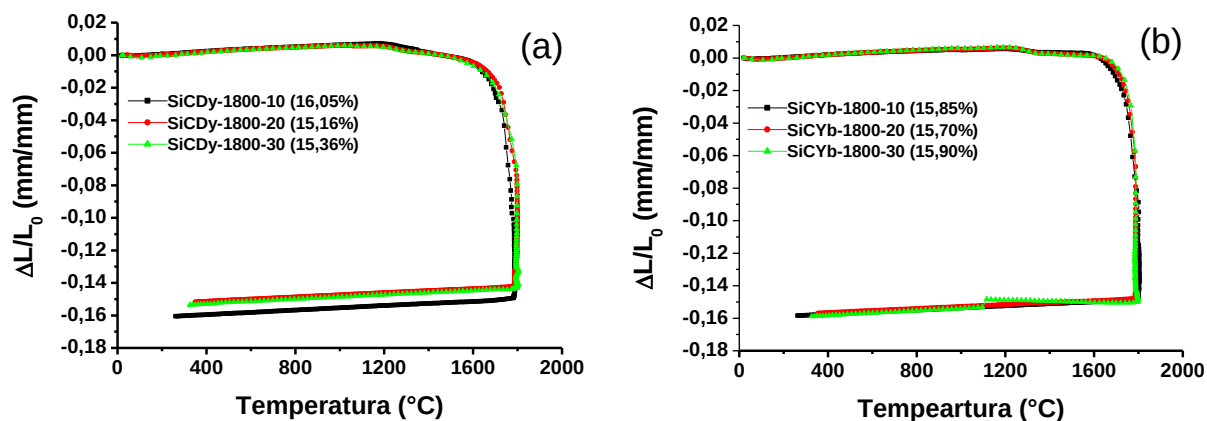


Figura 3 – Comportamento das amostras das misturas SiCDy (a) e SiCYb (b) submetidas até 1800°C, com diferentes taxas de aquecimento: ciclo total. Os valores entre parênteses, indicados em porcentagem, são de retração linear.

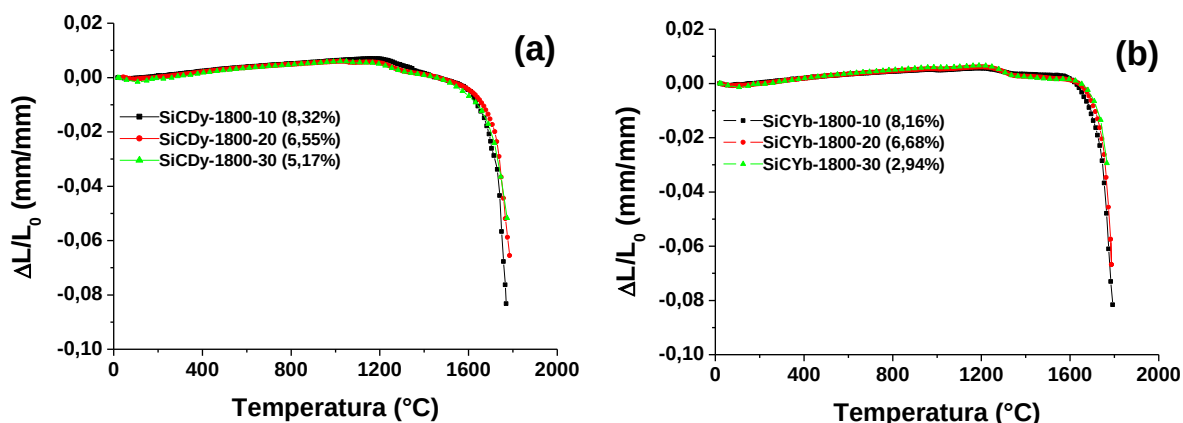


Figura 4 – Comportamento das amostras das misturas SiCDy (a) e SiCYb (b) durante a etapa de aquecimento, com taxas de 10, 20 e 30°C/min.

Ao analisar somente a parte da curva referente ao aquecimento, vê-se que a taxa de aquecimento interfere, como era de se esperar devido ao maior tempo das amostras submetidas a tratamento térmico há maior retração em taxas menores. No entanto é interessante notar que na porção isotérmica da curva, mostrada na Figura 3 (a,b), essa diferença de retração é praticamente eliminada.

De toda forma, a curva de aquecimento da SiCYb é um bom exemplo para mostrar que as curvas são muito semelhantes, mas como já dito, com o aumento da taxa de aquecimento, menor é a retração.

Na figura 5 está resumido, para comparação, as curvas retração versus temperatura para as duas composições. De um modo geral a composição contendo SiCDy experimenta a retração em temperatura menor para as três taxas de

aquecimento. Mas a retração final, nessa parte da curva (no aquecimento) é muito semelhante para as taxas de 10 e 20°C/min. Apenas para a taxa de 30°C/min, a retração das duas composições é bastante diferente, com a composição SiCDy, retraindo mais.

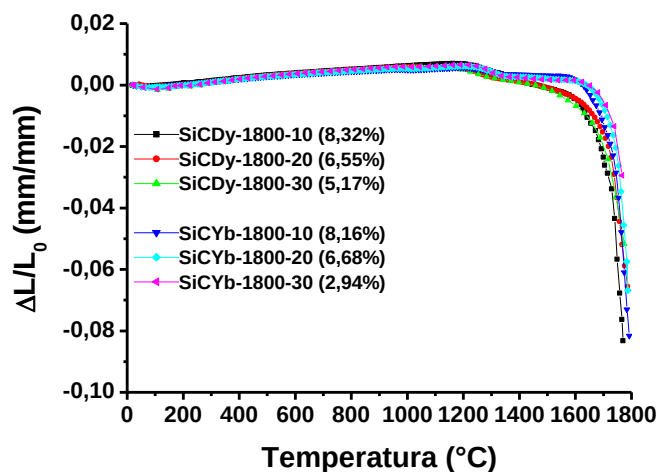


Figura 5 – Comportamento das amostras das misturas SiCDy e SiCYb durante o aquecimento, com taxas 10, 20 e 30°C/min, para comparação.

Comparação do comportamento das misturas SiCDy e SiCYb à sinterização com relação à taxa de aquecimento.

Na comparação entre as duas misturas vê-se, Figura 6, que para todas as taxas de aquecimento, a composição SiCDy começa a retrair em temperatura ligeiramente menor, confirmando o que se vê na Figura 5. Nas taxas de 20 e 30°C/min, a composição com SiCYb acaba tendo uma retração final um pouco maior; já que a 10°C/min a retração final é praticamente a mesma.

Sinterização das misturas SiCDy e SiCYb a 1900°C

Para avaliar o comportamento das misturas SiCDy e SiCYb quanto à sinterização a 1900°C, foi escolhida a taxa de aquecimento de 20°C/min.

A Figura 7 ilustra o comportamento das misturas SiCDy e SiCYb, quando: (a) se adotou o ciclo completo de sinterização (aquecimento, isoterma e resfriamento); e (b), somente para o estágio de aquecimento.

Em (a) nota-se que a composição SiCDy começa a retrair em uma temperatura ligeiramente menor que SiCYb. No estágio intermediário o comportamento das duas

misturas foi muito parecido, terminando com ligeira diferença de retração final maior da mistura SiCDy. Em (b) vê-se que a mistura SiCYb tem retração ligeiramente maior que SiCDy no estágio de aquecimento. Essa diferença é anulada no período isotérmico e resfriamento, como pode ser visto na Figura 7(a).

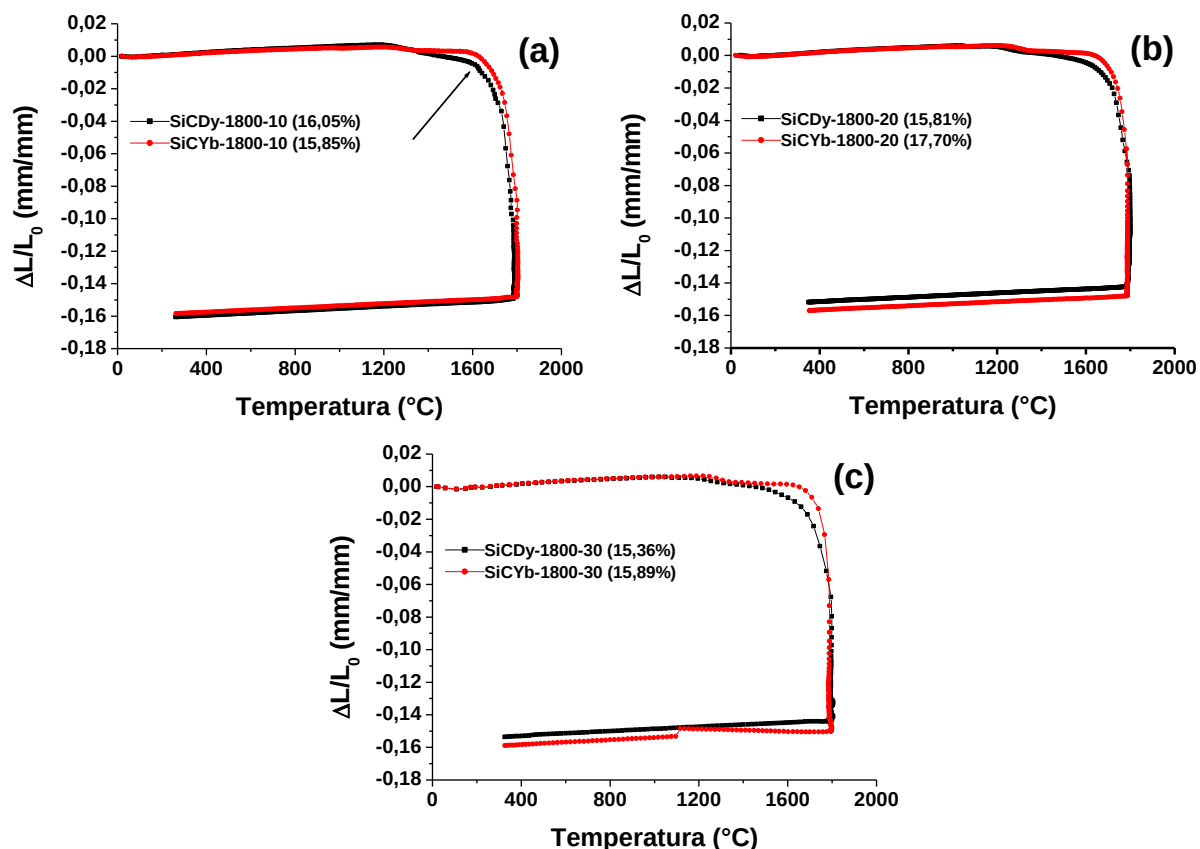


Figura 6 – Comportamento das misturas SiCDy e SiCYb para taxas de aquecimento iguais: (a) 10°C/min, (b) 20°C/min e (c) 30°C/min.

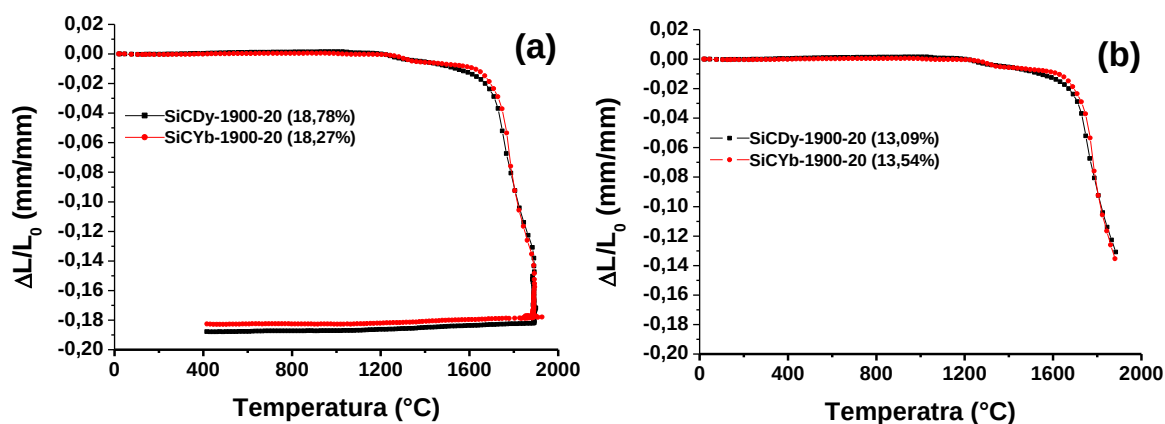


Figura 7 – Curvas de retração das misturas SiCDy e SiCYb sinterizadas a 1900°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min: (a) ciclo completo e (b) estágio de aquecimento.

Na figura 8 tem-se a comparação entre as curvas retração versus temperatura a 1800 e a 1900°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min. Pode-se destacar em (a), que a 1800°C a composição com SiCYb apresentou retração final ligeiramente maior que a SiCDy, e que a 1900°C, esse comportamento é invertido. Isso mostra que, qualquer informação sem dados comprobatórios, pode-se incorrer em erros significativos quando se trata de comparação comportamental de misturas de óxidos de terras raras para formação de fase líquida na sinterização de cerâmicas de SiC.

As curvas da Figura 8(b) apresentam grande diferença entre as retrações atingidas pelas misturas SiCDy e SiCYb, nas temperaturas de 1800 e 1900°C, para mesma taxa de aquecimento (20°C/min.). Esse resultado é óbvio, pois para elevar a temperatura de 1800 para 1900°C, tem-se um tempo maior para promover significativa retração além do aumento de energia térmica. Isso pode ser visto na Figura 8(a) quando as curvas relativas à temperatura de 1800°C cruzam as relativas a 1900°C.

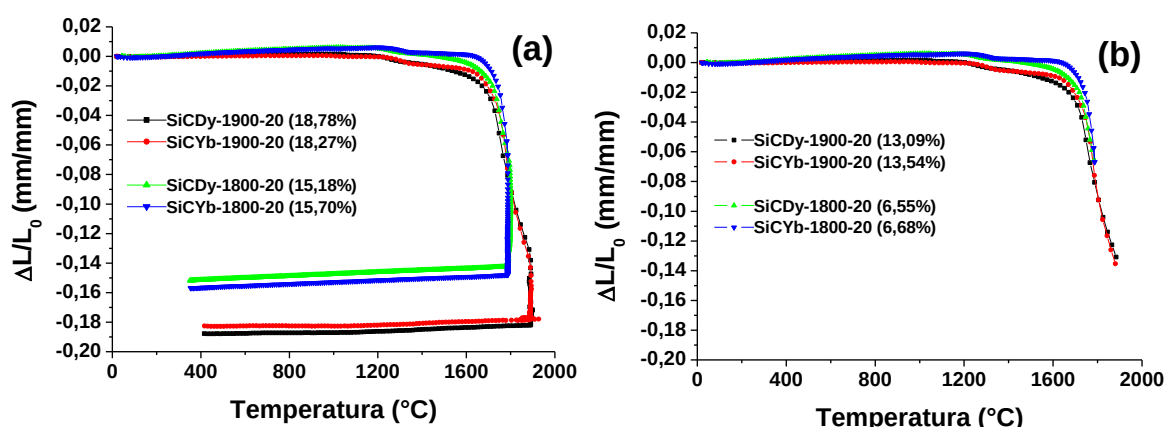


Figura 8 – Comparação do comportamento das misturas SiCDy e SiCYb a 1800 e 1900°C, aquecidas com taxa 20°C/min: (a) ciclo completo e (b) estágio de aquecimento.

CONCLUSÕES

A taxa de aquecimento tem um papel significativo na retração durante o período de aquecimento, mas pode ser desprezível em se tratando de período total, incluindo a isoterma.

Os dois óxidos de terras raras usados como aditivos de sinterização via fase líquida do SiC, mostraram comportamentos idênticos, corroborando resultados já encontrados pelo grupo de pesquisa Escola de Engenharia de Lorena.

A taxa de aquecimento não influencia de maneira significativa no comportamento à sinterização do SiC, contrariando preceitos antigos do processamento cerâmico.

As maiores taxas de retração, mostradas pelas curvas de retração linear, ocorrem antes das isotermas de sinterização, mostrando que, realmente, os fenômenos de sinterização com densificação ocorrem já no estágio de aquecimento, concordando com conhecimentos anteriores.

A dilatométrica é uma ferramenta extraordinária para conhecer e prever o comportamento de todos os estágios da sinterização de cerâmicas.

Sob o aspecto técnico, os óxidos de terras raras Dy_2O_3 e Yb_2O_3 são ótimos candidatos na composição de misturas com Al_2O_3 , para sinterização de cerâmicas de SiC via fase líquida.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, processos 2010/51925-6 e 2013/08032-9, ao CNPq pelas bolsas de produtividade, processos 303061/2009-0 e 304760/2010-2, e de Iniciação Científica, PIBIC, a CAPES pelas bolsas oferecidas ao PPGEM- EEL.

REFERÊNCIAS

1. LIANG, H.; YAO, X.; ZHANG, J.; LIU, X.; HUANG, Z. The effect of rare earth oxides on the pressureless liquid phase sintering of α -SiC. Journal of the European Society, v.34, p.2865-2874, 2014.
2. LIANG, H.; YAO, X.; ZHANG, J.; LIU, X.; HUANG, Z. The effect of powder bed on the liquid phase sintering of α -SiC. Material Design, v.56, p.1009-1013, 2014.
3. MAGANI, G.; BRENTARI, A.; BURRESI, E.; RAITERI, G. Pressureless sintered silicon carbide with enhanced mechanical properties obtained by the two-step sintering method. Ceram. Int., v.40, p.1759-1763, 2014.
4. MAGNANI, G.; SICO, G.; BRENTARI, A.; FABBRI, P. Solid-state pressureless sintering of silicon carbide below 2000°C. Journal of the European Society, v.34, p.4095-4098, 2014.

5. SILVA, J.A.; MORESCHI, B.M.; GARCIA, G.C.R.; RIBEIRO, S. Wettability of silicon carbide ceramic by $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ systems. *Journal of Rare Earths*, v.31, n.6, p. 634-638, 2013.
6. MOTTA F V, BALESTRA R M, RIBEIRO S, TAGUCHI S P. Wetting behaviour of SiC ceramics. Part I. $\text{E}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ additive system. *Materials Letters*, v.58, p.2805-2809, 2004.
7. TAGUCHI S P, MOTTA F V, BALESTRA R M, RIBEIRO S. Wetting behaviour of SiC ceramics: Part II— $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Materials Letters*, v.58, p.2810-2814, 2004
8. FABRICHNAYA O, SEIFERT H J. Thermodynamic assessment of the $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system. *Calphad*, p.34,p.206, 2010.
9. ADYLOV G T, VORONOV G V, MANSUROVA E P, SIGALOV I M, URAZAEVA E M. System $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. In: Roth R S. *Phase Diagrams for Ceramists*. Columbus, OH: The American Ceramic Society, 1995.
10. LEVIN E M. ROBBINS C R. MCMURDIE H F. *Phase Diagrams for Ceramists*, 3th edn. Ohio: The American Ceramic Society, 1974.
11. YAN, R.; CHU, F.; MA, Q.; LIU, X.; MENG, G. Sintering kinetics of samarium doped ceria with addition of cobalt oxide. *Materials Letters*, v.60, p.3605-3609, 2006
12. DESPLANQUES, B.; VALDIVIESO, F.; SAUNIER, S. Influence of processing parameters on the behaviour of thick bilayers (Cer/Cer) performed by powder processing: Dilatometry without contact. *Ceramics International*, v.40, p.15215-15225, 2014.
13. KARAMANOV, A.; DZHANTOV, B.; PAGANELLI, M.; SIGHINOLFI. Glass transition temperature and activation energy of sintering by optical dilatometry. *Thermochimica Acta*, v.553, p.1-7, 2013.
14. LI, D.; CHEN, S.; SHAO, W.; GE, X.; ZHSNG, Y.; ZHANG. S. *Materials Letters*, v.62, p.849-851, 2008.
15. TEBCHERAN, S. M.; VARELA, J. A.; BRANKOVIC, Z.; BRANKOVIC, G. Sintering kinetics for SnO_2 -based systems constant heating rate. *Cerâmica*, v.49, 99-109, 2003.
16. NIKOLIC, M. V.; PAVLOVIC, V. P.; PAVLOVIC, V. B.; LABUS, N.; STOJANOVIC, B. Application of the Master Sintering Curve Theory to non-isothermal sintering of BaTiO_3 ceramics. *Materials Science Forum*, v.494, p.417-422, 2005.

17. TRAORE, K.; KABRE, T. S.; BLANCHART, P. Sintering of clay from Burkina Faso by dilatometry influence of the applied load and the pre-sintering heating rate. *Ceramics International*, v.27, p.875-882, 2001.
18. IZHEVSKYI, V. A.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. Liquid phase sintered SiC. Processing and transformation controlled microstructure Tailoring. *Materials Research*, v.3, n.4, p.131-138, 2000.
19. MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Dilatometric studies of ($\text{SiO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) silicone carbide ceramics. *Materials Research*, n.2, v.8, p.201-205, 2005.
20. PTÁČEK, P.; KRECKOVÁ, M.; SOUKAL, F.; OPRAVIL, T.; HAVLICA, J.; BRANDSTETTER, J. The kinetics and mechanism of kaolin powder sintering I: The dilatometric CRH study of sinter-crystallization of mullite and cristobalite. *Powder Technology*, v.232, p.24-30, 2012.

SINTERING OF SILICON CARBIDE USING $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ OR $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ USING CONTACT DILATOMETRY

Silicon carbide ceramics, SiC, are widely used due to its properties and various applications; but its processing and sintering are difficult. To liquid phase sintering is used, in general, mixtures of AlN or Al_2O_3 and rare earth oxides, such as forming this phase. With dilatometry can know the thermal shrinkage behavior of the ceramic using curves of density versus temperature or time. In this work two mixtures were prepared and sintered: SiC + 10% (Al_2O_3 + Dy_2O_3) and SiC + 10% (Al_2O_3 + Yb_2O_3), using dilatometer with heating rates of 10, 20 and 30°C/minute, isothermal of 1800 and 1900°C. These heating rates have significant influence on the heating stage, but the differences are offset in the isotherm. The dilatometry was efficient in evaluating the sintering of these ceramics.

Keywords: SiC, sintering, contact dilatometry, shrinkage, heating rate.