

Resistência a oxidação de cerâmicas de carbeto de silício sinterizadas por fase líquida

SANTOS, C. ^I; STRECKER, K. ^{II}; SIMBA, B.G. ^I; BONDIOLI, M.J. ^I

^IDepartamento de Engenharia de Materiais – Escola de Engenharia de Lorena – DEMAR-EEL-USP
e-mails: claudinei@demar.eel.usp.br, brgalvao@usp.br, mjbondioli@itelefonica.com.br

^{II}Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de São João del-Rei – UFSJ
e-mail: strecker@ufsj.edu.br

RESUMO

Neste trabalho foram preparados materiais cerâmicos a base de carbeto de silício, sinterizados com a adição de AlN-Y₂O₃. Quatro composições foram obtidas, variando-se as quantidades e composições dos aditivos. Ensaio de oxidação foram realizados em temperaturas variadas (1200, 1300 e 1400°C), fixando o tempo de exposição em 120 horas. Os resultados foram relacionados com a densificação e composição das amostras. A partir dos resultados do ganho de massa em função da área superficial, obtiveram-se os valores do coeficiente de crescimento parabólico da taxa de oxidação (k_p). Dos resultados obtidos, observou-se que as composições apresentam um comportamento parabólico da taxa de oxidação, em todas as composições estudadas. Observou-se, ainda, um aumento efetivo da oxidação em função do grau de porosidade em algumas amostras. Por outro lado, a estequiometria utilizada na composição dos aditivos influenciou os resultados. Aditivos com maior teor de Y₂O₃ em relação ao teor de AlN apresentaram melhores resultados com menores taxas de oxidação.

Palavras-chave: Materiais cerâmicos, SiC, oxidação.

Oxidation resistance of a liquid phase-sintered silicon carbide

ABSTRACT

In this work, silicon carbide ceramics were developed by liquid phase sintering using AlN-Y₂O₃ as additive. Four compositions were obtained using β-SiC powders and different stoichiometry and contents of AlN-Y₂O₃. Oxidation tests were performed at different temperatures (1200, 1300 e 1400°C), maintaining the exposure time in 120 horas. The results were correlated with densification and sample compositions. Based on the weight gain as function of surface area, the oxidation coefficient for parabolic growth (k_p) were determined. Starting to the results obtained, it was observed that the compositions presented parabolic behavior of oxidation in both compositions studied. An effective increasing of the oxidation as function of the porosity was observed. On the other hand, the stoichiometry used in the additive composition contributed in the results. Additives with high Y₂O₃-content presented better results with lower oxidation rates.

Keywords: Ceramic materials, SiC, oxidation

1 INTRODUÇÃO

O carbeto de silício é um material cerâmico sintético que apresenta densidade relativamente baixa, alta dureza, elevada estabilidade térmica e boa condutividade térmica, resultando em boa resistência ao desgaste e ao choque térmico. Devido a essas propriedades, materiais a base de carbeto de silício são amplamente utilizadas como abrasivos e refratários. Normalmente, o SiC é sinterizado via fase sólida com pequenas adições de carbono e boro ou alumínio e seus compostos como por exemplo B₄C, Al₄C, AlN. [1-3]. Estes tipos de aditivos têm a desvantagem de que em pequenas quantidades, em torno de 1 a 2% em peso, dificultam a preparação de misturas homogêneas e densificação. Um método alternativo à sinterização no estado sólido foi iniciado nos anos 80 por Omori e Takei [4], que sinterizaram SiC a altas densidades relativas, via fase líquida, usando misturas de Al₂O₃ e Y₂O₃ como aditivos.

Desde então, nota-se um interesse crescente para o SiC sinterizado via fase líquida, porque esse tipo de material oferece a possibilidade de alcançar uma maior tenacidade à fratura via controle da microestrutura

[5-8]. Nos materiais cerâmicos a base de carbeto de silício sinterizado via fase líquida há a formação de uma fase amorfa, entre os grãos de SiC, resultante da reação entre as partículas de SiC e a fase líquida formada pelos aditivos durante a sinterização. Esta fase amorfa apresenta um efeito significativo nas propriedades mecânicas a altas temperaturas, que pode ser contornado através de dois métodos efetivos: o aumento de refratãreidade da fase de contornos de grãos e a promoção de uma cristalização da fase amorfa [9].

Rixecker et al. [10] investigaram a sinterização normal de SiC com oxinitretos como aditivos, partindo de misturas de AlN e Y₂O₃. Eles reportaram um aumento significativo da resistência mecânica após tratamento de oxidação a 1200 °C durante 10 minutos, devido à formação de fases cristalinas na superfície de um volume específico maior do que das fases intergranulares, introduzindo, dessa maneira, tensões de compressão na superfície, resultando em resistência à fratura por flexão superior a 1000 MPa.

Este trabalho visa investigar a resistência à oxidação de um material cerâmico a base de SiC sinterizado por fase líquida com a adição de Y₂O₃ e AlN, em função da variação quantitativa do sistema de aditivos utilizado.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Processamento

Foram utilizadas como matérias-primas das misturas, β-SiC (H.C. Starck, BF-12), α-SiC (Lonza, UF15), AlN (H.C. Starck, tipo C) e Y₂O₃ (H.C. Starck, tipo C), conforme proporções apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição das misturas de pós (em %peso)

Designação	β-SiC	α-SiC	AlN	Y ₂ O ₃
S10Y20 SiC + 10%peso AlN:Y ₂ O ₃ (80:20 %mol)	89	1	4,21	5,79
S20Y20 SiC + 20%peso AlN:Y ₂ O ₃ (80:20 %mol)	79	1	8,42	11,58
S10Y60 SiC + 10%peso AlN:Y ₂ O ₃ (40:60 %mol)	89	1	1,08	8,92
S20Y60 SiC + 20%peso AlN:Y ₂ O ₃ (40:60 %mol)	79	1	2,16	17,84

A homogeneização das misturas foi realizada em moinho de atrito, com álcool isopropílico, usando jarro e bolas de Si₃N₄ sinterizado, com velocidade de 1000 rpm durante 4 horas. Após a mistura, o material foi passado em peneira ABNT 230, para separação das bolas e da suspensão cerâmica. Logo após, a suspensão foi seca em evaporador rotativo a 80 °C. O material seco foi, posteriormente, passado em peneira ABNT 40 para desaglomeração do material proveniente da secagem e, em seguida, caracterizado. A sinterização das amostras foi realizada em um forno de resistência de grafite, Thermal Technology Inc., tipo 1000-4560-FP20. As amostras foram colocadas em um cadinho de grafite, utilizando-se camas de sinterização, de pós com composição idêntica à das amostras. O ciclo de sinterização utilizado consistiu em aquecimento sob vácuo, até 1000°C (com uma taxa de aquecimento de 20°C/min). A partir daí, foi injetado nitrogênio a 0,1 MPa, seguido por um aquecimento até 1600°C com uma isoterma de 30 minutos. Ao final deste estágio, a pressão foi aumentada para 0,2 MPa e, finalmente, as amostras foram aquecidas, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 2080°C, com um patamar de sinterização de 1 horas.

2.2 Caracterização

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo método de Arquimedes em água destilada, de acordo com a Equação (1):

$$\rho_s = \frac{m_d}{m_d - m_i} \rho_{H_2O} \quad (1)$$

onde ρ_s representa a densidade da amostra sinterizada, m_d a massa da amostra seca, m_i a massa da amostra em água e ρ_{H_2O} a densidade da água. A variação de massa das amostras durante a sinterização foi determinada pela diferença da massa das amostras antes e após a sinterização.

A dureza Vickers foi determinada pela aplicação de uma carga de 10 kgf por 30s. A dureza Vickers HV10 foi então calculada, utilizando-se a Equação (2):

$$HV = \frac{1,8544P}{d^2} \quad (2)$$

onde HV representa a dureza Vickers, P a carga aplicada e d o diâmetro da marca de indentação.

A tenacidade da fratura foi determinada pelo método da indentação Vickers, através do comprimento das trincas surgindo dos cantos da impressão do indentador, de acordo com a Equação 3 [11]:

$$K_{IC} = 0,018HV\sqrt{a} \left(\frac{E}{HV} \right)^{0,4} \left(\frac{c}{a} - 1 \right)^{0,5} \quad (3)$$

onde K_{IC} representa a tenacidade a fratura, HV a dureza Vickers, a é a metade do diâmetro de indentação, c é o comprimento da trinca e E o módulo de elasticidade (400 MPa, para LPS-SiC). [3] A equação (3) é válida se a razão $c/a < 3,5$ [11].

2.3 Ensaios de oxidação

Os ensaios de oxidação foram realizados em um aparato consistindo de um forno elétrico horizontal, trabalhando com temperatura máxima de 1600 °C, no interior do qual foi inserido um tubo de Al_2O_3 . Dentro desse tubo, foi inserido um cadinho (navícula) de Al_2O_3 , no interior do qual foram posicionados dois fios finos de uma liga Fe-Cr-Al (Kanthal A1). Os corpos-de-prova foram posicionados sobre esses fios de Kanthal A1 e, em seguida, o cadinho foi inserido no tubo. Os ensaios foram realizados em três temperaturas, 1200, 1300 e 1400 °C, sendo utilizado um corpo-de-prova para cada composição e temperatura. Todos os ensaios foram encerrados após 120 horas.

Periodicamente, a massa dos corpos-de-prova foi medida, utilizando-se uma balança analítica de alta precisão METTLER-HK60, com resolução de 0,00001g, avaliando o ganho de massa em função do tempo de teste. Para isso, o tubo foi aberto, retirando o cadinho que imediatamente foi colocado em um jarro fechado de vidro, dentro do qual ele resfria. Em seguida, foi feita a pesagem apenas dos corpos de prova. Após este processo, que durou em torno de 5 minutos, os cadinhos foram novamente inseridos no interior do tubo, fechando-se sua abertura.

Os resultados de oxidação foram plotados em função do ganho de massa x tempo (em h), determinando assim o tipo de comportamento de oxidação e as taxas de oxidação dos materiais.

3 RESULTADOS

3.1 Sinterização e Propriedades Mecânicas

A Tabela 2 apresenta respectivamente, os resultados de massa específica após a sinterização (ρ_{sint}), densidade relativa (DR), variação de massa (Δ_m), e os resultados de dureza Vickers e tenacidade à fratura, das amostras sinterizadas.

Tabela 2 : Massa específica após a sinterização (ρ_{sint}), densidade relativa (DR), variação de massa (Δ_m), dureza (HV) [GPa] e tenacidade a fratura (K_{ic}) [MPam^{1/2}] das amostras sinterizadas.

Amostra	ρ_{sint} (g/cm ³)	DR (%)	Δ_m (%)	HV (GPa)	K_{ic} (MPam ^{1/2})
S10Y20	3,0±0,1	93±1	-3,3±0,2	19,0±0,9	4,5±0,2
S20Y20	3,2±0,1	95,8±0,8	-3,1±0,7	16,6±1,0	5,1±0,5
S10Y60	2,8±0,1	84,3±2,1	-1,5±0,7	11,4±0,7	-
S20Y60	3,4±0,1	98,4±2,1	-1,8±0,1	22,1±0,2	5,2±0,5

Observa-se, de acordo com os resultados apresentados pela Tabela 2, que as amostras com menor teor de Y₂O₃ em relação ao teor de AlN, composições S10Y20 e S20Y20, apresentaram maiores perdas de massa (Δ_m -) durante a sinterização do que as amostras com maior teor de Y₂O₃ em relação ao AlN (S10Y60 e S20Y60). Esse comportamento pode ser atribuído ao fato da proporção de aditivos utilizada equivaler à proporção 80% AlN / 20% Y₂O₃ (em %mol), de acordo com o diagrama de fases do sistema AlN-Y₂O₃ [12-13]. Nessa proporção há a formação de AlN + vapor (rico em AlN), na temperatura de sinterização de 2080 °C, o que possivelmente influenciou a perda de massa das amostras, devido à evaporação de parte dos aditivos.

Comparando-se os resultados de dureza Vickers e tenacidade à fratura, apresentados na Tabela 2, para as amostras S10Y20 e S20Y20, observa-se que o aumento da quantidade de aditivos (de 10 para 20%) resulta em uma diminuição da dureza Vickers (fase intergranular menos dura que a matriz de SiC) e assim em um aumento da tenacidade à fratura (maior densificação). Contudo, tal comparação não foi possível nas amostras S10Y60 e S20Y60, devido à alta porosidade da amostra S10Y60, ocasionada pela sua baixa densificação, conforme resultado mostrado na Tabela 3, o que impossibilitou a medição de sua tenacidade à fratura.

A amostra S10Y20, apesar de ter uma dureza Vickers superior ao da amostra S20Y20, possui tenacidade à fratura inferior. Conforme observado na Tabela 2, ambas possuem variações de massa semelhantes, e densidades relativas diferentes. No entanto, por apresentarem uma densidade relativa maior, as amostras S20Y20 possuem tenacidade à fratura (K_{ic}) maior que a da amostra S10Y20. Por outro lado, a dureza é reduzida na amostra S20Y20, fato que pode ser atribuído a uma maior quantidade de aditivos utilizada (20%), o que corresponde a uma grande quantidade de fase intergranular, notadamente de menor dureza que a matriz de SiC. Isso leva a uma redução global da dureza na amostra S20Y20, quando comparadas à amostra S10Y20.

3.2 Ensaios de Oxidação

As Figuras 1 (a) – (c) mostram os resultados dos ensaios de oxidação correlacionando o ganho de massa por unidade de área ($\Delta m/A_0$) com o tempo (t). Os valores de ganho de massa por unidade de área após o término dos ensaios (120 h) estão resumidos na Tabela 3.

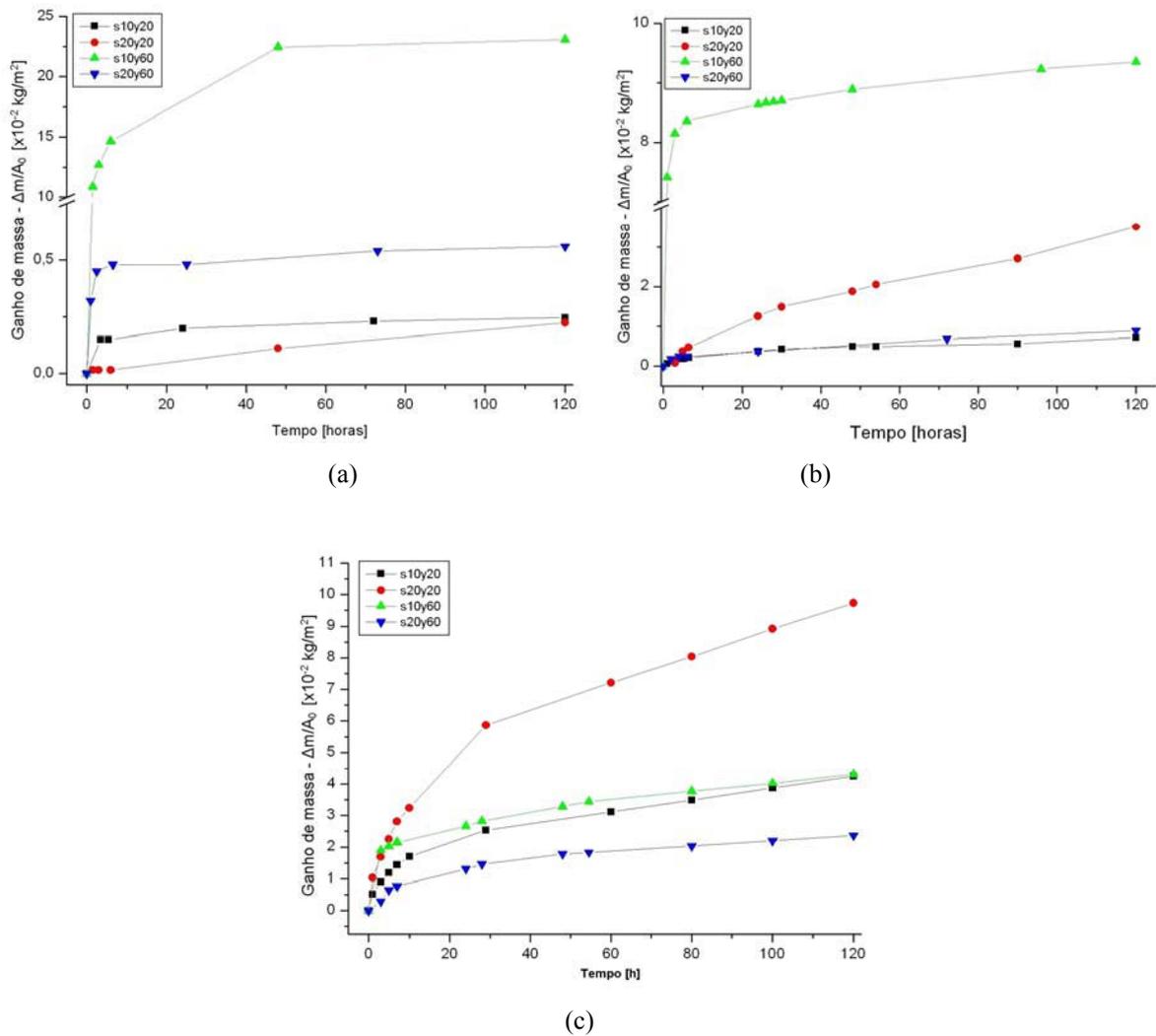


Figura 1: Ganho de área por massa em função do tempo e temperatura. (a)1200°C, (b)1300°C e (c)1400°C.

Tabela 3: Ganho de massa por unidade de área após 120 horas, em função da temperatura do ensaio.

Amostra	Ganho de massa após 120 horas [$\times 10^{-2}$ kg/m ²]		
	1200°C	1300°C	1400°C
S10Y20	0,25	0,72	4,25
S20Y20	0,22	3,52	9,73
S10Y60	23,08	9,35	4,30
S20Y60	0,56	0,89	2,37

Comparando-se os resultados do ganho de massa por unidade de área das amostras S10Y20 e S20Y20, cuja composição possui maior teor de AlN em relação ao teor de Y₂O₃ em seus sistemas de aditivos, resumidos na Tabela 3, observa-se que ao aumentar a quantidade de aditivos na mistura (de 10%, S10Y20, para 20%, S20Y20) houve um aumento do ganho de massa por unidade de área, em todas as temperaturas estudadas. Observa-se que os valores de densidade relativa das duas amostras são próximos, não sendo possível correlacionar os resultados dos ensaios de oxidação com a densificação das amostras. Nesse caso, é mais provável que o fator determinante na oxidação seja a quantidade de aditivos utilizada.

A Tabela 4 lista os valores do coeficiente de crescimento parabólico da taxa de oxidação (k_p), obtidos através do ajuste linear das curvas apresentadas na Figura 1, conforme Figuras 2 (a) – (c), em função da temperatura de oxidação.

Tabela 4: Coeficiente de crescimento parabólico da taxa de oxidação (k_p) em função da temperatura do ensaio.

Amostra	k_p [$10^{-28} \text{ kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$]		
	1200 °C	1300 °C	1400 °C
S10Y20	1,1	11,1	402,5
S20Y20	1,1	271,6	2177,1
S10Y60	336,0	378,0	389,0
S20Y60	2,5	17,8	130,0

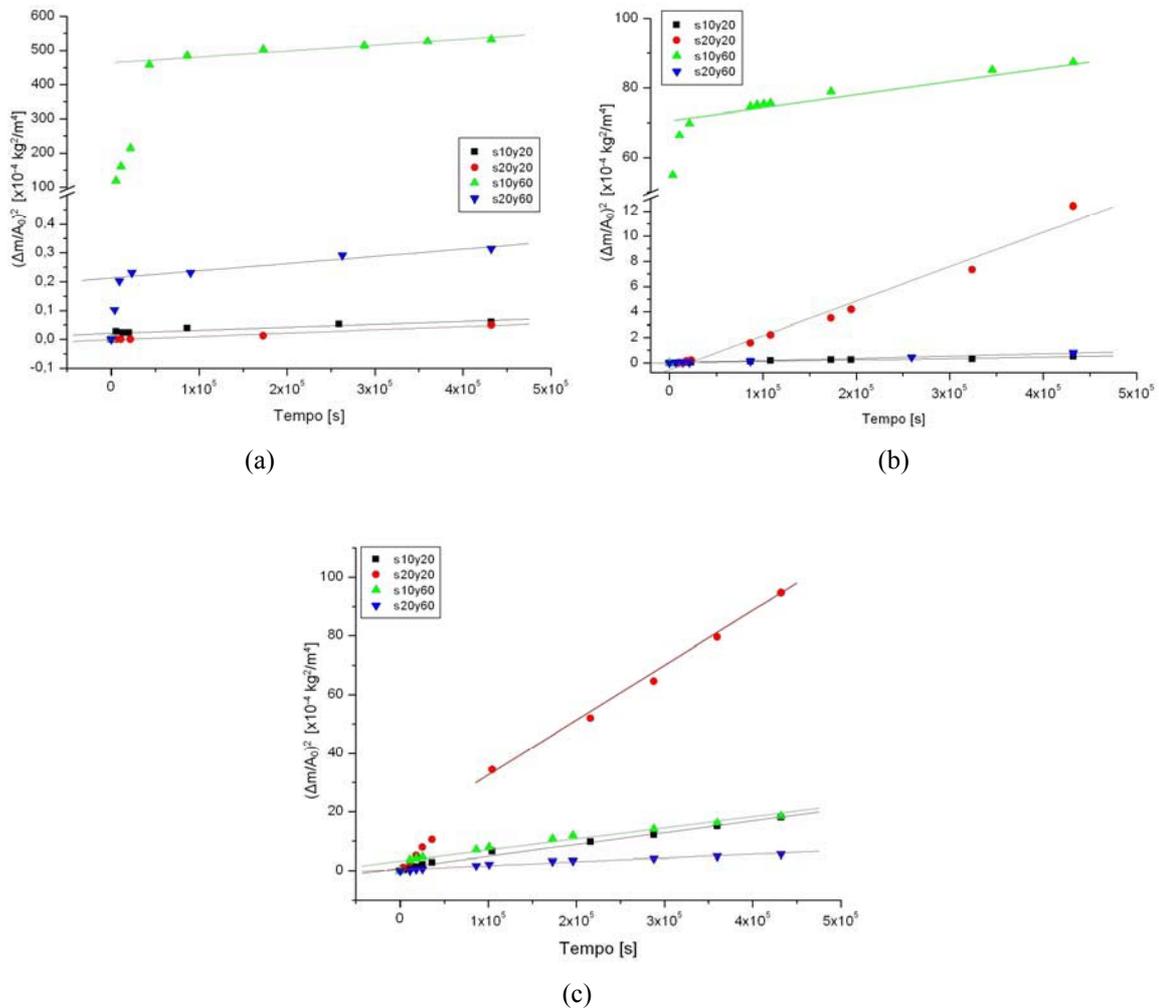


Figura 2: Quadrado do ganho de massa em função do tempo, durante os ensaios de oxidação. (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C.

4 DISCUSSÃO

Baseado nos ajustes lineares apresentados nas Figuras 2 (a)-(c), observa-se que a cinética de oxidação, para todas as amostras é do tipo parabólico [14-16]. Dessa forma, o comportamento à oxidação é governado pela equação parabólica (4):

$$\Delta m^2 = k_p t \quad (4)$$

onde Δm é o ganho de massa por unidade de área exposta (em kg/m^2), em um determinado tempo (t) e k_p é o coeficiente de crescimento parabólico da taxa de oxidação (em $\text{kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$), dependente da temperatura.

Conforme as Figuras 2 (a) e (c), nota-se que nas amostras S10Y60 oxidadas a 1200 e 1300 °C, S20Y60 oxidada a 1200°C e S20Y20 oxidada a 1400°C, há o indício da atuação de dois mecanismos de oxidação distintos. Em um primeiro intervalo de tempo, ocorre um aumento extensivo da oxidação, de caráter não parabólico, influenciado por uma não uniformidade da camada oxidada, formada na superfície do material, que por sua vez poderá ser influenciado por defeitos superficiais, possivelmente presentes no início do processo de oxidação. Além disso, as reações de O_2 atmosférico nos contornos e na matriz possuem taxas diferentes, que somente se estabilizam quando uma camada uniforme é formada na superfície do material. Uma vez formada uma camada oxidada uniforme na superfície das amostras, é observado, em todas as temperaturas, que o comportamento parabólico é predominante até o fim dos ensaios [17].

Comparando-se o valor do coeficiente de crescimento parabólico da taxa de oxidação (k_p) das amostras S10Y20 (10% de aditivos e menor teor de Y_2O_3 em relação ao AlN), com o das amostras S20Y60 (20% de aditivos e maior teor de Y_2O_3 em relação ao AlN), de acordo com a Tabela 4, observa-se que a 1200 e 1300 °C, as amostras com menor teor de Y_2O_3 em relação ao AlN (S10Y20) apresentam k_p inferior, enquanto a 1400 °C, o valor do coeficiente de crescimento parabólico da taxa de oxidação (k_p) destas amostras é cerca de 3 vezes maior do que a das amostras com maior teor de Y_2O_3 em relação ao AlN.

Comparando-se os valores apresentados na Tabela 4 pelas amostras que possuem 20% em peso de aditivos, observa-se que o coeficiente de crescimento parabólico da taxa de oxidação (k_p) das amostras com menor teor de Y_2O_3 em relação ao AlN (S20Y20), com o das amostras com 10% de aditivos e menor teor de Y_2O_3 em relação ao AlN (S20Y60), é menor a 1200 °C. Porém, com o aumento da temperatura, o coeficiente de crescimento parabólico da taxa de oxidação (k_p) também aumenta, de modo que a 1400°C, o k_p da amostra S20Y20 é cerca de 17 vezes maior do que o da amostra S20Y60.

As observações citadas anteriormente indicam que em temperaturas mais elevadas (1400°C), fases intergranulares, com maior teor de Y_2O_3 com relação ao AlN, são mais resistentes à oxidação que as fases intergranulares com menor teor de Y_2O_3 , mesmo que o percentual de fase intergranular seja maior.

A Figura 3 mostra os valores do coeficiente de crescimento parabólico da taxa de oxidação (k_p) plotados em função da temperatura de ensaio.

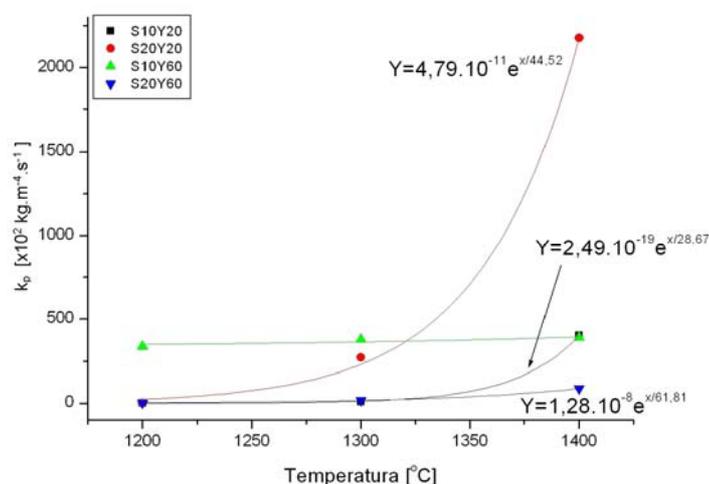


Figura 3 : Evolução do coeficiente de crescimento parabólico da taxa de oxidação (k_p), em função da temperatura do ensaio.

De acordo com a Figura 3, pode ser observado que ao se correlacionar o coeficiente de crescimento parabólico da taxa de oxidação (k_p) em função da temperatura, as mesmas se ajustam perfeitamente, com equações exponenciais aparentadas. Dessa maneira, torna-se possível estimar valores do coeficiente de crescimento parabólico da taxa de oxidação (k_p) em função da variação de temperatura de ensaio, em amostras submetidas a temperaturas diferentes das utilizadas nesses testes.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que as cerâmicas de SiC, sinterizado via fase líquida com a adição de Y_2O_3/AlN apresentam comportamento parabólico da cinética de oxidação. A densificação e as propriedades mecânicas influenciam na resistência a oxidação em temperaturas elevadas (acima de $1400^\circ C$). Em temperaturas menores (abaixo de $1400^\circ C$), a quantidade e teor de aditivos e a fase intergranular presente são fatores preponderantes na resistência à oxidação. Além disso, ocorre um aumento do coeficiente de crescimento parabólico da taxa de oxidação (k_p) em função do aumento da temperatura de oxidação, havendo uma tendência da redução da resistência à oxidação, à medida que aumenta a temperatura dos ensaios, com o aumento do teor de AlN na composição das misturas.

6 AGRADECIMENTOS

O autor Claudinei dos Santos agradece a FAPESP pelo apoio financeiro através do processo FAPESP 04/04386-1. Marcelo José Bondioli agradece ao CAPES pela bolsa de estudo concedida.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] PROCHAZKA, S., “Sintering of silicon carbide”, In: *Proceedings of the Conference on Ceramics for high performance applications*, 7-13, Hyanuis, MA, 1973. Brook Hill Publishing Co., 1975.
- [2] PROCHAZKA, S., “The role of boron and carbon in the sintering of silicon carbide”, In: *Special Ceramics 6*, 171-181, British Ceramic Res. Assoc., Stoke-on-Trent, UK, 1975.
- [3] SAITO, S., *Fine Ceramics*, Elsevier, 1988.
- [4] OMORI, M., TAKEI, H., “Pressureless sintering of SiC”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 65, n. 6, pp. C-92, 1982
- [5] PADTURE, N.P., “In situ-toughened Silicon Carbide”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 77, n. 2, pp. 519-523, 1994.
- [6] KIM, J.-Y., KIM, Y.-W., MITOMO, M., ZHAN, G.-D., LEE, J.-G., “Microstructure and mechanical properties of a-Silicon Carbide sintered with Yttrium-Aluminium Garnet and Silica”, *Journal of the American Ceramic Society*, 82, n. 2, pp. 441-444, 1999.
- [7] NADER, M., ALDINGER, F., HOFFMANN, M.J., “Influence of the -SiC phase transformation on microstructural development and mechanical properties of liquid phase sintered Silicon Carbide”, *Journal of Materials Science*, v. 34, pp. 1197-1204, 1999.
- [8] 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, pp. 945-950, 2001.
- [9] GUO, S., HIROSAKI, N., TANAKA, H., YAMAMOTO, Y., NISHIMURA, T., “Oxidation behaviour of liquid-phase sintered SiC with AlN and Er_2O_3 additives between $1200^\circ C$ and $1400^\circ C$ ”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, pp. 2023-2029, 2003.
- [10] RIXECKER, G., WIEDMANN, ROSINUS, A., ALDINGER, F., “High-temperature effects in the fracture mechanical behaviour of Silicon Carbide liquid-phase sintered with AlN- Y_2O_3 additives”. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 8, pp. 1013-1019, 2001.

- [11] NIIHARA, K., MORENA, R., HASSELMANN, D.P.H., “Evaluation of KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios”, *Journal of Materials Science Letters*, v. 1, pp. 13-16, 1982.
- [12] McHALE, A.E., “Phase Equilibria Diagram - Phase Diagram for Ceramists, vol X, Borides, Carbides and Nitrates”, *The American Ceramic Society*, 1994.
- [13] ALPER, A.M., *Phase Diagrams in Advanced Ceramics*, acad. Press Inc-USA, 1995.
- [14] LIU, D.-M., “Oxidation of polycrystalline-silicon carbide ceramic”, *Ceramics International*, v. 23, pp. 425-36, 1997.
- [15] CHOI, H., LEE, J., KIM, Y., “Oxidation behavior of liquid-phase sintered silicon carbide with aluminum nitride and rare-earth oxides”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 85, n. 9, pp. 2281 - 2286, 2002.
- [16] BISWAS, K., RIXECKER, G., ALDINGER, F., “Improved high temperature properties of SiC-ceramics sintered with Lu₂O₃ -containing additives”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, pp. 1099-1104, 2003.
- [17] KOFSTAD, P., *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science, 1988.