



GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
SECRETARIA DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E TURISMO
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA - FAENQUIL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS - DEMAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGEM

***“ESTUDO DAS INTERAÇÕES DOS SISTEMAS
SiC+Al₂O₃/Y₂O₃ E SiC+AlN/Y₂O₃ EM
TEMPERATURAS ELEVADAS VISANDO UM
MELHOR ENTENDIMENTO DA SINTERIZAÇÃO
DE CERÂMICAS DE SiC”***

Tese

Aluna de Doutorado: Simone Pereira Taguchi

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Ribeiro

Lorena – SP – Brasil

2005

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

**“ESTUDO DAS INTERAÇÕES DOS SISTEMAS $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ E
 $\text{SiC}+\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ EM TEMPERATURAS ELEVADAS VISANDO UM MELHOR
ENTENDIMENTO DA SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE SiC .”**

Simone Pereira Taguchi

Tese de doutorado apresentada à Comissão Examinadora do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena para obtenção do título de doutora em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração:

Materiais metálicos, cerâmicos e Poliméricos

Orientador: Dr. Sebastião Ribeiro

Comissão Examinadora:

Dr. Sebastião Ribeiro

Dr. Carlos Alberto Alves Cairo

Dr^a. Cristina Bormio Nunes

Dr. Durval Rodrigues Junior

Dr. José Augusto Jorge Rodrigues

Lorena, outubro/2005

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
DEMAR/FAENQUIL

Taguchi, Simone Pereira
T128e Estudo das interações dos sistemas $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ e $\text{SiC}+\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ em temperaturas elevadas visando um melhor entendimento da sinterização de cerâmicas de SiC/ Simone Pereira Taguchi. . – Lorena, 2005.
181f.: il.; 30cm.

Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Departamento de Engenharia de Materiais.

Orientador: Sebastião Ribeiro

1. Sinterização por fase líquida 2. Molhabilidade 3. Infiltração I. Ribeiro, Sebastião, Orient. II. Título.

CDU 666.3

“Educação não traz felicidade.
E nem sequer liberdade.
Não nos tornamos felizes porque somos livres, se somos.
Ou porque somos educados, se formos.
Mas porque a educação pode ser o meio
pelo qual percebemos que somos felizes.
Abre nossos olhos e ouvidos,
Conta-nos onde se esconde os prazeres.
Convince-nos que só existe uma liberdade que realmente importa,
aquela da mente.
E nos dá a segurança, a confiança para trilhar o caminho da mente...
que nossa mente educada proporciona”.

Íris Murdoch

Dedico esta tese a você, meu filho Cauê,
assim como todo meu ser.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por ser presente em minha vida a todo o momento;
- Ao Prof. Dr. Sebastião Ribeiro, que com dedicação, paciência e incentivo me ajudou a desenvolver esta tese;
- Ao DEMAR/FAENQUIL por viabilizar o desenvolvimento deste projeto;
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo financiamento do projeto;
- A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP pela aquisição dos equipamentos utilizados no projeto;
- Ao Prof. Dr. Cosme R. M. da Silva e Prof. Dr. Carlos A. A. Cairo, do Centro Técnico Aeroespacial (AMR/CTA), pela doação de carbetos de silício e utilização da prensa isostática;
- Ao Dr. José Augusto, do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão/Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LCP/INPE), pelas análises de porosidade;
- Ao Prof. Dr. J. Ihle do Fraunhofer Institut - Alemanha, pela simulação termodinâmica;
- Ao Msc. Ricardo Gonçalves Gomide, do Laboratório de Materiais Nucleares – LABMAT/ARAMAR, pelas análises térmicas;
- À Msc. Roseli Marins, Msc. Fabiana Villela, Dr. Fabrício Lins e demais amigos do DEMAR que contribuíram para a realização deste trabalho;
- Aos Prof(s) Dr(s). Kurt Strecker, Durval Rodrigues Jr., Carlos A. Nunes, Cristina Bormio Nunes, Gilberto Coelho, e demais professores do DEMAR que auxiliaram este trabalho;
- A todos funcionários que contribuíram para a realização desta tese;
- A meu esposo Luiz A. Borges Jr. pela contribuição técnica, pelo carinho e incentivo para o desenvolvimento deste trabalho;
- E a minha mãe, que com paciência e amor, sempre esteve ao meu lado.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVO E JUSTIFICATIVA	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	INTRODUÇÃO SOBRE O SiC E ADITIVOS	5
2.2	PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS DE SiC.....	10
2.3	MOLHABILIDADE.....	14
2.4	INFILTRAÇÃO.....	28
2.5	INTERAÇÕES QUÍMICAS ENTRE O SiC E ADITIVOS	37
2.6	PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS CERÂMICAS.....	41
2.6.1	Dureza	41
2.6.2	Tenacidade à Fratura.....	42
2.6.3	Resistência à Flexão.....	44
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
3.1	MATERIAIS.....	49
3.1.1	Aditivos.....	50
3.2	METODOLOGIA	52
3.2.1	Molhabilidade	54
3.2.1.1	Preparação dos aditivos para teste de molhabilidade.....	54
3.2.1.2	Preparo do SiC para teste de molhabilidade	54
3.2.1.3	Testes de molhabilidade.....	56
3.2.2	Infiltração.....	59
3.2.2.1	Preparo dos aditivos para os testes de infiltração.....	59
3.2.2.2	Preparo do SiC para teste de infiltração	59
3.2.2.3	Testes de infiltração.....	60
3.2.3	- SiC/aditivos	64

3.2.3.1	<i>Preparo e caracterização da mistura de SiC/aditivos</i>	65
3.2.3.2	<i>Preparação dos corpos de prova de SiC/aditivos</i>	65
3.2.3.3	<i>Caracterização dos corpos de prova de SiC/aditivos</i>	66
3.2.4	<i>Análise térmica</i>	68
3.2.5	<i>Simulação termodinâmica</i>	69
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1	MOLHABILIDADE	70
4.1.1	<i>Caracterização das Placas de SiC</i>	70
4.1.2	<i>Testes de Molhabilidade do Aditivo AY1 em Atmosferas de Argônio e de Nitrogênio</i>	72
4.1.3	<i>Testes de Molhabilidade do Aditivo AY2 em Atmosferas de Argônio e de Nitrogênio</i>	76
4.1.4	<i>Testes de Molhabilidade do Aditivo AY3 em Atmosferas de Argônio e Nitrogênio</i>	81
4.1.5	<i>Avaliação do comportamento do ângulo de contato dos aditivos AY com a temperatura</i>	85
4.1.6	<i>Avaliação do comportamento do ângulo de contato dos aditivos AY com o tempo</i>	88
4.1.7	<i>Teste de molhabilidade do Aditivo NY1 em atmosferas de argônio e nitrogênio</i>	89
4.1.8	<i>Testes de molhabilidade do Aditivo NY2 em atmosferas de argônio e nitrogênio</i>	93
4.1.9	<i>Testes de molhabilidade do aditivo NY3 em atmosferas de argônio e nitrogênio</i>	98
4.1.10	<i>Avaliação do comportamento do ângulo de contato dos aditivos NY com a temperatura</i>	102
4.1.11	<i>Avaliação do comportamento do ângulo de contato com o tempo</i>	104
4.1.12	<i>Comparação da molhabilidade dos aditivos AY e NY sobre o SiC</i>	105
4.2	INFILTRAÇÃO	107
4.2.1	<i>Caracterização do SiC</i>	107
4.2.2	<i>Testes de infiltração do AY2 no substrato de SiC</i>	109
4.2.3	<i>Testes de infiltração do NY2 no substrato de SiC</i>	117
4.2.4	<i>Microdureza e tenacidade à fratura do SiC infiltrado com AY2 e NY2</i>	122
4.3	INTERAÇÕES REATIVAS DO SIC/ADITIVOS	124
4.3.1	<i>Análise térmica do SiC</i>	125
4.3.2	<i>Análise térmica do aditivo AY2 e do SiC+AY2</i>	126
4.3.3	<i>Análise térmica do aditivo NY2 e do SiC+NY2</i>	129

4.4	<i>SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES ENTRE OS SISTEMAS</i> <i>Al₂O₃/Y₂O₃</i>	133
4.5	<i>AVALIAÇÃO DA SINTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO</i> <i>SiC/ADITIVOS</i>	137
4.5.1	<i>Caracterização da mistura de pós dos aditivos</i>	138
4.5.2	<i>Caracterização da mistura de pós de SiC/aditivos</i>	139
4.5.3	<i>Caracterização das amostras sinterizadas</i>	141
5	<i>CONCLUSÕES</i>	146
6	<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	148

Índice de tabelas

<i>Tabela 2.1 – Resumo dos trabalhos experimentais de molhabilidade em diversos substratos cerâmicos.</i>	23
<i>Tabela 2.2 – Equações para cálculo da tenacidade à fratura (* 118, ** 119).</i>	45
<i>Tabela 2.3 – Equações para cálculo da resistência à flexão.</i>	47
<i>Tabela 2.4- Condições de sinterizações do SiC com algumas propriedades encontrados na literatura</i>	48
<i>Tabela 3.1 – Características físicas e químicas dos pós de SiC, Y₂O₃, Al₂O₃, e AlN, fornecidos pelos fabricantes.</i>	50
<i>Tabela 3.2 - Composição dos aditivos Al₂O₃/Y₂O₃ e AlN/Y₂O₃ em % mol e em % massa.</i>	52
<i>Tabela 3.3 - Composição das misturas de SiC/aditivos.</i>	65
<i>Tabela 4.1 - Valores de q_{min}, q_i, a_D, T_m e as fases presentes para cada aditivo.</i>	87
<i>Tabela 4.2- Valores de q_{min}, q_i, a_D, T_m e as fases presentes para cada aditivo.</i>	103
<i>Tabela 4.3- Densidade relativa e porosidade das amostras de SiC prensadas com 100, 200 e 300 MPa, e das amostras prensadas a 300 MPa e pré-sinterizadas a 1500°C por 30 minutos em argônio.</i>	107
<i>Tabela 4.4 - Dureza e tenacidade à fratura da região infiltrada com AY2 e NY2.</i>	123
<i>Tabela 4.5– Resultados de densidade a verde e sinterizada, perda de massa, dureza, tenacidade à fratura e resistência à flexão, para as amostras SAY2 e SNY2 sinterizadas a 2000°C por 1 hora em 0,1MPa de argônio.</i>	142

Índice de figuras

<i>Figura 1.1 - Algumas aplicações do SiC: (a) Anel de vedação axial resistente ao desgaste, (b) Mancal, (c) Componente de válvula dosadora e reguladora.</i>	2
<i>Figura 2.1 - Estruturas cristalinas do SiC: (a) a-SiC; (b) b-SiC.....</i>	5
<i>Figura 2.2 – Variação de energia livre de Gibbs de formação da reação (2.2) versus a reação (2.3) para vários óxidos metálicos a 2127 °C.....</i>	7
<i>Figura 2.3 – Estágios de sinterização via fase líquida usando pó de partida de a-SiC.</i>	12
<i>Figura 2.4 – Estágios de sinterização via fase líquida usando pó de partida de b-SiC.</i>	13
<i>Figura 2.5 – Modelo esquemático dos estágios da sinterização via fase líquida.</i>	14
<i>Figura 2.6 - Espalhamento de um líquido sobre um substrato.....</i>	15
<i>Figura 2.7 – Tensão superficial.....</i>	17
<i>Figura 2.8 – Ângulo de contato para o sistema sólido-líquido-vapor em equilíbrio</i>	17
<i>Figura 2.9 – Desenho esquemático mostrando a ascensão capilar ($\theta < 90^\circ$) e depressão capilar ($\theta > 90^\circ$) em capilar cilíndrico.....</i>	31
<i>Figura 2.10 – Desenho esquemático de uma seção porosa de um toróide mostrando a superfície líquida estática em função do ângulo de contato numa infiltração espontânea.....</i>	32
<i>Figura 2.11 - Esquema ilustrativo do dispositivo para medida da infiltração (a) pelo método indireto, (b) e (c) pelo método direto</i>	35
<i>Figura 2.12 - Comparação dos sistemas de trincas ao redor de impressão Vickers.</i>	43
<i>Figura 2.13 - Determinação da resistência mecânica de corpos cerâmicos em forma de barras utilizando as técnicas de resistência à flexão (a) em 3 pontos, e (b) em 4 pontos.</i>	46
<i>Figura 3.1 - Diagrama de fases do sistema Al_2O_3/Y_2O_3.....</i>	51
<i>Figura 3.2 - Diagrama de fases do sistema AlN/Y_2O_3.....</i>	51
<i>Figura 3.3 – Fluxograma geral ilustrativo do procedimento experimental deste trabalho.....</i>	53
<i>Figura 3.4 – Perfil da rugosidade média “Ra” e seus parâmetros.....</i>	55
<i>Figura 3.5 - Esquema do sistema de captura de imagens usado para os testes de molhabilidade e infiltração.....</i>	56

<i>Figura 3.6 - Fluxograma ilustrativo do teste de molhabilidade.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 3.7 - Substrato para o teste de infiltração: (a) Cilindro de SiC prensado uniaxial e isostaticamente a 300 MPa e pré-sinterizado, e (b) Cilindro usinado. ..</i>	<i>60</i>
<i>Figura 3.8 - Desenho esquemático do conjunto de substrato de SiC, cadinho e aditivo utilizado na infiltração: (a) antes da fusão do aditivo e (b) depois da fusão do aditivo.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 3.9 - Desenho esquemático do substrato de SiC após o teste de infiltração, indicando o descarte e a parte a ser analisada.</i>	<i>62</i>
<i>Figura 3.10 - Fluxograma ilustrativo do teste de infiltração e caracterização.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 3.11 - Fluxograma ilustrativo da preparação e caracterização dos pós de SiC/aditivo e das amostras sinterizadas.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.1 - Micrografia da superfície das placas de SiC obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.2 - Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo AY1 sobre uma placa de SiC, em atmosfera de argônio, nas temperaturas indicadas na figura.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.3– Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo AY1 no placas de SiC, em atmosfera de nitrogênio, nas temperaturas indicadas na figura.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4.4 - Micrografia, obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados, do corte perpendicular da amostra AY1 sobre as placas de SiC após o teste de molhabilidade em atmosfera de argônio (a) e nitrogênio (b).</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4.5– Micrografia obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados mostrando: (a) e (b) a interface AY1/SiC e AY1 em atmosfera de argônio, e (c) e (d) a interface AY1/SiC e AY1 em atmosfera de nitrogênio, respectivamente.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 4.6– Imagens, obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo AY2 no substrato de SiC, em atmosfera de argônio, nas temperaturas indicadas na figura.</i>	<i>77</i>
<i>Figura 4.7– Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo AY2 no substrato de SiC, em atmosfera de nitrogênio, nas temperaturas indicadas na figura.</i>	<i>78</i>

-
- Figura 4.8– Micrografia, obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados, do corte longitudinal do aditivo AY2 sobre o placas de SiC após o teste de molhabilidade em atmosfera de argônio (a) e nitrogênio (b)..... 79*
- Figura 4.9– Micrografia obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados mostrando: (a) e (b) a interface AY2/SiC e AY2 em atmosfera de argônio, e (c) e (d) a interface AY2/SiC e AY2 em atmosfera de nitrogênio, respectivamente..... 80*
- Figura 4.10– Imagens, obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo AY3 no substrato de SiC, em atmosfera de argônio, nas temperaturas indicadas na figura. 81*
- Figura 4.11– Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo AY3 no substrato de SiC, em atmosfera de nitrogênio, nas temperaturas indicadas na figura. 82*
- Figura 4.12– Micrografia, obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados, do corte longitudinal da amostra AY3 sobre o placas de SiC após o teste de molhabilidade em atmosfera de argônio (a) e nitrogênio (b)..... 84*
- Figura 4.13– Micrografia obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados mostrando: (a) e (b) a interface AY3/SiC e AY3 em atmosfera de argônio, e (c) e (d) a interface AY3/SiC e AY3 em atmosfera de nitrogênio, respectivamente..... 84*
- Figura 4.14– Comportamento do ângulo de contato (θ) versus temperatura (T) para os aditivos AY1, AY2 e AY3 em SiC, em atmosfera de argônio..... 86*
- Figura 4.15– Comportamento do ângulo de contato (θ) versus tempo (t) para o aditivo AY2 a 1850 °C. 88*
- Figura 4.16– Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo NY1 no substrato de SiC, em atmosfera de argônio, nas temperaturas indicadas na figura. 90*
- Figura 4.17– Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo NY1 no substrato de SiC, em atmosfera de nitrogênio, nas temperaturas indicadas na figura. 91*

-
- Figura 4.18 - Micrografia, obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados, do corte longitudinal da amostra NY1 sobre o substrato de SiC após o teste de molhabilidade em atmosfera de argônio (a) e nitrogênio (b). 92*
- Figura 4.19– Micrografia obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados mostrando: (a) e (b) a interface NY1/SiC e NY1 em atmosfera de argônio, e (c) e (d) a interface NY1/SiC e NY1 em atmosfera de nitrogênio, respectivamente. 93*
- Figura 4.20– Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo NY2 no substrato de SiC, em atmosfera de argônio, nas temperaturas indicadas na figura. 94*
- Figura 4.21 - Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo NY2 no substrato de SiC, em atmosfera de nitrogênio, nas temperaturas indicadas na figura. 95*
- Figura 4.22– Micrografia, obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados, do corte longitudinal da amostra NY2 sobre o substrato de SiC após o teste de molhabilidade em atmosfera de argônio (a) e nitrogênio (b). 96*
- Figura 4.23– Micrografia obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados mostrando: (a) e (b) a interface NY2/SiC e NY2 em atmosfera de argônio, e (c) e (d) a interface NY2/SiC e NY2 em atmosfera de nitrogênio, respectivamente. 97*
- Figura 4.24– Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo NY3 no substrato de SiC, em atmosfera de argônio, nas temperaturas indicadas na figura. 99*
- Figura 4.25– Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo NY3 no substrato de SiC, em atmosfera de nitrogênio, nas temperaturas indicadas na figura. 100*
- Figura 4.26– Micrografia, obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados, do corte longitudinal da amostra NY3 sobre o substrato de SiC após o teste de molhabilidade em atmosfera de argônio (a) e nitrogênio (b). 100*
- Figura 4.27– Micrografia obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados mostrando: (a) e (b) a interface NY3/SiC e NY3 em atmosfera de argônio, e (c) e (d) a interface NY3/SiC e NY3 em atmosfera de nitrogênio. 101*

<i>Figura 4.28– Comportamento do ângulo de contato (θ) versus temperatura (T) para os aditivos NY1, NY2 e NY3 em SiC, em atmosfera de argônio.</i>	<i>102</i>
<i>Figura 4.29– Comportamento do ângulo de contato (θ) versus tempo (t) para o aditivo NY2 no SiC a 1890°C.</i>	<i>105</i>
<i>Figura 4.30– Micrografia obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados, da superfície de fratura do substrato de SiC pré sinterizado.</i>	<i>108</i>
<i>Figura 4.31– Imagem obtida em câmera CCD do substrato de SiC infiltrado com AY2 por 5 minutos (à esquerda), e suas variações microestruturais obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados (à direita).....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 4.32– Mapeamento por EDS do SiC infiltrado com AY2 por 5 minutos.</i>	<i>111</i>
<i>Figura 4.33 – Imagem obtida em câmera CCD do substrato de SiC infiltrado com AY2 por 10 minutos (à esquerda), e suas variações microestruturais obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados (à direita).....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 4.34- Mapeamento por EDS do SiC infiltrado com AY2 por 10 minutos.</i>	<i>113</i>
<i>Figura 4.35– Imagem obtida em câmera CCD do substrato de SiC infiltrado com AY2 por 30 minutos (à esquerda), e suas variações microestruturais obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados (à direita).....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 4.36– Imagem obtida em câmera CCD do substrato de SiC infiltrado com AY2 por 60 minutos (à esquerda), e suas variações microestruturais obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados (à direita).....</i>	<i>115</i>
<i>Figura 4.37 - Altura do AY2 infiltrado no compacto de SiC em função do tempo.....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 4.38– Imagem obtida em câmera CCD do substrato de SiC infiltrado com NY2 por 2,5 minutos (à esquerda), e suas variações microestruturais obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados (à direita).....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 4.39- Mapeamento por EDS do SiC infiltrado com NY2 por 2,5 minutos.....</i>	<i>119</i>
<i>Figura 4.40– Imagem obtida em câmera CCD do substrato de SiC infiltrado com NY2 por 5 minutos (à esquerda), e suas variações microestruturais obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados (à direita).....</i>	<i>120</i>
<i>Figura 4.41- Mapeamento por EDS do SiC infiltrado com NY2 por 5 minutos.....</i>	<i>121</i>
<i>Figura 4.42 - Análise térmica do cadinho vazio (teste em branco).....</i>	<i>125</i>
<i>Figura 4.43- Resultados da análise térmica do pó de SiC puro.....</i>	<i>126</i>
<i>Figura 4.44 - Resultados das análises térmicas do pó de AY2.....</i>	<i>127</i>

<i>Figura 4.45- Resultados das análises térmicas da mistura SiC + 10%AY2.....</i>	<i>128</i>
<i>Figura 4.46 - Difratoograma de raios X da amostra AY2 tratada termicamente a 1400°C por uma hora.....</i>	<i>129</i>
<i>Figura 4.47- Resultados das análises térmicas da mistura NY2.</i>	<i>130</i>
<i>Figura 4.48 - Difratoograma de raios X da amostra NY2 tratada termicamente a 1700 °C por uma hora.....</i>	<i>131</i>
<i>Figura 4.49- Resultados das análises térmicas da mistura SiC+10% NY2.</i>	<i>132</i>
<i>Figura 4.50– Resultados das simulações para as reações: (a) $85 \text{ SiC} + 4 \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ a 0,1 MPa de Ar; (b) $85 \text{ SiC} + 4 \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ a 1 MPa de Ar; e (c) $85 \text{ SiC} + 4 \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ a 10 MPa de Ar.....</i>	<i>135</i>
<i>Figura 4.51- Resultados das simulações para as reações: (a) $4 \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ a 0,1 MPa de Ar ; (b) $4 \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ a 1 MPa de Ar e (c) $4 \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ a 10 MPa de Ar.....</i>	<i>136</i>
<i>Figura 4.52- Curvas de distribuição granulométrica dos pós de SiC, Y_2O_3, Al_2O_3, e AlN.</i>	<i>139</i>
<i>Figura 4.53 - Distribuição granulométrica da mistura de SiC/AY2.....</i>	<i>140</i>
<i>Figura 4.54– Distribuição granulométrica da mistura de SiC/NY2.....</i>	<i>140</i>
<i>Figura 4.55– Micrografias obtidas em MEV no modo de elétrons retroespalhados, do pó de (a) SiC/AY2 e (b) SiC/NY2.</i>	<i>141</i>
<i>Figura 4.56– Micrografias obtidas em MEV no modo de elétrons retroespalhados, da seção de fratura das amostras de SiC sinterizadas com (a) AY2 e (b) NY2, a 2000oC, por 1 hora, em atmosfera de 0,1 MPa de argônio.</i>	<i>143</i>
<i>Figura 4.57– Difratoograma de raios X das amostras SAY2 e SNY2.</i>	<i>144</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

θ_{\min}	Ângulo de contato mínimo
l	Fator de forma da partícula
e	Porosidade
w_A^{sl}	Trabalho de adesão
Δg^{sl}	Varição de energia interfacial sólido-líquido na presença de reação química
g_{sl}^0	Energia interfacial sólido-líquido num sistema em que não há reação química
q	Ângulo de contato ou de molhamento
q_0	Ângulo de contato na ausência de reação química.
g^{lv}	Energia superficial líquido-vapor
g^{sl}	Energia interfacial sólido-líquido
g^{sv}	Energia superficial sólido-vapor
h	Viscosidade
α_D	Fator de decaimento exponencial da curva
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs
ΔG_0	Varição da energia livre de Gibbs de formação
ΔG_r	Varição da energia livre de Gibbs para molhamento com reação
μ^{os}	Potencial químico padrão do sólido
μ^s	Potencial químico do sólido
a	Atividade ou tamanho de trinca
A^-	Área molar do sólido
b	base
D	Diâmetro da partícula.
d_p	Diâmetro de partícula do substrato infiltrado
D_R	Densidade relativa
E	Módulo de Young

f	Grau de infiltração ou fração volumétrica da fase viscosa
F_a	Força aplicada para fraturar a amostra
g	Aceleração da gravidade
H	dureza
h	Alcance capilar ou altura da infiltração
H_v	Dureza Vickers
k	Permeabilidade intrínseca do compacto
k_1	Permeabilidade Darciana
k_2	Permeabilidade não Darciana ou permeabilidade inercial
L	Comprimento da amostra no tempo t ou espessura do meio
L_m	Percurso de medição
P	Pressão
r	Raio do tubo capilar ou rugosidade da superfície sólida
R_a	Parâmetro de rugosidade
t	Tempo
T	Temperatura
T_m	Temperatura do completo molhamento do aditivo
T_0	Temperatura eutética
V	Volume
V_m	Volume molar
V_p	Fração volumétrica da partícula
V_p	Volume de poros na amostra inicial
V_s	Taxa volumétrica do fluxo pela área ortogonal ao fluxo
x	Altura da gota ou área de superfície do poro
y	Raio da gota
ρ_a	Massa específica aparente
ρ_r	Massa específica real
ρ_v	Densidade do líquido ou densidade relativa do compacto a verde
τ	Espessura do filme

Resumo

As cerâmicas de carbeto de silício, SiC, geralmente são obtidas por sinterização via fase líquida, que necessitam da utilização de aditivos que molhem e infiltrem no compacto. Além disto o sólido deve ser parcialmente solúvel no líquido para que ocorram as modificações microestruturais.

Neste trabalho é proposto um estudo experimental detalhado e sistematizado das interações físico-químicas entre o SiC e os aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ e $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$. Foi realizado o estudo da molhabilidade pelo método da gota séssil, em que foi observada a variação do ângulo de contato em função da temperatura e tempo, comparando-se três composições de cada aditivo, em atmosferas de argônio e nitrogênio. A infiltração dos aditivos no SiC foi estudada pelo método indireto, no qual foi analisado o avanço da infiltração com o tempo, a microestrutura, dureza e tenacidade à fratura do infiltrado. Foram realizadas análises térmicas e simulação termodinâmica para avaliar as interações químicas dos aditivos com o SiC, assim como as perdas de massa.

Os ângulos de contato decrescem com a temperatura e o tempo, alcançando valores bem próximos de zero, indicando uma boa molhabilidade dos aditivos estudados no SiC. A atmosfera de argônio promove um espalhamento suavizado do aditivo no SiC. A atmosfera de nitrogênio contribuiu para a formação de bolhas em ambos aditivos, impedindo a medida do ângulo de contato. No entanto, na microestrutura do aditivo $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ encontram-se trincas sob atmosfera de argônio, as quais não são observadas em nitrogênio. A composição que apresenta melhor comportamento de molhabilidade é a eutética, para ambos aditivos.

O $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ apresentou maior avanço da infiltração em menor tempo que o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$, além de proporcionar o processo de dissolução do SiC durante os testes de infiltração e também nos testes de molhabilidade.

O $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ puro apresenta maior perda de massa que o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ puro. Mas quando o $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ está misturado ao SiC mostra pouca perda de massa; o contrário ocorre com $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$. A simulação termodinâmica

computacional mostra que compostos gasosos provenientes do Al_2O_3 formam mais facilmente que os de Y_2O_3 , mudando a composição do líquido, assim como suas propriedades. Este resultado concorda com a microestrutura do aditivo, obtida após os testes de molhabilidade.

Após avaliações das interações físico-químicas do SiC e aditivos foram planejadas sinterizações, nas quais as cerâmicas de SiC apresentaram aproximadamente 99% de densidade, $6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ de tenacidade à fratura, 450 MPa de resistência à flexão e 21 GPa de dureza, valores semelhantes com à literatura.

Abstract

Silicon carbide ceramics, SiC, are obtained by liquid phase sintering, and it is necessary to use additives promoting the wetting and infiltration, and the solid phase must be soluble in the liquid to modify its microstructure.

The present text describes the experimental and detailed work of chemical-physical interaction between SiC and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ and $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ additives. The wettability was studied using sessile drop method in which the contact angle was measured as a function of temperature and time, comparing three compositions of additives, in argon and nitrogen atmospheres. The additive infiltration into SiC compacts was studied by indirect method and the infiltration length as a function of time was analyzed as well as the microstructure, hardness and toughness.

Thermal analysis and thermodynamic simulation were used to verify the chemical interaction of SiC and additives, as well as the weight loss, in comparison to the literature.

The contact angle decreased when the temperature and time increased, showing values near zero and good wettability of these systems. Argon atmosphere promoted a smooth spreading of additives on SiC. Nitrogen atmosphere promoted bubbles formation in both additives, making impossible to measure the contact angle. The $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ additive microstructure showed fractures under argon atmosphere and did not show fractures under nitrogen atmosphere. The best behavior of wettability was with eutectic composition in both additives.

The $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ presented better infiltration lengths in shorter times than the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ additive, and $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ promoted dissolution of SiC during the infiltration and wettability tests.

The pure $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ presented higher weight loss than pure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$. But when $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ was mixed to SiC it presented lower weight loss; the opposite occurred to $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ mixture. The thermodynamic simulation showed that the gaseous products generated by Al_2O_3 form easier than by Y_2O_3 ; and

the liquid composition changed as well as their properties. These results agreed with the additive microstructure obtained in the wettability test.

After the chemical-physical interaction studies, it was planned sintering with SiC/additives, which presented 99% of density, 6 MPa.m^{1/2} toughness, 450 MPa of flexural strength and 21 GPa of Vickers hardness, results close to these found in literature.

1 INTRODUÇÃO

As aplicações das cerâmicas de carbeto de silício, SiC, depende fortemente da microestrutura, que por sua vez depende do processamento, composição e quantidade de aditivo, como também das interações físico-químicas do aditivo/substrato. Assim, é de suma importância conhecer o comportamento da energia interfacial entre a fase sólida e líquida, a atmosfera, penetração do líquido no contorno de grão ao longo dos contatos sólido-sólido (ângulo diedral), o molhamento (ângulo de contato), infiltração e capilaridade, para entender os fenômenos que ocorrem durante a sinterização.

O estudo da interação de metais líquidos ou óxidos com materiais cerâmicos envolve vários campos, tais como: metalurgia, fabricação e união de estruturas por soldagem, ou produção de materiais compósitos por impregnação, com aplicações na indústria automobilística, aeroespacial, eletrônica, entre muitas outras (1 – 3). As cerâmicas de SiC possuem excelentes propriedades, inclusive a temperaturas elevadas, que levam a aplicações tão nobres como válvulas para escape de gases de combustão, vedantes, pistões e câmaras de combustão, entre outras. A Figura 1.1 exemplifica algumas aplicações do SiC. As propriedades mais relevantes do SiC são: excelente resistência à oxidação, alta resistência retida a temperaturas elevadas, resistência ao desgaste, alta condutividade térmica, boa resistência à fluência e ao choque térmico (4 – 7).

Cerâmicas de SiC, como todos os outros materiais cerâmicos, são obtidas por sinterização de pós: via fase sólida ou via fase líquida (8 – 11). As excelentes propriedades do SiC são devidas a forte ligação covalente entre os átomos de Si e C (12). Pelo fato de as ligações entre os átomos de Si e C serem direcionadas, o SiC possui baixo coeficiente de autodifusão, dificultando a obtenção de cerâmicas com elevado valor de densidade relativa quando sinterizada via fase sólida. Para resolver esse problema, a sinterização dessas cerâmicas é realizada via fase líquida (4, 8, 13), adicionando-se um aditivo que funde e molha a fase sólida, aumentando a velocidade de sinterização de pós, sendo que o transporte de massa é realizado por vários mecanismos de

difusão. A sinterização via fase líquida se torna também importante devido a sinterização via fase sólida ter alto custo ou requerer temperaturas muito altas, acima de 2000°C (8, 14).

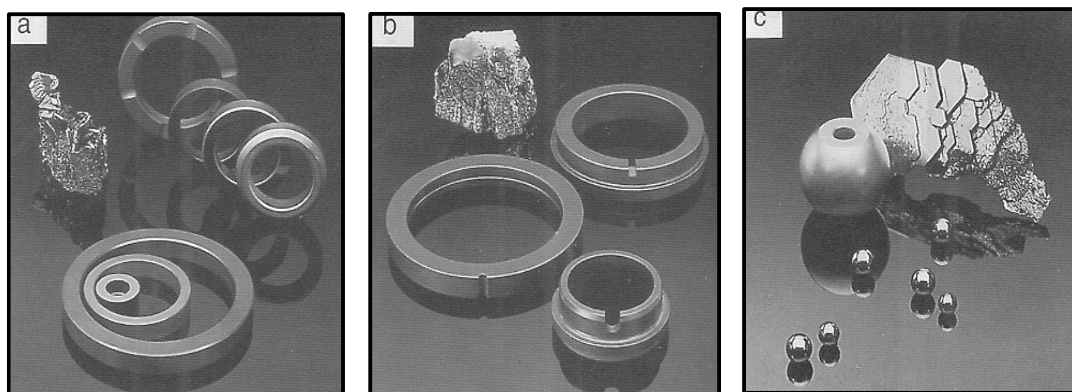


Figura 1.1 - Algumas aplicações do SiC: (a) Anel de vedação axial resistente ao desgaste, (b) Mancal, (c) Componente de válvula dosadora e reguladora (5).

A escolha do aditivo de sinterização é de fundamental importância. O aditivo deve ser relativamente estável, ou seja, ter baixo valor de variação de energia livre de Gibbs. Além disso, o aditivo deve ter baixa pressão de vapor para evitar a sua vaporização com o aumento da temperatura durante a sinterização, para evitar a perda de massa da cerâmica e determinar boas propriedades mecânicas.

Trabalhos de sinterização do SiC, com fase líquida, foram desenvolvidos usando aditivos de óxidos metálicos, tais como: de alumínio, de ítrio, de terras raras, ou misturas destes (4, 6, 9, 10, 12, 15 – 20). O nitreto de alumínio (AlN) também tem sido amplamente estudado por ser um aditivo usado na sinterização do SiC que apresenta um vasto campo de aplicações em altas temperaturas e em cerâmicas eletrônicas.

1.1 OBJETIVO E JUSTIFICATIVA

O objetivo deste trabalho foi estudar sistematicamente o comportamento da cerâmica de SiC, de grande importância tecnológica, focalizando principalmente as interações SiC/aditivos tais como: molhabilidade e infiltração do líquido no SiC, reações do aditivo e/ou do conjunto SiC/aditivo, avaliações das temperaturas de fusão dos aditivos e perda de massa dos constituintes, nos respectivos sistemas. A utilização desta seqüência de etapas leva a um delineamento dos parâmetros como atmosfera, temperatura e tempo de sinterização, definindo ciclos de sinterizações mais adequados. Os aditivos escolhidos para o estudo foram o $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$, por serem considerados, na literatura, como uns dos aditivos mais estáveis termodinamicamente e por apresentarem bons resultados de propriedade mecânica quando misturados ao SiC. Após o estudo das interações SiC/aditivos, foram produzidas cerâmicas de SiC e analisadas suas propriedades mecânicas, comparando-se os resultados com a literatura.

Nos trabalhos experimentais sobre a sinterização do SiC encontram-se poucas justificativas para as quantidades e composições dos aditivos usados e patamares intermediários de sinterização, sendo isso observado não só para o SiC, como para várias outras cerâmicas, pois parece ser arte empírica ou simplesmente são seguidas tradições, conforme cita Bhattacharya (21). Talvez seja esse o motivo de ainda não se ter conseguido produzir cerâmicas de SiC com melhores propriedades, principalmente a tenacidade à fratura, que é uma das mais importantes propriedades das cerâmicas estruturais.

Apenas conhecer os parâmetros que influenciam na sinterização não é suficiente para obter uma cerâmica de SiC com boas propriedades. É interessante conhecer as interações do SiC com os aditivos para poder compreender os fenômenos que ocorrem durante a sinterização via fase líquida. O principal requisito para sinterizar via fase líquida é que o líquido envolvido molhe a fase sólida. A previsão da molhabilidade de interfaces se tornou um fenômeno importante com o advento dos materiais compósitos, nas junções metal/cerâmica e também na cerâmica/cerâmica (1, 22, 23).

Observa-se na literatura que a sinterização do SiC é bastante complicada e, até o momento, embora existam muitos trabalhos publicados sobre processamento de cerâmica de SiC, há limitada quantidade de dados sobre a termodinâmica e cinética de sinterização, e suas características físicas e químicas. Para isso é necessário um maior entendimento das fases e também das estruturas formadas quando a cerâmica é submetida às condições de sinterização via fase líquida. A interação cerâmica/cerâmica é pouco estudada (24, 25). Particularmente sobre o SiC, foram encontrados somente três artigos (22, 26, 27).

Este trabalho de tese se justifica pela originalidade da metodologia utilizada, pois por meio dos estudos experimentais da molhabilidade, da infiltração, das análises térmicas e da simulação termodinâmica, pode-se fundamentar teoricamente as possíveis reações que ocorrem durante a sinterização. Estudos teóricos e experimentais possibilitam entender os fenômenos que ocorrem durante a sinterização via fase líquida do SiC, trazendo uma contribuição científica e tecnológica para o desenvolvimento do processamento de materiais cerâmicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO SOBRE O SiC E ADITIVOS

O carbeto de silício (SiC) é uma substância química inorgânica com massa específica de $3,17 \text{ g/cm}^3$, que foi sintetizado pela primeira vez por Henri Moissan no século XIX, produzido em escala industrial a partir de 1881. O SiC apresenta duas fases cristalinas: a β -SiC, estável até 2000°C , e a α -SiC, estável até 2300°C ; acima desta temperatura decompõe-se em silício e carbono (4, 5, 28). A Figura 2.1 mostra as duas estruturas cristalinas do SiC.

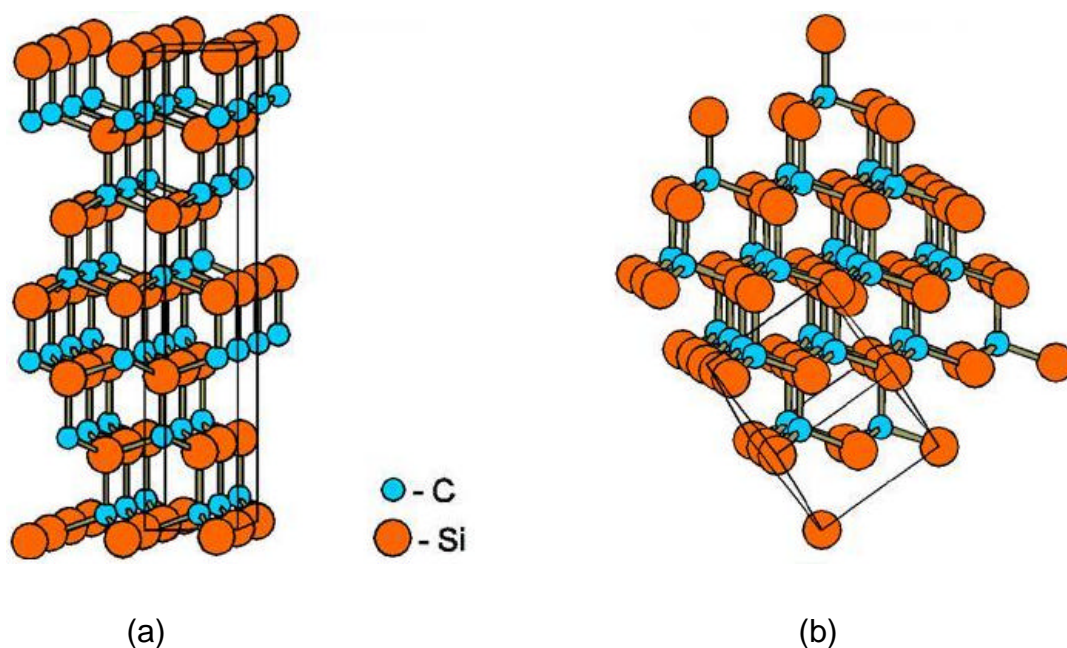


Figura 2.1 - Estruturas cristalinas do SiC: (a) α -SiC; (b) β -SiC (5).

O SiC pode apresentar vários polítipos. Toda modificação cristalográfica tem estrutura formada por ligações predominantemente covalentes e

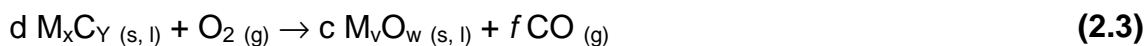
tetraédricas na forma de SiC_4 ou CSi_4 . A estabilidade de cada politipo está associada com a termodinâmica e a cinética de formação, a qual ainda não está completamente entendida. A análise das fases do SiC é extremamente complicada devido à superposição de reflexões de difração de raios X causada pelo politipismo do SiC. A fase α -SiC possui três picos principais (politipo 6H) e a fase β -SiC possui um pico principal $(111)_{3C}$ que sobrepõe um dos picos da fase α . Através de normalização dos picos é possível quantificar as reflexões da fase α e β presentes na amostra. Sabe-se que a formação de cada politipo depende das impurezas, da taxa de aquecimento, da temperatura do processamento cerâmico, ou seja, o processamento determina o politipo formado, e este determina as propriedades da cerâmica (6).

Para obter cerâmicas de SiC sinterizadas via fase sólida são necessárias elevadas temperaturas (2100°C), produzindo uma microestrutura não muito uniforme (4, 8, 12, 16, 29, 30), além de apresentar baixa tenacidade à fratura ($3\text{-}4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), o que as tornam impróprias para várias aplicações (7, 30, 31).

A sinterização via fase líquida do SiC apresenta algumas vantagens em relação à sinterização via fase sólida, tais como: temperatura de sinterização mais baixa, microestrutura mais fina, transformação da fase $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC (4, 9, 12, 32). O uso de aditivos de óxidos de metais gera uma microestrutura mais homogênea, com forma adequada para obter valores mais altos de tenacidade à fratura (4, 6, 9, 10, 12, 15, 16, 33 – 51). A desvantagem de usar óxidos para formar a fase líquida é que estes podem vaporizar ou reagir com o SiC, promovendo a formação de gases e conseqüentemente perdas de massas (4, 9, 12, 32).

O efeito dos aditivos metálicos e de óxidos de metais (M_vO_w) na sinterização do SiC foi estudado por Negita, utilizando de cálculos termodinâmicos (12).

Ao sinterizar SiC com aditivos óxidos pode ocorrer sua oxidação, conforme a equação (2.1). As equações de oxidação do metal puro e do carbetto metálico são mostrados pelas equações (2.2) e (2.3), respectivamente.



As linhas horizontal e vertical do gráfico da Figura 2.2 mostram a variação de energia livre de Gibbs da reação mostrada na Equação (2.1). A área hachurada do gráfico é caracterizada pela variação de energia livre de Gibbs das reações referentes às Equações (2.2) e (2.3), sendo menor que a variação de energia de Gibbs da reação referente à Equação (2.1). Conclui-se que a utilização de óxidos metálicos como aditivos são preferenciais aos metais, sendo os óxidos mais estáveis em ordem crescente o: Al_2O_3 , BeO , HfO_2 , ThO_2 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Ce_2O_3 , entre vinte e sete pesquisados, por apresentarem as mais baixas variações de energia livre a 2127 °C, Figura 2.2.

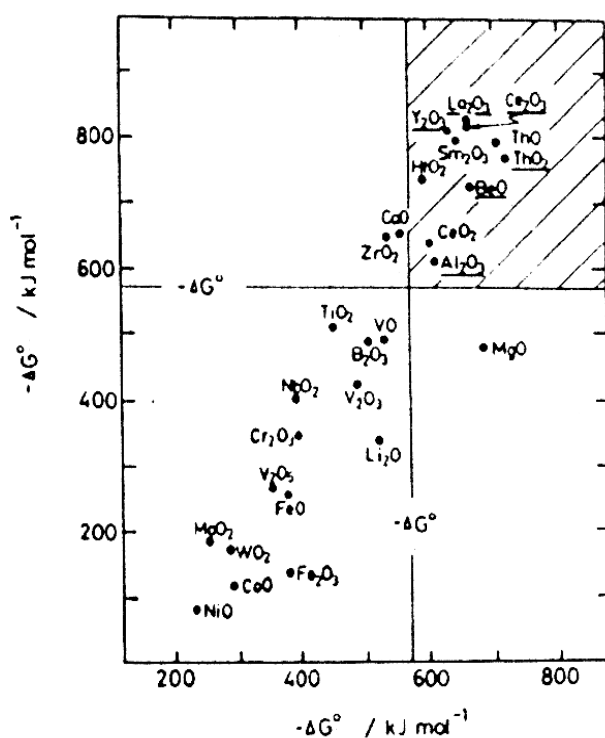


Figura 2.2 – Variação de energia livre de Gibbs de formação da reação (2.2) versus a reação (2.3) para vários óxidos metálicos a 2127 °C.

O AlN também tem sido amplamente utilizado como aditivo de sinterização do SiC. Foi descoberta uma série de soluções sólidas entre SiC e AlN, numa larga faixa de composição, que possibilitou controlar a composição de fases e microestrutura, objetivando melhores propriedades do material e densidades relativas acima de 98% com boas propriedades mecânicas (6). Foi observado, por microscopia eletrônica de transmissão, que durante a sinterização, o AlN evapora e se deposita sobre os grãos de SiC, posteriormente formando uma solução sólida com SiC, SiC-AlN, por processo de difusão.

Em contraposição, Lee (42) estudou a superfície da cerâmica de SiC aditivada com AlN e observou que a formação da solução sólida da estrutura hexagonal de SiC-AlN ocorre por difusão do SiC no AlN, ou seja, a taxa de difusão do SiC no AlN é maior que a do AlN no SiC. A solução sólida SiC-AlN foi formada durante a sinterização por nucleação e crescimento do AlN e SiC, mas não por interdifusão entre grãos de AlN-SiC.

Alguns autores atribuem a perda de massa durante o aquecimento não só à formação de produtos gasosos formados pelas reações químicas, mas também à vaporização do SiC e dos aditivos. Por exemplo, na sinterização do SiC aditivado com AlN, ambos podem vaporizar e gerar um gradiente de concentração que produz difusão para a superfície do compacto, sendo que a velocidade de transporte para a superfície pode ser proporcional à pressão de vapor. As pressões de vapor do SiC e AlN, a 1900°C, são 0,16 e 1,84 Pa, respectivamente (41, 42) indicando que o AlN vaporiza mais que o SiC.

A reatividade química é um fator muito importante na escolha dos melhores aditivos. Análises termoquímicas foram realizadas para o sistema Si-Al-C-O, utilizando para tal o programa computacional SOLGASMIX, prevendo-se reações químicas e os diagramas de estabilidade. A partir dos dados físicos dos compostos envolvidos, em várias temperaturas, pode-se prever as reações que ocorrem durante a sinterização, estimando as perdas de massa (15). Trabalhos similares também foram realizados utilizando-se o programa computacional ChemSage, para os sistemas $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (52).

Por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), Lee (37) estudou a microestrutura do SiC/YAG e observou que o centro da amostra apresentava uma camada com grãos alongados que gradualmente aumentavam de tamanho: da interface para a superfície. Poros grandes foram formados nessa camada e perto da interface, como também em quase toda a superfície continha Al, uma pequena quantidade de Si, sendo menor ainda a quantidade de Y. Já na interface, foram detectados os elementos Si, Al e Y por Espectrômetro por dispersão de energia (EDS). Isto confirma a vaporização de compostos de Al ou Si, por exemplo, SiO, Al₂O, e CO, que poderia levar a perda de massa. Esta vaporização também foi prevista por outros autores (9, 15, 18, 19, 34).

Strecker estudou a sinterização do SiC utilizando os aditivos AlN/Y₂O₃, Al₂O₃/Y₂O₃, e SiO₂/Y₂O₃ (20). Foi observado que a sinterização utilizando o aditivo AlN/Y₂O₃ apresenta densidade relativa, resistência à flexão, e módulo de Young maior que com os outros aditivos estudados, com valores de 95%, 430 MPa, 370 GPa, respectivamente, além de uma menor perda de massa a 2000°C, 6%.

A sinterização do SiC usando AlN/Al₂O₃ sob pressões de 0,1 MPa e maior que 10 MPa de N₂, apresenta microestrutura e distribuição de fases completamente homogênea no material. Já com atmosfera de argônio ocorre segregação da fase secundária e microestrutura altamente heterogênea, mostrando a influência da atmosfera de sinterização (6).

Curvas de retração e taxa de retração em função da temperatura para α/β SiC aditivado com 5 e 10% vol. dos aditivos AlN/Y₂O₃, AlN/La₂O₃ e AlN/Yb₂O₃, utilizando-se atmosfera de nitrogênio ou argônio foram obtidas por Izhevskiy *et. al.* (9). O sistema que apresentou o melhor resultado de retração foi de AlN/ Y₂O₃, com 10% em volume e atmosfera de argônio. As curvas de taxa de retração apresentavam inflexões, indicando mudanças no comportamento da retração, podendo ser, por exemplo, início da formação da fase líquida, transformação de fases, dentre outros fatores.

Unânicos, os autores citados até então, observam a perda de massa durante a sinterização do SiC, a qual modifica a microestrutura devido a

formação de poros, e conseqüentemente prejudica suas propriedades mecânicas. Mas pouco se sabe dos fenômenos que ocorrem durante o processamento, e o que leva a essas perdas de massa.

2.2 PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS DE SiC

As propriedades mecânicas e químicas das cerâmicas dependem da composição e do seu processamento. O processamento de cerâmicas compreende as seguintes etapas: preparação das misturas, compactação e sinterização.

As misturas do SiC com os aditivos são geralmente feitas utilizando-se moinhos, e têm como objetivo distribuir o aditivo homogeneamente no SiC. A compactação é uma operação que consiste em consolidar o pó no formato pré-determinado, dando-lhe a resistência mecânica adequada ao manuseio, podendo ser uniaxial, isostática ou a combinação das duas técnicas.

O processo de sinterização pode ser via fases sólida ou líquida. No caso do SiC, que possui ligações predominantemente covalente, a sinterização via fase sólida fica dificultada. Desta forma, é indicada a sinterização via fase líquida (53, 54).

Na sinterização via fase líquida as partículas que se encontravam somente em contato físico devido à prensagem, são ativadas termicamente favorecendo seu rearranjo. Ao atingir a temperatura de fusão do aditivo, há a formação da fase líquida que possibilita o molhamento na superfície das partículas sólidas. O líquido formado deve solubilizar o sólido de β -SiC e quando este estiver saturado, ocorre a precipitação de grãos de α - SiC. A partir desta etapa, a retração não é tão acentuada e os grãos começam a crescer. São definidos três estágios da sinterização via fase líquida: rearranjo das partículas, solução-precipitação, como também coalescência dos grãos.

Rearranjo das partículas

Durante o aquecimento e imediatamente após a formação do líquido, ocorre o rearranjo e reempacotamento das partículas, deixando a estrutura mais organizada e mais densa. Esta etapa é rápida, mas as mudanças induzidas são, muitas vezes, as mais significativas. O grau de densificação nesse estágio é significativamente dependente do tamanho e forma das partículas de SiC, como também da quantidade e viscosidade da fase líquida, que após a solidificação é chamada de fase intergranular. Dependendo da quantidade de fase líquida e da viscosidade na temperatura de sinterização, o processo de rearranjo pode ser induzido pelas forças capilares (53, 54).

Solução – difusão - precipitação

Com o aumento da temperatura, o mecanismo de solução – difusão – precipitação começa a se sobrepor ao processo de rearranjo. Neste estágio, as partículas sólidas se solubilizam no líquido e quando a solução fica saturada, ocorre a precipitação da matriz na forma de uma outra estrutura. Para isso, é necessária a solubilidade do sólido no líquido. A força motora neste estágio é a alta solubilidade nos pontos de contato das partículas causada pelas forças capilares, bem como os gradientes de potenciais químicos entre as pequenas e grandes partículas, que levam ao aumento da dissolução das partículas pequenas. Para o sólido, tem-se a equação (2.4), onde μ^s é o potencial químico do sólido, μ^{os} é o potencial químico padrão do sólido, g^{sl} é a energia interfacial sólido-líquido, e \bar{A} é a área molar do sólido.

$$m^s = m^{os} + g^{sl} \bar{A} \quad (2.4)$$

É durante as etapas de solução-precipitação da fase sólida que se dá o início da formação da microestrutura final do material, a qual depende da distribuição do tamanho das partículas iniciais do pó, pois partículas pequenas solubilizam mais rápido em um determinado sólido que partículas grandes (55).

No caso específico do SiC, a etapa de solução–difusão–precipitação é de fundamental importância, pois pode ocasionar uma mudança microestrutural que modificará as propriedades mecânicas desta cerâmica. O modelo da evolução microestrutural do SiC é mostrado nas Figura 2.3 e Figura 2.4, de acordo com os pós de partida α -SiC e β -SiC, respectivamente.

Quando o pó de partida é de α -SiC, o processo de solução–difusão–precipitação ocorre como mostrado na Figura 2.3, onde não irá ocorrer a transformação de fase beta para alfa, e os grãos grandes crescem em detrimento dos pequenos.

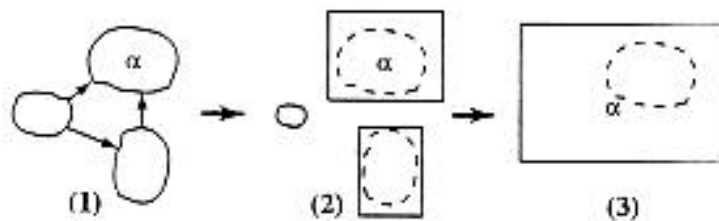


Figura 2.3 – Estágios de sinterização via fase líquida usando pó de partida de α -SiC (56).

Quando o pó de partida é de β -SiC, ocorre a transformação para a fase alotrópica α -SiC. No estágio inicial ocorre a formação do líquido, e em seguida os grãos menores de β -SiC dissolvem neste líquido e reprecipitam na forma de grãos de β/α -SiC, crescendo na orientação do núcleo, como mostrado na Figura 2.4. As próprias partículas de β -SiC que não solubilizaram no líquido de aditivo são agentes nucleantes de α -SiC. Então, o resultado da rede é um compósito de grãos de β/α -SiC na forma de placas, adquirindo maior razão de aspecto que no caso da Figura 2.3. Aplicando-se tratamento térmico, todo β -SiC pode se transformar em α -SiC (56).

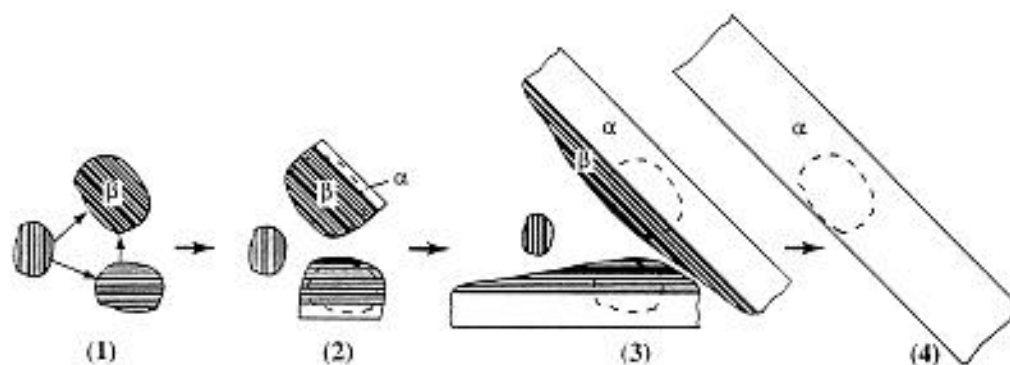


Figura 2.4 – Estágios de sinterização via fase líquida usando pó de partida de β -SiC (56).

Coalescência

Este estágio não tem apreciável contribuição para a densificação. Os grãos coalescem devido ao efeito da minimização de energia superficial, havendo crescimento de grãos, “Ostwald ripening” (10, 11, 14). Podem também ocorrer mudanças desfavoráveis na forma (distribuição de tamanho dos grãos e tamanho de poros). Neste estágio, a ação da fase líquida é pouco importante (57).

O gráfico esquemático da Figura 2.5 mostra os estágios da sinterização citados anteriormente e suas contribuições na densificação. Pode-se observar que se tem uma maior taxa de densificação no estágio de rearranjo e molhamento, portanto deve-se deter uma grande atenção a este estágio.

A sinterização via fase líquida também pode ser definida com dois enfoques: sinterização com fase líquida transiente e sinterização com fase líquida permanente (57). A sinterização via fase líquida transiente é freqüentemente usada para introduzir e homogeneizar pequenas quantidades de elementos de liga. A fase líquida deve prover uma grande área de contato com os componentes para facilitar o processo controlado pela difusão e esferoidização dos poros. A fase líquida permanente ocorre durante a sinterização de metais duros, e em muitos sistemas cerâmicos, como porcelana, SiC e Si₃N₄, com diferentes aditivos. O aditivo tem a função de

possibilitar densificação propiciando bons resultados de resistência mecânica e tenacidade à fratura.



Figura 2.5 – Modelo esquemático dos estágios da sinterização via fase líquida (54).

Estudos de um grande número de sistemas indicam que para se ter uma sinterização rápida e com alta densificação, são necessários pós-ultrafinos, aplicações de pressões externas, uso de temperaturas de sinterização elevadas, uso de aditivos formadores de fase líquida, ter apreciável solubilidade e bom molhamento do sólido no líquido, baixa viscosidade do líquido, boa infiltração, usar cama protetora para estabelecer as pressões parciais de equilíbrio dos compostos envolvidos.

2.3 MOLHABILIDADE

A molhabilidade tornou-se um fenômeno importante com o advento dos materiais compósitos, nas junções metais/cerâmicas, cerâmicas/cerâmicas e também no estudo da sinterização via fase líquida.

A superfície de um sistema tem sempre um excesso de energia comparado ao seu interior, que é chamado de energia de superfície (11, 55). Os átomos superficiais têm energia mais alta que os internos que estão rodeados de vizinhos. A energia de superfície (γ) é definida como um aumento da energia livre no sistema (ΔG) por unidade de nova área superficial criada (dA), ou seja, é o trabalho reversível requerido para aumentar a superfície por unidade de área, e pode ser descrita pela Equação (2.5) (1, 11, 55, 58).

$$dw = -\Delta G = g \cdot dA \quad (2.5)$$

A Figura 2.6 ilustra uma gota de um líquido sobre uma superfície sólida e sua posterior deformação, com conseqüente aumento da área sólido-líquido.

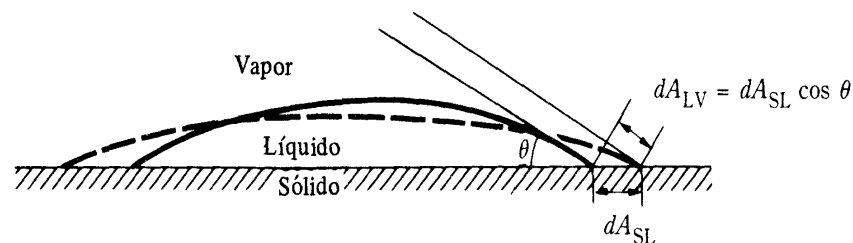


Figura 2.6 - Espalhamento de um líquido sobre um substrato.

Se a superfície líquida for ligeiramente deformada, de forma que a área da interface sólido-líquido aumente de dA_{sl} , a variação de energia de Gibbs será:

$$dG = g^{sl} dA_{sl} + g^{sv} dA_{sv} + g^{lv} dA_{lv} \quad (2.6)$$

Da Figura 2.6 tem-se que: $dA_{sv} = -dA_{sl}$ e $dA_{lv} = dA_{sl} \cdot \cos \mathbf{q}$, então a equação (2.6) fica da seguinte maneira:

$$dG = (\mathbf{g}^{sl} - \mathbf{g}^{sv} + \mathbf{g}^{lv} \cos \mathbf{q}) dA_{sl} \quad (2.7)$$

Considerando que $(\mathbf{g}^{sl} - \mathbf{g}^{sv} + \mathbf{g}^{lv} \cos \mathbf{q})$ é o trabalho de adesão do sólido no líquido, tem-se:

$$w_A^{sl} = - \frac{\partial G}{\partial A_{sl}} \quad (2.8)$$

Avaliações:

- Se w_A^{sl} for positivo implica em $\frac{\partial G}{\partial A_{sl}}$ negativo, a energia livre de Gibbs diminuirá à medida que a interface sólido-líquido aumentar, e o líquido se espalhará espontaneamente. Essa condição é a desejada na sinterização com fase líquida.
- Se w_A^{sl} for igual a zero a configuração será estável (equilíbrio), com variação da área da interface sólido-líquido.
- Se w_A^{sl} for menor que zero, o líquido contrai e diminui a área sólido-líquido (A_{sl})

Na Figura 2.7 podem-se observar duas situações: uma em que duas fases, líquida e sólida, estão em contato íntimo, e outra em que as duas fases estão separadas. Neste último caso, a energia livre de Gibbs (ΔG), no equilíbrio mecânico, e o trabalho de adesão (w_A^{sl}) são escritos conforme a Eq. (2.9) (55).

$$-\Delta G = w_A^{sl} = \mathbf{g}^{sv} + \mathbf{g}^{lv} - \mathbf{g}^{sl} \quad (2.9)$$

onde g^{sv} , g^{lv} e g^{sl} são as energias superficiais sólido-vapor e líquido-vapor, e a energia interfacial sólido-líquido, respectivamente. À medida que a energia de Gibbs de adesão entre as fases sólida e líquida aumenta, g^{sl} diminui (55). O trabalho de adesão é definido como o trabalho necessário para separar uma interface (22, 55).

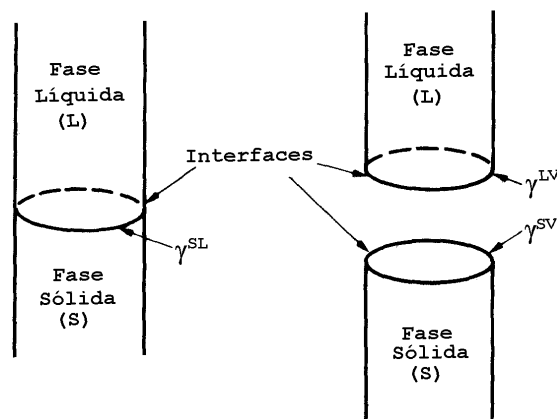


Figura 2.7 – Tensão superficial (55).

É bastante difícil obter valores para g^{sv} e g^{sl} , da Equação (2.9), mas é possível obter uma relação entre: $g^{sv} - g^{sl}$, q e g^{lv} . Para isso pode-se lançar mão do esquema da Figura 2.8.

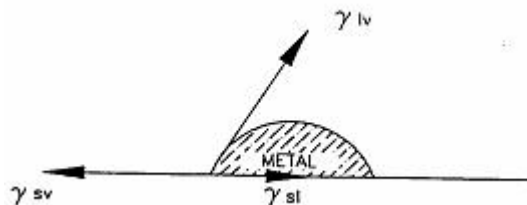


Figura 2.8 – Ângulo de contato para o sistema sólido-líquido-vapor em equilíbrio (11).

No equilíbrio, $DG=0$, a somatória das componentes das forças que representam as energias interfaciais é zero. Então, pode-se deduzir a Equação (2.10). Ela é conhecida há mais de 200 anos e é chamada de equação de Young, podendo ser escrita conforme a Equação (2.11) (1, 22, 25, 58 – 62).

$$g^{sv} = g^{sl} + g^{lv} \cdot \cos q \quad (2.10)$$

$$g^{sv} - g^{sl} = g^{lv} \cdot \cos q \quad (2.11)$$

O ângulo de contato q é a medida aceitável da molhabilidade. O termo $g^{sv} - g^{sl}$ representa a força motora do molhamento (59, 63). O sistema molha quando o parâmetro de molhabilidade ($g_{LV} \cos q$) é maior que zero.

Substituindo a Equação (2.11) na Equação (2.9), tem-se a Equação (2.12), conhecida como equação de Young-Dupré, que relaciona o trabalho de adesão com o ângulo de contato (3, 22, 23, 64, 65).

$$-\Delta G = w_A^{sl} = g^{lv} (1 + \cos q) \quad (2.12)$$

Se $q = 0^\circ$ implica que $w_A^{sl} = 2g^{lv}$, então o líquido pode espalhar totalmente sobre a superfície do sólido. Se $q = 180^\circ$ implica que $w_A^{sl} = 0$, neste caso o líquido não molha o sólido e, obviamente, não espalha sobre ele.

Dependendo da natureza da força de ligação entre as interfaces, o molhamento pode ser dividido em duas classes:

Molhamento físico: O molhamento de sólidos por líquidos é possível por meio da dissociação completa ou parcial das ligações interatômicas dos sólidos. Na falta de reação ou transporte de massa dos átomos através da interface sólido-líquido, a energia atrativa para o molhamento é a interação física reversível, como as forças de van der Waals (59). Neste caso, o molhamento é definido pelo ângulo de contato q representado pela equação de Young (2.10). Sob condições não reativas o molhamento ocorre quando $g^{sv} > g^{sl} > g^{lv}$.

Molhamento químico: Quando ocorrem reações químicas, as condições de molhabilidade são alteradas, e a energia livre de Gibbs da reação se torna a força motora para a diminuição da tensão interfacial sólido-líquido, e por conseguinte, aumenta a molhabilidade (1, 3, 59, 61, 66, 67). Neste caso, a equação de Young (2.11) deve ser corrigida, conforme a equação (2.13), onde G_r é a energia livre de Gibbs da reação (25, 59, 64):

$$g^{SV} - \left(g^{SL} + \frac{-dG_r}{dAdt} \right) = g^{LV} \cos \theta \quad (2.13)$$

Uma aproximação simplista para o modelo do sistema, usando a termodinâmica macroscópica, seria considerar que o molhamento é possível quando ΔG_r seja negativa, para a reação na interface. Considerando a reação genérica (3, 55), tem-se a equação (2.14), considerando M um metal genérico e n e x os índices da equação:



A variação de energia livre realizada ou requerida quando o sólido reage com o líquido é dada pela equação (2.15), onde a é a atividade dos constituintes. A reação irá continuar até que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado (59), e então $\Delta G_r = 0$.

$$\Delta G_r = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{a_{M_eO_x}^n a_M^n}{a_{MO_x}^x a_{M_e}^x} \quad (2.15)$$

Foi mostrado por Zhukhovitski (67) que a menor tensão interfacial é a sólido/líquido (g^{SL}), então, $\Delta g_{SL} \cong \Delta G_r$.

De acordo com Laurent (25, 64), o menor ângulo de contato possível num sistema reativo é dado por:

$$\cos q_{\min.} = \cos q_0 - \frac{\Delta g_r}{g^{LV}} - \frac{\Delta G_r}{g^{LV}} \quad (2.16)$$

onde q_0 é o ângulo de contato do líquido no substrato sem nenhuma reação.

Um exemplo mais simples da reação cerâmica/líquido é a dissolução de uma fase pela outra para formar o equilíbrio de saturação na interface, e então continuar a penetração para o interior com o objetivo de alcançar o mais baixo estado de energia livre (59).

Geralmente, a boa molhabilidade e baixa reatividade são desejáveis para melhorar a força coesiva na interface. No entanto, a reação aumenta a molhabilidade, mas pode gerar tensão devido à diferença de coeficiente de expansão térmica da nova fase formada com as já existentes.

Há uma dificuldade de estabelecer uma correlação da dependência do tempo da reação interfacial com a cinética do molhamento (59). Uma determinada fase durante a reação na interface não precisa ser a mais estável com menor energia livre de formação, mas pode ser a fase favorável desde que a taxa de nucleação dos “clusters” com tamanho crítico seja controlado por interdifusão. A nucleação transiente pode ser dominada pela difusividade do componente que se move mais devagar. Ambas nucleações, transiente e interdifusão, são independentes do tempo de processo. O transporte de massa na interface, reação química, e taxa de nucleação de uma nova fase na interface são importantes elementos controladores das propriedades mecânicas do material (63).

A rugosidade da superfície sólida é um outro fator importante no estudo da molhabilidade. Wenzel (25, 64) definiu um fator (r) como a razão da área superficial verdadeira do sólido pela área aparente. O parâmetro rugosidade (r) também é definido como a razão do ângulo de contato (q') aparente (se não tivesse rugosidade) pelo ângulo de contato medido (q). O ângulo de contato é menor para tamanho de gota maior, pois em gotas maiores o efeito da rugosidade do substrato é minimizado.

A evolução do perfil da gota pode ser verificada pelo método da gota séssil, “spinning drop”, e da gota pendente (68). O método mais utilizado,

segundo a literatura, para determinação da molhabilidade é o método da “GOTA SÉSSIL”. Esse método consiste em colocar o material de menor ponto de fusão sobre a superfície de um substrato, aquecer até fundir, e a variação da altura (x) e do raio da gota (y) vai sendo acompanhada continuamente por uma câmara ^[24]. Após teste, o ângulo de contato pode ser calculado por intermédio das equações (2.17) ou (2.18).

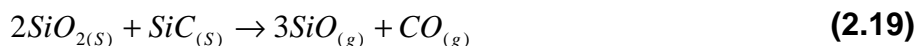
$$q = 2 \cdot \left[\operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{y}{x} \right) \right] \quad (\theta < 90^\circ) \quad (2.17)$$

$$q = 90^\circ + 2 \cdot \left[\operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{y}{x} \right) \right] \quad (\theta > 90^\circ) \quad (2.18)$$

Em alguns trabalhos, as amostras foram resfriadas rapidamente em determinadas temperaturas e tempos, em seguida medido o ângulo de contato manualmente, sendo uma alternativa para resolver a questão da medida da gota. Outra alternativa é medir diretamente o ângulo de contato a partir da gota solidificada através de goniômetros.

Há poucos trabalhos relacionando a molhabilidade e trabalho de adesão para materiais cerâmicos-cerâmicos (24, 25), mas existem muitos de metais líquidos com substratos cerâmicos, mostrando a influência das interfaces dessas duas classes de materiais (1, 22, 24, 27, 59, 61 - 63, 69 – 74). Para o SiC e aditivos cerâmicos, o assunto é pouco explorado, tendo sido encontrados dois artigos (26, 75).

O interessante do procedimento experimental de Landry (76) é que, antes do experimento o SiC é atacado com solução de HF para eliminar qualquer óxido formado da oxidação em temperatura ambiente. O SiC foi lavado em ultrassom com acetona e seco em forte corrente de ar puro. Já Nikoloupolos (22) em seus experimentos não se preocupou com a camada de óxido de silício sobre o SiC, pois acredita que este, em 1202°C, reage de acordo com a Equação (2.19):



A atmosfera tem influência significativa no ângulo de contato (59, 75). Quando o teste de molhamento foi realizado no forno tubular ocorreu perfeito molhamento, ou seja, $\theta \cong 0^\circ$. Mas quando o teste foi realizado em forno de resistência de grafite encontrou-se $\theta \cong 45^\circ$ (75). Essa diferença pode ser atribuída à geração de gases de monóxido de carbono do forno de grafite, modificando a composição da atmosfera e, conseqüentemente, o comportamento do molhamento, por influenciar na tensão superficial líquido/gás e gás/sólido da interface.

A Tabela 2.1 mostra um resumo de alguns trabalhos experimentais publicados sobre molhabilidade de diversos substratos cerâmicos. Pode-se observar que poucos artigos são sobre SiC, e nenhum utiliza os sistemas de aditivos estudados nesta tese. De uma forma geral, os metais não molham bem cerâmicas de SiC; já os aditivos óxidos apresentam melhor molhabilidade.

Tabela 2.1 – Resumo dos trabalhos experimentais de molhabilidade em diversos substratos cerâmicos.

Referência	Substrato	Aditivo	Temperatura (°C)	Atmosfera	Tempo (min)	Ângulo de contato (°)	Observações
65	Al ₂ O ₃	Al	900	Vácuo	120	~ 50	-----
77	Al ₂ O ₃ coberto com Y ₂ O ₃	Al	1000	Vácuo	60	~ 67	A molhabilidade do Al no Al ₂ O ₃ coberto com Y ₂ O ₃ é melhor que no Al ₂ O ₃ sem cobertura.
	~ 82						
78	ZrB ₂	Ag	1150		20-30	~120	A presença de Ni no contorno de grão da cerâmica de ZrB ₂ contribui para diminuir a tensão interfacial através da dissolução no líquido
		Cu				~120	
		AgCu				~140	
		AgZr				~0	
		AgCuZr				~50	
	(ZrB ₂)Ni	Ag				~40	
		Cu				~10	
		AgCu				~55	
		AgZr				~20	
		AgCuZr				~20	
79	SiC	Co-Fe-Ni-Cr-Ti	1220	Vácuo	10	38	Há fratura dentro do SiC
		Co-Ni-Cr-Ti				27	Boa adesão e nenhuma fratura na interface.

(Continuação da Tabela 2.1)

Referência	Substrato	Aditivo	Temperatura (°C)	Atmosfera	Tempo (min)	Ângulo de contato (°)	Observações
61	Si ₃ N ₄	Cu-Si-Cr	---	vácuo	45	90	A presença de nitrogênio dissolvido, do Si ₃ N ₄ , pode explicar o aumento da molhabilidade
		Cu-Ni-Cr				40	
80	SiO ₂ fundida	Ge+3.3%Si	1090	Gás *	~2880	122	Desde que o coeficiente de segregação do Ge-Si é maior que um, isto leva ao fluxo soluto-capilar em direção a interface (isto é, em direção a maior concentração de Si no fundido), que é oposto ao fluxo termocapilar em direção a interface. Isto gera a mudança da forma da interface do cristal.
		Ge+3.4%Si		Vácuo		105	
		Ge+6.6%Si		Gás*/getter de C		117	
		Ge+10.7%Si		Vácuo		100	
	Safira	Ge+4.2%Si		Vácuo/ argônio	----	124	
		Ge+4.6%Si		Vácuo/ gás*		114	
	SiC	Ge+6.5%Si		Vácuo/ argônio	~4320	70	
	Carbono vítreo	Ge+3.1%Si		Gás *	~1440	120	
		Ge+4.6%Si		Vácuo		103	
	AlN	Ge+6.3%Si		Vácuo/ argônio	~1440	124	
	(SiO ₂) Si ₃ N ₄	Ge+5.7%Si		Vácuo	~4320	97	
	Si ₃ N ₄	Ge+6.2%Si		Vácuo/ argônio	---	96	

(Continuação da Tabela 2.1)

Referência	Substrato	Aditivo	Temperatura (°C)	Atmosfera	Tempo (min)	Ângulo de contato (°)	Observações
25	Grafite	CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -FeO-MgO	~ 1500	Argônio	---	125-79	O aumento de FeO na composição melhora a molhabilidade no grafite.
2	SiC	Sn10Ag4Ti	> 700	Vácuo	20	0	O SiC apresenta maior reação química na interface com Sn10Ag4Ti do que Al ₂ O ₃
	60				0		
	20				70		
	60				40		
64	Grafite	CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-FeO	1500-1600	Argônio	4	~ 105	Molhabilidade foi medida em função da quantidade de CO liberada na reação do aditivo com substrato.
81	SiO ₂ fundida	Ge	950	Vácuo	60-90	117	Reação com o substrato e incorporação de impurezas levam ao decréscimo do ângulo de contato na maioria dos casos
				Vácuo		128	
				Vácuo		131	
				Vácuo		131	
	Safira			Vácuo/Ar		119	
				Vácuo/Ar		134	
	Grafite			Vácuo		~166	
	Carbono vítreo			Vácuo		~157	
	Diamante CVD			Vácuo		~146	
	SiC			Vácuo		~167	
	C-aerogel			Vácuo/Ar		~173	
	Si ₃ N ₄			Vácuo/Ar		136	
	AlN			---		~153	

(Continuação da Tabela 2.1)

Referência	Substrato	Aditivo	Temperatura (°C)	Atmosfera	Tempo (min)	Ângulo de contato (°)	Observações
82	SiC	Al	800	Argônio	~ 5	~ 90	A cobertura de Ni no SiC aumenta a molhabilidade do Al fundido. O Ni leva a formação de intermetálico na interface e não há dissolução do SiC na liga.
	Al ₂ O ₃					~115	
	(SiC)Ni					~12	
	(Al ₂ O ₃)Ni					~12	
62	SiC	Al/Si	1100	Vácuo	~ 20	~30	Abaixo de 900 °C existe a Al ₂ O ₃ , determinando alto valor de θ . Entre 900-1000°C ocorre a transição de não molhamento para molhamento devido a quebra do filme de Al ₂ O ₃ , gerando compostos gasoso de Al ₂ O. De 1000-1100 °C obtém baixo valor de θ devido a supressão da formação de Al ₄ C ₃ , e ao processo de solução-precipitação do SiC.
		Al				~60	
75	SiC	MgO- Al ₂ O ₃ - SiO ₂	1480	Ar (forno de Al ₂ O ₃)	30	0	A molhabilidade é influenciada pela atmosfera do forno
				Ar (forno de grafite)		45	
23	AlN	Al	1100	Vácuo	---	~ 41	Aumentando a quantidade de Cu na liga Al-/cu, o θ aumenta. Cu não molha AlN.
		Al-Cu				~ 41-121	
		Cu				~ 131	
22	SiC	Si	~ 1700	Argônio	20-30	~ 40	O Si molha bem o SiC. O Sn não molha o SiC. Cu e Ni reagem com SiC formando Ni ₃ Si ₂ e Cu ₃ Si ₂
		Sn	~ 500-1000			~ 154-133	
		Cu	~ 1400-1700			~ 133-124	
		Ni	~ 1770			74	

(Continuação da Tabela 2.1)

Referência	Substrato	Aditivo	Temperatura (°C)	Atmosfera	Tempo (min)	Ângulo de contato (°)	Observações
59	Si ₃ N ₄	Ni-Cr-Si	~ 1220	nitrogênio	5	20-40	O grau de molhabilidade aumenta com a diminuição da quantidade de Si na liga. O Si ₃ N ₄ reage com a liga e evita sua decomposição devido a pressão de nitrogênio
24	Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	1500	Argônio	---	~ 0	O ângulo de contato decresce com o aumento de Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ . A tensão superficial de vidros oxinitretos é cerca de duas vezes mais alta que o óxido devido à incorporação de nitrogênio.
1	Al ₂ O ₃	Cu	1183	----	----	160	Estudo da molhabilidade pela técnica da capilaridade em sistemas não molhantes
		Ni	1555			122	
		Fé	1635			128	
		Sn	532			110	
		Pb	523			131	
		Cu+5Ti	1150			14	
		Cr	1950			65	
		Mn	1345			70	

2.4 INFILTRAÇÃO

Na infiltração, a capilaridade é influenciada pela combinação de fenômeno microscópico dado pela geometria do poro, e fenômeno macroscópico que inclui fluxo do fluido, transferência de calor e massa, deformação do substrato, solidificação do infiltrante e interação química do infiltrante/substrato. Para a análise da capilaridade, na infiltração, deve-se considerar o ângulo de molhamento ou geometria do poro para se ter uma completa descrição do processo (83, 84).

Darcy (85) foi um dos primeiros a estudar infiltração e descreveu a relação entre variação de pressão (ΔP) em função da velocidade do fluido (V_s) num meio poroso, como mostrado na equação (2.20), onde h é a viscosidade do fluido, e L é a espessura do meio. O parâmetro k_1 é conhecido como permeabilidade Darciana.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{hV_s}{k_1} \quad (2.20)$$

Reynolds e Forchheimer observaram que a equação de Darcy é válida somente para baixas taxas de fluxo. Eles propuseram que para fluidos incompressíveis de maiores taxas de fluxo, prevalece a dependência do quadrado da velocidade, conforme mostrado na equação (2.21), onde r é a densidade do fluido e k_2 é a permeabilidade não Darciana ou permeabilidade inercial (85).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{hV_s}{k_1} + \frac{rV_s^2}{k_2} \quad (2.21)$$

Ergun (85)descreveu as constantes de permeabilidade conforme a equação (2.22) e (2.23), onde e é a porosidade e d_p é o diâmetro de partícula do substrato infiltrado.

$$k_1 = \frac{e^3 d_p^2}{150(1-e)^2} \quad (2.22)$$

$$k_2 = \frac{e^3 d_p}{1.75(1-e)} \quad (2.23)$$

Liu (85) estendeu o uso da equação de Ergun para estruturas de alta porosidade, considerando os efeitos viscosos e inerciais, e a curvatura em função da porosidade.

Três observações importantes podem ser extraídas da maioria dos trabalhos encontrados na literatura (85).

1. Muitos trabalhos não usam o segundo termo (inercial) da equação de Ergun para descrever a pressão do fluido num meio celular. A permeabilidade Darciana só é válida para baixas velocidades de fluxo. Um critério útil para medir o desvio entre a equação de Darcy e Ergun é dado por:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{hV_s(1+Fo)}{k_1} \quad (2.24)$$

onde,

$$Fo = \frac{rV_s}{h} \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \quad (2.25)$$

O número Forchheimer (Fo) é semelhante ao número de Reynold aplicado para meio poroso sem tratar da força viscosa e inercial presente no fluido.

2. Poucos trabalhos correlacionam as equações de Ergun e Darcy incluindo a compressibilidade do fluido (85, 86):

$$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2P_i L} = \left(\frac{hV_s}{k_1} \right) i + \left(\frac{rV_s^2}{k_2} \right) o \quad (2.26)$$

onde os índices i e o significam respectivamente as propriedades medidas na entrada e saída do meio.

3. Há uma divergência de opiniões sobre a influência do tamanho de poro na permeabilidade. A permeabilidade Darciana revela uma dependência altamente não linear com a porosidade e tamanho de poro. A área superficial e curvatura da estrutura celular são importantes parâmetros que influenciam k_1 e k_2 , respectivamente (85).

Molina (87) infiltrou alumínio em compactos de SiC, a 750°C usando pressão, e mediu a altura da infiltração em diferentes tempos. A permeabilidade intrínseca do compacto de SiC foi calculada na temperatura ambiente, usando polietilenoglicol como fluido, e as seguintes equações:

$$h^2 = \frac{2kt}{h(1-V_p)} \Delta P \quad (2.27)$$

$$P_o = 6I g^{lv} \cos \theta \frac{V_p}{(1-V_p)D} \quad (2.28)$$

onde h é a altura da infiltração, t é o tempo de infiltração, k é a permeabilidade intrínseca do compacto, V_p é a fração volumétrica da partícula, I é o fator de forma da partícula, D é o diâmetro da partícula.

Quando um líquido molha bem o compacto, a infiltração espontânea pode ocorrer (88, 63), eliminando a necessidade de aplicação de pressão externa para induzi-la, bem como reduzindo a porosidade residual provocada pela infiltração forçada. Para que ocorra infiltração espontânea, o ângulo de

contato deve ser menor que 90° , considerando poros cilíndricos. O ângulo de contato do capilar com o líquido (θ) determina a magnitude da curvatura da superfície líquido-vapor, como mostrado na Figura 2.9 (88).

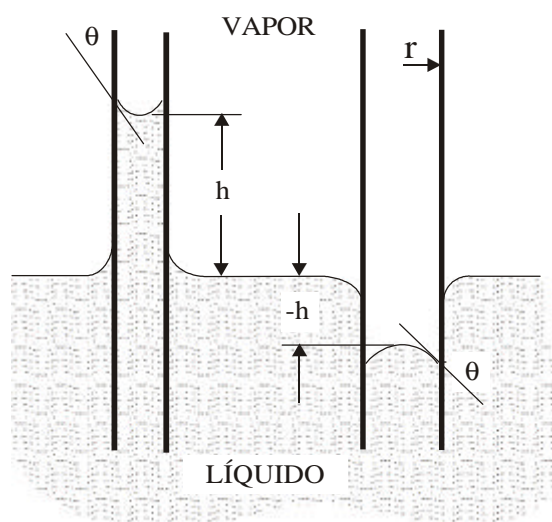


Figura 2.9 – Desenho esquemático mostrando a ascensão capilar ($\theta < 90^\circ$) e depressão capilar ($\theta > 90^\circ$) em capilar cilíndrico.

Quanto ao aspecto da superfície do líquido dentro do capilar, pode ser admitido que um líquido cujo menisco seja convexo (lado direito da Figura 2.9) tenha uma depressão capilar, e um líquido que possui menisco côncavo (lado esquerdo da Figura 2.9), exibe uma elevação capilar. Por exemplo, a água sobe em um tubo de vidro porque a força de adesão da água com o vidro é maior que a força de coesão das suas moléculas (55).

A elevação ou queda de um líquido em um tubo capilar, ou em circunstância equivalente, como em meio poroso, é causada pela tensão superficial.

Um menisco plano é apresentado quando a pressão do sistema é a pressão hidrostática, ou seja, $P = P_{hidrostática}$. Quando é exercida uma pressão externa, o menisco modificará sua curvatura em função da tensão superficial do líquido e também com a razão de variação de área por variação do volume

da esfera formada pela curvatura. Desta forma, a pressão do sistema deve ser corrigida para:

$$P = P_{hidrostática} + 2\frac{g}{r} \quad \text{ou} \quad \Delta P = 2\frac{g}{r} \quad (2.29)$$

Considerando que a pressão capilar é dada por $\Delta P = rgh$, e substituindo na equação (2.29), tem-se a equação (2.30), de Laplace-Young (88, 89). A magnitude do raio de curvatura do menisco depende do raio do capilar, ou seja, o raio de curvatura diminui com o decréscimo do raio do capilar.

$$h = \frac{2g^{LV} \cos q}{rgr} \quad (2.30)$$

onde r é o raio capilar, r é a densidade do líquido, g é a aceleração da gravidade e h é a distância (elevação ou depressão) correspondente ao balanço da pressão hidrostática num campo gravitacional.

Para o ângulo de contato crítico de uma infiltração espontânea ($q = 90^\circ$) o líquido fica entre duas partículas. Quando o ângulo de contato vai diminuindo a infiltração do líquido fica facilitada, como mostrado na Figura 2.10 (88). Desta forma a fração da infiltração pode ser simplificada para:

$$\frac{h}{R} = \cos q \quad (2.31)$$

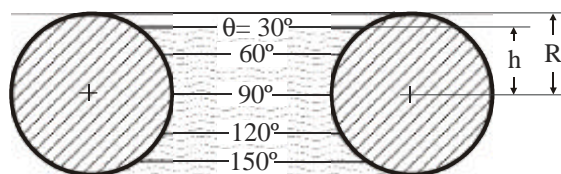


Figura 2.10 – Desenho esquemático de uma seção porosa de um toróide mostrando a superfície líquida estática em função do ângulo de contato numa infiltração espontânea.

A velocidade v em um fluxo laminar é dada pela equação (2.32), de Poiseuille, onde L é o comprimento da coluna de líquido, e h é a viscosidade.

$$v = \frac{g^{LV} \cos \theta}{h} \frac{r}{4L} \quad (2.32)$$

A taxa de penetração do líquido em um aglomerado, ou através de poros médios, é maior que para líquidos com baixa viscosidade e alta energia superficial, e poros grandes.

Poros finos promovem grande sucção. Um aumento na temperatura pode reduzir a relação $\frac{h}{g^{LV}}$ e aumentar a infiltração. No processamento cerâmico, a força capilar promove a atração entre as partículas molhadas pelo líquido, a migração do líquido nos poros, e o rearranjo das partículas.

Pan (43) mediu o grau de infiltração (f) por intermédio da Equação (2.33), que pode ser definido como a porcentagem do volume de poros original na amostra a verde, preenchido com o líquido.

$$f = \frac{\rho_s - 3,2\rho_v}{\rho_a(1 - \rho_v)} \quad (2.33)$$

onde ρ_s = massa específica da amostra infiltrada (g.cm^{-3}); ρ_v = densidade relativa do compacto a verde (%); ρ_a = massa específica do material do líquido (g.cm^{-3}).

A porosidade e sua distribuição no compacto têm influência na homogeneidade da microestrutura resultante, e conseqüentemente nas propriedades das cerâmicas. A porosidade de compactos é medida por Porosimetria de Mercúrio e pode ser complementada por Microscopia Eletrônica de Varredura. Os fatores que mais influenciam na porosidade de compactos são: o tamanho e a distribuição de tamanho de partículas dos pós iniciais e, a pressão de compactação (90).

Existem dois tipos de interstícios entre as partículas de um compacto: tetraédrica e octaédrica. O ângulo de contato crítico para continuar a infiltração, em ambos tipos de poros na direção normal ao plano do poro, é o mesmo. Quando se modifica a orientação da infiltração, o valor requerido do ângulo de contato para completá-la também se altera, mas quando os poros são muito pequenos o efeito do direcionamento dos planos pode ser ignorado para a infiltração espontânea.

A microestrutura típica de um compacto geralmente é heterogênea, apresentando uma variação de empacotamento em função da altura do compacto e também tamanho de poros variados, levando a um gradiente de infiltração do líquido no interior dele. A atração capilar aumenta com a diminuição do diâmetro do poro, isso significa que na sinterização via fase líquida o líquido flui com maior facilidade para dentro dos poros de menores diâmetros (54). A força capilar surge da pressão negativa da fase líquida nas partículas, levando a sua atração. Somente quando a força capilar é zero, ou seja, com grande quantidade de fase líquida, ela é desconsiderada e a interação das partículas é governada pelo equilíbrio entre a força de van der Waals (atrativa), repulsão eletrostática e impedimento estéricos (33).

Na sinterização via fase líquida, a pressão capilar auxilia a densificação por diferentes maneiras. A força motora para a densificação é a pressão capilar da fase líquida localizada entre as finas partículas sólidas. Por exemplo, partículas com diâmetro variando de 0,1 a 1 micrometro desenvolvem pressões da ordem de 1,21 a 12,07 MPa para silicatos líquidos (54).

Num teste de infiltração a amostra deve possuir forma e tamanho adequados (52, 91). A Figura 2.11 ilustra um esquema para realização do teste de infiltração espontânea: em (a) observa-se o “modelo de infiltração indireta”, no qual a parte que fica submersa no líquido deve ser descartada, pois o estudo da cinética da infiltração requer que esse processo seja unidirecional e contínuo, o que não acontece na região da amostra que fica em contato com o líquido. Os modelos (b) e (c) são chamados de “modelos de infiltração direta”, nos quais a amostra analisada entra em contato direto com o aditivo. Pan (91) verificou que o método da infiltração indireta representado pela Figura 2.11(a)

apresenta maior grau de infiltração, enquanto que o método (c) apresenta mais baixo valor de infiltração. O método da infiltração indireta consome o líquido em uma menor taxa, possibilitando o espalhamento dele através das finas partículas do substrato. Pelo método indireto, o aditivo funde com o aquecimento, e o líquido começa a infiltrar pelos poros da amostra com o aumento da temperatura e tempo, até atingir o equilíbrio da pressão capilar. A parte superior do compacto pode ser analisada quanto a densidades relativas utilizando o método geométrico, e as microestruturas via MEV (52, 91).

A viscosidade da fase líquida deve favorecer a difusão de íons durante o processo de solução-precipitação da fase sólida, favorecendo também a infiltração na estrutura do compacto. A Equação (2.34) permite calcular a viscosidade do líquido quando as variáveis dessa equação são conhecidas, onde f = grau de infiltração; x = área da superfície do poro; τ = espessura do filme; V_p = Volume de poros na amostra inicial; η = viscosidade; t = tempo de infiltração (91).

$$f = \frac{x^2 t}{V_p} = \frac{2t^2 g^{LV} \cos q}{hV_p} \cdot t \quad (2.34)$$

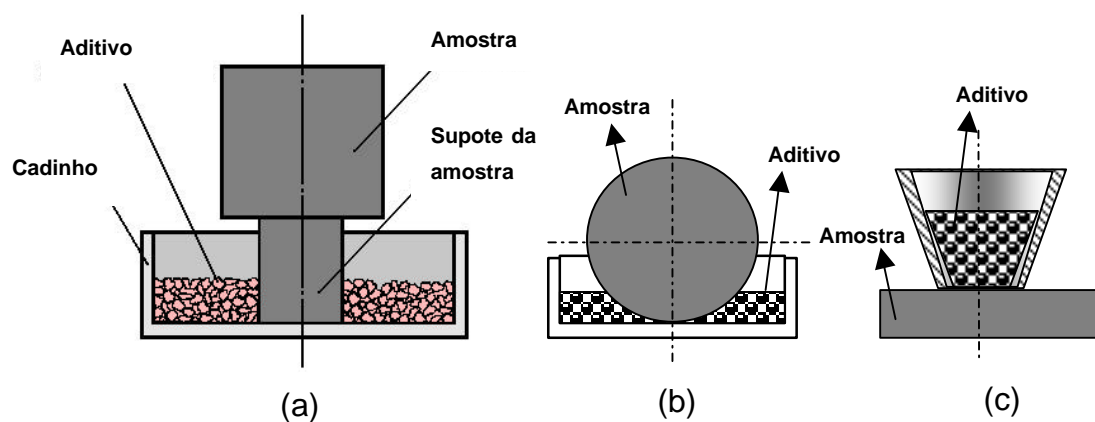


Figura 2.11 - Esquema ilustrativo do dispositivo para medida da infiltração (a) pelo método indireto, (b) e (c) pelo método direto (52, 91).

É difícil determinar a viscosidade de líquidos envolvidos em processamento cerâmico avançado, devido a seus elevados pontos de fusão. Espósito (33) estudou a viscosidade de vidros silicatos e interação deles com o SiC. Verificou que o SiC tem pequena ou nenhuma interação com o vidro devido à baixa energia interfacial sólido-sólido (g_{ss}), e que a presença de nitrogênio aumenta a viscosidade do silicato.

Em contraposição a Espósito, Pezzoti (92) verificou que a viscosidade de filmes de SiO₂ em SiC é maior que SiO₂ em Si₃N₄, porque o carbono do SiC disperso na sílica forma oxicarbeto. Vidros oxicarbeto têm estrutura molecular com átomos de silício tetraedricamente coordenados nos átomos de carbono e oxigênio. Estes vidros também contêm excesso de carbono que geralmente formam uma fase secundária amorfa. A presença de nitrogênio diminui a viscosidade do líquido por formar oxinitretos. Na temperatura de 1800°C, por exemplo, a viscosidade de oxicarbeto e oxinitretos são aproximadamente 10^{9,8} e 10^{8,9} Pa.s, respectivamente.

Há vários trabalhos de viscosidade em vidros (92 – 96), mas nenhum foi encontrado para os sistemas em estudo, principalmente devido à temperatura de fusão destes serem muito altas. Com isso, correlações da viscosidade com infiltração destes sistemas também fica dificultada. Sabe-se que a viscosidade em vidros está na ordem de 10¹⁰ Pa.s. Futakawa (94) verificou em seus experimentos que a viscosidade de aluminossilicatos, a 1400 °C, é aproximadamente 10^{0,2} Pa.s. O estudo mais próximo ao sistema Al₂O₃/Y₂O₃ e AlN/Y₂O₃ foi realizado por Hampshire (97), no qual a viscosidade do vidro composto de 28Y-56Si-16Al-17N, a 1000 °C é de aproximadamente 10¹⁰ Pa.s.

Como se pode observar, existem alguns trabalhos sobre infiltração, porém por diversos enfoques, o que torna difícil a comparação deles, inclusive com o da presente tese.

2.5 INTERAÇÕES QUÍMICAS ENTRE O SiC E ADITIVOS

Muitos trabalhos publicados em periódicos de renome internacional discutem a respeito da sinterização via fase líquida do SiC, fazendo análises a respeito das interações reativas dele e aditivos, principalmente quando se trata de aditivos a base de óxidos metálicos (4, 6, 12, 15, 32, 34 - 36, 62, 98 –109).

A reatividade do sistema é um assunto muito relevante, uma vez que os produtos das possíveis reações podem levar a formação de fases com propriedades que pode prejudicar a performance do produto sinterizado final (12). Um exemplo, segundo a literatura, é que o Al_2O_3 e o Y_2O_3 reagem entre si e com o SiC a temperaturas elevadas, e produzem substâncias gasosas, deixando poros na estrutura da peça sinterizada (34). Os produtos das diversas reações citadas na literatura variam muito de autor para autor, mas de maneira geral as reações listadas a seguir dão uma idéia da complexidade do assunto:

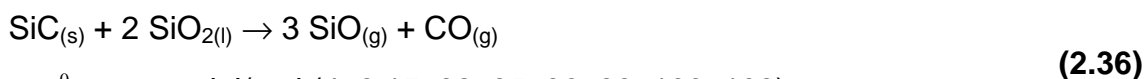
- Reação de formação do carbeta de silício



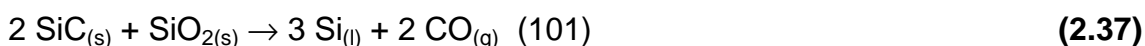
$$\Delta G = 609,023 - 0,351T \quad (\text{kJ/mol}) \quad (98)$$

onde T é a temperatura.

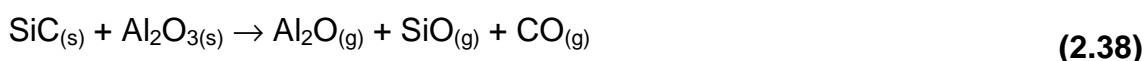
- Reações entre o SiC e SiO_2 contido na superfície das partículas do pó de SiC



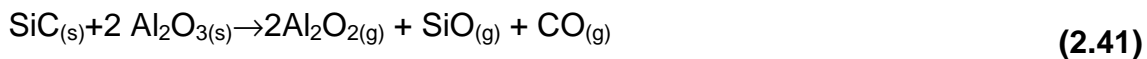
$$\Delta G_{(2000K)}^0 = 94 \text{ kJ/mol} \quad (4, 6, 15, 32, 35, 36, 99, 100, 103)$$



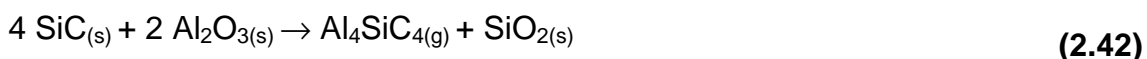
- Reações entre o SiC e o Al_2O_3 usado como aditivo de sinterização do SiC



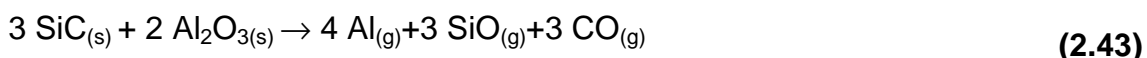
$$\Delta G_{(2000K)}^0 = 286 \text{ kJ/mol} \quad (4, 6, 15, 32, 34, 35, 99 - 102)$$



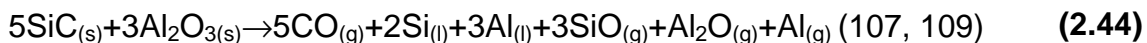
$$\Delta G_{(2000K)}^0 = 899,7 \text{ kJ/mol} \quad (32)$$



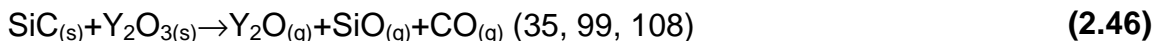
$$\Delta G_{(2000K)}^0 = 487,2 \text{ kJ/mol} \quad (32, 35)$$



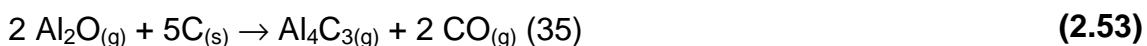
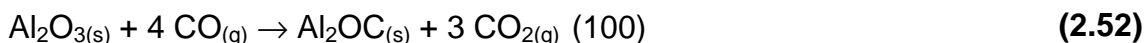
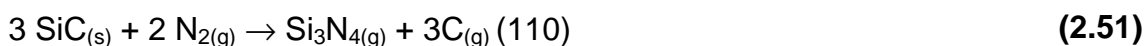
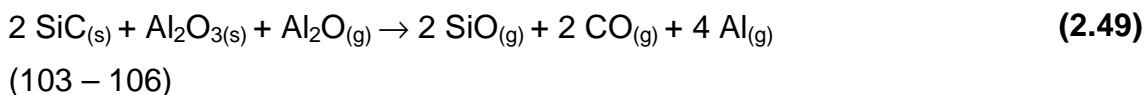
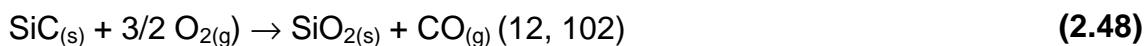
$$\Delta G_{(2000K)}^0 = 607,2 \text{ kJ/mol} \quad (32)$$

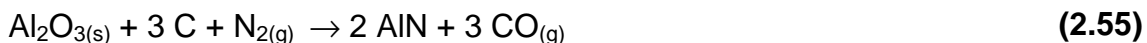


- Reações entre o SiC e o Y_2O_3 usado como aditivo de sinterização do SiC

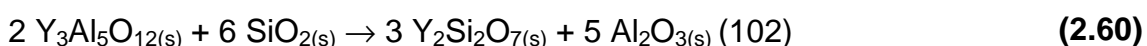
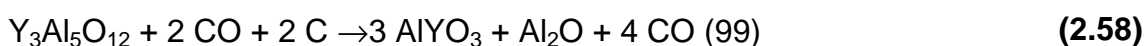
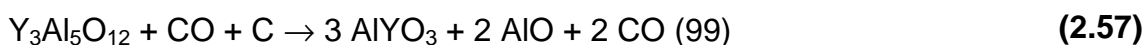


- Reações entre o SiC, o Al_2O_3 e o Y_2O_3 com produtos das reações entre o SiC e os aditivos de sinterização.





- Reações de formação do $\text{ Y}_3\text{ Al}_5\text{ O}_{12}$ e deste com produtos das reações entre o SiC e os aditivos de sinterização

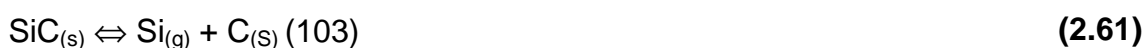


Como se pode observar, com exceção da reação (2.60), todas as apresentadas indicam a formação de fases gasosas nas temperaturas usuais de sinterização de cerâmicas covalentes. Parte das reações citadas envolve combinações diretas do SiC com os aditivos de sinterização, mas também pode haver reações de compostos já formados por essas reações com o SiC e aditivos, por exemplo podemos citar as reações (2.47) – (2.60).

Todo pó de SiC contém uma fina camada de SiO_2 na superfície de suas partículas devido à reação do SiC com oxigênio do ar. O teor de SiO_2 contido nos pós de SiC é especificado pelos fabricantes, e dado em termos de oxigênio. Esse valor varia, mas está na faixa de 1,2 a 1,5% em massa de oxigênio (4, 6, 15, 32, 35, 36, 62, 99, 100, 101, 103). Apesar do valor de ΔG° da reação (2.36) ser positivo, ele é bem menor que os outros encontrados para as possíveis reações durante o aquecimento (sinterização ou tratamento térmico) das misturas de SiC com aditivos. Desta forma, a reação (2.36) deve realmente ocorrer antes das outras previstas.

Muitas vezes a formação dos gases dá-se a temperaturas elevadas, não por reações químicas de combinação entre as substâncias envolvidas, mas sim

por reações de decomposições congruentes ou não congruentes. Nas decomposições congruentes, a composição da fase condensada apresenta a mesma composição atômica da fase gasosa. Caso isso não ocorra, a decomposição é denominada não congruente (103 - 106, 111). Algumas reações de decomposição podem ser citadas como segue, exceto a reação (2.61) que se trata de uma vaporização não congruente:



Há valores de energia livre de Gibbs para as reações (2.36), (2.38), (2.41) - (2.43) onde pode-se constatar que são reações difíceis de ocorrer, contradizendo muitos trabalhos encontrados na literatura, em que citam como principal causa da perda de massa as respectivas reações químicas entre os aditivos e o SiC e, não simplesmente reações de decomposição formando fases gasosas, conforme reações (2.61)-(2.69).

A vaporização de compostos cerâmicos pode ser avaliada utilizando-se da teoria, de bancos de dados termodinâmicos, além das técnicas de análises

térmicas como **Análise Termo-Gravimétrica (ATG)** e **Análise Térmica Diferencial (ATD)** (13, 103 - 105, 112 – 116).

2.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS CERÂMICAS

As cerâmicas, principalmente as avançadas, das quais são exigidas elevadas propriedades mecânicas ou químicas, devem ser criteriosamente analisadas. As propriedades mecânicas mais relevantes em cerâmicas estruturais são dureza, tenacidade à fratura e resistência à flexão.

2.6.1 Dureza

A medida da dureza é sempre dada pela carga aplicada na cerâmica por unidade de área. Há vários modos de indentação, dependendo se o indentador é uma esfera, cone ou pirâmide (117).

Os testes de dureza em cerâmica são sempre realizados com indentador de diamante devido à ausência de deformação plástica e excepcional dureza, o qual suaviza a superfície com baixo coeficiente de atrito. O tipo de indentador é sempre piramidal e não esférico, devido aos tipos de tensão desenvolvido e a trinca em volta do indentador. Com indentador piramidal somente no descarregamento são geradas as tensões, evitando um largo anel de trincas em volta da superfície (118). É por essa razão que a dureza Vickers é baseada no comprimento das duas diagonais formadas pelo indentador, e é dada pela equação (2.71), na qual o indentador é piramidal com ângulos de 136°; 2a é o comprimento da diagonal da impressão deixada pelo indentador dado em (µm); e P é a carga dada em (N).

$$H_v = \frac{0.322P}{a^2 \text{sen}136^\circ} = \frac{0.464P}{a^2} \quad (2.71)$$

Quando amostras são indentadas, microtrincas são desenvolvidas abaixo do indentador, chamadas de “trincas Half-Penny”, e na superfície chamadas de “trincas Palmqvist”. As trincas geradas pelo indentador Vickers são geralmente mais superficiais, e formadas durante o descarregamento, no contorno entre a zona elástica (material deformado não permanente), e a plástica (material deformado plasticamente próximo ao indentador). A interface entre estas duas regiões é a fonte do campo de tensão. No descarregamento, a tensão é maior que no carregamento, podendo propagar trincas ao longo da direção do indentador ou paralelo ao plano da superfície. Após a nucleação da trinca ocorre sua propagação instável, que termina na zona plástica. O comprimento da trinca final é geralmente maior que a diagonal da indentação (118).

2.6.2 Tenacidade à Fratura

Evans e Charles foram os primeiros a medir a tenacidade à fratura em cerâmicas, K_{Ic} , utilizando a técnica de dupla torção, dureza Vickers, e análise dimensional. As cerâmicas estudadas foram WC/Co, Si_3N_4 , SiC, B_4C , monocristal de safira, e monocristal de Spinelio (118). A tenacidade à fratura é calculada a partir do comprimento da trinca desenvolvida durante o teste de indentação Vickers, que pode ser medida opticamente na superfície da amostra (119).

De acordo com Binner e Stevens a zona de deformação se desenvolve abaixo da pirâmide Vickers. Durante o carregamento e descarregamento duas trincas perpendiculares são iniciadas na região mais profunda da zona de deformação, que se propagam-se na superfície da amostra. A trinca final é aproximadamente semicircular, cujo comprimento depende do tipo de sistema, Palmqvist ou Half-Penny, como mostrado na Figura 2.12 (119).

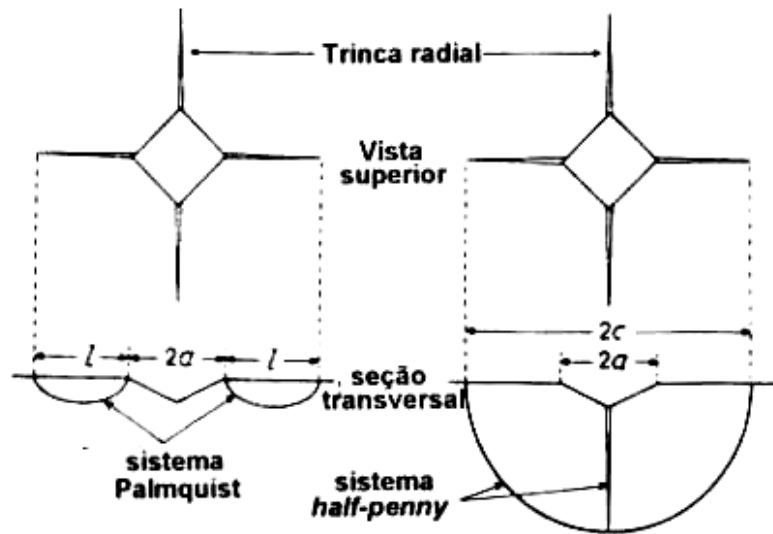


Figura 2.12 - Comparação dos sistemas de trincas ao redor de impressão Vickers.

Para materiais com relativamente alta tenacidade, por exemplo, WC/Co, um sistema de trincas se desenvolve radial e diretamente abaixo da superfície, para carga não tão alta. Estas são chamadas de trincas Palmqvist (119). O comprimento da trinca Palmqvist (l) é medido a partir do final da diagonal da impressão (Figura 2.12). Então, $c = a + l$. Numa consideração teórica, a tenacidade à fratura, K_C , é expressa pela Equação (2.72), onde E é o módulo de Young. A dureza (H) é calculada por meio da carga da indentação (F) e a diagonal da impressão (a), como mostrado na Equação (2.73).

$$K_C \propto H \sqrt{a} \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2} \quad (2.72)$$

$$H = \frac{F}{2a^2} \quad (2.73)$$

A partir das equações (2.73) e (2.74), vários outros autores propuseram outras expressões para calcular a tenacidade à fratura, como mostrado pela

Tabela 2.2. Qualquer destas equações pode ser usada para calcular a tenacidade à fratura em diferentes cargas (118).

Há vários mecanismos de absorção de energia e conseqüentemente, paralisação da propagação de uma trinca. Para as cerâmicas a base de Si_3N_4 e SiC , os mecanismos mais comuns são os de “pull out”, onde os grãos de alta razão de aspecto são arrancados da matriz criando um espaço vazio; “crack bridging”, onde a ponta da trinca desvia por baixo ou por cima dos grãos; e “crack deflection”, onde as trincas desviam pelos contornos de grãos (120). Utilizando-se a microscopia eletrônica de varredura pode-se identificar os mecanismos de tenacidade de uma cerâmica.

2.6.3 Resistência à Flexão

A medida de resistência à flexão é um procedimento básico do controle de qualidade na maioria das indústrias de cerâmica. A sinterização de uma cerâmica acima da temperatura adequada causa excessivo crescimento de grão, e em temperatura abaixo da adequada resulta em uma porosidade excessiva; ambas condições promovem a redução da resistência à flexão (121).

O módulo de ruptura é a medida da resistência à fratura do material sob uma carga fletora. A medida da resistência à flexão é feita ao longo da amostra de seção retangular ou de seção circular, suportada por dois roletes nas extremidades, com a carga sendo aplicada por rolete (s) situado (s) sobre a posição central da amostra.

Tabela 2.2 – Equações para cálculo da tenacidade à fratura (* 118, ** 119).

Evan e Charles	$Kc^* = 0.16H_V a^{1/2} \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \quad (2.74)$
	$Kc^* = 0.0732 \left(\frac{E}{H_V}\right)^{0.4} H_V a^{1/2} \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \quad (2.75)$
Lawn et al	$Kc^* = 0.028 \left(\frac{E}{H_V}\right)^{0.5} H_V a^{1/2} \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \quad (2.76)$
Evans.	$Kc^* = 10^4 \left(\frac{E}{H_V}\right)^{0.4} H_V a^{1/2} Y \quad (2.77)$
	$Y = -1.59 - 0.34 \log \frac{c}{a} - 2.02 \left(\log \frac{c}{a}\right)^2 + 11.23 \left(\log \frac{c}{a}\right)^3 - 24.97 \left(\log \frac{c}{a}\right)^4 + 16.32 \left(\log \frac{c}{a}\right)^5 \quad (2.78)$
Nihara et al.	$Kc^{**} = 0.018 \left(\frac{E}{H_V}\right)^{0.4} H_V a^{1/2} \left(\frac{c}{a} - 1\right)^{-3/2} \quad (2.79)$
	<p>para trinca Palmqvist onde $l/a < 2.5$ ou $c/a < 3.5$</p> $Kc^{**} = 0.067 \left(\frac{E}{H_V}\right)^{0.4} H_V a^{1/2} \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \quad (2.80)$ <p>para trinca Half-Penny onde $c/a > 2.5$</p>
Antis et al	$Kc^* = 0.016 \left(\frac{E}{H_V}\right)^{0.5} P(c)^{-3/2} \quad (2.81)$
	$Kc^{**} = 0.032 \left(\frac{E}{H_V}\right)^{0.5} H_V a^{1/2} \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \quad (2.82)$
Bhat	$Kc^* = 1.59 \times 10^{-5} E^{0.4} P^{0.6} a^{-0.7} \left(\frac{c}{a}\right)^{-0.36} \quad (2.83)$ <p>para $\frac{c}{a} > 3$, P é medido em gramas, a e c são em μm, e E em N.m^{-2}, então Kc é dado em $\text{MPa.m}^{0.5}$.</p>
Henshall e Brookes	$Kc^* = 0.0385 \left(\frac{E}{H_B}\right)^{0.4} P(c_B)^{-3/2} \quad (2.84)$ <p>Derivou a equação de Evans e Charles para indentador Berkovich. H_B é a dureza de Berkovich, P é a carga em Newtons, e c_B é o comprimento da trinca medido do centro da indentação triangular isósceles, dado em metros</p>
Shetty e Wright	$K_{ic}^* = 0.0445 \left[H_V \frac{(P - P^*)}{l} \right]^{-0.5} \quad (2.85)$ <p>Equação aplicada somente para trincas Palmqvist. l é o comprimento da trinca Palmqvist e P^* é a carga crítica</p>

Há dois métodos para aplicar a carga: três pontos e quatro pontos, como indicado na Figura 2.13. Uma indicação de ter ocorrido um resultado correto em um carregamento de três pontos, em uma barra, é a fratura exatamente no centro, mas no carregamento de quatro pontos a fratura pode ocorrer entre os dois pontos de apoio. Por causa dessa baixa restrição do ponto de fratura o carregamento de quatro pontos é preferido por ser mais preciso (121).

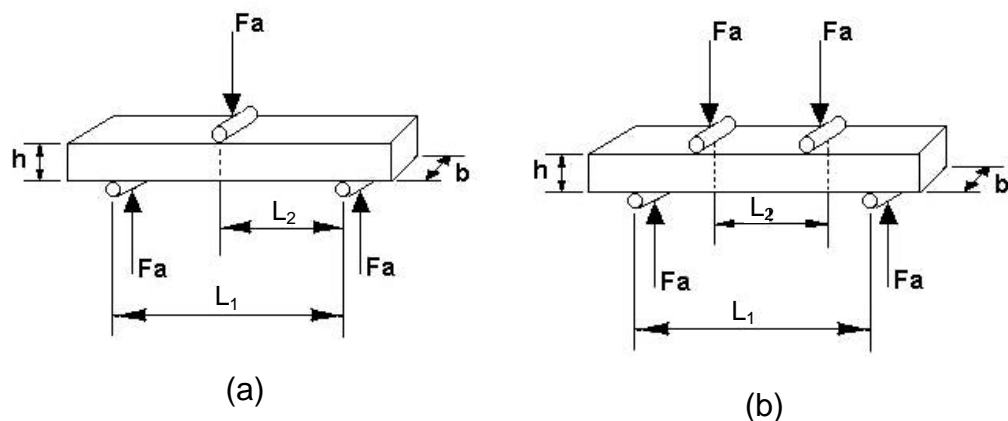


Figura 2.13 - Determinação da resistência mecânica de corpos cerâmicos em forma de barras utilizando as técnicas de resistência à flexão (a) em 3 pontos, e (b) em 4 pontos.

A Tabela 2.3 mostra as Equações (2.86) – (2.89) para cálculo da resistência à flexão (F), com carregamentos em 3 e 4 pontos e seção de amostra retangular e circular. F_a é a força aplicada para fraturar a amostra, L_1 é a distância entre os suportes, L_2 é a distância entre o rolete superior e o inferior no teste de flexão de 3 pontos e a distância dos dois roletes superiores da aplicação da carga em 4 pontos, b é a largura da amostra retangular, h é a altura da amostra retangular, e D é o diâmetro da amostra circular. As unidades usuais são psi (lb/in^2), ksi (1000 lb/in^2), ou MPa.

Os parâmetros mais importantes no controle da determinação da resistência à flexão são o alinhamento da amostra, a taxa de carregamento, e a

razão $\frac{L_1}{h}$, que deve ser pelo menos 10:1 (121). Método padrão deve ser usado para realizar o teste de resistência à flexão, ou seja, à posição dos roletes e o tamanho da amostra devem estar de acordo com as normas: Jis 1601 (Japão), MIL STD 1942 (MR)-ASTM C 1161 (Estados Unidos), DIN 51-110-1 (Alemanha) e B41-104 (França).

Tabela 2.3 – Equações para cálculo da resistência à flexão.

	Seção retangular	Seção circular
Carregamento em 3 pontos	$F = \frac{3FaL_1}{2bh^2}$ <p style="text-align: center;">(2.86)</p>	$F = \frac{8FaL_1}{\rho D^3}$ <p style="text-align: center;">(2.87)</p>
Carregamento em 4 pontos	$F = \frac{3Fa(L_1 - L_2)}{2bh^2}$ <p style="text-align: center;">(2.88)</p>	$F = \frac{8Fa(L_2 - L_2)}{\rho D^3}$ <p style="text-align: center;">(2.89)</p>

A Tabela 2.4 mostra as condições de sinterizações do SiC com algumas propriedades encontrados na literatura.

Tabela 2.4- Condições de sinterizações do SiC com algumas propriedades encontrados na literatura

Referência	28	16	18		122	34	41	40	123	124	125
Material	SiC	α , β -SiC, AlN e Y_2O_3	SiC, Al_2O_3 , Y_2O_3 , AlN e Tr_2O_3	SiC, Y_2O_3 , e AlN	β -SiC, Al_2O_3 e Ho_2O_3	α -SiC, Al_2O_3 e Y_2O_3	α , β -SiC, Al_2O_3 e Y_2O_3	α , β -SiC, Al_2O_3 , e Y_2O_3	α , β -SiC, AlN e Y_2O_3	α , β -SiC, AlN e Y_2O_3	SiC
Massa específica (g/cm ³)	3,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Densidade (%)	98	-	90	97,95	98	95-98	> 98,50	95-97	-	99	96,5-99
Temperatura de sinterização (°C)	-	1980	2000	2000	2000	1900, 1950 e 2000	2000	1850	1950	2080	2000
Tempo de sinterização (h)	-	0,5	0,5	0,5	1	1	1, 2, 3 e 5	2	0,5-16	1	1
Atmosfera de sinterização	-	N ₂	argônio	argônio	argônio	argônio	argônio	argonio	-	N ₂	argônio
Módulo de Young (GPa)	410	390	390	410	354	-	-	-	-	420	-
Coef. Exp. Térmica (30 –1500°C) (°C ⁻¹)	4,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	2,5 – 6,0	3,4 – 5,5	-	-	4	5 – 7,5	4,4 – 8,3	4,4-6,8	4,3-6	5,9	-
Resistência à Flexão (MPa)	450	377-725	350	440	355	450-650	-	321-477	436-607	475	450-530
Dureza (GPa)	28	-	10 - 24	-	17	15,50 – 20	-	-	-	17,6	-

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram:

- Carbeto de silício (b - SiC): tipo GRADE BF-12 da Hermann C. Starck (HCST) da Alemanha.
- Carbeto de silício: placas produzidas pela Wacker-Chemie GmbH, Alemanha, com densidade relativa de 98,9%;
- Óxido de ítrio (Y_2O_3): tipo GRADE C (fine), produzido pela HCST.
- Óxido de alumínio (Al_2O_3): tipo CR6, AS 250 KC produzido pela BaikaloX.
- Nitreto de alumínio (AlN): tipo GRADE C (fine), produzido pela HCST.
- Argônio (Ar): tipo 5.0 analítico, fornecido pela White Martins, com pureza mínima de 99,999%;
- Nitrogênio (N_2): tipo 4.6 analítico fornecido pela White Martins, com pureza mínima de 99,996%;
- Álcool isopropílico: tipo PA da Hiperquímica.

As características físicas e químicas dos pós são mostradas na Tabela 3.1

Tabela 3.1 – Características físicas e químicas dos pós de SiC, Y₂O₃, Al₂O₃, e AlN, fornecidos pelos fabricantes.

Características dos pós		b-SiC	Al ₂ O ₃	AlN	Y ₂ O ₃
Composição química	Carbono (%)	30,33	-	Max. 0,10	-
	Oxigênio (%)	1,20	-	Max. 2,50	-
	Silício livre (%)	< 0,10	-		-
	Nitrogênio (%)	-		Min. 29,50	-
	Ferro (ppm)	450	-	Max. 0,005	< 15
	Alumínio (ppm)	290	-		< 2
	Cálcio (ppm)	20	-		< 15
Características físicas	Superfície específica (m ² /g)	12	6	4 - 8	13
	Tamanho médio de partícula (μm)	0,73	0,25	< 8	0,80

3.1.1 Aditivos

As misturas de aditivos foram binárias, sendo dois os sistemas estudados Al₂O₃/Y₂O₃ e AlN/Y₂O₃. A Figura 3.1 e a Figura 3.2 mostram os diagramas de fases dos sistemas Al₂O₃/Y₂O₃ e AlN/Y₂O₃, respectivamente. As linhas pontilhadas nas figuras mostram as composições estudadas neste trabalho.

Os óxidos de ítrio e de alumínio foram escolhidos a partir dos estudos termodinâmicos mostrados na literatura (12), e o AlN por já ter sido usado em sinterização de SiC, e também tem mostrado um potencial interessante na sinterização de cerâmicas covalentes (9, 20). A Tabela 3.2 apresenta as composições em porcentagem em mol e em porcentagem em massa, com os respectivos códigos das amostras para os aditivos Al₂O₃/Y₂O₃ e AlN/Y₂O₃.

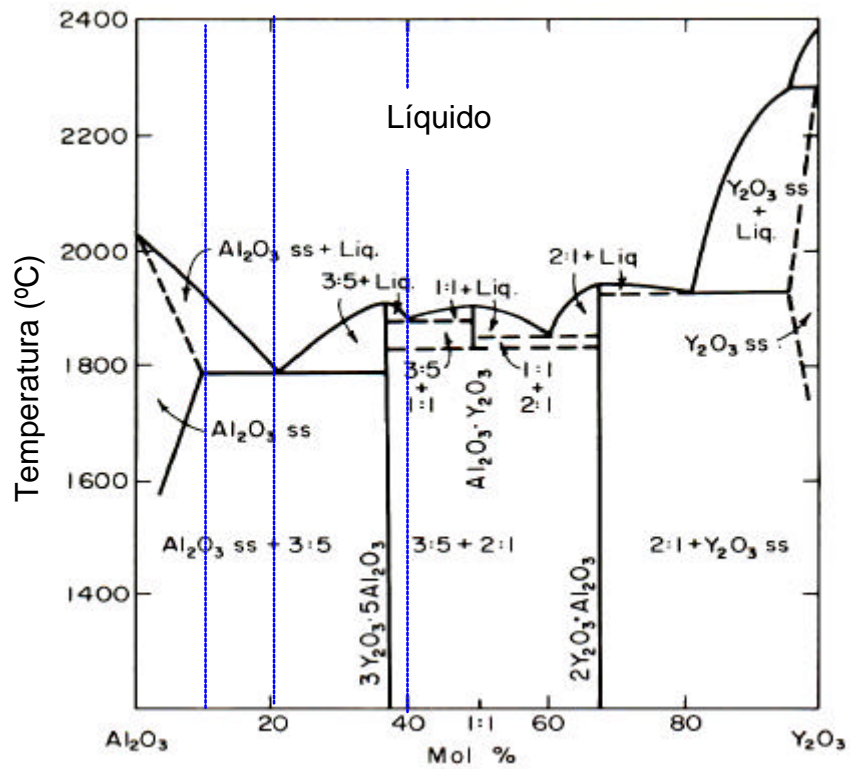


Figura 3.1 - Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ (126).

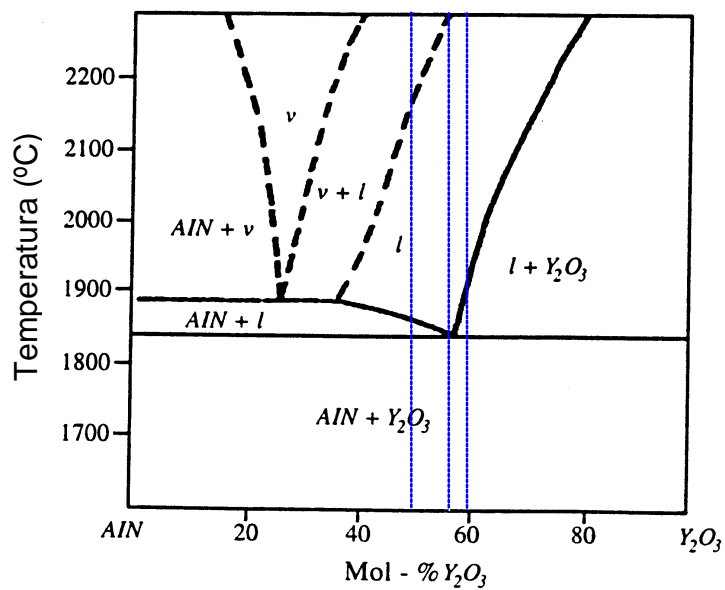


Figura 3.2 - Diagrama de fases do sistema $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ (6).

Tabela 3.2 - Composição dos aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ e $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ em % mol e em % massa.

Código	Composição (% mol)			Composição (% massa)		
	Al_2O_3	Y_2O_3	AlN	Al_2O_3	Y_2O_3	AlN
AY1	90	10	-	80,24	19,76	-
AY2	80	20	-	64,35	35,65	-
AY3	60	40	-	40,37	59,63	-
NY1	-	50	50	-	84,64	15,36
NY2	-	57	43	-	87,96	12,04
NY3	-	60	40	-	89,21	10,79

As composições escolhidas foram as de eutéticos de menor ponto de fusão, uma composição à direita e outra à esquerda desse eutético, exceto o aditivo AY3 que pertence a outro eutético de temperatura mais elevada. Esta exceção foi para observar o comportamento da molhabilidade variando o ponto eutético.

3.2 METODOLOGIA

Neste trabalho foram estudadas experimentalmente as propriedades do SiC e dos aditivos propostos como: temperatura de fusão e perda de massa dos aditivos, perda de massa do SiC, molhabilidade do SiC pelos aditivos, infiltração dos aditivos nos compactos de SiC e comportamento do SiC sinterizado, conforme mostrado no fluxograma da Figura 3.3

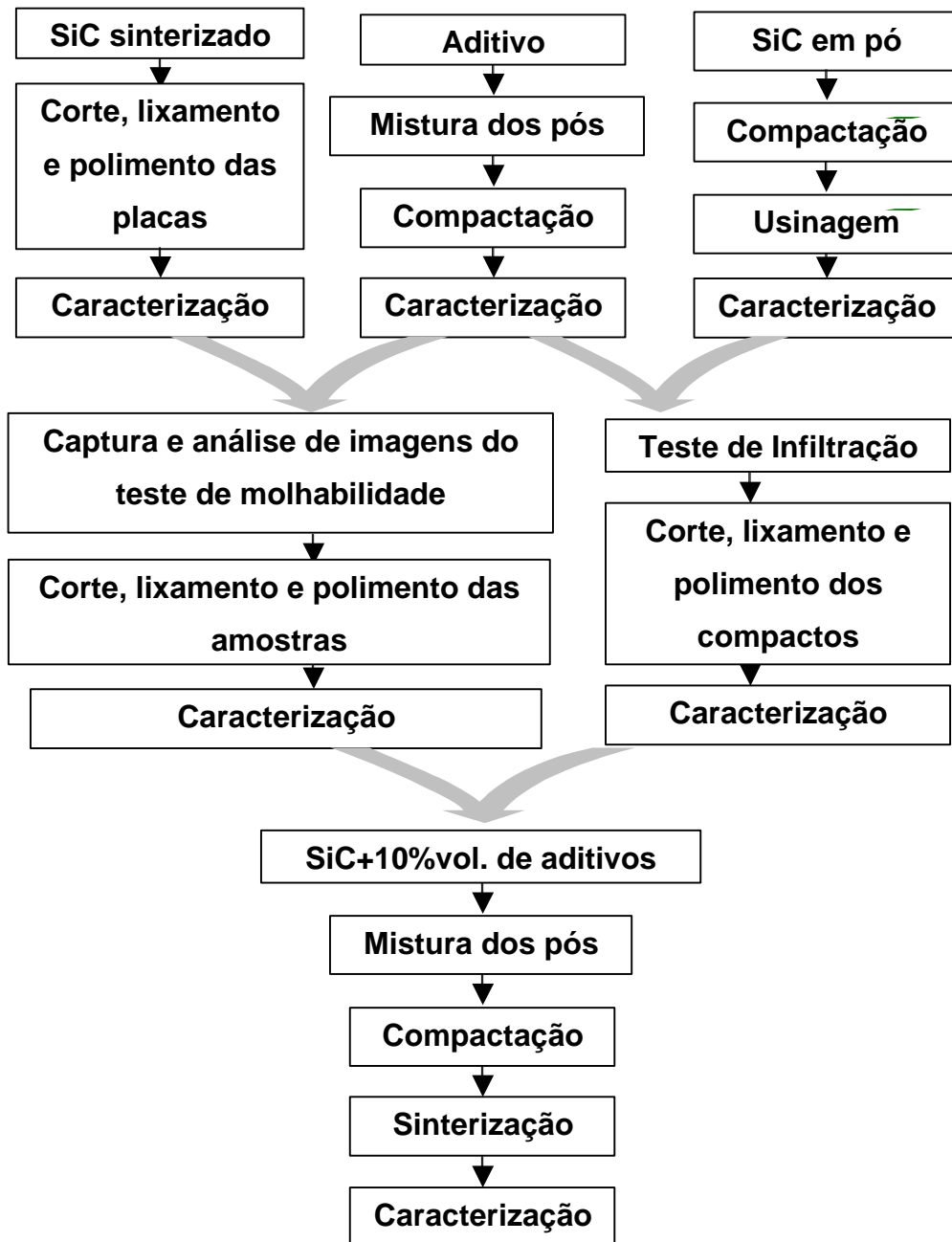


Figura 3.3 – Fluxograma geral ilustrativo do procedimento experimental deste trabalho.

3.2.1 Molhabilidade

3.2.1.1 Preparação dos aditivos para teste de molhabilidade

Foram realizados os testes para avaliar o teor de umidade dos pós de AlN, Y₂O₃, e Al₂O₃, antes de fazer as misturas dos aditivos, para evitar o erro nas quantidades de base seca. A umidade dos pós de AlN, Y₂O₃, e Al₂O₃ foram de 0,22, 0,40, e 0,04%, respectivamente. Desta forma, foi desconsiderado o efeito da umidade nos cálculos das misturas, por serem valores muito pequenos.

Os pós das misturas de aditivos foram pesados em balança de $\pm 0,0005$ gramas de precisão e posteriormente misturados em moinho de atrição por 1 hora, a 1000 rpm, em meio álcool isopropílico. Em seguida, a suspensão foi seca em evaporador rotativo a 80°C e posteriormente em estufa a 120°C. As misturas foram passadas por peneira de 40 “*mesh*”, para desaglomeração do pó.

Os aditivos foram compactados na forma de esferas, em matriz de borracha com diâmetro de 7,5 mm, em prensa semi-isostática tipo monostatic 50 powder press-Simac, do DEMAR-FAENQUIL, sob pressão de 90 MPa. As matrizes de borracha foram confeccionadas com essa dimensão porque foi considerada cerca de 40% de retração na esfera durante a prensagem.

3.2.1.2 Preparo do SiC para teste de molhabilidade

Os substratos para os testes de molhabilidade foram placas de SiC sinterizadas via fase sólida, cuja massa específica é 3,21 g/cm³, densidade relativa de 98,93% com desvio padrão de 0,01%. As placas medindo 46x46x5 mm³ foram cortadas em quatro partes iguais, lixadas com lixas diamantadas de 74, 40, e 20 micrometros e polidas com pastas de diamante de 15, 9, 6, 3, e 1 micrometros em uma politriz automática Jean Wirtz, modelo Phoenix 4000 – DEMAR/FAENQUIL. As pastilhas foram lavadas com acetona,

em ultrassom por 10 minutos, e secas em estufa por 1 hora. O objetivo de polir as amostras com pasta de diamante de até 1 micrometro é minimizar o efeito da rugosidade no espalhamento do líquido durante o teste de molhabilidade.

Para a medição da rugosidade foi utilizado um rugosímetro portátil da marca Mitutoyo modelo SJ-201, com apalpador mecânico tipo estilete e raio de ponta de 5 μm . O parâmetro de rugosidade foi o “Ra”, dado pela Equação (3.1), que é definido como o desvio médio aritmético dos valores absolutos das ordenadas de afastamentos inferior (y_i) e superior (y_s), e dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição, onde $y(x)$ é a função das ordenadas de afastamento e L_m é o percurso de medição. Este parâmetro é adotado pela “ABNT”, Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 6405/88, Figura 3.4.

$$Ra = 1/L_m \int_0^{L_m} |y(x)| dx \quad (3.1)$$

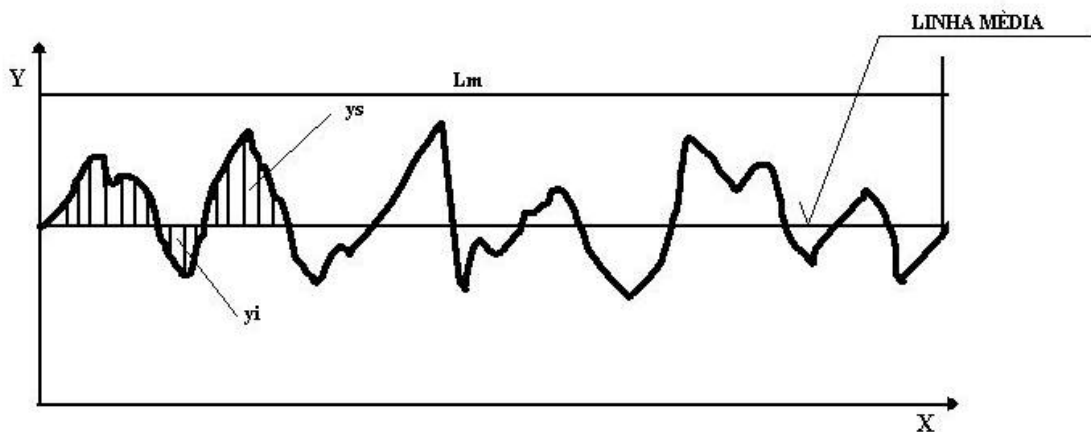


Figura 3.4 – Perfil da rugosidade média “Ra” e seus parâmetros.

Uma das amostras de SiC foi atacada quimicamente utilizando uma mistura de 445 ml de H₂O, 50 ml de suspensão de sílica coloidal, 5 ml de

hidróxido de amônio (NH_4OH), 5 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), 5 ml de detergente, e analisada por **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)** da marca LEO 1450 VP – DEMAR-FAENQUIL, com o objetivo de observar a distribuição de poros e microestrutura.

3.2.1.3 Testes de molhabilidade

Para estudar a molhabilidade foi utilizado o método da “Gota Sésil”, bastante utilizado nos estudos das interações interfaciais entre vários materiais, conforme mostrado na revisão bibliográfica. A Figura 3.5 mostra o esquema do sistema de captura de imagens usado no presente trabalho.

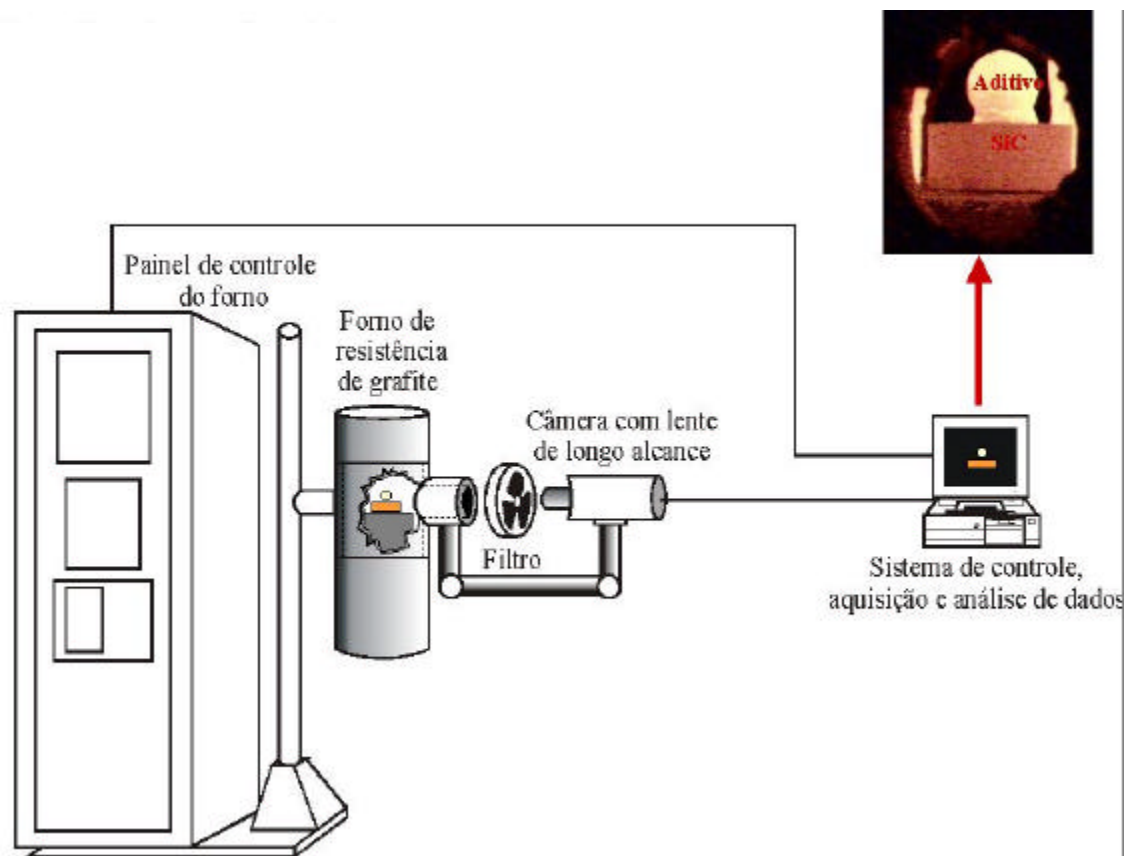


Figura 3.5 - Esquema do sistema de captura de imagens usado para os testes de molhabilidade e infiltração.

Este sistema consta em um forno de resistência de grafite da Thermal Technology Inc., tipo 1000-4560-FP20 tipo ASTRO, um filtro-solda nº 8, uma câmera analógica KODO CCD COLOUR com lente objetiva 4/50 mm com anel adaptador. A câmera foi acoplada a um microcomputador com placa de captura de imagem YC + Mono, Matrox II.

Foram realizados experimentos preliminares de molhabilidade com o objetivo de definir as melhores condições experimentais, como por exemplo: tamanho ideal das amostras em relação ao visor do forno, filtro ideal a ser utilizado na câmara, forma de aquisição dos dados, etc. Após definição dos parâmetros experimentais, as esferas dos aditivos, de aproximadamente 4 mm de diâmetro, foram colocadas sobre placas de SiC polidas. Cada conjunto SiC/aditivo foi aquecido no forno de resistência de grafite, até que o aditivo fundisse e molhasse completamente a superfície do SiC e restasse ainda alguma massa para ser analisada, respeitando a temperatura limite de 2000°C. Todos os testes de molhabilidade seguiram a seguinte programação do forno:

- ❖ De 25 a 950°C, a taxa de aquecimento foi de 30°C/min, sob pressão de aproximadamente 0,1 Pa.
- ❖ Em 950°C foi injetado 0,1 MPa de Ar ou N₂ seguido de aquecimento a uma taxa de 15°C/min até a fusão do aditivo.
- ❖ O forno foi resfriado a uma taxa de 30°C/min.

Imagens das amostras em várias temperaturas foram adquiridas durante o aquecimento. Para a medida do ângulo de contato foi utilizado o Programa LEICA QWIN Standard, para a qual foi realizada uma média (imagem do lado esquerdo e direito da gota) do ângulo formado entre a tangente da superfície do líquido com a superfície horizontal do SiC.

Foi investigada também a influência das atmosferas de argônio e nitrogênio na molhabilidade do SiC pelos aditivos, uma vez que as energias superficiais exercem um papel significativo na molhabilidade, de acordo com a equação de Young (2.11).

A Figura 3.6 mostra o fluxograma detalhado do procedimento do teste de molhabilidade.

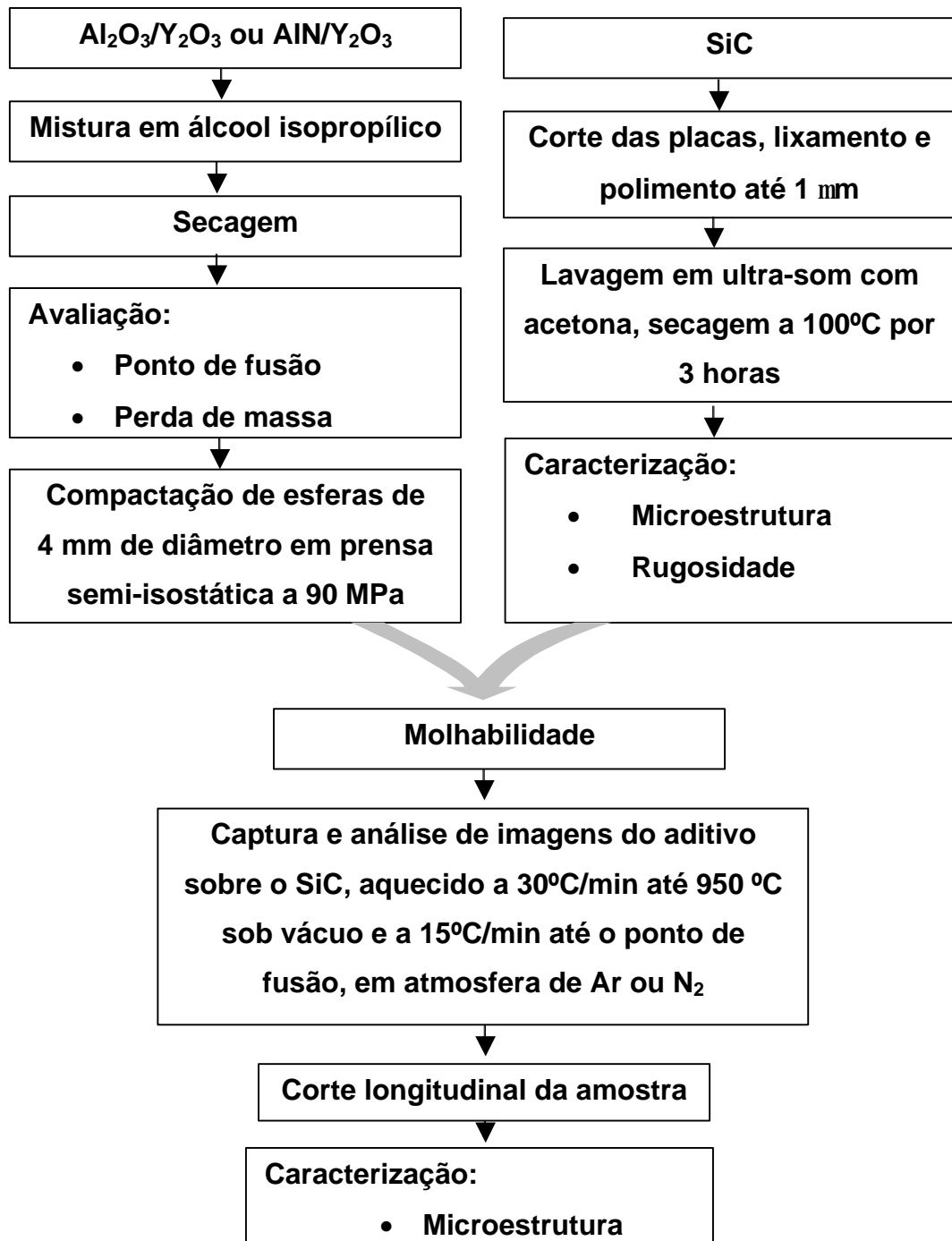


Figura 3.6 - Fluxograma ilustrativo do teste de molhabilidade.

Com os resultados obtidos foi determinada a temperatura em que o ângulo de contato teve valor mínimo, ou seja, passa a não ser mais influenciado pela temperatura, nas duas atmosferas propostas. Os testes de

molhabilidade foram repetidos variando-se o tempo à temperatura constante, para as amostras que apresentaram melhor molhamento. Foi determinada a temperatura de fusão dos aditivos utilizando a norma DIN 51730, ou seja, a temperatura cujo aditivo adquire formato de meia esfera.

As amostras foram cortadas na seção longitudinal, embutidas a frio e analisada uma possível reação de dissolução entre aditivo/SiC. Para realizar essa análise foram utilizadas as técnicas de MEV e Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) da marca LEO1450VP – DEMAR-FAENQUIL.

3.2.2 Infiltração

3.2.2.1 Preparo dos aditivos para os testes de infiltração

Os aditivos AY2 e NY2 foram prensados na forma de pastilhas de 20 mm de diâmetro, em prensa uniaxial a 30 MPa. Foram pré-sinterizados a 1500°C em forno tubular de alumina, tipo Lindberg, em ar atmosférico, apenas para dar uma maior aproximação nas partículas, evitando assim sua expansão brusca durante o aquecimento no teste de infiltração.

3.2.2.2 Preparo do SiC para teste de infiltração

O pó de SiC puro foi compactado utilizando pressões de 100, 200 e 300 MPa, em prensa isostática, e as amostras foram submetidas a análises de porosimetria de mercúrio, em porosímetro marca Quantachrome, modelo Autoscan-33, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, de Cachoeira Paulista, com a finalidade de determinar o tamanho e a distribuição de poros. Previamente as amostras foram submetidas a tratamento térmico a 200°C por 2 horas, para eliminar umidade que poderiam interferir na distribuição da estrutura porosa. O teste de porosidade consiste em preencher

os poros com mercúrio por meio do aumento da pressão exercida, e a cada intervalo de pressão medir a quantidade de mercúrio introduzido na amostra. A partir dos valores de pressão, do volume e da massa da amostra é possível calcular o volume de poros do material, assumindo um modelo matemático de poros cilíndricos.

O motivo de utilizar três pressões foi para estudar o comportamento das porosidades frente à pressão de compactação. O compacto prensado a 300 MPa foi pré-sinterizado a 1500 °C, por 30 minutos em forno de resistência de grafite, tipo ASTRO para adquirir resistência mecânica suficiente para usinagem, como ilustrada na Figura 3.7 com as seguintes dimensões: diâmetro menor 7 mm, diâmetro maior 10 mm e altura de 10 e 13 mm, respectivamente. Este formato do substrato de SiC é pré-determinado para teste de infiltração espontânea unidirecional (127).

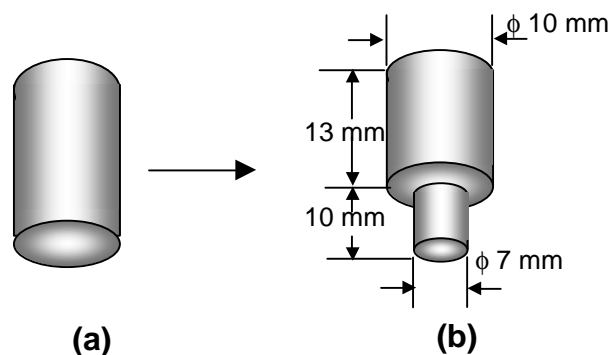


Figura 3.7 - Substrato para o teste de infiltração: (a) Cilindro de SiC prensado uniaxial e isostaticamente a 300 MPa e pré-sinterizado, e (b) Cilindro usinado.

3.2.2.3 Testes de infiltração

O objetivo de estudar a infiltração foi para avaliar o comportamento do líquido dentro do compacto, para melhor conhecer os fenômenos que ocorrem na sinterização via fase líquida do SiC. Após análise dos resultados de temperatura de fusão, perda de massa e molhabilidade, foram selecionadas as

melhores composições para o estudo da infiltração. O critério de seleção foi em função da amostra que apresentou menor resultados de ângulo de contato, e da atmosfera que promoveu melhor molhabilidade.

Inicialmente foram realizados vários testes preliminares de infiltração para definir um cadinho que não contaminasse o aditivo, uma quantidade de massa de aditivo que fosse suficiente para infiltrar o SiC e também que não tocasse o diâmetro superior do substrato, além do tempo mínimo necessário para a infiltração. A partir disso, foram definidas as melhores condições experimentais para o teste de infiltração.

A amostra de SiC foi colocada com sua parte de menor diâmetro sobre a pastilha de aditivo, e o conjunto foi colocado em um cadinho de grafite com tampa, conforme a Figura 3.8(a). Em seguida esse conjunto: cadinho – aditivo - amostra foi colocado num forno de resistência de grafite, tipo ASTRO, do DEMAR - FAENQUIL. O forno foi aquecido até as temperaturas de fusão dos aditivos, o substrato de SiC submergiu no líquido, e em seguida foi marcado as isotermas. O teste de infiltração foi realizado por 5, 10, 30 e 60 minutos para o aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ e 2,5, 5, 30 e 60 minutos para o aditivo $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$, Figura 3.8(b), e em seguida o forno foi resfriado a $30^\circ\text{C}/\text{min}$.

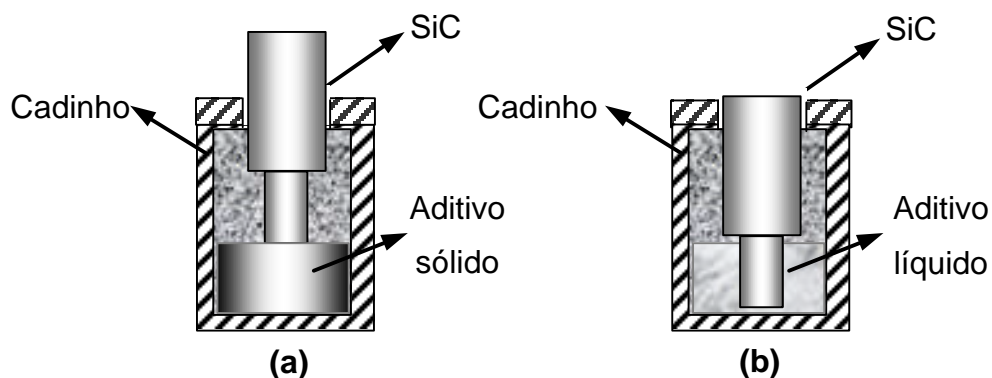


Figura 3.8 - Desenho esquemático do conjunto de substrato de SiC, cadinho e aditivo utilizado na infiltração: (a) antes da fusão do aditivo e (b) depois da fusão do aditivo.

Estes tempos de infiltração foram determinados após inúmeros testes preliminares. A quantidade de líquido formado foi suficiente para infiltrar todo o compacto de SiC, pela região de menor diâmetro, caracterizando uma infiltração unidirecional.

O substrato de SiC foi retirado do cadinho, e a parte inferior do substrato, onde a infiltração não é unidirecional, foi descartada. Somente a parte superior do substrato foi analisada, Figura 3.9.

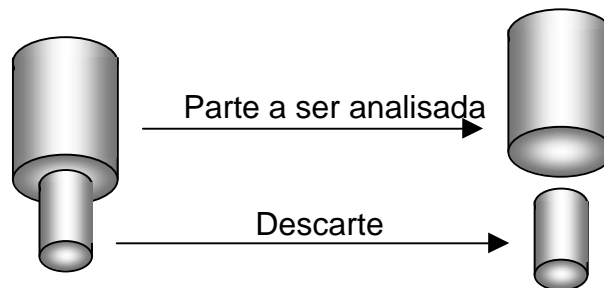


Figura 3.9 - Desenho esquemático do substrato de SiC após o teste de infiltração, indicando o descarte e a parte a ser analisada.

Após a infiltração, a amostra foi embutida a frio, cortada na seção longitudinal e analisada a microestrutura, por MEV; e a composição química por mapeamento em EDS; com o objetivo de verificar o avanço da infiltração em função da posição da amostra. A parte infiltrada foi submetida a teste de microdureza e calculada a tenacidade à fratura. A Figura 3.10 mostra um fluxograma ilustrativo detalhado do teste de infiltração.

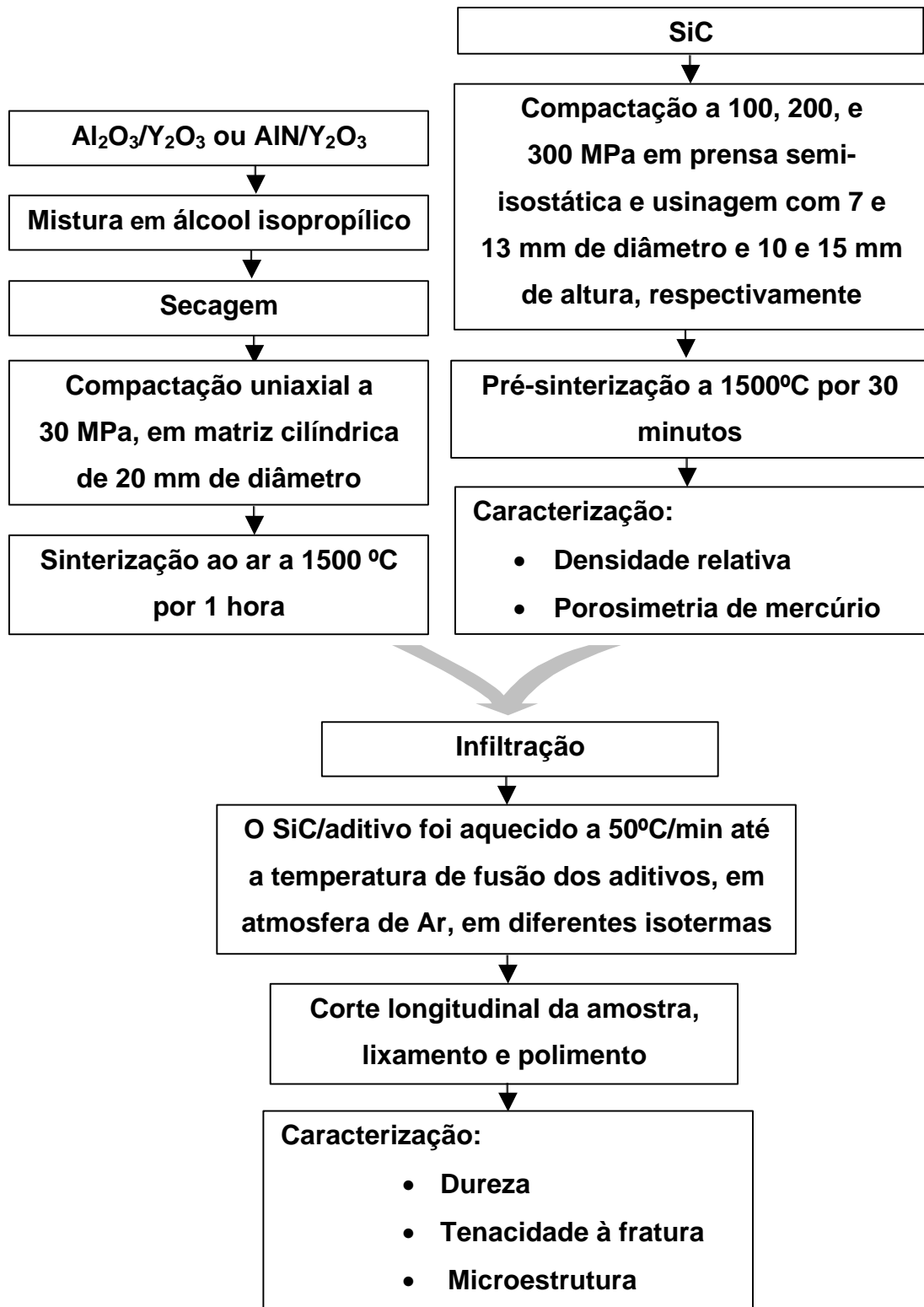


Figura 3.10 - Fluxograma ilustrativo do teste de infiltração e caracterização.

3.2.3 - SiC/aditivos

A Figura 3.11 mostra o fluxograma da preparação da mistura de SiC/aditivo para utilização nas análises térmicas e preparação de corpos de provas sinterizados utilizados nos testes de propriedades mecânicas.

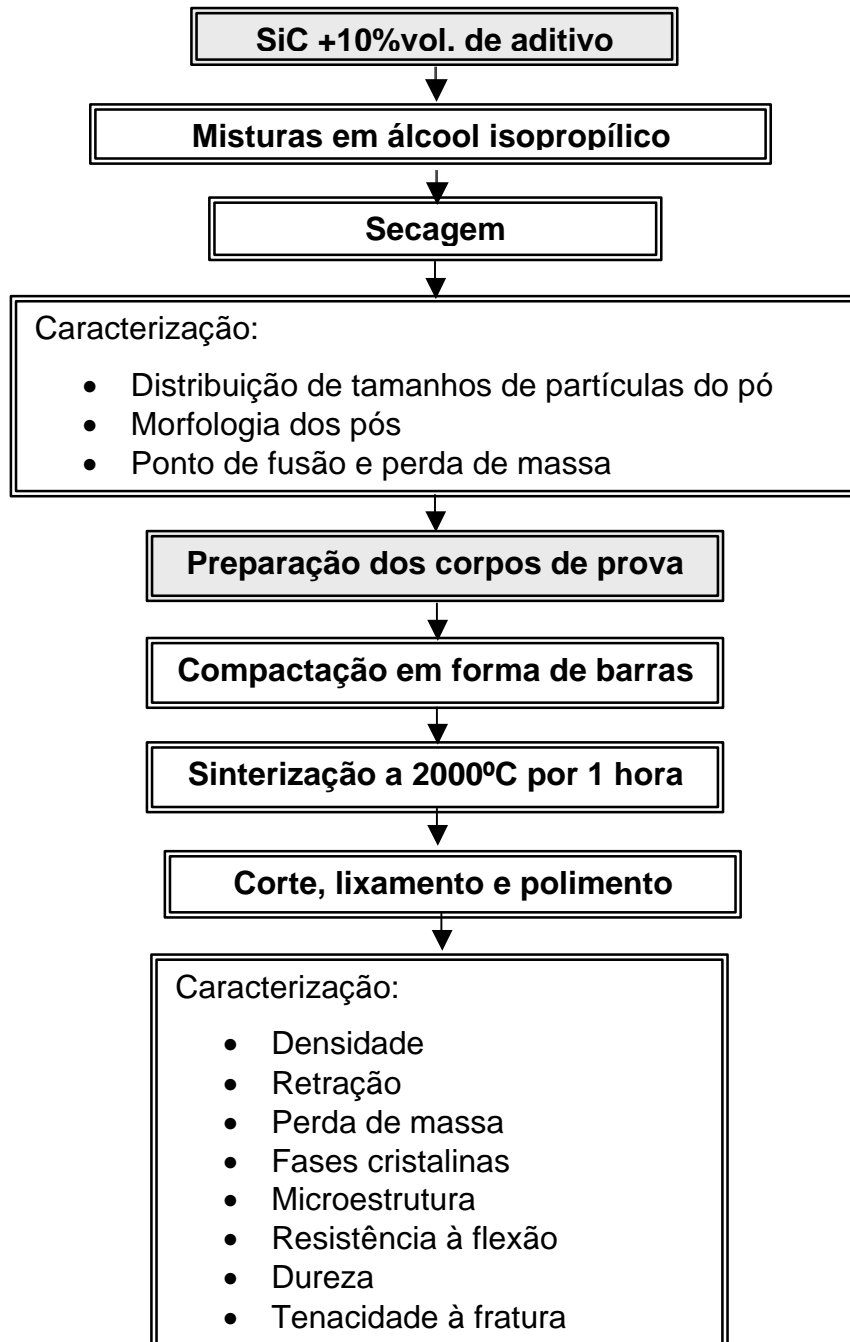


Figura 3.11 - Fluxograma ilustrativo da preparação e caracterização dos pós de SiC/aditivo e das amostras sinterizadas.

3.2.3.1 Preparo e caracterização da mistura de SiC/aditivos

As misturas de SiC/aditivos foram preparadas utilizando-se 10% em volume de aditivo em relação à quantidade de SiC, em moinho de atrição, usando álcool isopropílico, com velocidade de 1000 rpm, durante 6 horas. Essa quantidade de aditivo e os parâmetros utilizados já foram estudados em outros trabalhos (9, 17). A Tabela 3.3 mostra a composição das misturas de SiC/aditivos.

Tabela 3.3 - Composição das misturas de SiC/aditivos

Código	Composição das misturas (% em massa)			
	SiC	Al ₂ O ₃	AlN	Y ₂ O ₃
SAY2	87,02	8,35	0,00	4,63
SNY2	85,96	0,00	1,69	12,35

Os pós foram submetidos a análises de distribuição de tamanhos de partículas. A forma dos pós e a distribuição dos aditivos na mistura foram analisadas utilizando-se MEV com detectores de elétrons secundários e elétrons retroespalhados, para avaliar a forma e distribuição dos aditivos da mistura, respectivamente.

3.2.3.2 Preparação dos corpos de prova de SiC/aditivos

Após o estudo da molhabilidade, infiltração e reações do SiC/aditivos, corpos de prova foram compactados e sinterizados para posterior caracterização quanto à densidade, perda de massa, retração, fases cristalinas, microestrutura, dureza, tenacidade à fratura e resistência à flexão. Foram compactados corpos de prova com dimensões de 48 x 27 x 8 mm³ utilizando a pressão de 300 MPa. A sinterização das barras foram realizadas

em forno de resistência de grafite a 2000°C, com taxa de aquecimento de 15°C/min, e isoterma de 1 h.

As amostras foram retificadas e cortadas com dimensões de aproximadamente 39 x 4 x 3 mm³, lixadas com lixas de 74, 40 e 20 µm, e polidas com pasta de diamante de 15, 9, 6, 3, e 1 µm.

3.2.3.3 Caracterização dos corpos de prova de SiC/aditivos

A densidade relativa a verde dos compactos e das amostras sinterizadas foram determinadas geometricamente, utilizando micrômetro e balança analítica com precisões de 0,01 mm e 10⁻⁵ g, respectivamente. A densidade relativa (D_R) é a razão da massa específica aparente (r_a) pela massa específica real (r_r). A massa específica aparente do pó foi calculada pela regra das misturas, considerando 10% vol. de aditivo:

$$D_R = \frac{r_a}{r_r} \quad (3.2)$$

$$r = \frac{m}{V} \quad (3.3)$$

$$r_a = 0,9r_{SiC} + 0,1r_{aditivo} \quad (3.4)$$

onde m = massa da amostra, V = volume da amostra, r_{SiC} = massa específica do SiC, $r_{aditivo}$ = massa específica do aditivo. Foram considerados os seguintes valores de massa específica para os cálculos (17): $r_{Al_2O_3} = 3,98 \text{ g/cm}^3$, $r_{Y_2O_3} = 5,01 \text{ g/cm}^3$, $r_{AlN} = 3,26 \text{ g/cm}^3$, $r_{SiC} = 3,20 \text{ g/cm}^3$, $r_{Al_2O_3/Y_2O_3} = 3,3095 \text{ g/cm}^3$, e $r_{AlN/Y_2O_3} = 3,3506 \text{ g/cm}^3$.

As massas das amostras foram medidas antes e depois da sinterização, possibilitando calcular a variação de massa (Δm) utilizando a equação (3.5),

onde m_i ou m_f = massa da amostra, cujos índices i e f significam antes e depois da sinterização, respectivamente.

$$\Delta m = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \quad (3.5)$$

Foram realizadas análises de fases das amostras sinterizadas em um difratômetro de raios X da Rich-Seifert & Co. modelo Iso-DEBYEFLEX 1001, do DEMAR-FAENQUIL, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) filtrada com níquel, no intervalo angular $2\theta = 10\text{--}80^\circ$, passo angular $0,05^\circ$ e tempo de contagem 2 segundos. As fases foram identificadas por comparação com as fichas JCPDS.

A forma e distribuição de fases presentes nas superfícies de fratura das amostras sinterizadas foram analisadas por MEV. Antes da observação por microscopia, as amostras foram recobertas com um filme fino de ouro, aproximadamente 7 nm, para tornar suas superfícies condutoras, utilizando-se um sistema de medida da BAL-TEC.

Os testes de dureza Vickers das amostras sinterizadas foram realizados em Microdurômetro, tipo Micromet 2004 da BUEHLER, com ponta piramidal de diamante, sobre as superfícies das amostras polidas, com carga de 2000 kgf e tempo de indentação de 30 segundos. O resultado de dureza Vickers é obtido pela medida direta das diagonais da impressão causada pela indentação Vickers.

O método utilizado para a medida da tenacidade à fratura foi o da indentação Vickers (indentação e medida das trincas), conhecido como método ICL (*Indentation Crack Length*). Para isso, foi medido o tamanho médio das trincas formadas nos vértices da impressão da superfície da amostra, a partir do meio da impressão, e calculada a tenacidade à fratura por meio da Equação (2.77), de Antis *et al*, conforme a Tabela 2.2.

Os testes de resistência à flexão foram realizados nas amostras em forma de barras de $40 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$, polidas com pasta de diamante até $1 \text{ }\mu\text{m}$ em uma das faces e foram lixados todos os “cantos vivos” para diminuir ao máximo

possível os defeitos superficiais. Para realizar o teste de resistência à flexão foi utilizada uma máquina de ensaios universal tipo servo-hidráulica-MTS, modelo 810.23M do DEMAR-FAENQUIL. A velocidade de carregamento foi de 0,5 mm/min, tempo de aquisição de 0,1 s, à temperatura ambiente. Embora o ensaio de resistência à flexão por quatro pontos seja mais preciso que por três, o tamanho de suporte compatível ao tamanho da amostra foi o de três pontos, sendo os espaçamentos dos roletes de 20/10, conforme a Norma B41-104 (França). Este ensaio gera dados de carga *versus* deslocamento, dos quais pelo valor da carga máxima de ruptura pode-se calcular a resistência à flexão utilizando-se a Equação (2.86), Tabela 2.3.

Também foram analisadas as superfícies de fratura, por meio de MEV, com objetivo de complementar as informações obtidas nas análises realizadas nas superfícies polidas.

3.2.4 Análise térmica

Os pós dos aditivos AY2 e NY2, do SiC, e das misturas de SiC/AY2 e SiC/NY2 foram submetidos a ATG e ATD de alta temperatura, num equipamento de análise térmica da marca SETARAM, modelo Setsys 24-TG-ATD, do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo - ARAMAR, em Iperó-SP.

O objetivo desta análise foi quantificar as perdas de massa por evaporação dos aditivos isolados, para posterior comparação com as perdas devido às transformações físicas e/ou reações químicas desses com o SiC, durante a sinterização, pois até agora os trabalhos experimentais têm mostrado resultados de perdas de massa, mas nenhuma quantificação parcial foi realizada, mostrando qual é o principal responsável por esta perda: se é a evaporação dos componentes ou dos produtos gasosos gerados pelas reações químicas.

Aproximadamente 16 mg de pós de cada mistura foram colocados em cadinhos de tungstênio e aquecidos até 2000°C com taxa de aquecimento de

10°C/min. Foram obtidos termogramas de diferença de temperatura por temperatura e variação de massa por temperatura. Os picos exotérmicos da ATD em conjunto com a perda de massa da ATG indicam mudança de estado. Outros picos podem ser referentes a reações dos aditivos ou do SiC com os aditivos.

3.2.5 Simulação termodinâmica

Para estudar as reações químicas tão citadas na literatura como responsáveis pela perda de massa durante a sinterização do SiC, foram analisadas as curvas de ATG e ATD obtidas anteriormente, juntamente com as reações e o resultado da simulação termodinâmica computacional realizada pelo Prof. Dr. Ihle, Fraunhofer Institut - Alemanha. Foram realizadas simulações para os sistemas listados a seguir, nas temperaturas de 1700, 1800, 1900 e 2000°C:

85 SiC + 4 Al₂O₃ + Y₂O₃ a 0,1 MPa de Ar

85 SiC + 4 Al₂O₃ + Y₂O₃ a 1,0 MPa de Ar

85 SiC + 4 Al₂O₃ + Y₂O₃ + 10 MPa de Ar

4 Al₂O₃ + Y₂O₃ a 0,1 MPa de Ar

4 Al₂O₃ + Y₂O₃ a 1,0 MPa de Ar

4 Al₂O₃ + Y₂O₃ a 10 MPa de Ar

As quantidades 4Al₂O₃ + Y₂O₃ referem-se ao eutético AY2, que já foi usada no estudo da molhabilidade e da infiltração. A composição 85 SiC + 4 Al₂O₃ + Y₂O₃ equivale a 10% em volume na mistura 4Al₂O₃ + Y₂O₃ com SiC. O programa termodinâmico utilizado foi o FatSage conjuntamente com os bancos de dados SGTE (*Scientific Group Thermodata Europe*), SGPS e SGSL. Com os resultados numéricos encontrados, foram plotados gráficos de logaritmo da fugacidade *versus* temperatura recíproca (1/T) para verificar os gases possíveis de serem formados numa determinada pressão e temperatura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são abordados os principais resultados do trabalho, os quais foram divididos em duas partes. Na primeira parte são apresentados e discutidos os resultados dos estudos da molhabilidade, de infiltração e perda de massa, incluindo toda a caracterização das amostras em cada etapa, que definiu as melhores condições para obtenção das amostras sinterizadas. Na segunda parte é apresentada e discutida a sinterização e a caracterização das amostras de SiC/aditivos.

4.1 MOLHABILIDADE

Nos tópicos a seguir são apresentados e discutidos, mais detalhadamente, os testes de molhabilidade dos aditivos AY e NY no SiC em atmosfera de argônio e/ou nitrogênio. Embora foram capturadas aproximadamente 50 imagens durante cada teste de molhabilidade, foram selecionadas apenas nove para representar os eventos mais significativos. Os ângulos de contato foram medidos utilizando todas as imagens, e plotado um gráfico de ângulo de contato *versus* temperatura e ângulo de contato *versus* tempo. Foi também realizada uma análise microestrutural e composicional de cada amostra.

4.1.1 Caracterização das Placas de SiC

As placas de SiC utilizadas para os testes de molhabilidade foram caracterizadas quanto à densidade relativa, rugosidade e microestrutura. O teste de rugosidade foi realizado com o objetivo de avaliar a superfície da placa de SiC, uma vez que defeitos superficiais podem influenciar na molhabilidade.

As placas de SiC foram analisadas por MEV com o objetivo de avaliar a microestrutura e a porosidade na superfície.

As placas de SiC apresentaram aproximadamente 99% de densidade relativa, medida pelo método geométrico. A alta densidade do SiC permite o estudo da molhabilidade dos aditivos sem considerável infiltração do líquido.

Foi medida a rugosidade em três regiões distintas da superfície das placas de SiC polidas, o qual foi verificado que não apresentaram rugosidade, utilizando-se ponta com curvatura de 5 μm . Isto significa que se existir alguma rugosidade nas placas de SiC devem ser menores que 5 μm , a qual não deve influenciar significativamente os resultados de molhabilidade.

A Figura 4.1 mostra a micrografia obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados, da superfície das placas de SiC. A microestrutura do SiC apresenta grãos com forma equiaxiais e tamanho médio de aproximadamente 4 μm . Como a densidade das placas de SiC é alta, os pontos pretos mostrados na micrografia são provenientes do polimento e ataque químico utilizados para revelar a microestrutura para a análise em MEV.

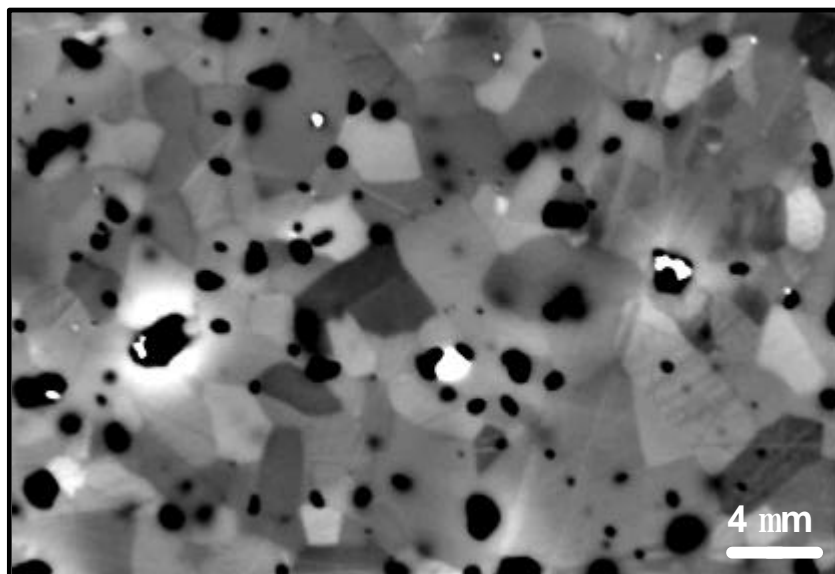


Figura 4.1 - Micrografia da superfície das placas de SiC obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados.

4.1.2 Testes de Molhabilidade do Aditivo AY1 em Atmosferas de Argônio e de Nitrogênio

A Figura 4.2 mostra algumas imagens capturadas durante o teste de molhabilidade, em atmosfera de argônio, da amostra AY1. Em (a), a imagem da esfera do aditivo AY1 sobre o substrato de SiC a 840°C, cujas dimensões são as mesmas obtidas na temperatura ambiente, ou seja, o aditivo possui 4 mm de diâmetro e o SiC 10x10x5 mm³, aproximadamente.

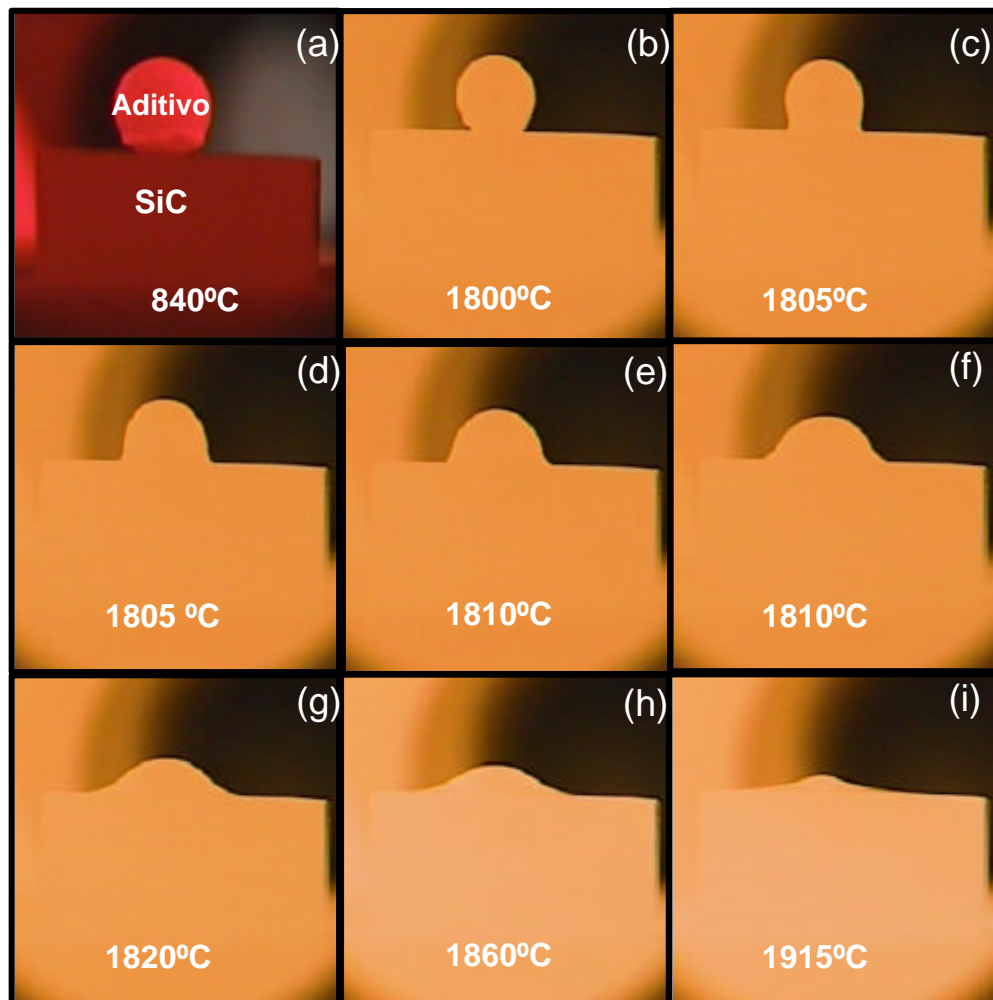


Figura 4.2 - Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo AY1 sobre uma placa de SiC, em atmosfera de argônio, nas temperaturas indicadas na figura.

Na Figura 4.2(b) tem-se uma retração de 45,6% nas dimensões do aditivo, comparado com a temperatura ambiente, em aproximadamente 1800°C. Em (c), 1805°C, começa a formação do primeiro pescoço entre o aditivo e a placa de SiC, e a partir daí o aditivo começa a espalhar-se sobre a placa de SiC, e continua até que em (i) se considera o menor ângulo de contato, a 1915°C.

A Figura 4.3 mostra algumas imagens capturadas durante o teste de molhabilidade do aditivo AY1 em atmosfera de nitrogênio.

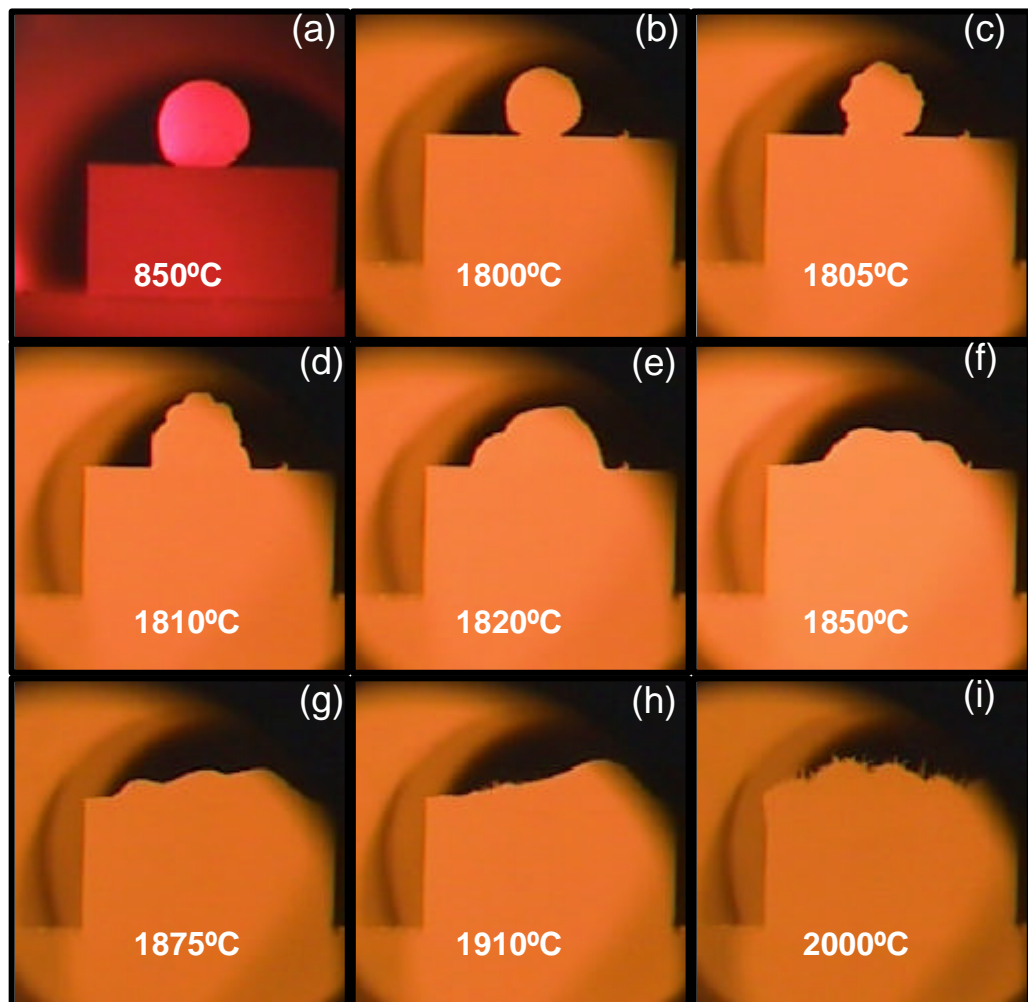


Figura 4.3– Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo AY1 no placas de SiC, em atmosfera de nitrogênio, nas temperaturas indicadas.

O aditivo AY1 retraiu 34,8% a 1800°C e em 1805°C começa a formação do primeiro pescoço do aditivo, assim como a formação de bolhas. Como se pode observar, elas estouram e se formam continuamente, e mesmo a 2000°C, ainda estão presentes, dificultando a medição do ângulo de contato. Na superfície da amostra, durante o resfriamento, pode-se observar a formação de “Wiskers”, provavelmente devido à evaporação/condensação do aditivo.

Como foi mencionado no capítulo 2, há várias reações que podem ocorrer durante o aquecimento dos aditivos, e também deste com o SiC, gerando compostos gasosos. Durante o teste de molhabilidade, tanto em atmosfera de argônio como de nitrogênio, estes produtos gasosos são liberados da amostra. Porém, em argônio não há a formação de bolhas, mas ocorre em nitrogênio. O nitrogênio da atmosfera provavelmente dissolve no líquido tornando-o mais viscoso que quando comparado com a atmosfera de argônio. Estando o líquido mais viscoso (24, 59), os gases gerados das reações terão mais dificuldade de serem liberados para a atmosfera, formando enormes bolhas continuamente no líquido, até que cesse a vaporização.

Após os testes de molhabilidade em atmosfera de argônio e nitrogênio, a amostra de AY1/SiC foi cortada perpendicularmente, embutida a frio, lixada e polida, e as microestruturas foram obtidas por MEV no modo de elétrons retroespalhados e são mostradas na Figura 4.4.

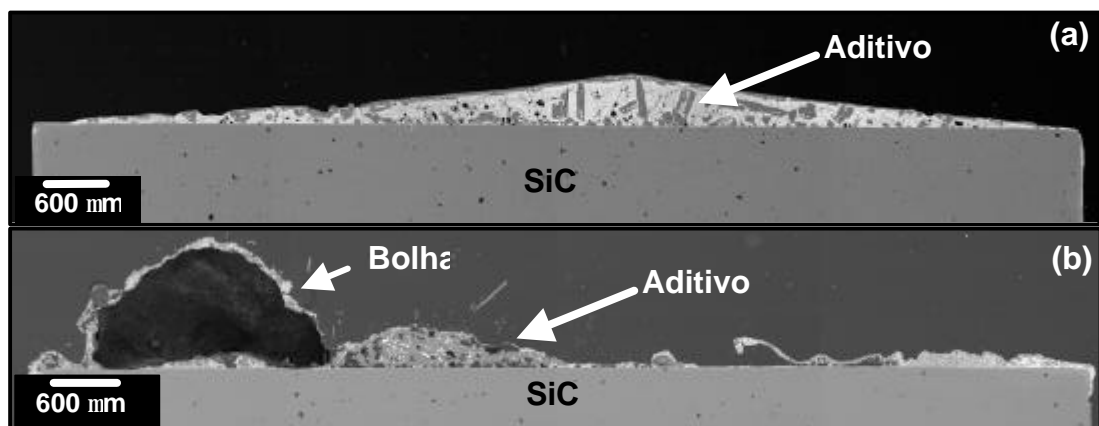


Figura 4.4 - Micrografia, obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados, do corte perpendicular da amostra AY1 sobre as placas de SiC após o teste de molhabilidade em atmosfera de argônio (a) e nitrogênio (b).

Pode-se observar um espalhamento suavizado do aditivo sobre o SiC em atmosfera de argônio, com a formação de pequenos poros e nenhuma bolha. Mas em atmosfera de nitrogênio o espalhamento não se apresenta suavizado, pois formam-se alguns poros e bolhas bem pronunciadas.

A interface SiC/AY1 e o aditivo AY1 são mostrados na Figura 4.5. Pode-se observar na Figura 4.5(a) que não ocorreu nenhuma dissolução do SiC no aditivo em atmosfera de argônio, pois não apresenta nenhuma fase intermediária na interface aditivo/SiC. Além disso, observa-se que na superfície do aditivo e na interface aditivo/SiC foram segregados grãos cinza escuro.

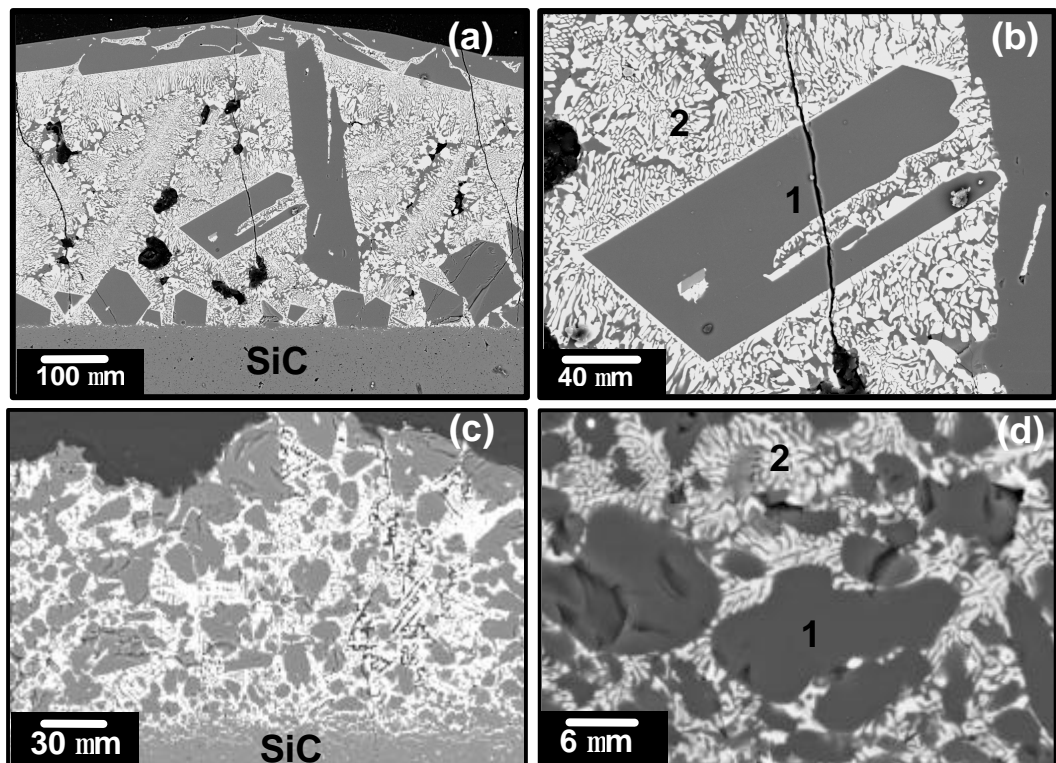


Figura 4.5– Micrografia obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados mostrando: (a) e (b) a interface AY1/SiC e AY1 em atmosfera de argônio, e (c) e (d) a interface AY1/SiC e AY1 em atmosfera de nitrogênio, respectivamente.

Na Figura 4.5(b) pode-se melhor observar essa região cinza escura, chamada de (1), a qual é caracterizada como precipitado primário de Al_2O_3 ,

pois foram identificados os elementos Al e O por EDS. Isto já era esperado, uma vez que a composição de AY1 está à esquerda do eutético, ou seja, é uma composição rica em Al_2O_3 . Na região indicada como (2) foram identificados por EDS os elementos Al, Y, C e O, onde pode-se observar uma microestrutura característica de eutético, ou seja, com lamelas alternadas provavelmente composta das fases Al_2O_3 e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ previstas no diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$. A presença de carbono nas análises de EDS é compreensível, pois existe CO/C na atmosfera do forno, devido sua resistência ser de grafite.

As fotomicrografias (c) e (d) da Figura 4.5 mostram a ampliação do corte longitudinal da interface SiC/AY1 e o aditivo AY1 em atmosfera de nitrogênio, onde pode-se observar que também não existe dissolução do SiC no aditivo, assim como apresentam os mesmos elementos nas regiões (1) e (2) obtidos pela análise de EDS em atmosfera de argônio. No entanto, a morfologia do AY1 após resfriamento apresenta-se bem distinta em função da atmosfera. Os precipitados primários apresentam-se com forma retangular quando submetido ao teste de molhabilidade em atmosfera de argônio e com formato equiaxial em atmosfera de nitrogênio. Provavelmente, a taxa de nucleação dos precipitados primários em atmosfera de nitrogênio é maior que em atmosfera de argônio, fazendo com que os precipitados não cresçam preferencialmente numa direção.

4.1.3 Testes de Molhabilidade do Aditivo AY2 em Atmosferas de Argônio e de Nitrogênio

As imagens capturadas durante o teste de molhabilidade do aditivo AY2, em atmosfera de argônio e nitrogênio, apresentaram-se semelhantes às da amostra AY1. A Figura 4.6 mostra algumas imagens capturadas durante o teste de molhabilidade, em atmosfera de argônio, da amostra AY2. Em (a) pode-se observar o sistema aditivo/SiC dentro do forno a aproximadamente 820°C , em (b) pode-se observar uma retração nas dimensões do aditivo de 42,9% em

1780°C, em (c) começa a formação do primeiro pescoço do aditivo no SiC a 1785°C e em (f) considera-se que ocorreu a fusão do aditivo a 1800°C. O espalhamento do aditivo líquido sobre o substrato de SiC se prossegue, até que em (i) obtém-se o menor ângulo de contato a 1815°C.

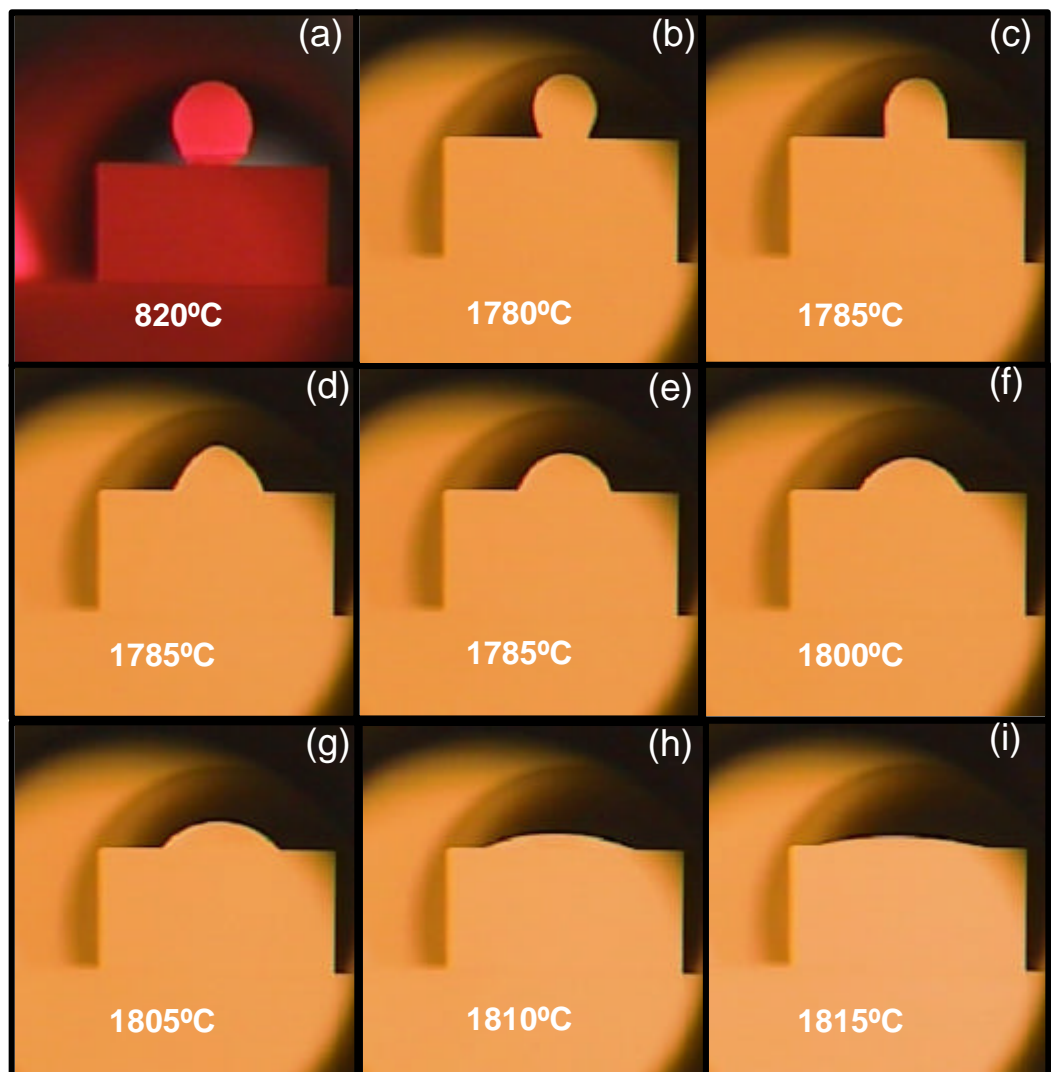


Figura 4.6– Imagens, obtidas pela câmara CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo AY2 no substrato de SiC, em atmosfera de argônio, nas temperaturas indicadas.

A Figura 4.7 mostra algumas imagens capturadas durante o teste de molhabilidade, em atmosfera de nitrogênio, do aditivo AY2. Em (a) pode-se observar o sistema aditivo/SiC dentro do forno a 860°C, em (b) nota-se uma retração nas dimensões do aditivo de 58,0% a aproximadamente 1785°C, em (c) começa a formação do primeiro pescoço do aditivo, assim como a formação das bolhas a 1800°C. Elas estouraram e se formam continuamente até que em 1830°C, em (i), percebe-se pouca quantidade de aditivo e mesmo assim apresentam bolhas, impedindo a medida do ângulo de contato.

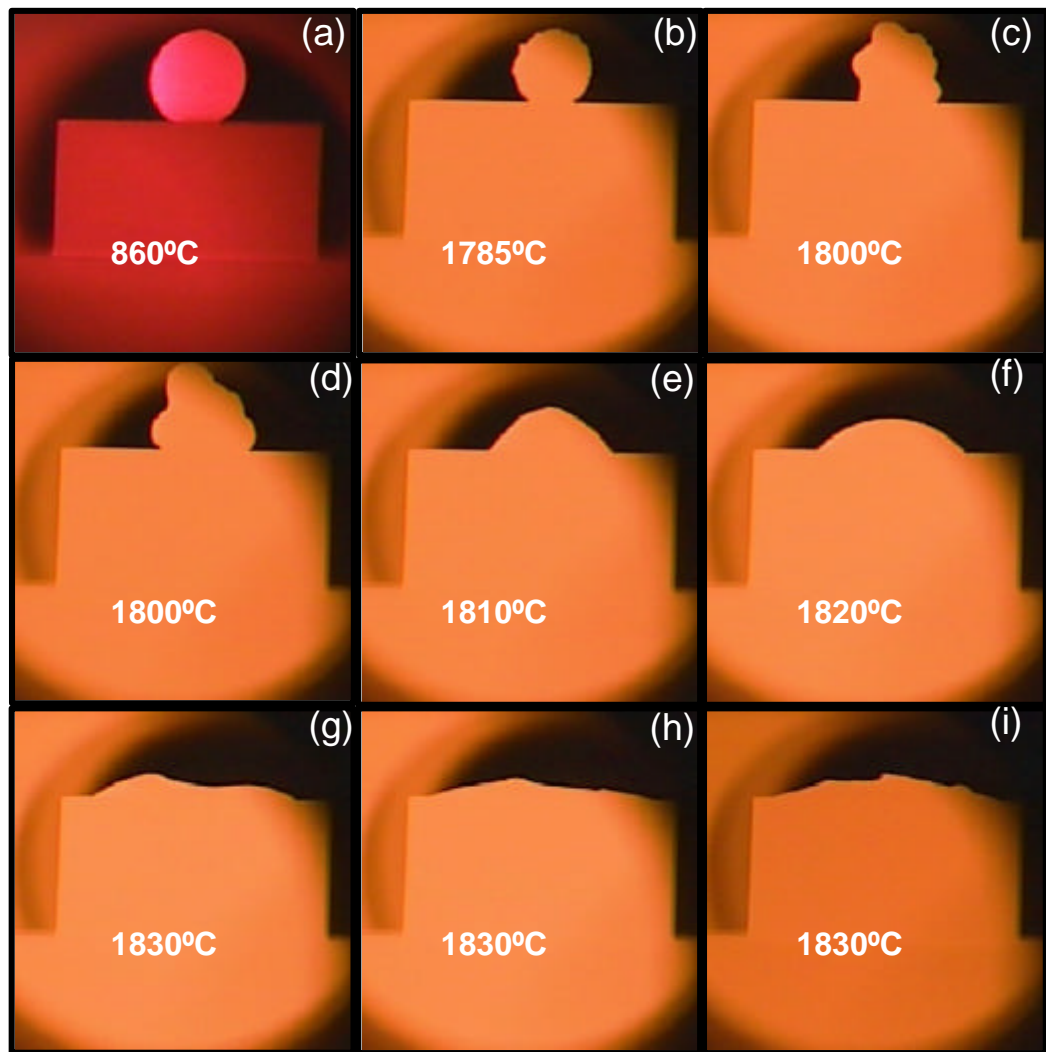


Figura 4.7– Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo AY2 no substrato de SiC, em atmosfera de nitrogênio, nas temperaturas indicadas.

Após os testes de molhabilidade em atmosfera de argônio e nitrogênio, a amostra AY2/SiC foi cortada perpendicularmente, embutida a frio, lixada e polida. As microestruturas foram obtidas por MEV no modo de elétrons retroespalhados e são apresentadas na Figura 4.8. Pode-se observar um espalhamento suavizado do aditivo sobre o SiC, com a formação de poucos poros ou bolhas quando submetido a atmosfera de argônio, Figura 4.8 (a). A região ausente no aditivo, indicada pela seta foi devido ao destacamento de material durante a preparação ceramográfica. O espalhamento do aditivo sobre o SiC em atmosfera de nitrogênio não se apresenta suavizado, com a formação de alguns poros e bolhas bem pronunciadas, como indicada pela seta da Figura 4.8 (b).

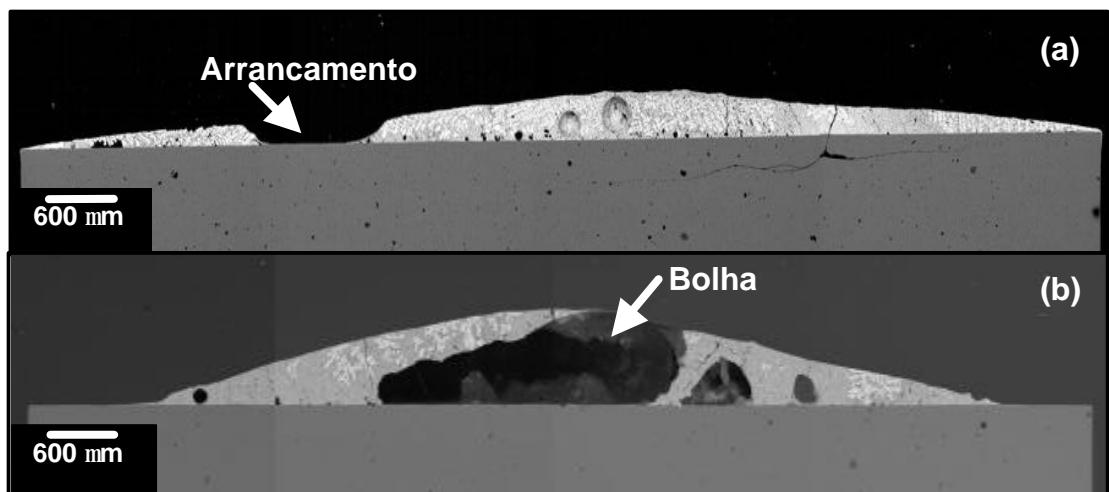


Figura 4.8– Micrografia, obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados, do corte longitudinal do aditivo AY2 sobre as placas de SiC após o teste de molhabilidade em atmosfera de argônio (a) e nitrogênio (b).

Ampliações, também realizada por MEV, mostrando a interface SiC/AY2 e o aditivo AY2, em atmosferas de argônio e de nitrogênio, são mostradas na Figura 4.9. Pode-se observar na Figura 4.9 (a) e (c) que não ocorreu nenhuma dissolução do SiC no aditivo, pois não apresenta nenhuma fase intermediária como interface. Em (b) e (d) observa-se uma microestrutura bem homogênea,

onde em (1) e em (2) foram identificados por EDS os elementos Al, Y, C e O. Porém, (1) possivelmente é caracterizado como precipitado primário de $Y_3Al_5O_{12}$ e em (2) pode-se perceber uma microestrutura característica de eutético, ou seja, com lamelas alternadas composta, provavelmente, das fases Al_2O_3 e $Y_3Al_5O_{12}$.

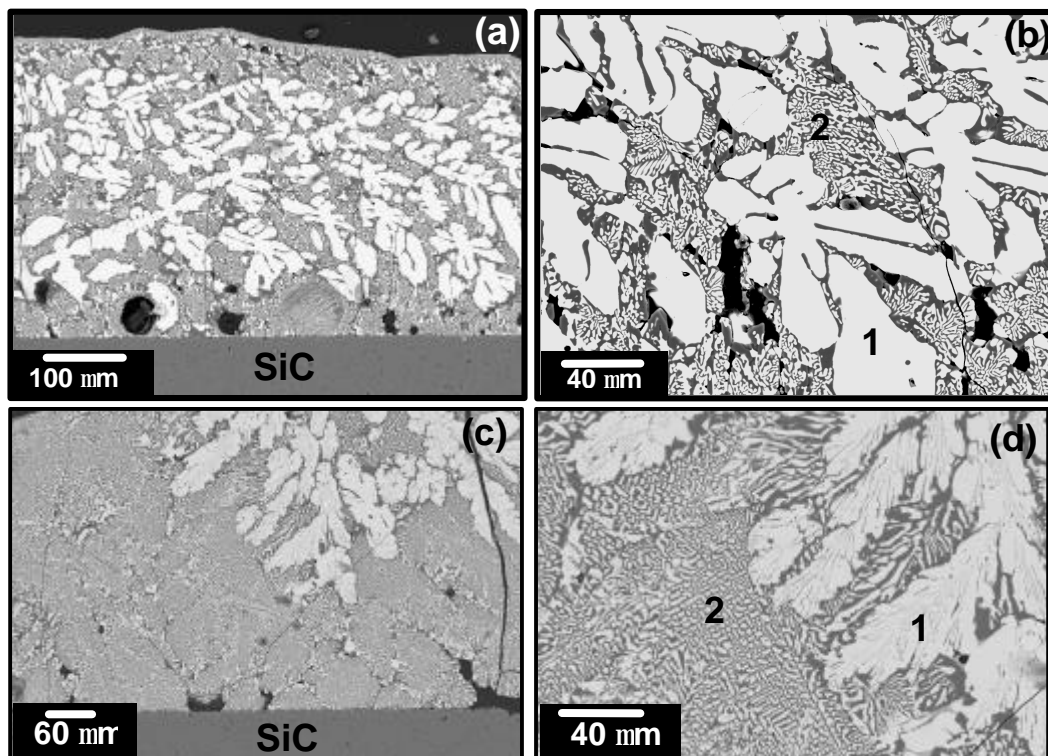


Figura 4.9– Micrografia obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados mostrando: (a) e (b) a interface AY2/SiC e AY2 em atmosfera de argônio, e (c) e (d) a interface AY2/SiC e AY2 em atmosfera de nitrogênio, respectivamente.

Embora a composição inicial de AY2 seja a eutética, de acordo com o diagrama de fases do sistema Al_2O_3/Y_2O_3 , depois do teste de molhabilidade formaram-se os precipitados primários, o que não era esperado. Isto é um forte indicativo de que durante o aquecimento, formaram-se produtos gasosos provenientes do Al_2O_3 , deslocando a composição do sistema para à direita, ou seja, para a região rica em Y_2O_3 , tanto em atmosfera de argônio quanto em nitrogênio. Esta vaporização é muito citada na literatura, sendo que muitos

autores atribuem-na à reação do aditivo, que provoca a formação de compostos gasosos como, por exemplo, Al_2O_3 , CO , entre outros. Este estudo da microestrutura é fundamental para contribuir na avaliação da perda de massa e reações, que serão discutidas mais adiante neste trabalho.

4.1.4 Testes de Molhabilidade do Aditivo AY3 em Atmosferas de Argônio e Nitrogênio

A Figura 4.10 mostra algumas imagens capturadas durante o teste de molhabilidade, em atmosfera de argônio, do aditivo AY3.

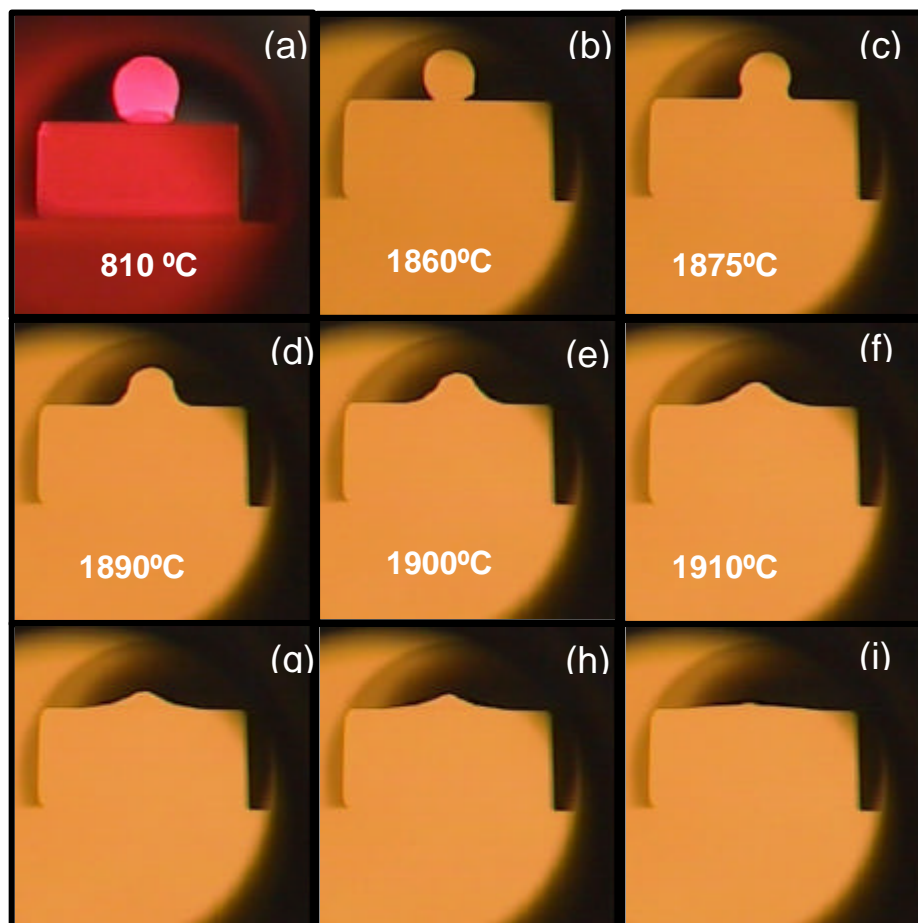


Figura 4.10– Imagens, obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo AY3 no substrato de SiC, em atmosfera de argônio, nas temperaturas indicadas.

Em (a) pode-se observar o sistema aditivo/SiC dentro do forno a 810°C, em (b) a retração nas dimensões do aditivo de 62,7% a aproximadamente 1860°C, em (c), começa a formação do primeiro pescoço do aditivo a 1875°C e em (d) considera-se que ocorreu a fusão do aditivo, em aproximadamente 1890°C. O espalhamento do aditivo líquido sobre o substrato de SiC prossegue, até que em (i) obtém-se o menor ângulo de contato a 1920°C.

A Figura 4.11 mostra algumas imagens capturadas durante o teste de molhabilidade, em atmosfera de nitrogênio, da amostra AY3.

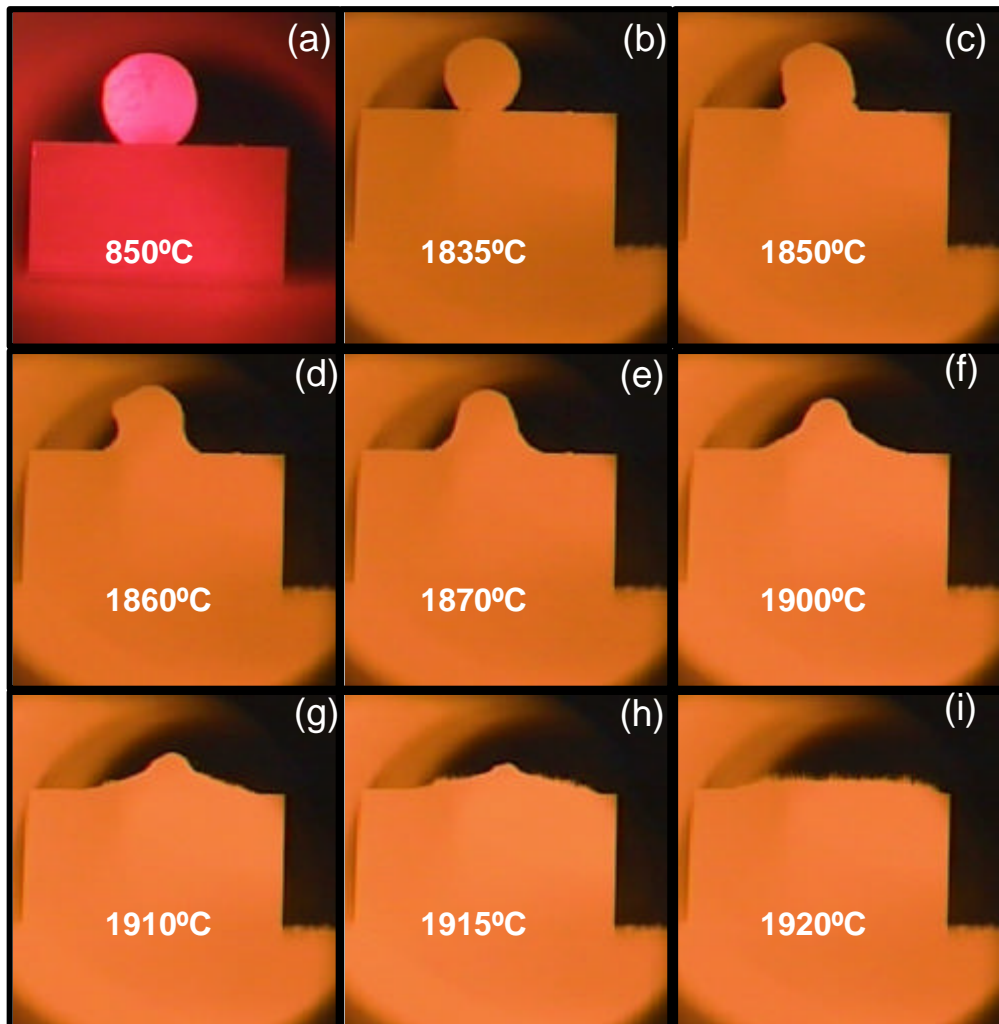


Figura 4.11– Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo AY3 no substrato de SiC, em atmosfera de nitrogênio, nas temperaturas indicadas.

Em (a) pode-se observar o sistema aditivo/SiC dentro do forno a 850°C, em (b) ocorre uma retração nas dimensões do aditivo de 61,3% em 1835°C. Em (c) começa a formação do primeiro pescoço do aditivo a 1850°C, assim como a formação de bolhas no aditivo, embora menos expressivo do que nos aditivos AY1 e AY2. Essas bolhas estouram e se formam continuamente até que em (i), 1920°C, aparentemente apresentam um menor ângulo de contato. Na superfície da amostra durante o resfriamento pode-se observar a formação de “Wiskers”, provavelmente devido à evaporação-condensação do aditivo.

As imagens capturadas durante o teste de molhabilidade do aditivo AY3, em atmosfera de argônio e nitrogênio, apresentam-se semelhantes às da amostra AY1. A única diferença do espalhamento do aditivo AY3 com as demais é que o formato da gota não está tão arredondado como nos aditivos AY1 e AY2. Isto pode ter acontecido devido à presença de uma maior quantidade de sólido (Y_2O_3) contido no líquido, uma vez que AY3 encontra-se num eutético de maior ponto de fusão que as amostras AY1 e AY2. A amostra AY3, com maior quantidade de Y_2O_3 é menos influenciada pela atmosfera de nitrogênio, apresentando menor formação de bolhas que as outras composições.

Após os testes de molhabilidade em atmosfera de argônio e nitrogênio, as amostras AY3/SiC foram cortadas perpendicularmente, embutidas a frio, lixadas e polidas. As microestruturas foram obtidas por MEV no modo de elétrons retroespalhados e são apresentadas na Figura 4.12.

Pode-se observar que para a atmosfera de argônio, Figura 4.12(a), o espalhamento do aditivo sobre o SiC é suavizado, com a formação de poucos poros ou bolhas. A região ausente no aditivo, indicada pela seta, foi devido ao destacamento de material durante a preparação ceramográfica. A Figura 4.12(b) mostra o espalhamento não suavizado do AY3 no SiC, com a presença de bolhas, como indicado pela seta.

Ampliações, também realizadas por MEV, mostrando a interface SiC/AY3 e o aditivo AY3 são mostradas na Figura 4.13.

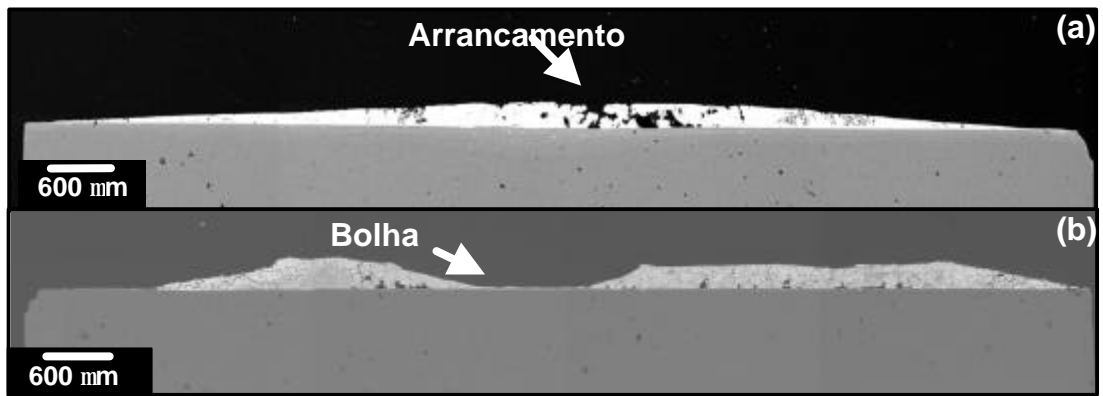


Figura 4.12– Micrografia, obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados, do corte longitudinal da amostra AY3 sobre o placas de SiC após o teste de molhabilidade em atmosfera de argônio (a) e nitrogênio (b).

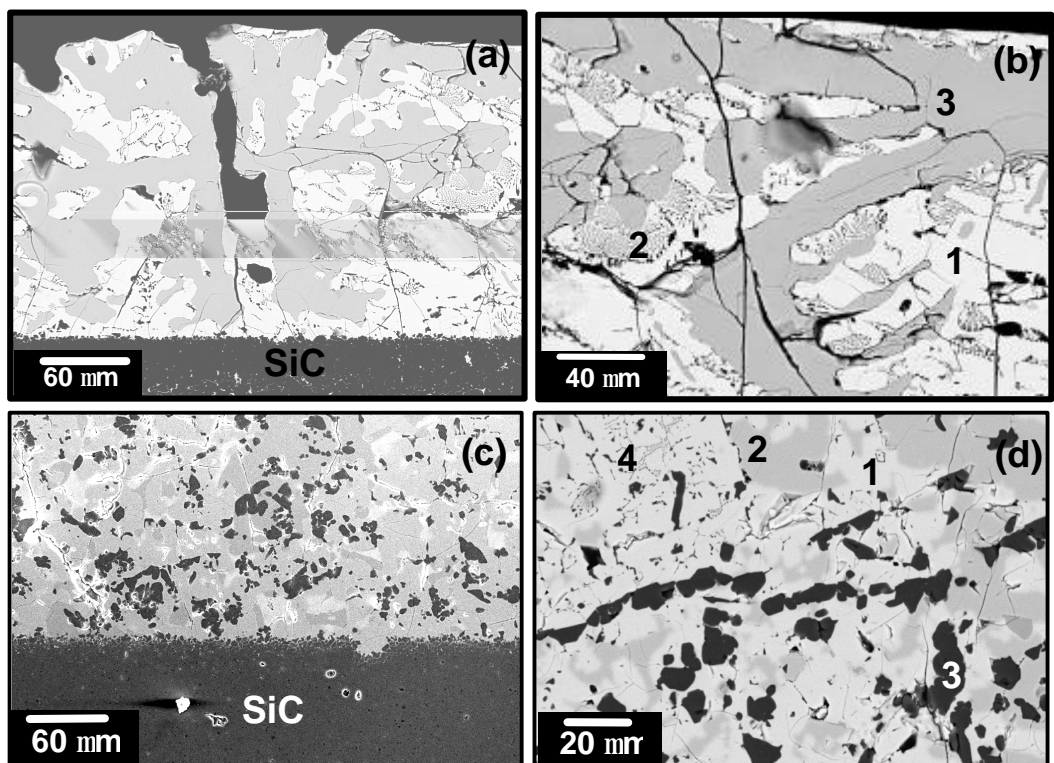


Figura 4.13– Micrografia obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados mostrando: (a) e (b) a interface AY3/SiC e AY3 em atmosfera de argônio, e (c) e (d) a interface AY3/SiC e AY3 em atmosfera de nitrogênio, respectivamente.

Percebe-se em (a) e (c), ou seja, em atmosfera de argônio e nitrogênio, respectivamente, que não ocorreu dissolução do SiC no aditivo, pois não apresenta fase intermediária como interface. Em (b) nota-se uma microestrutura heterogênea, onde em (1), (2) e (3) foram identificados por EDS os elementos Al, Y e O. As regiões (1) e (3) são óxidos compostos de Al, Y e O, sendo que (3) é mais rico em Al e com contraste mais escuro, portanto, possivelmente é a fase $Y_3Al_5O_{12}$. Em (2) pode-se observar uma microestrutura característica de eutético, ou seja, com lamelas alternadas composta das fases (1) e (3).

Na Figura 4.13(d) observa-se uma microestrutura heterogênea um pouco diferente de (b). Em (1) foram identificados por EDS os elementos C, Al, Y e O, em (2) Y, Al e O, em (3) Al e N, e em (4) N, O, Al, Si e Y. As regiões (1) e (2) possivelmente são óxidos compostos dos elementos citados anteriormente, mas de difícil identificação das respectivas fases. Em (3) tem-se o AlN, indicando que, provavelmente, o nitrogênio da atmosfera foi adsorvido na superfície do líquido e em seguida reagiu com este, formando a fase AlN, conforme a equação (2.55). A adsorção/reação do nitrogênio pode ser identificada somente na amostra AY3, pois esta composição funde em uma temperatura mais elevada, tendo maior tempo para a adsorção/reação do nitrogênio com o líquido que as outras composições. Pode-se observar poucas regiões com microestrutura característica de eutético, região (4).

4.1.5 Avaliação do comportamento do ângulo de contato dos aditivos AY com a temperatura

Considerando que todos os aditivos submetidos ao teste de molhabilidade em atmosfera de nitrogênio apresentaram superfície irregular e formação de bolhas, só foram possíveis as medidas do ângulo de contato nos aditivos testados em atmosfera de argônio. A Figura 4.14 mostra as curvas do ângulo de contato (θ) *versus* temperatura (T) dos aditivos AY1, AY2 e AY3, em atmosfera de argônio.

Pode-se observar que o ângulo de contato decresce com o aumento da temperatura para todos os aditivos, porém, os comportamentos das curvas são diferentes entre si. As equações (4.1), (4.2) e (4.3) são fórmulas obtidas do ajuste matemático obtidos pelo programa Origin 6.0, para os aditivos AY1, AY2 e AY3, respectivamente. A temperatura de fusão de cada composição considerada no ajuste das curvas foi a determinada pelo diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$.

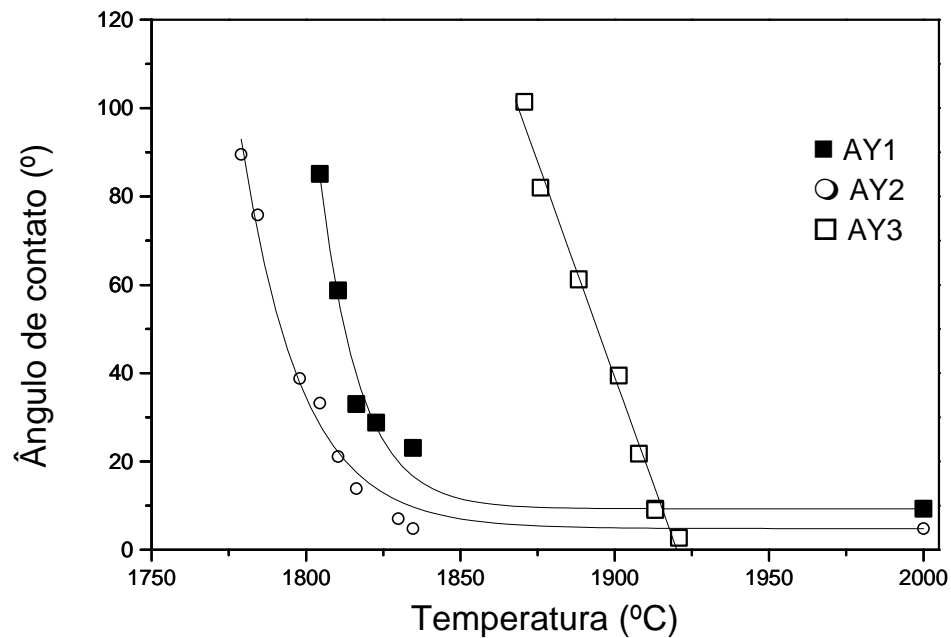


Figura 4.14– Comportamento do ângulo de contato (θ) versus temperatura (T) para os aditivos AY1, AY2 e AY3 em SiC, em atmosfera de argônio.

$$q_{AY1} = 9,3 + 84,2e^{-0,08(T-1826)} \quad (4.1)$$

$$q_{AY2} = 4,8 + 88,2e^{-0,05(T-1826)} \quad (4.2)$$

$$q_{AY3} = 101,4 - 1,9(T - 1870) \quad (4.3)$$

A equação (4.4) descreve, de uma forma geral, o comportamento dos aditivos AY1, AY2, onde q_{\min} é o ângulo de contato mínimo, $(\theta_{\min} + \theta_i)$ representa o ângulo de contato inicial quando $T=T_0$, T_0 corresponde à temperatura eutética utilizando o diagrama de fases, e α_D é o fator de decaimento exponencial da curva. A inflexão da curva indica o completo molhamento do aditivo, na temperatura T_m . O aditivo AY3 tem comportamento linear de θ em função de T .

$$q = q_{\min} + q_i \exp[-\alpha_D (T - T_0)] \quad (4.4)$$

A Tabela 4.1 mostra os valores de θ_{\min} , $(\theta_{\min} + \theta_i)$, α_D , e T_m para cada aditivo e as fases presentes numa faixa de temperatura de $T_0 \leq T \leq T_m$, de acordo com o diagrama de fases.

Tabela 4.1 - Valores de θ_{\min} , θ_i , α_D , T_m e as fases presentes para cada aditivo.

Aditivo	q_{\min}	q_i	$\alpha_D (^{\circ}\text{C})^{-1}$	$T_m (^{\circ}\text{C})$	$T_0 (^{\circ}\text{C})$	Fases
AY1	9,3	84,2	0,08	1850	1826	Líquido + Al_2O_3
AY2	4,8	88,2	0,05	1840	1826	Líquido
AY3	0	101,4	-	1922	1870	Líquido

As curvas de θ versus T para os aditivos AY1 e AY2 mostram comportamentos similares, exibindo um decaimento exponencial. Porém, AY2, composição eutética de menor temperatura de fusão ($T_0=1826^{\circ}\text{C}$), apresenta boa molhabilidade ($\theta_{\min} \approx 5^{\circ}$) e maior taxa de decaimento que AY1 e AY3, pois forma um maior volume de líquido na temperatura de fusão. O comportamento do aditivo AY3 é diferente comparado com os outros dois, exibindo um decaimento linear. A composição AY3 é rica em YAG, e a temperatura de fusão é mais alta que as anteriores ($T_0=1870^{\circ}\text{C}$), pois pertence a uma outra faixa de composição eutética. Embora AY3 tenha fundido em temperatura mais alta,

apresenta melhor molhabilidade ($\theta_{\min} \approx 0^\circ$). É importante lembrar que pelo fato de não ter ocorrido dissolução do SiC nos líquidos AY, a molhabilidade depende somente de fatores físicos, e as composições eutéticas apresentam melhores resultados.

4.1.6 Avaliação do comportamento do ângulo de contato dos aditivos AY com o tempo

A avaliação do ângulo de contato com o tempo deve ser realizada em composições e temperaturas em que exista somente líquido. São indicadas a composição eutética e uma temperatura aproximadamente 50°C acima da temperatura de fusão, de acordo com o diagrama de fases, para garantir a existência somente de líquido. A Figura 4.15 mostra a curva do ângulo de contato em função do tempo (t) para o aditivo AY2 (composição eutética) a $T=1850^\circ\text{C}$.

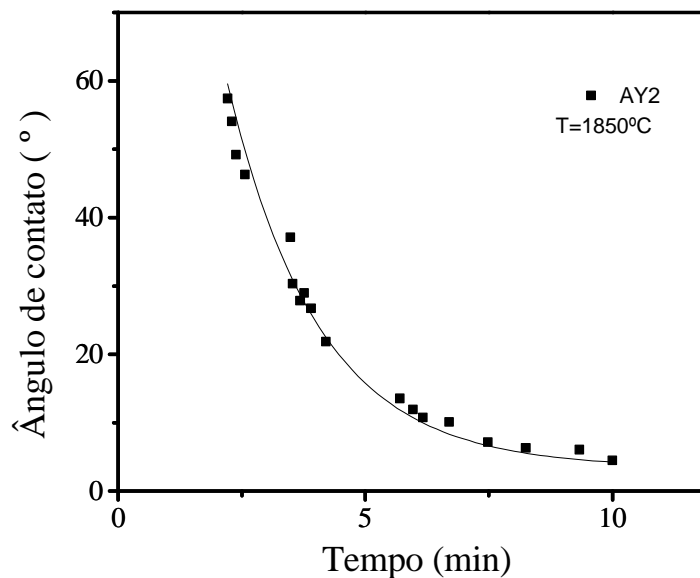


Figura 4.15– Comportamento do ângulo de contato (θ) *versus* tempo (t) para o aditivo AY2 a 1850°C .

A Equação (4.5) representa o ajuste dos dados experimentais, mostrando um decaimento exponencial para o θ_{AY2} versus t . O ângulo de contato inicial é de $\theta_i=57,4^\circ$, e o valor do fator de decaimento desta curva é $\alpha_t = 0,6 \text{ min}^{-1}$. Pode-se observar que o ângulo de contato decresce rapidamente nos primeiros 5 minutos, pois no início do teste de molhabilidade a energia livre total do sistema é alta, e quando a gota começa a molhar o substrato de SiC vai diminuindo a energia do sistema devido o aumento da interface sólido/líquido.

$$q_{AY2}(t) = q_i \exp(-a_t t) \quad (4.5)$$

Considerando a Equação (4.5), o tempo necessário para alcançar o completo molhamento, ($\theta = 0^\circ$), é estimado ser 13,3 min para os aditivos AY2.

4.1.7 Teste de molhabilidade do Aditivo NY1 em atmosferas de argônio e nitrogênio

A Figura 4.16 mostra algumas imagens capturadas durante o teste de molhabilidade, em atmosfera de argônio, do aditivo NY1. Na Figura 4.16 (a) pode-se observar o sistema aditivo/SiC dentro do forno, a 780°C , em (b) uma retração nas dimensões do aditivo de 51% em aproximadamente 1830°C , em (c) começa a formação do primeiro pescoço do aditivo a 1840°C , quando considera-se que ocorreu a fusão. O espalhamento do aditivo sobre o substrato de SiC prossegue, até que em (i) obtém-se o menor ângulo de contato a 1870°C .

A Figura 4.17 mostra algumas imagens capturadas durante o teste de molhabilidade do aditivo NY1, em atmosfera de nitrogênio. Na Figura 4.17 (a) pode-se observar o sistema aditivo/SiC dentro do forno a 835°C , em (b) uma retração nas dimensões do aditivo de 56% em 1805°C . Em (c) começa a formação do primeiro pescoço do aditivo a 1890°C , assim como começa a formação das bolhas. Essas bolhas estouram e se formam continuamente até

que em (i), 1960°C, o sistema aparentemente apresenta um menor ângulo de contato, embora não possa ser medido devido à presença delas.

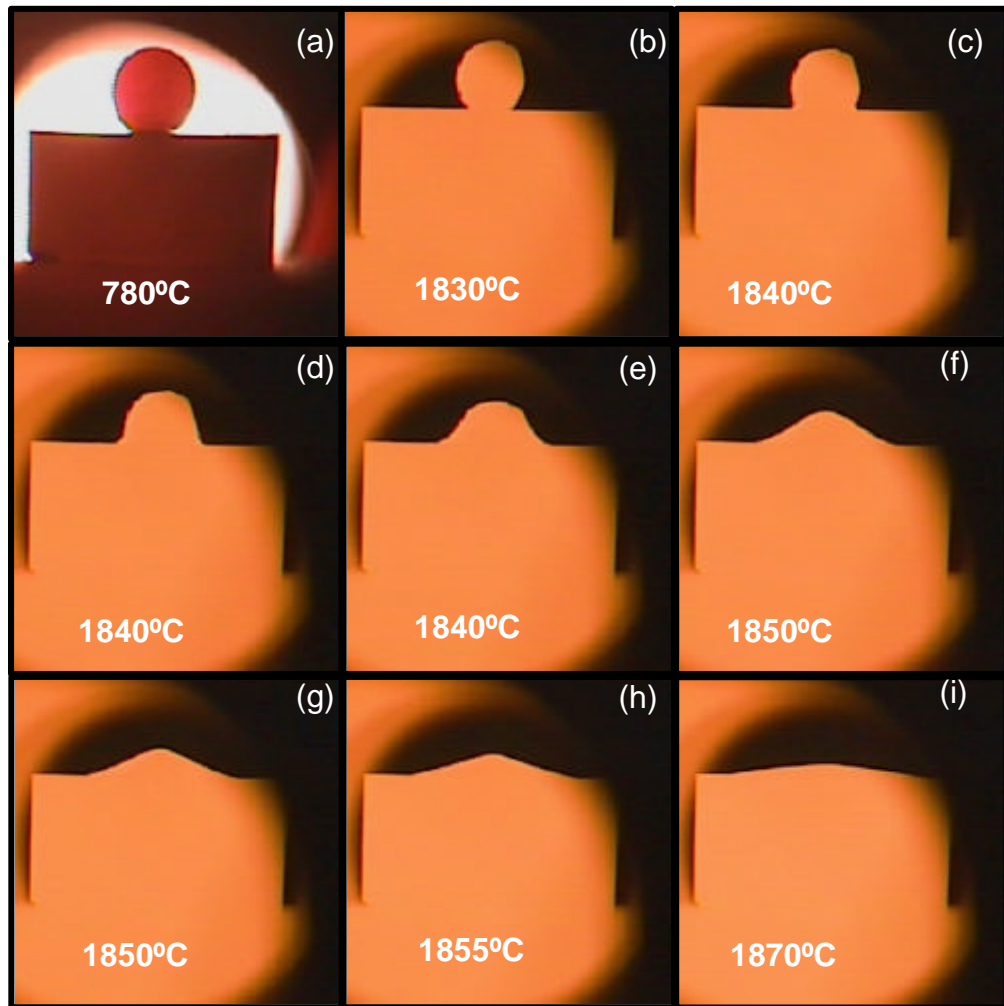


Figura 4.16– Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo NY1 no substrato de SiC, em atmosfera de argônio, nas temperaturas indicadas na figura.

Após os testes de molhabilidade em atmosfera de argônio e nitrogênio, o SiC/NY1 foi cortado perpendicularmente, embutido a frio, lixado e polido. As microestruturas foram obtidas por MEV no modo de elétrons retroespalhados e são apresentadas na Figura 4.18.

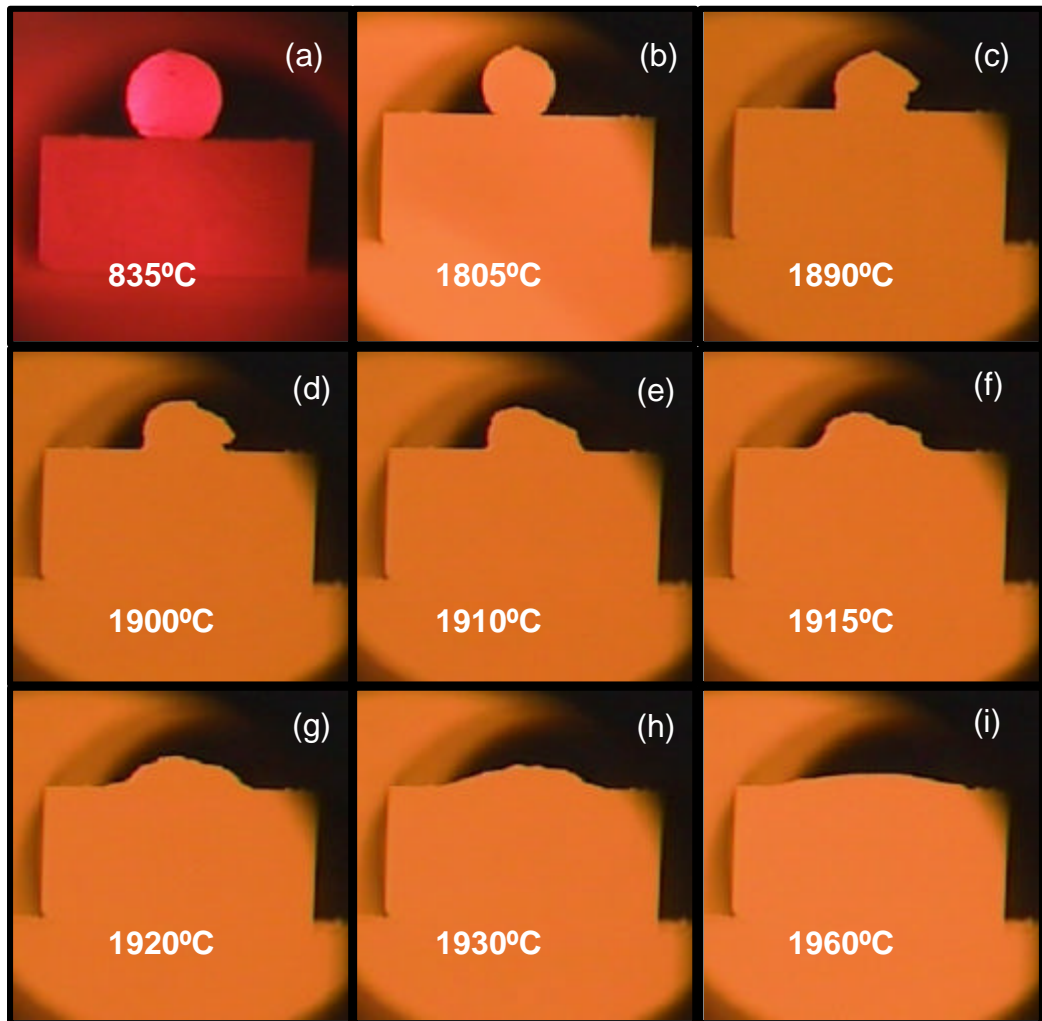


Figura 4.17– Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo NY1 no substrato de SiC, em atmosfera de nitrogênio, nas temperaturas indicadas.

Pode-se observar um espalhamento suavizado do aditivo sobre o SiC em atmosfera de argônio, com a formação de poros e muitas trincas no aditivo, Figura 4.18 (a). Porém, o espalhamento não se apresenta suavizado em atmosfera de nitrogênio, mas formou poucas trincas e poros. As trincas no aditivo NY1 em atmosfera de argônio provavelmente são formadas devido à decomposição do AlN, conforme a equação (2.70). Quando o NY1 é submetido à atmosfera de nitrogênio essas trincas não aparecem, pois a pressão de nitrogênio evita a decomposição do AlN, de acordo com a equação 2.70.

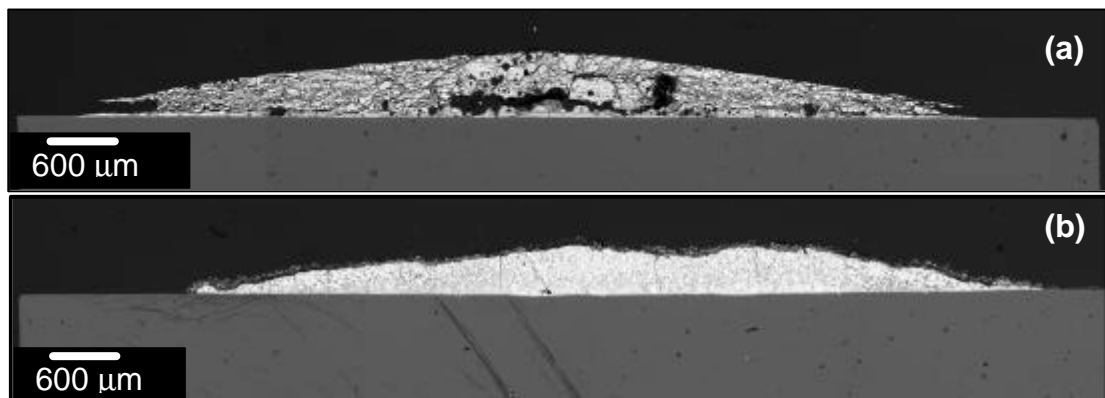


Figura 4.18 - Micrografia, obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados, do corte longitudinal da amostra NY1 sobre o substrato de SiC após o teste de molhabilidade em atmosfera de argônio (a) e nitrogênio (b).

Aplicações realizadas em MEV, mostrando a interface SiC/NY1 e o aditivo NY1 são exibidas na Figura 4.19. Pode-se observar que ocorreu pouca dissolução do SiC no aditivo, tanto em atmosfera de argônio quanto de nitrogênio, Figura 4.19 (a) e (c). No aditivo NY1 sob atmosfera de argônio, Figura 4.19 (b), observa-se uma microestrutura heterogênea, onde em (1) foram identificados por EDS os elementos Y, C e O, em (2) os elementos Al, O, C, e Y, e em (3) foram identificados os elementos Al, N, C com pequena quantidade de O, Si e Y. De acordo com o diagrama de fases do sistema AlN/Y₂O₃, deveriam aparecer as fases AlN e Y₂O₃ com característica de eutético e também precipitados primários de AlN. Porém, a amostra não apresenta característica de eutético. Provavelmente a região (1) e (2) são óxidos compostos dos elementos identificados por EDS, e em (3) a fase AlN. Na amostra submetida a atmosfera de nitrogênio, Figura 4.19(d), observa-se uma microestrutura heterogênea, onde em (1) foram identificados por EDS os elementos C, N, O e Y, em (2) apareceram C, N, O, Al, Si e Y, e em (3) foram identificados os elementos Al, C, N e pouca quantidade de Si e Y. Desta forma, acredita-se que nas regiões (1) e (2) apresentaram-se óxidos distintos formados pelos elementos identificados por EDS, e em (3) a fase AlN, e em (4) poucas regiões eutéticas.

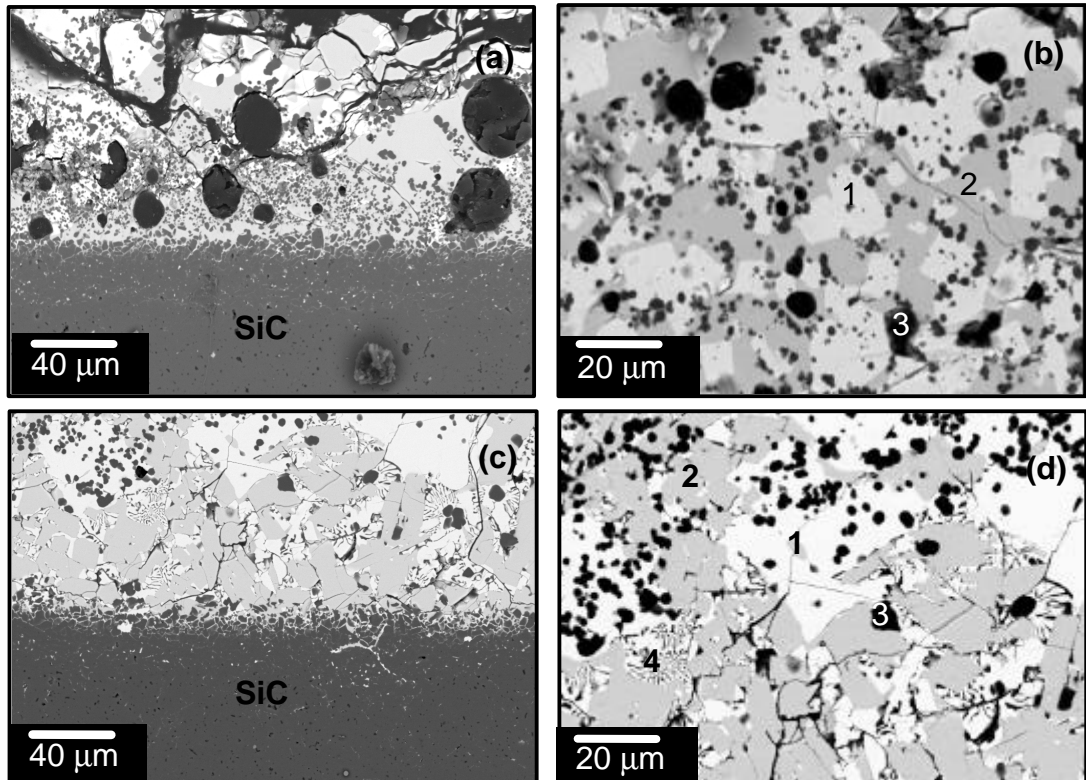


Figura 4.19– Micrografia obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados mostrando: (a) e (b) a interface NY1/SiC e NY1 em atmosfera de argônio, e (c) e (d) a interface NY1/SiC e NY1 em atmosfera de nitrogênio, respectivamente.

4.1.8 Testes de molhabilidade do Aditivo NY2 em atmosferas de argônio e nitrogênio

A Figura 4.20 mostra algumas imagens capturadas durante o teste de molhabilidade, em atmosfera de argônio, do aditivo NY2.

Na Figura 4.20 (a) pode-se observar o sistema aditivo/SiC dentro do forno a 850°C, em (b) uma retração de 43% a 1835°C, em (c) começa a formação do primeiro pescoço do aditivo a 1870°C e em (e) considera-se que ocorreu a fusão do aditivo em aproximadamente 1910°C. O espalhamento do aditivo líquido sobre o substrato de SiC prossegue, até que em (i) obtém-se o menor ângulo de contato a 1920°C.

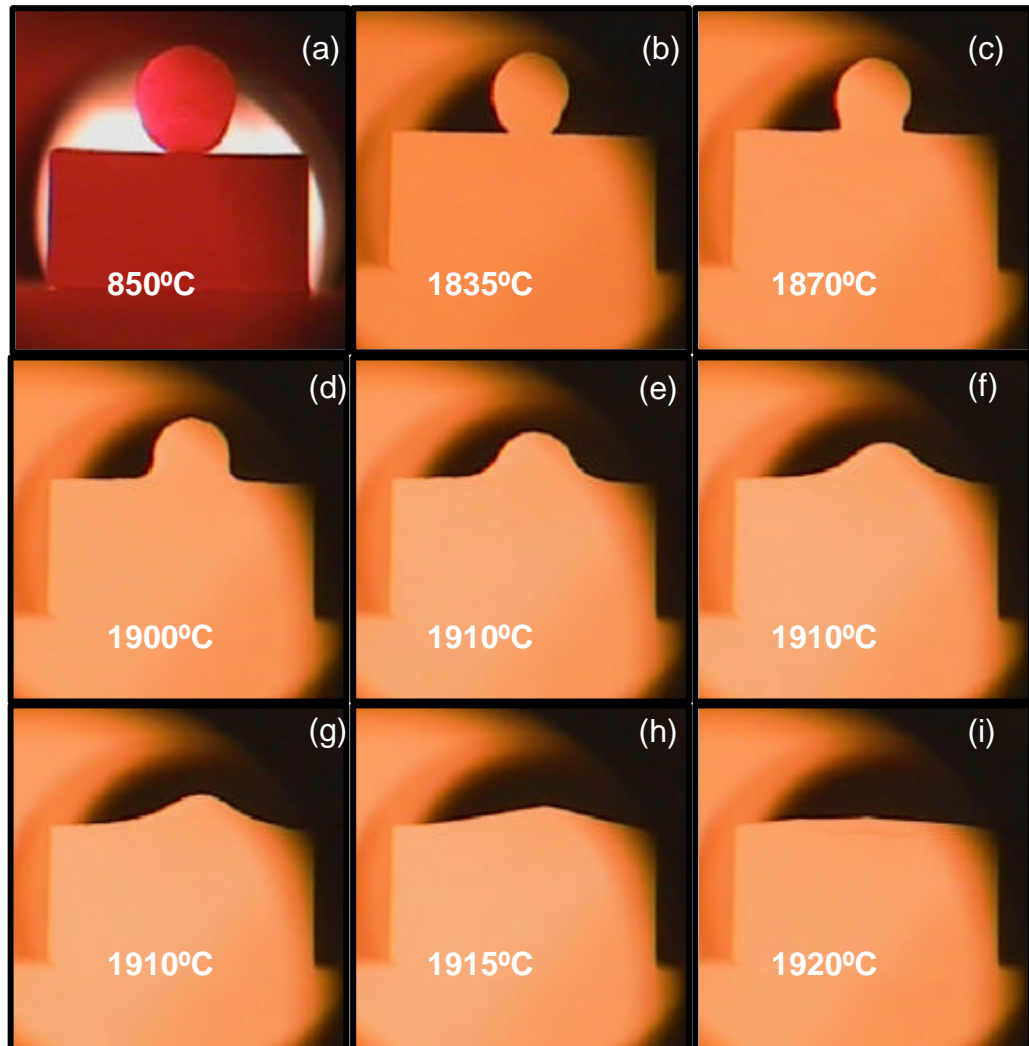


Figura 4.20– Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo NY2 no substrato de SiC, em atmosfera de argônio, nas temperaturas indicadas.

A Figura 4.21 mostra algumas imagens capturadas durante o teste de molhabilidade, em atmosfera de nitrogênio, do aditivo NY2.

Na Figura 4.21 (a) pode-se observar o sistema aditivo/SiC dentro do forno a 800°C, em (b) pode-se observar uma retração nas dimensões do aditivo de 64% em 1890°C, em (c), a 1920°C, começa a formação do primeiro pescoço do aditivo, assim como a formação das bolhas, embora menos expressiva que no aditivo NY1. A amostra NY2 parece ter menos influência da atmosfera de nitrogênio, e por conseqüência apresenta menor formação de bolhas que a

composição NY1. Essas bolhas estouraram e se formam continuamente até que em (i), 1965°C, o sistema aparentemente apresenta um menor ângulo de contato, embora não possa ser medido devido à presença das bolhas.

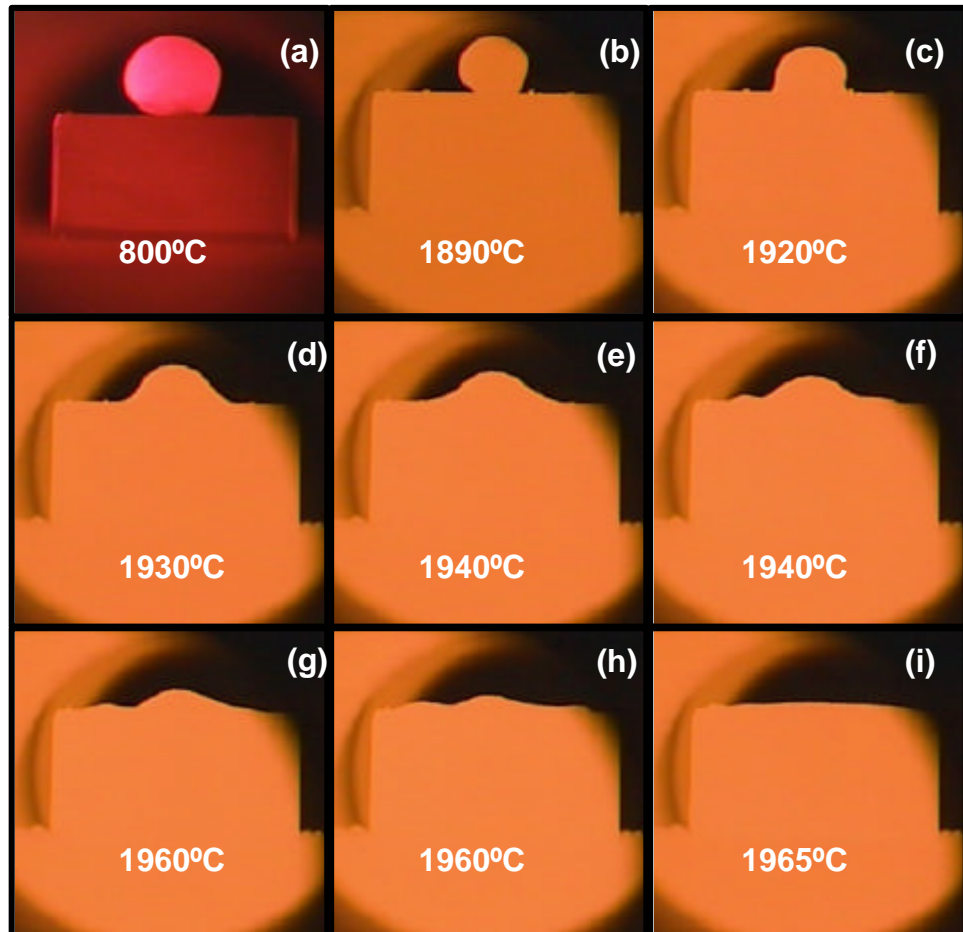


Figura 4.21 - Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo NY2 no substrato de SiC, em atmosfera de nitrogênio, nas temperaturas indicadas.

Após os testes de molhabilidade em atmosfera de argônio e nitrogênio, a placa molhada pelo aditivo NY2 foi cortada perpendicularmente, embutida a frio, lixada e polida. As microestruturas foram obtidas por MEV no modo de elétrons retroespalhados e são apresentadas na Figura 4.22.

Pode-se observar um espalhamento suavizado do aditivo sobre o SiC em atmosfera de argônio, Figura 4.22 (a), com a formação de alguns poros ou bolhas no aditivo, além de apresentar muitas trincas. O espalhamento do aditivo sobre o SiC em atmosfera de nitrogênio não se apresenta suavizado, devido à formação de alguns poros e bolhas bem pronunciadas, Figura 4.22 (b). A superfície de contato do SiC/NY2 mostra um declive no centro da amostra, principalmente em atmosfera de nitrogênio, indicando que ocorreu a dissolução do SiC no NY2 líquido, como indicado pela seta.

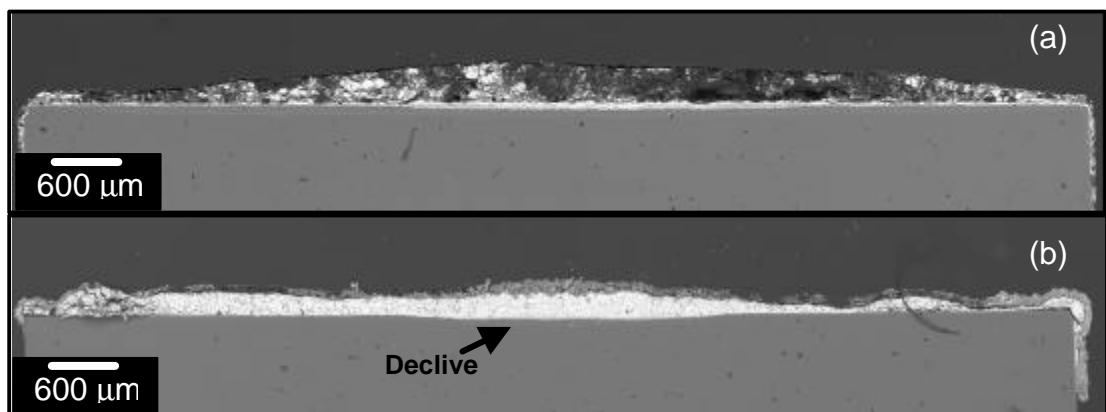


Figura 4.22– Micrografia, obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados, do corte longitudinal da amostra NY2 sobre o substrato de SiC após o teste de molhabilidade em atmosfera de argônio (a) e nitrogênio (b).

A Figura 4.23 mostra as micrografias da interface SiC/NY2 e do aditivo NY2, também realizada por MEV no modo de elétrons retroespalhados. Pode-se observar em (a) e em (c) que ocorreu considerável dissolução do SiC no aditivo em atmosfera de argônio e nitrogênio, pois apresenta camada intermediária como interface.

Observa-se na região superior indicada pela seta na Figura 4.23 (a), uma interface composta de aditivo (branco) e grãos de SiC (cinza escuro) com forma característica de precipitado formado após a dissolução. A região inferior à interface é composta de grãos de SiC com pequenos pontos brancos, indicando uma possível difusão do aditivo no SiC. Na Figura 4.23(b) percebe-se uma

microestrutura heterogênea, onde em (1) foram identificados por EDS os elementos C, N, O, Si e Y, e em (2) os elementos C, O, Al e Y. Pode-se notar poucas regiões com características de eutético como mostrado em (1) e também regiões bastante irregulares e fraturadas de difícil identificação, como mostrado em (2).

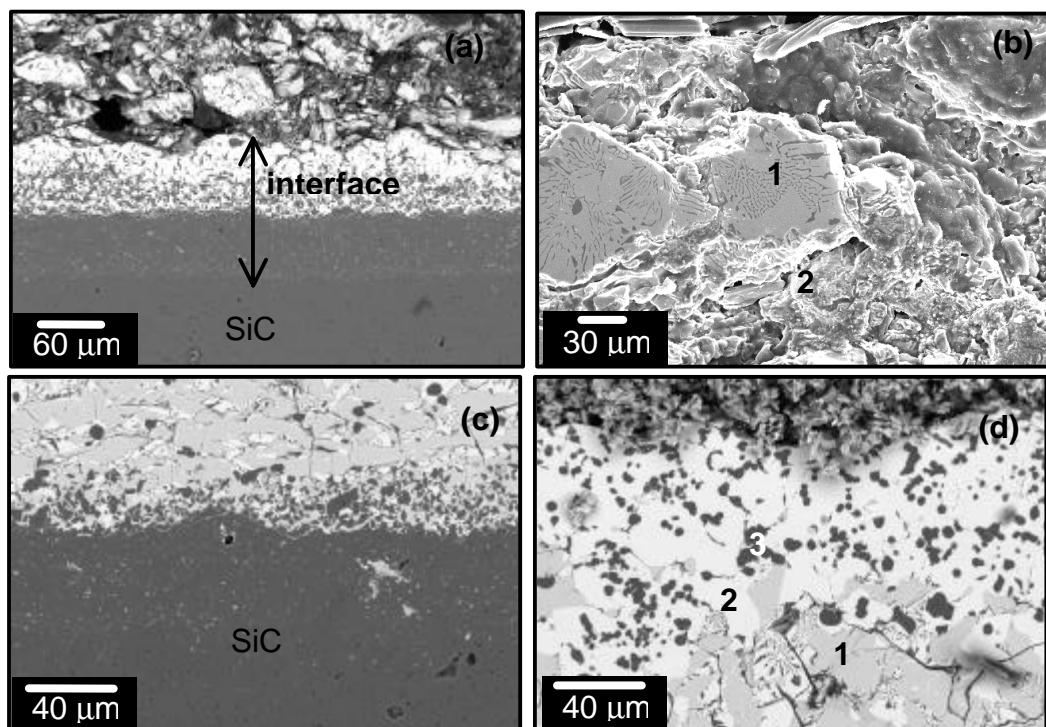


Figura 4.23– Micrografia obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados mostrando: (a) e (b) a interface NY2/SiC e NY2 em atmosfera de argônio, e (c) e (d) a interface NY2/SiC e NY2 em atmosfera de nitrogênio, respectivamente.

Na Figura 4.23(d), para atmosfera de nitrogênio, observa-se uma microestrutura heterogênea, onde em (1) foram identificados por EDS os elementos C, Al, Y, Si e O, em (2) apareceram C, Y e O, e em (3) foram identificados os elementos Al e N. Nas regiões (1) e (2) acredita-se existirem fases compostas dos elementos envolvidos, com poucas regiões de fase eutética, e em (3) tem-se a fase AlN.

Biswas (110) verificou em seus trabalhos que se deve tomar cuidado em sinterizar SiC em atmosfera de nitrogênio, principalmente com aditivo de sinterização composto de AlN, pois a pressão de nitrogênio pode ser aumentada no sistema em função da decomposição de AlN, conforme mostrado na Equação (2.70), favorecendo a reação do SiC com nitrogênio formando Si_3N_4 e C, conforme Equação (2.51).

4.1.9 Testes de molhabilidade do aditivo NY3 em atmosferas de argônio e nitrogênio

A Figura 4.24 mostra algumas imagens capturadas durante o teste de molhabilidade, em atmosfera de argônio, da amostra NY3.

Em (a) pode-se observar o sistema aditivo/SiC dentro do forno, a 900°C , em (b) uma retração nas dimensões do aditivo de 62% em aproximadamente 1835°C , em (c) começa a formação do primeiro pescoço do aditivo em 1840°C , em (e) considera-se que ocorreu a fusão do aditivo em aproximadamente 1860°C . O espalhamento do aditivo líquido sobre o substrato de SiC prossegue, até que em (i) obtém-se o menor ângulo de contato a 1920°C .

A Figura 4.25 mostra algumas imagens capturadas durante o teste de molhabilidade, em atmosfera de nitrogênio, da amostra NY3. Em (a) pode-se observar o sistema aditivo/SiC dentro do forno a 870°C , em (b) uma retração nas dimensões do aditivo de 44% em 1860°C , em (c) começa a formação do primeiro pescoço do aditivo, assim como pequenas bolhas a 1890°C . A amostra NY3, assim como a NY2, também parece ser menos influenciada pela atmosfera de nitrogênio que a amostra NY1. Essas bolhas estouram e se formam continuamente até que em (i), 1965°C , o sistema aparentemente apresenta um menor ângulo de contato, embora também não pôde ser medido.

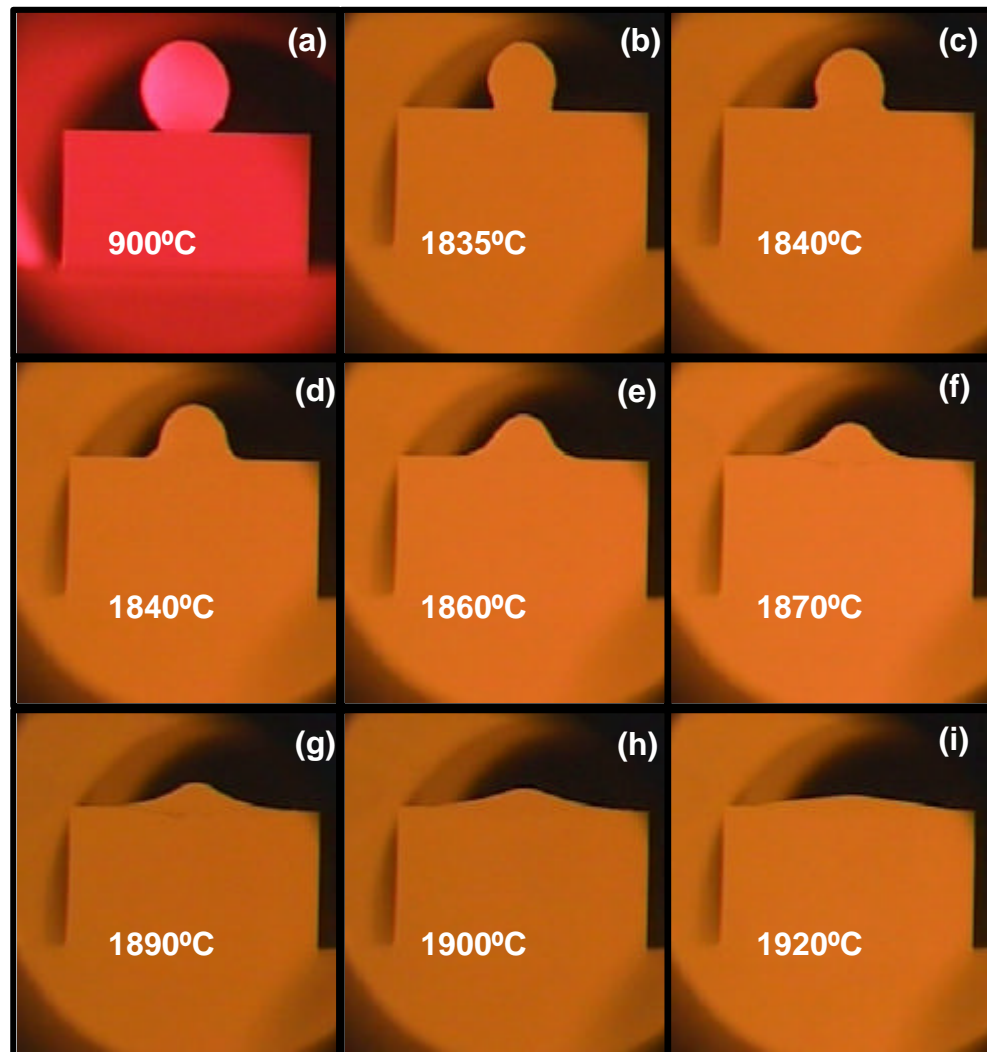


Figura 4.24– Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo NY3 no substrato de SiC, em atmosfera de argônio, nas temperaturas indicadas.

Após os testes de molhabilidade em atmosfera de argônio e nitrogênio, o SiC/NY3 foi cortado perpendicularmente, embutido a frio, lixado e polido. As microestruturas foram obtidas por MEV no modo de elétrons retroespalhados e são apresentadas na Figura 4.26. Pode-se observar que o espalhamento do aditivo sobre o SiC, tanto em atmosfera de argônio quanto de nitrogênio não se apresenta suavizado, devido à formação de alguns poros e bolhas. Novamente, o aditivo apresenta muitas trincas quando submetido à atmosfera de argônio.

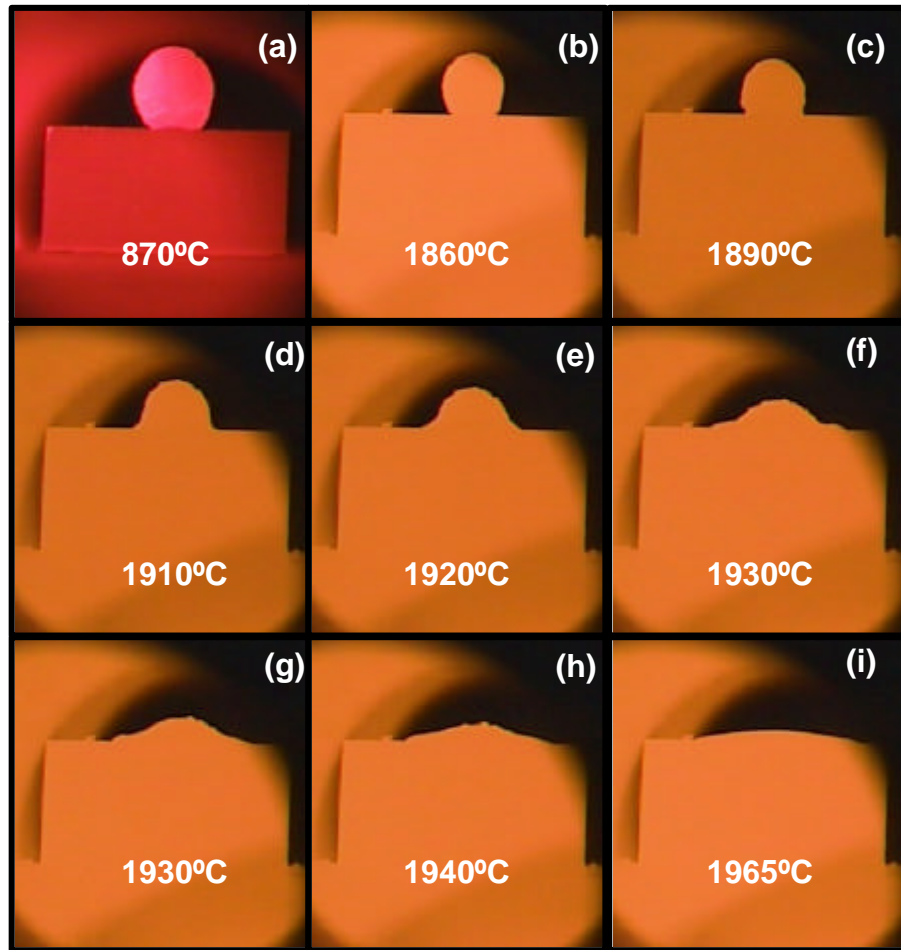


Figura 4.25– Imagens obtidas pela câmera CCD, do comportamento da molhabilidade do aditivo NY3 no substrato de SiC, em atmosfera de nitrogênio, nas temperaturas indicadas.

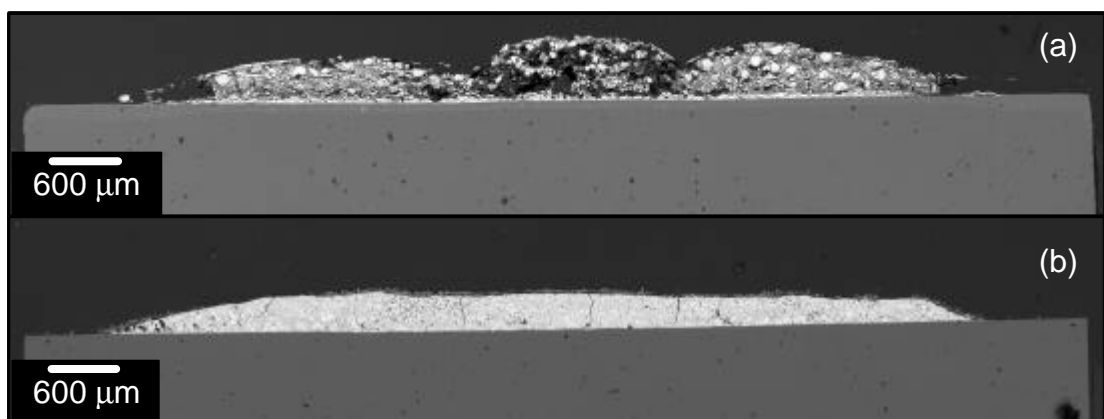


Figura 4.26– Micrografia, obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados, do corte longitudinal da amostra NY3 sobre o substrato de SiC após o teste de molhabilidade em atmosfera de argônio (a) e nitrogênio (b).

A interface SiC/NY3 e o aditivo NY3 são mostrados na Figura 4.27. Pode-se observar em (a) e (c) que ocorreu pouca dissolução do SiC no aditivo em ambas atmosferas. Em (b) percebe-se uma microestrutura heterogênea, onde em (1) e (2) foram identificados por EDS os elementos C, O, Al e Y, e em (3) os elementos C, N, Y e O.

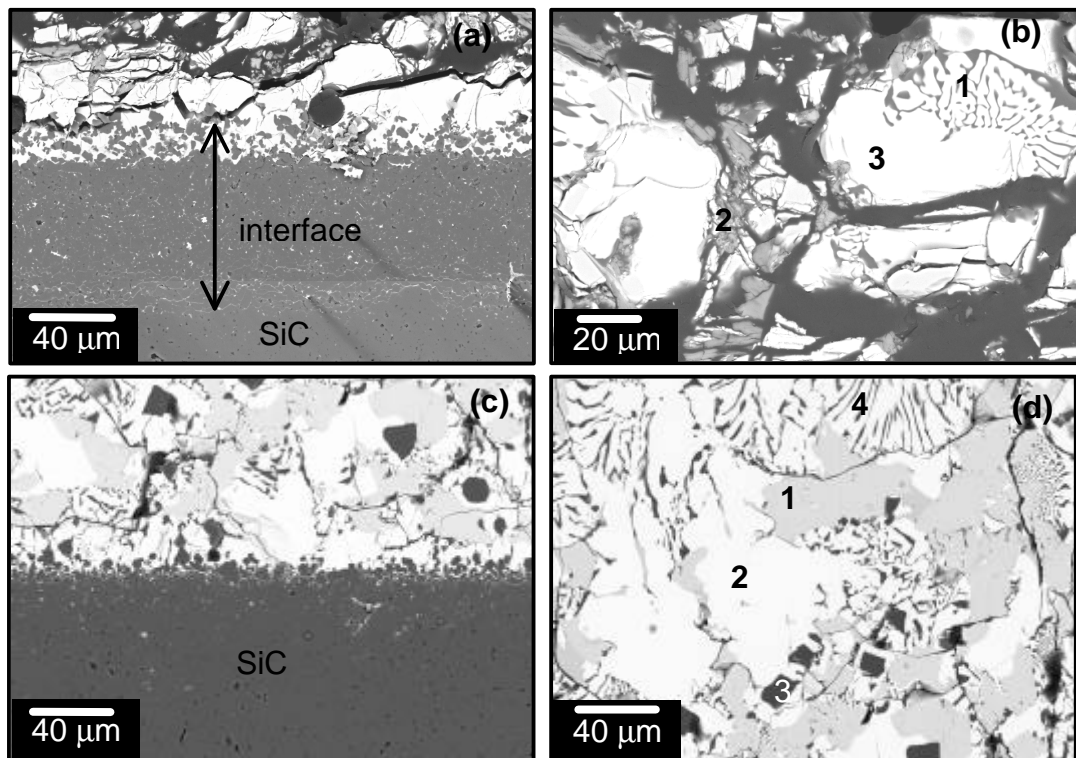


Figura 4.27– Micrografia obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados mostrando: (a) e (b) a interface NY3/SiC e NY3 em atmosfera de argônio, e (c) e (d) a interface NY3/SiC e NY3 em atmosfera de nitrogênio.

Pode-se notar poucas regiões com característica de eutético, como exibido em (1), e também regiões que apresentam muitas fraturas, de difícil identificação das fases, como mostrado em (2). Em (3) encontra-se uma fase rica em Y, composta de Al, Y e O. Em (d) nota-se uma microestrutura heterogênea, onde em (1) foram identificados por EDS os elementos C, N, Al, Y, Si e O, em (2) encontrou-se C, N, Y e O, e em (3) os elementos C, Si, Al e N.

A região (1) acredita-se ser uma fase composta de Al, Y e O, com Si dissolvido nesta fase, principalmente na região próxima à interface, em (2) encontrou-se alguma fase composta dos elementos identificados por EDS, em (3) a fase AlN, e em (4) algumas regiões de fase eutética.

4.1.10 Avaliação do comportamento do ângulo de contato dos aditivos NY com a temperatura

Os dados experimentais do ângulo de contato (θ) *versus* temperatura (T) dos aditivos NY1, NY2 e NY3 são mostrados na Figura 4.28. As equações (4.6), (4.7), e (4.8) são fórmulas obtidas do ajuste matemático para os aditivos NY1, NY2 e NY3, respectivamente.

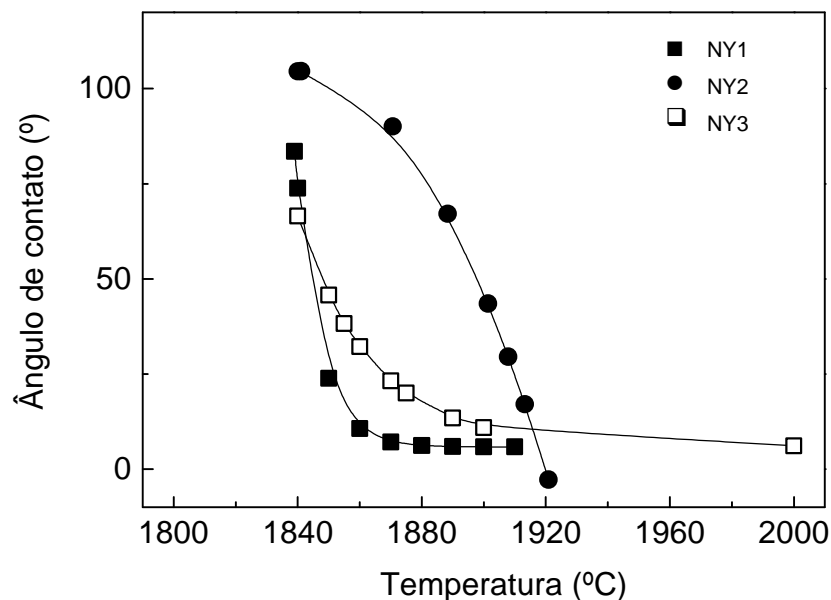


Figura 4.28– Comportamento do ângulo de contato (θ) *versus* temperatura (T) para os aditivos NY1, NY2 e NY3 em SiC, em atmosfera de argônio.

$$q_{NY1} = 5,8 + 68e^{-0,133(T-1840)} \quad (4.6)$$

$$q_{NY2} = 104,5 + 0,05(T-1840) - 0,017(T-1840)^2 \quad (4.7)$$

$$q_{NY3} = 6,1 + 60,4e^{-0,042(T-1840)} \quad (4.8)$$

A Equação (4.9) descreve, de uma forma geral, o comportamento dos aditivos NY1 e NY3, onde q_{\min} é o ângulo de contato mínimo, $(\theta_{\min} + \theta_i)$ representa o ângulo de contato inicial no qual $T=T_0$, $T_0=1840^\circ\text{C}$ corresponde à temperatura eutética utilizando o diagrama de fases, e α_D é o fator de decaimento exponencial da curva. A inflexão da curva indica o completo molhamento do aditivo, na temperatura T_m . O aditivo NY2 apresentou comportamento quadrático de acordo com a Equação (4.10).

A Tabela 4.2 mostra os valores de θ_{\min} , $(\theta_{\min} + \theta_i)$, α_D , e T_m para cada aditivo e as fases presentes numa faixa de temperatura de $T_0 \leq T \leq T_m$, de acordo com o diagrama de fases.

$$q = q_{\min} + q_i \exp[-\alpha_D(T - T_0)] \quad (4.9)$$

$$q = q_i + 0,05 \times (T - T_0) - 0,017 \times (T - T_0)^2 \quad (4.10)$$

Tabela 4.2- Valores de θ_{\min} , θ_i , α_D , T_m e as fases presentes para cada aditivo.

Aditivo	q_{\min}	q_i	$\alpha_D (\text{°C})^{-1}$	$T_m (\text{°C})$	Fases
NY1	5,8°	68,0°	0,133	1870	Líquido + AlN
NY2	Zero	104,5°	----	1840	Líquido
NY3	6,1°	60,4°	0,042	1930	Líquido + Y_2O_3

As curvas de θ versus T para os aditivos NY1 e NY3 apresentam comportamentos similares, exibindo um decaimento exponencial de ângulo de

contato com a temperatura. No entanto, NY2 é diferente, exibindo um decaimento quadrático. Numa faixa de temperatura de aproximadamente 1840 a 1910°C, os valores de ângulo de contato para NY2 são maiores comparados com NY1 e NY3. O $\theta_{NY2}(T)$ decai mais lentamente que $\theta_{NY1, NY3}(T)$ devido à formação de uma camada na interface do aditivo com o SiC, ocasionada pela dissolução do SiC no líquido. A completa molhabilidade, $\theta_{\min} \approx 0^\circ$, só foi alcançada para o aditivo NY2, a composição eutética. O valor do ângulo de contato mínimo tende para $\theta_{\min} \approx 6^\circ$ em ambos aditivos, NY1 e NY3, mas para o NY1 o θ_{\min} é alcançado em $T \approx 1890^\circ\text{C}$ e para NY3 isto ocorre a $T \approx 1990^\circ\text{C}$. Estas temperaturas estão cerca de 1 – 3 % acima da T_m , temperatura para completa fusão de cada aditivo. Embora os valores de ângulo de contato mínimo para NY1 e NY3 não alcancem 0° devido à coexistência de sólido no líquido, ainda assim são muito pequenos, mostrando também uma boa molhabilidade desses aditivos no SiC.

4.1.11 Avaliação do comportamento do ângulo de contato com o tempo

A Figura 4.29 mostra a curva do ângulo de contato em função do tempo (t) para o aditivo NY2 a $T = 1890^\circ\text{C}$. Esta temperatura está 50°C acima do ponto de fusão, de acordo com o diagrama de fases, para garantir a existência somente de líquido.

A Equação (4.11) representa o ajuste dos dados experimentais mostrando um decaimento linear para θ_{NY2} versus t . O ângulo de contato inicial é $\theta_i = 51,1^\circ$ e o valor do fator de decaimento desta curva é $\alpha_t = 6,8 \text{ min}^{-1}$. Considerando a Equação (4.11), o tempo necessário para alcançar o completo molhamento, ($\theta = 0^\circ$), é 7,5 min para o aditivo NY2.

$$\mathbf{q}_{NY2}(t) = \mathbf{q}_i - \mathbf{a}_t t \quad (4.11)$$

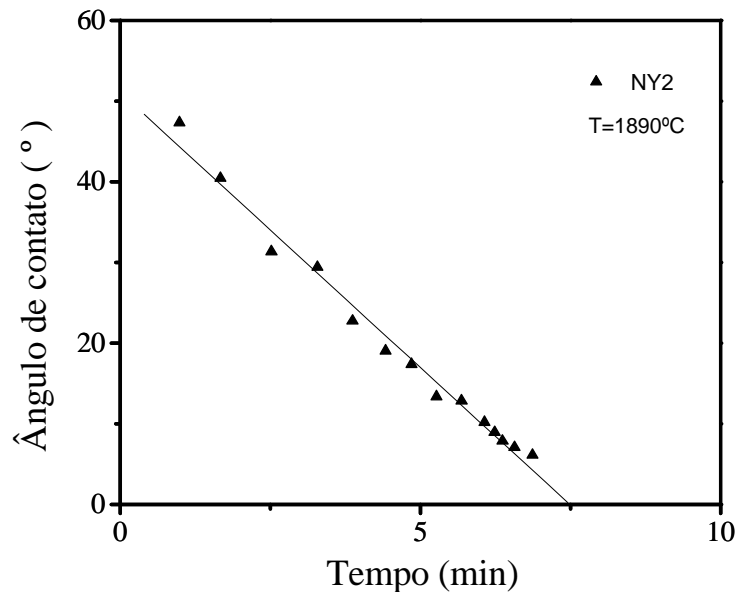


Figura 4.29– Comportamento do ângulo de contato (θ) *versus* tempo (t) para o aditivo NY2 no SiC a 1890°C.

4.1.12 Comparação da molhabilidade dos aditivos AY e NY sobre o SiC

Observando-se as curvas de θ *versus* T e comparando-se com a curva de θ *versus* t pode-se notar que o aditivo NY2 é menos dependente da temperatura que AY2 para alcançar o completo molhamento.

As micrografias mostradas após o estudo da molhabilidade dos aditivos AY e NY sobre o SiC em atmosferas de argônio e nitrogênio apresentaram dados valiosos quanto às suas formas e composições. De uma forma geral, as amostras AY exibiram espalhamento suavizado, com a formação de alguns poros na região do aditivo. Já as amostras NY apresentaram-se fragilizadas, com a formação de trincas no aditivo, em atmosfera de argônio, além de se perceber uma camada interfacial devido à dissolução do SiC no aditivo, principalmente na amostra de composição eutética. Em ambos aditivos foi observado um deslocamento da composição eutética para uma região mais rica em Y_2O_3 , indicando a vaporização de compostos ricos em Al. Esta vaporização se deu de forma homogênea em atmosfera de argônio, e não conclusiva em

atmosfera de nitrogênio, indicando que a atmosfera interfere na viscosidade dos líquidos formados, em ambos aditivos.

Pode-se verificar que o ângulo de contato decresce com a temperatura, e em pouco tempo a superfície do SiC apresenta-se completamente molhada por ambos aditivos. O molhamento ocorre quando $dA_{sv}g^{sv} > dA_{sl}g^{sl} > dA_{lv}g^{lv}$, Eq. 2.6, ou seja, antes do molhamento a energia superficial líquido-vapor g^{lv} de ambos aditivos deve ser bem pequena. Quando ocorre o espalhamento, o $dA_{sv}g^{sv}$ diminui e o $dA_{lv}g^{lv}$ aumenta, enquanto o $dA_{sl}g^{sl}$ se modifica para manter o equilíbrio das energias. Com isso, a variação de energia livre de Gibbs, que era muito negativa, tende a zero, ou seja, ao equilíbrio, e o ângulo de contato tende a um valor mínimo, conforme a equação (2.9).

As composições que apresentam melhor comportamento de molhabilidade e que molham completamente o SiC são as eutéicas, em ambos aditivos. Os aditivos AY fundem em temperaturas mais baixas e levam mais tempo para molhar a superfície do SiC que os aditivos NY. Os aditivos AY não promovem dissolução do SiC durante os testes de molhabilidade, enquanto os aditivos NY promovem a dissolução.

A atmosfera de nitrogênio não é indicada para sinterizar SiC com os aditivos AY devido à formação de bolhas durante o aquecimento; a existência de bolhas ocasionam o espalhamento não uniforme do líquido no SiC. Porém, nos aditivos NY a atmosfera de nitrogênio pode evitar a decomposição do AlN e forma uma microestrutura final menos fraturada, apesar dos testes experimentais não serem conclusivos.

Portanto, o estudo da molhabilidade foi de grande valia por permitir selecionar alguns parâmetros que influenciam na sinterização via fase líquida do SiC, como temperatura, atmosfera e composição do aditivo, assim como permitir o melhor entendimento dos fenômenos que ocorrem durante o aquecimento. As melhores composições e atmosfera do estudo de molhabilidade foram usadas nos testes de infiltração mostrados nos itens a seguir.

4.2 INFILTRAÇÃO

Após caracterização dos substratos, foram realizados os testes de infiltração em atmosfera de argônio. Não foi utilizada a atmosfera de nitrogênio por influenciar negativamente no comportamento do líquido, levando à formação de bolhas.

Foram estudadas as infiltrações dos aditivos AY2 e NY2 nos substratos de SiC, por terem sido os aditivos que apresentaram melhores resultados nos testes de molhabilidade. Os testes de infiltração foram realizados nas temperaturas em que o substrato de SiC imergiram nos aditivos. A seguir, serão mostradas as fotos em corte longitudinal, com as principais diferenças microestruturais e composicionais ao longo da amostra infiltrada.

4.2.1 Caracterização do SiC

Inicialmente foi realizado um estudo da pressão de compactação do substrato de SiC. A Tabela 4.3 mostra os resultados de densidade relativa e porosidade, obtidos por porosimetria de mercúrio, das amostras de SiC prensadas isostaticamente sob 100, 200 e 300 MPa, e das amostras prensadas a 300 MPa seguida de pré-sinterização a 1500°C por 30 minutos sob atmosfera de argônio.

Tabela 4.3- Densidade relativa e porosidade das amostras de SiC prensadas com 100, 200 e 300 MPa, e das amostras prensadas a 300 MPa e pré-sinterizadas a 1500°C por 30 minutos, em argônio.

Pressão utilizada na prensa isostática	Densidade relativa (%)	Volume poroso (cm³.g⁻¹)
100 MPa	51,67	0,236
200 MPa	53,60	0,233
300 MPa	55,15	0,202
300 MPa/pré-sinterizado	-	0,234

Pode-se observar na Tabela 4.3 que os valores das densidades relativas das amostras prensadas aumentam com o aumento da pressão utilizada durante a prensagem isostática, enquanto o volume de poros diminui. Optou-se prensar todos os substratos, com pressão de 300 MPa e pré-sinterizá-los, para obter uma maior resistência mecânica durante o processo subsequente de usinagem sem modificar substancialmente a estrutura do substrato de SiC.

Antes de realizar os testes de infiltração os substratos de SiC foram caracterizados quanto à porosidade e microestrutura, com o objetivo de comparar com o SiC infiltrado por cada aditivo, em tempos diferentes. A superfície de fratura do substrato de SiC pré-sinterizado foi analisada por MEV, no modo de elétrons retroespalhados, com o objetivo de verificar a forma das partículas, como mostrado na Figura 4.30.

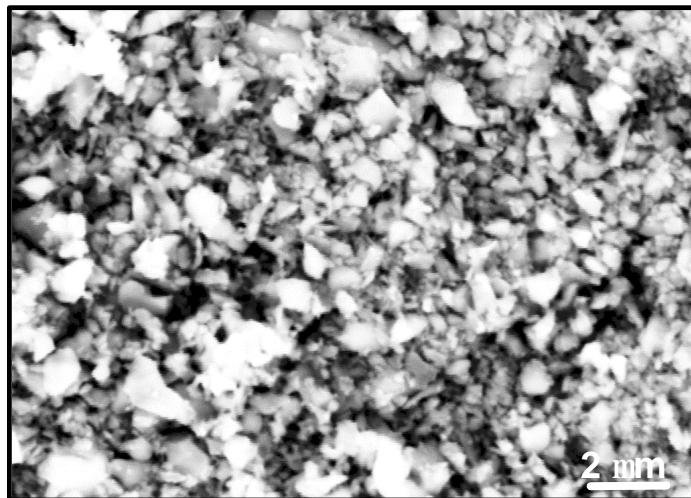


Figura 4.30– Micrografia obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados, da superfície de fratura do substrato de SiC pré-sinterizado.

Pode-se observar na micrografia que a forma do SiC pré-sinterizado apresenta-se com característica de amostra a verde, com partículas de formato heterogêneo, com tamanho médio de 0,5 μm . Os pontos pretos são poros e “arrancamento de partículas”, pois trata-se da micrografia do substrato de SiC fraturado. Multiplicando-se a massa do substrato de SiC pelo volume poroso indicado na Tabela 4.3, obtém-se o volume poroso total que poderá ser

infiltrado pelo aditivo. Multiplicando o volume poroso total pela massa específica do aditivo, tem-se a massa do aditivo mínima necessária para infiltrar todo o substrato de SiC, assegurando quantidade de aditivo suficiente caso a infiltração seja total.

4.2.2 Testes de infiltração do AY2 no substrato de SiC

O aditivo AY2 foi infiltrado no SiC durante 5, 10, 30 e 60 minutos, a 1850°C. A Figura 4.31 mostra a foto do SiC infiltrado com AY2 por 5 minutos (à esquerda) e as principais diferenças microestruturais ao longo da amostra (à direita).

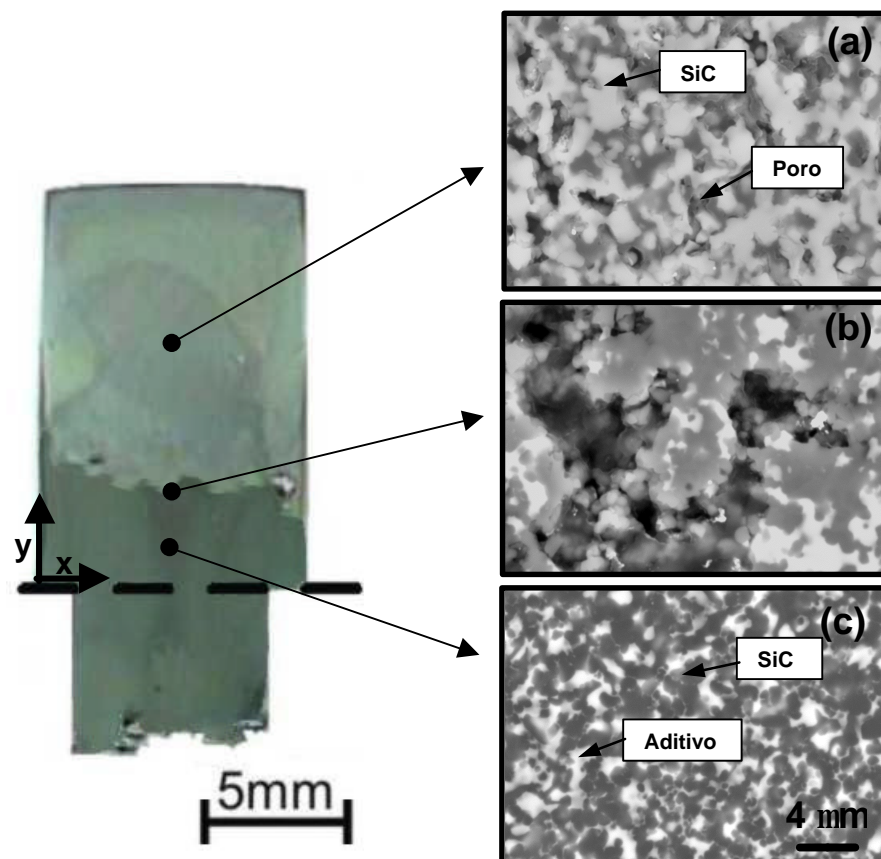


Figura 4.31– Imagem obtida em câmera CCD do substrato de SiC infiltrado com AY2 por 5 minutos (à esquerda), e suas variações microestruturais obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados (à direita).

A foto à esquerda apresenta três regiões distintas: a superior se refere ao substrato de SiC sem o aditivo; uma intermediária composta de regiões infiltradas e não infiltradas; e a inferior refere-se à parte infiltrada pelo aditivo. Suas características microestruturais são mostradas pelas letras (a-c). Em (a) tem-se uma microestrutura característica de compacto, com grãos de forma mais arredondada que o compacto pré-sinterizado mostrado na Figura 4.30. Em (c) tem-se grãos de SiC (cinza escuro) envoltos por aditivo (branco), na qual aparentemente não ocorreu nenhum processo de solubilização e precipitação devido às formas dos grãos de SiC apresentarem-se semelhantes ao apresentado em (a), apenas com o líquido do aditivo envolvendo o SiC. Em (b) há uma mistura da microestrutura de (a) e (c). Pode-se observar um pequeno avanço de infiltração de 4 mm no substrato de SiC infiltrado pelo aditivo AY2 por 5 minutos.

Este avanço da infiltração é confirmado pelo mapeamento realizado por EDS, com passo de sondagem de 0,5 mm, ou seja, aproximadamente 450 pontos de sondagem ao longo de toda a amostra, no qual foram avaliadas as variações composicionais dos elementos Si, C, Al, Y e O como mostrado na Figura 4.32. À esquerda é apresentado o gráfico 3D, e à direita um gráfico 2D numa posição mediana do eixo x. Pode-se observar na Figura 4.32 que os elementos Si e C estão presentes por toda a amostra, como era esperado, pois o substrato é de SiC. Já os elementos Y, Al e O apresentam-se a partir de 4 mm da amostra. O avanço da infiltração não foi homogêneo no substrato de SiC, como pode ser notado pela Figura 4.31 e pelos mapeamentos da Figura 4.32.

Na Figura 4.33 tem-se a foto do SiC infiltrado com AY2 por 10 minutos (à esquerda) e as principais diferenças microestruturais ocorridas ao longo da amostra (à direita). A microestrutura se apresentou semelhante à amostra de SiC infiltrada com AY2 por 5 minutos. Porém, o avanço da infiltração foi de 6 mm, onde é confirmado no mapeamento realizado por EDS, Figura 4.34, no qual foram obtidas variações composicionais dos elementos Si, C, Al, Y e O semelhante à amostra de AY2 infiltrada por 5 minutos, porém os elementos Al, Y e O apresentaram-se à partir de 6 mm na amostra.

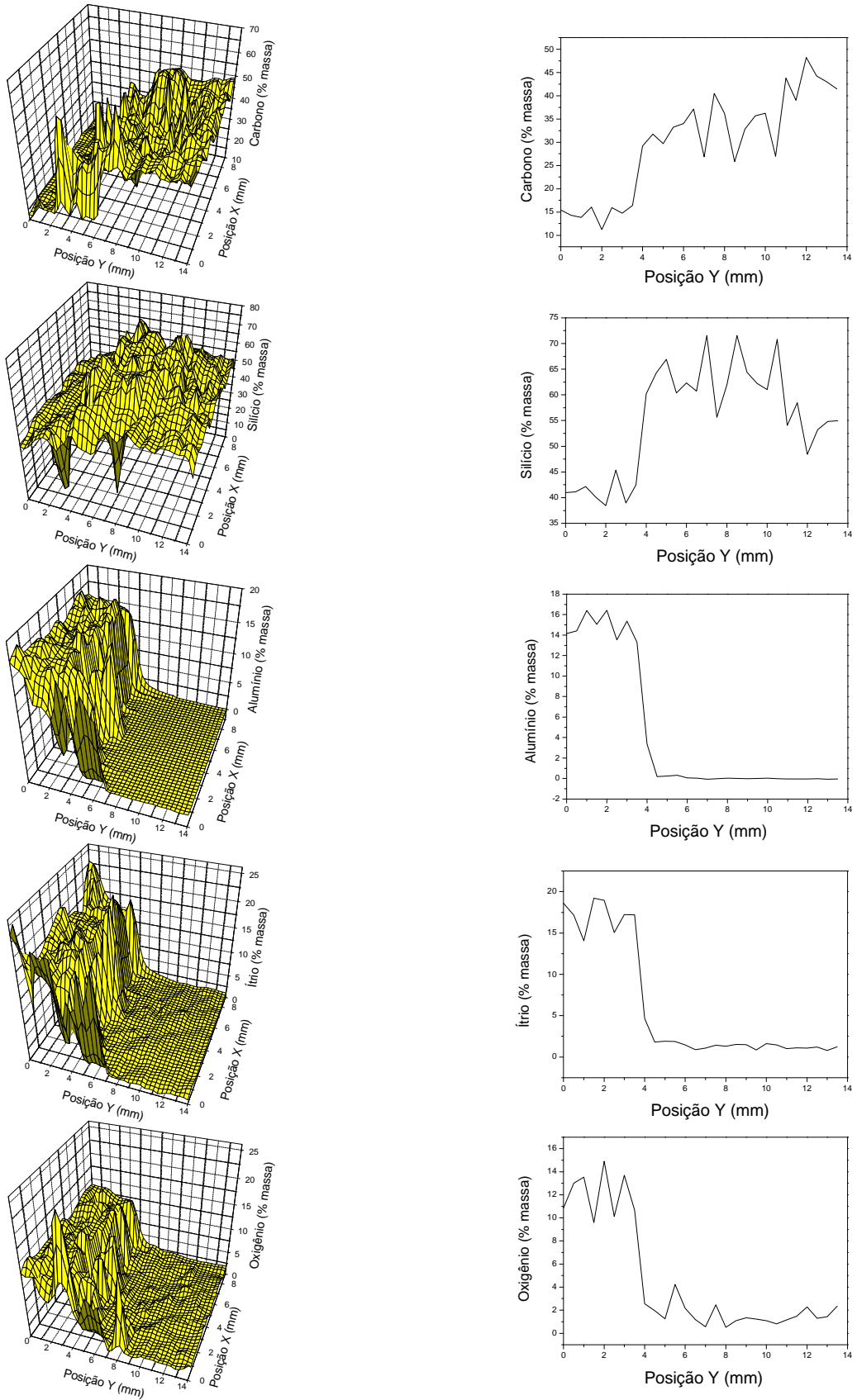


Figura 4.32– Mapeamento por EDS do SiC infiltrado com AY2 por 5 minutos.

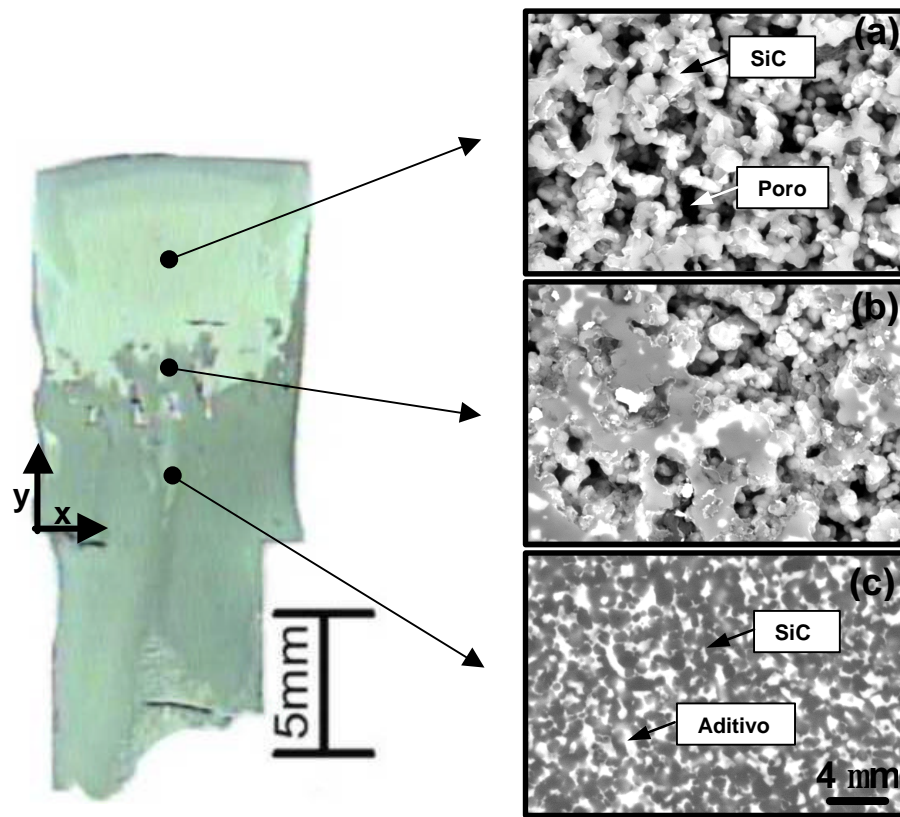


Figura 4.33 – Imagem obtida em câmera CCD do substrato de SiC infiltrado com AY2 por 10 minutos (à esquerda), e suas variações microestruturais obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados (à direita).

O avanço da infiltração também não foi homogêneo no substrato de SiC, como pode ser observado pelos mapeamentos.

A Figura 4.35 demonstra o substrato de SiC infiltrado com AY2 por 30 minutos (à esquerda). Pode-se observar um avanço de infiltração de aproximadamente 11 mm. Suas características microestruturais são mostradas pelas letras (a-c) (à direita). Em (a), tem-se uma microestrutura característica de compacto, composto apenas por partículas de SiC com forma arredondada. Em (c) grãos de SiC (cinza escuro) envolvidos por aditivo (branco), onde pode-se observar que os grãos de SiC estão bem mais dispersos no aditivo do que nos infiltrados por 5 e 10 minutos, indicando uma possível preparação para o processo de solução-precipitação, embora aparentemente não tenha ocorrido. Em (b), há uma mistura da microestrutura de (a) e (c), como esperado.

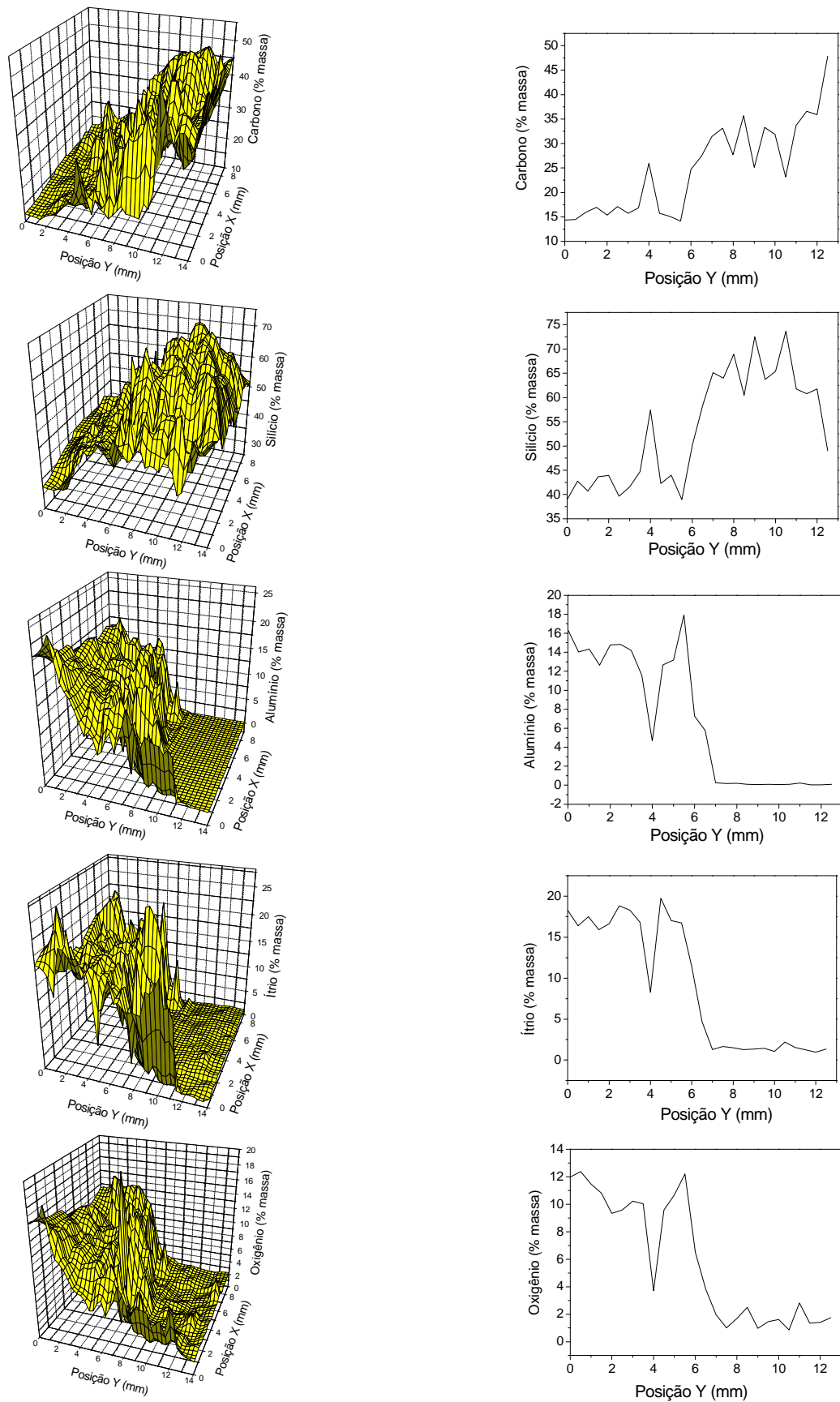


Figura 4.34- Mapeamento por EDS do SiC infiltrado com AY2 por 10 minutos.

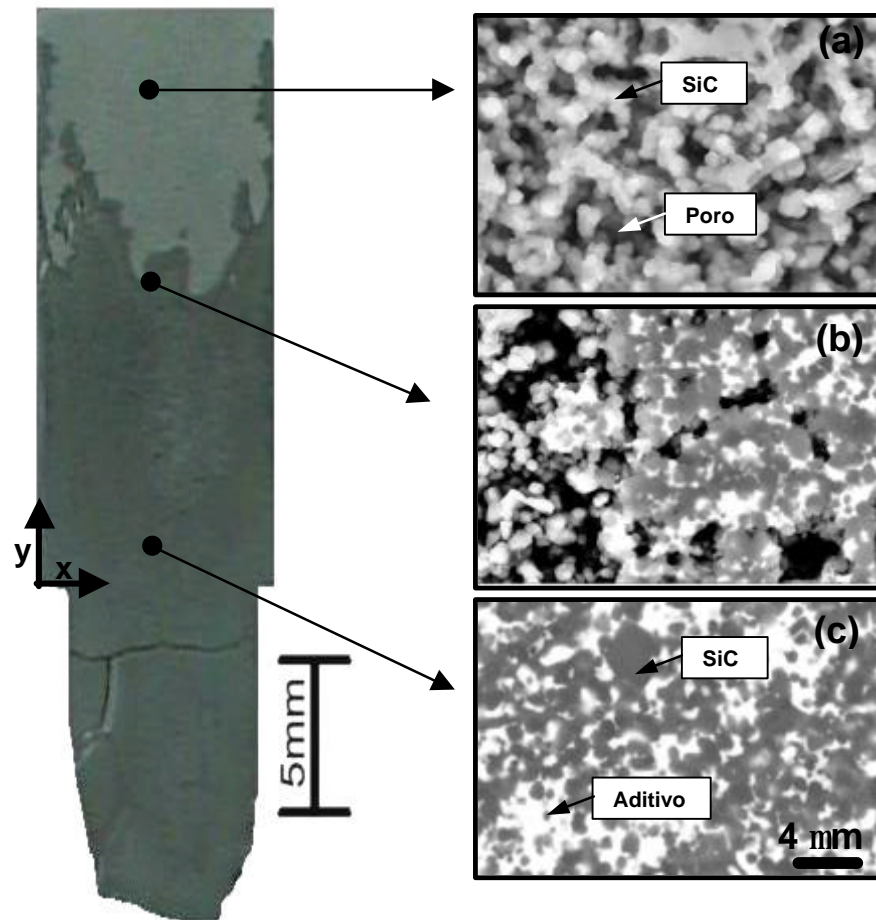


Figura 4.35– Imagem obtida em câmera CCD do substrato de SiC infiltrado com AY2 por 30 minutos (à esquerda), e suas variações microestruturais obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados (à direita).

O mapeamento realizado em EDS é uma boa ferramenta para determinar a região do substrato de SiC que foi infiltrado pelo aditivo. Porém, o mapeamento com EDS é uma análise demorada e com elevado custo. Como o avanço do aditivo indicado pelo EDS coincide com a observação, decidiu-se fazer somente a análise de EDS nos dois primeiros tempos de infiltração, tanto para os aditivos AY2 quanto NY2.

A Figura 4.36 mostra o substrato de SiC infiltrado com AY2 por 60 minutos (à esquerda). Pode-se observar um avanço de infiltração de aproximadamente 12 mm. Suas características microestruturais apresentam-se semelhantes às microestruturas apresentadas no infiltrado por 30 minutos. Mesmo com

quantidade suficiente de aditivo para infiltrar todo o substrato de SiC, isto não ocorreu durante 60 minutos, indicando que ocorreu o equilíbrio da pressão atmosférica com a pressão capilar no sistema. Com isso, não foi aumentado o tempo de infiltração, porque o objetivo foi estudar um material e metodologia de sinterização que seja viável tecnologicamente.

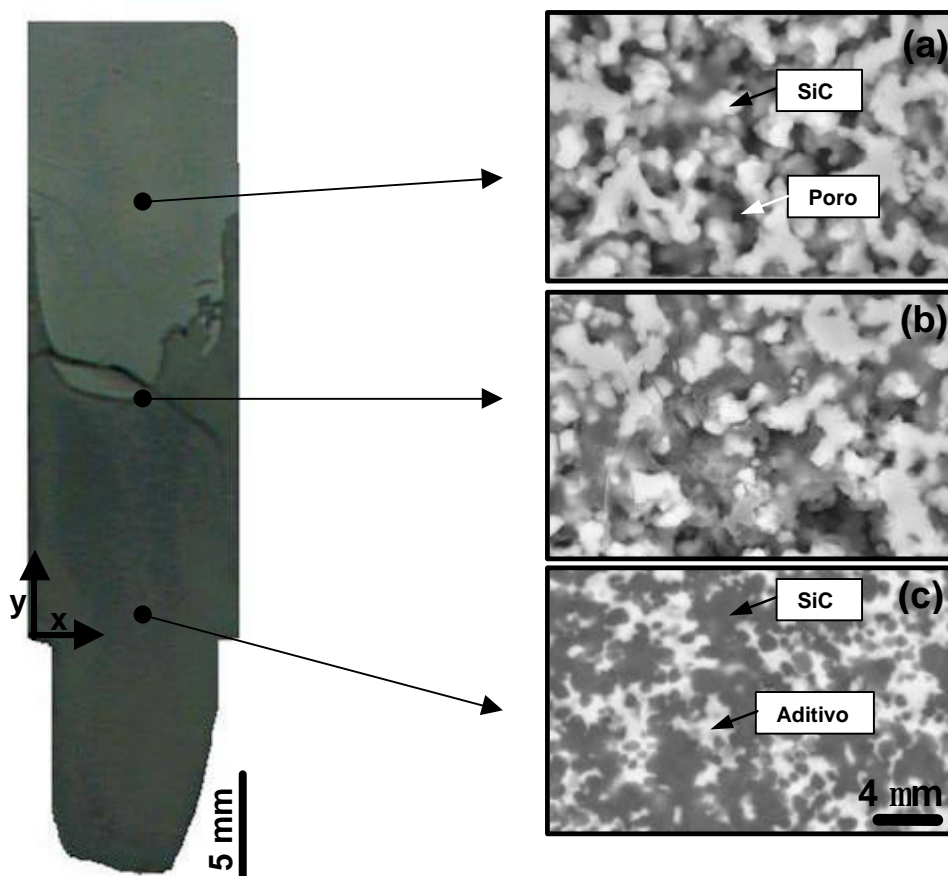


Figura 4.36– Imagem obtida em câmera CCD do substrato de SiC infiltrado com AY2 por 60 minutos (à esquerda), e suas variações microestruturais obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados (à direita).

Como já foi comentado no capítulo 2, a infiltração é fortemente influenciada pela molhabilidade. No ângulo de contato crítico, $\theta=90^\circ$, as forças adesivas do líquido no sólido e as coesivas do líquido são anuladas, e a infiltração não é espontânea. Em valores de ângulo de contato menores que o

ângulo de contato crítico, as forças adesivas são maiores que as coesivas, permitindo a infiltração espontânea. O SiC foi infiltrado com AY2 a 1850°C, ou seja, 50°C acima do ponto de fusão do aditivo. Nesta temperatura o AY2 apresenta ângulo de contato bem próximo de zero, ocorrendo então a infiltração espontânea. Desta forma, as teorias de Darcy e Forcheimer citadas no capítulo 2 não se aplicam para este caso. A infiltração, então, é função da energia interfacial líquido-vapor, densidade do líquido e raio dos poros, como mostrado na Equação (2.30). Infelizmente não foi possível calcular o grau de infiltração, pois não foram encontrados na literatura os valores de energia interfacial do líquido utilizado neste trabalho. Desta forma, foi observado o avanço da infiltração, e as modificações composicionais e microestruturais do infiltrado para avaliar a infiltração dos aditivos no compacto de SiC.

Considerando que em 30 minutos de infiltração o compacto de SiC foi infiltrado 11 mm, e com o dobro do tempo apresentou 12 mm de infiltração, tudo indica que o equilíbrio de pressão atmosférica com a pressão capilar do sistema deve ter ocorrido em aproximadamente 60 minutos de infiltração. Com isso, pode-se plotar uma curva mostrando a altura de infiltração do AY2 no compacto de SiC *versus* tempo de infiltração, como exibido na Figura 4.37.

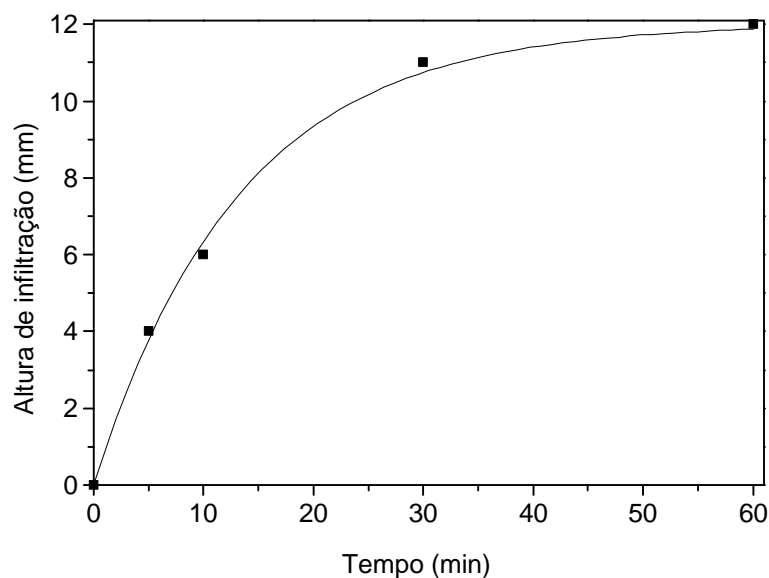


Figura 4.37 - Altura do AY2 infiltrado no compacto de SiC em função do tempo.

Pode-se observar um comportamento logarítmico da curva, mostrando que a infiltração é mais rápida no início do teste de infiltração, até que o sistema entre em equilíbrio, e a infiltração do AY2 limita-se em aproximadamente 12 mm do compacto.

4.2.3 Testes de infiltração do NY2 no substrato de SiC

O aditivo NY2, após sua fusão completa, foi infiltrado no SiC a 1990°C, por 2,5, 5, 30 e 60 minutos. A Figura 4.38 mostra o corte longitudinal do SiC infiltrado com NY2 por 2,5 minutos (à esquerda) e as principais diferenças microestruturais ocorrida ao longo da amostra infiltrada (à direita). Em (a) tem-se uma microestrutura composta apenas por grãos de SiC com algumas partículas interligadas, com forma arredondada. Em (c) grãos de SiC (cinza escuro) envoltos por aditivo (branco), onde aparentemente ocorreu o processo de solubilização e precipitação devido à forma dos grãos de SiC apresentarem-se com formato hexagonal e bem dispersos no aditivo, forma bem distinta daquela apresentada em (a). Em (b) obteve-se uma mistura da microestrutura de (a) e (c), como esperado. A foto à esquerda mostra um avanço da infiltração bem mais homogêneo que nas amostras AY2, com exceção das bordas, que infiltraram mais que no centro por ser uma região que apresenta maior quantidade de defeitos, propiciando maior infiltração.

Na Figura 4.38 pode-se observar que o SiC infiltrado com NY2 por 2,5 minutos apresenta um grande avanço de 8 mm. Este avanço é confirmado no mapeamento realizado por EDS, no qual foram avaliadas as variações composicionais dos elementos Si, C, Al, Y, N e O, como mostrado na Figura 4.39. Pode-se notar que os elementos Si e C estão presentes por toda a amostra, como era esperado, pois se trata do substrato de SiC. Já os elementos Y e Al apresentam-se a partir de 8 mm da amostra, e os elementos O e N mostram-se em pequena quantidade por toda a amostra. A oscilação da quantidade de N já era esperado, pois é dificilmente detectado por EDS, além de estar em baixa quantidade na mistura. Embora o avanço da infiltração no

substrato de SiC tenha se apresentado homogêneo na Figura 4.38, não demonstra-se tão homogêneo nos resultados dos mapeamentos.

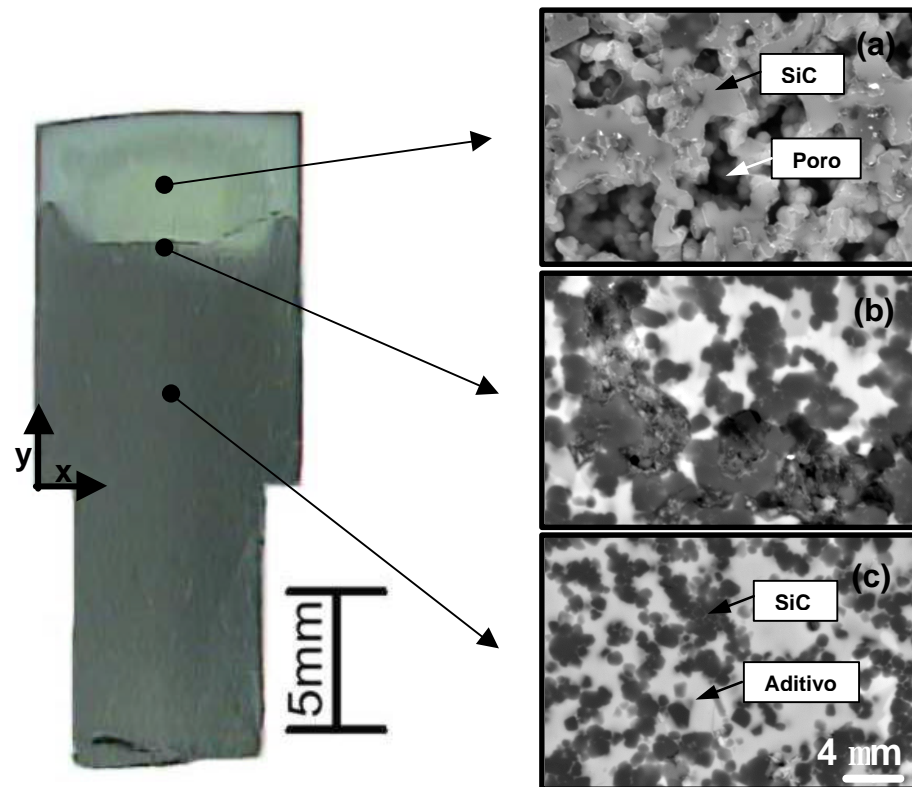


Figura 4.38– Imagem obtida em câmera CCD do substrato de SiC infiltrado com NY2 por 2,5 minutos (à esquerda), e suas variações microestruturais obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados (à direita).

A Figura 4.40 mostra a foto do SiC infiltrado com NY2 por 5 minutos (à esquerda) e a microestrutura ao longo da amostra infiltrada (à direita). Pode-se observar que aparentemente ocorreu o processo de solubilização e precipitação devido à forma dos grãos de SiC apresentarem-se com formato hexagonal e bem disperso no aditivo. O aditivo infiltrou completamente o substrato de SiC em apenas 5 minutos. A completa infiltração é confirmada no mapeamento realizado por EDS, no qual foram avaliadas as variações composicionais dos elementos Si, C, Al, Y, N e O, como mostrado na Figura 4.41. Nota-se que os elementos Si e C estão presentes por toda a amostra, assim como os elementos Y, Al, N e O, de forma bastante homogênea.

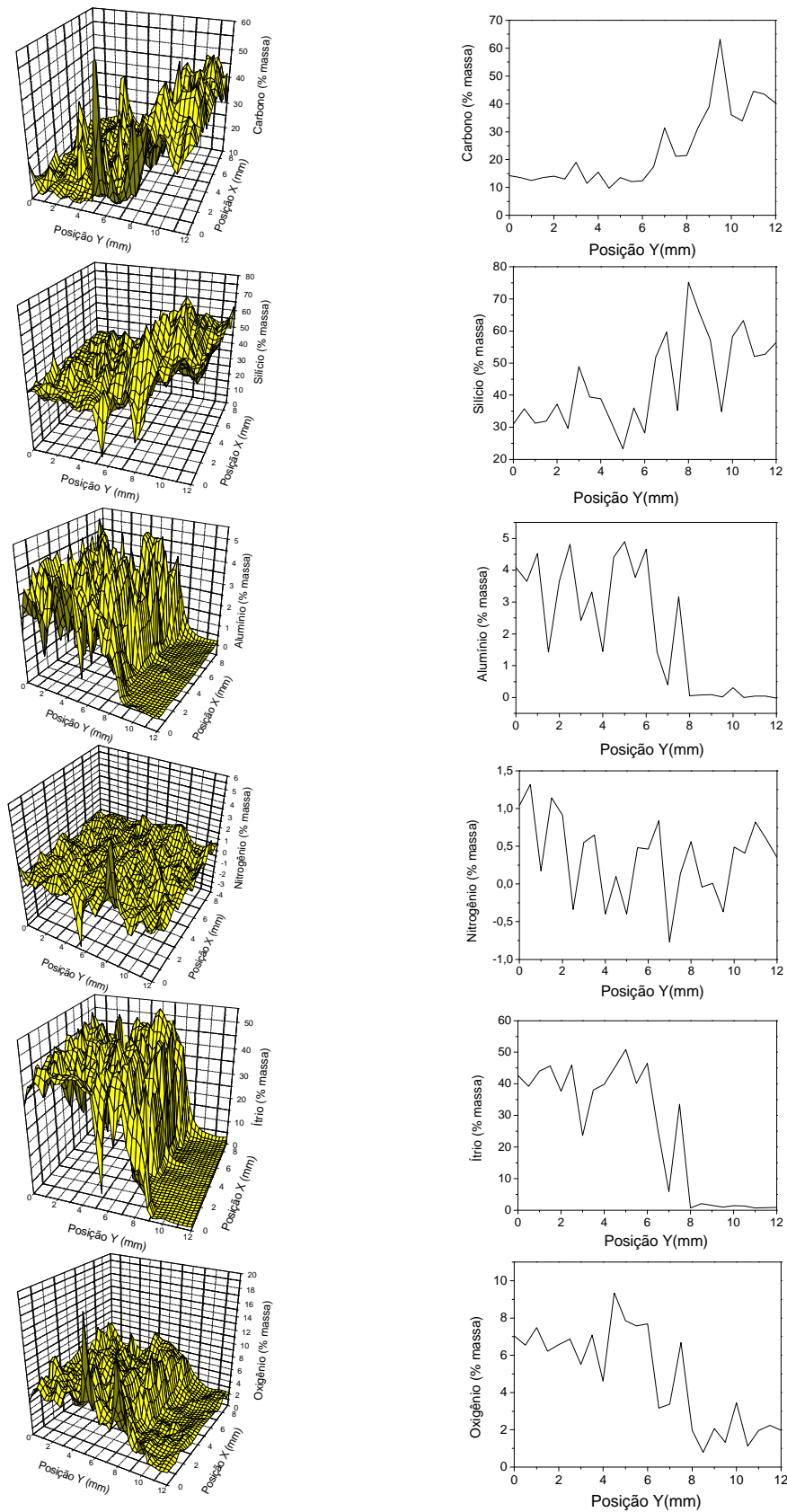


Figura 4.39- Mapeamento por EDS do SiC infiltrado com NY2 por 2,5 minutos.

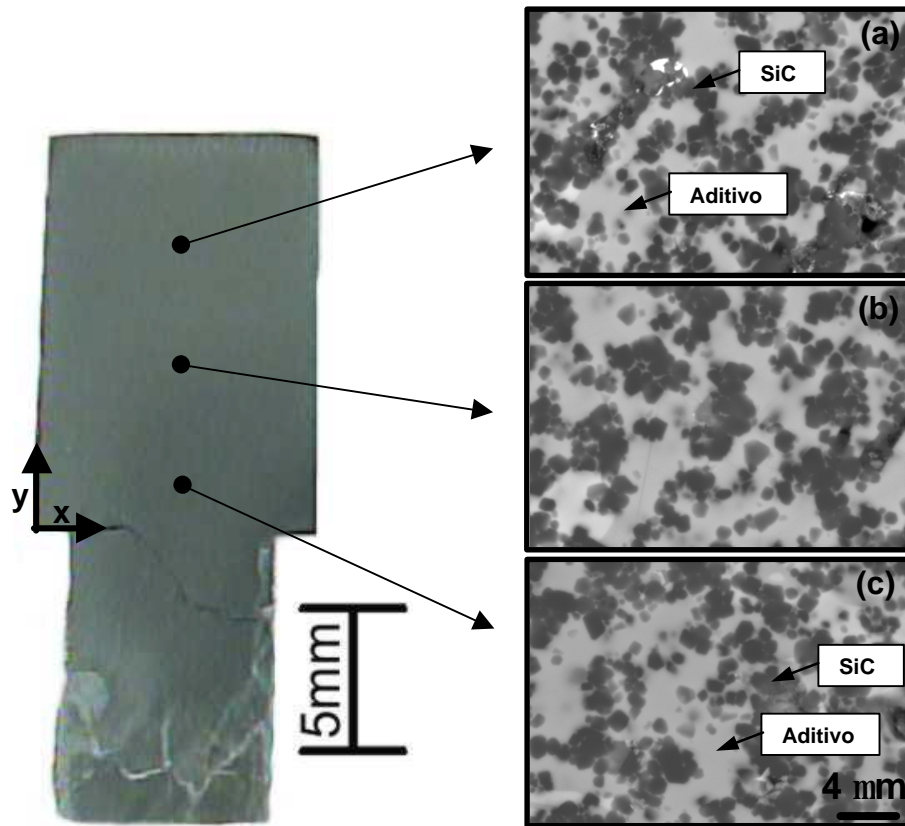


Figura 4.40– Imagem obtida em câmera CCD do substrato de SiC infiltrado com NY2 por 5 minutos (à esquerda), e suas variações microestruturais obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados (à direita).

Estes resultados são bem interessantes, pois é de fundamental importância na sinterização via fase líquida, por exemplo, que o aditivo molhe e infiltre completamente e rapidamente todas as partículas de SiC. Considerando que o ângulo de contato dos aditivos AY2 e NY2 foram bem próximos de zero, suas densidades são bem semelhantes, e o raio dos poros do substrato de SiC são semelhantes, conclui-se que a energia superficial líquido/vapor dos dois aditivos são bem diferentes, de acordo com a Equação (2.30), pois apresentaram resultados de alturas de infiltração bem distintos. Além disso, o resultado de velocidade de infiltração de NY2 é bem superior a AY2, indicando que o líquido formado de NY2 provavelmente é menos viscoso que AY2, de acordo com a Equação (2.32).

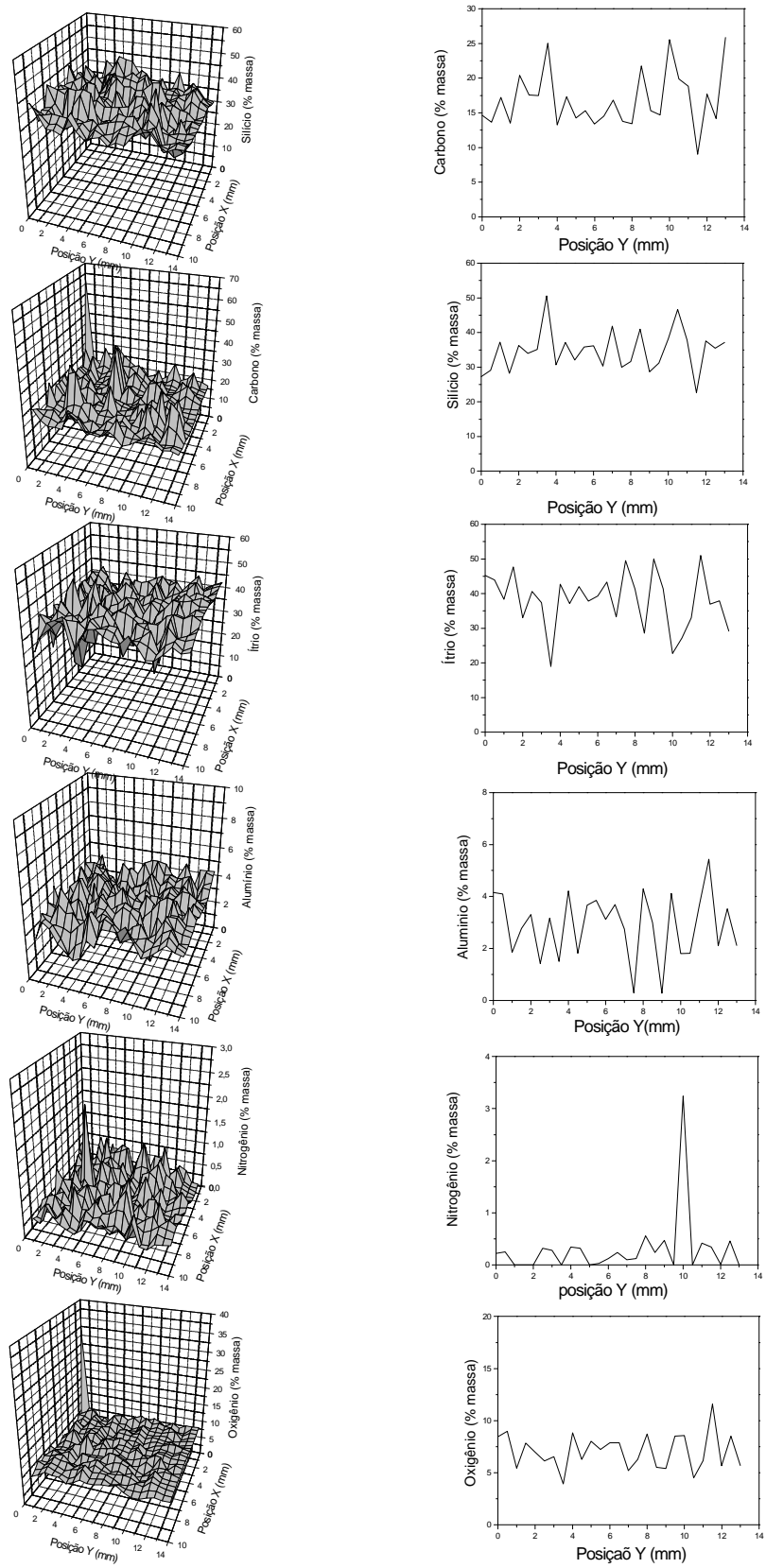


Figura 4.41- Mapeamento por EDS do SiC infiltrado com NY2 por 5 minutos.

Foram realizados os testes de infiltração das amostras NY2 a 30 e 60 minutos, porém, depois de 1 hora percebeu-se que a região infiltrada degradada. Então elas foram rapidamente embutidas a frio e cortadas na seção longitudinal. O SiC foi infiltrado completamente pelo NY2, tanto a 30 quanto a 60 minutos, porém não foi possível fazer análise microestrutural nem composicional porque as amostras se degradaram, transformando-se em pó. O SiC aditivado com AlN/Y₂O₃ por tempo prolongado se transforma em pó porque o Y₂O₃ reage com o carbono do SiC, formando carbeto de ítrio, Y_xC_y, que é extremamente reativo com a água do ambiente externo ao forno. O produto desta reação é o hidróxido de ítrio e acetileno, fazendo com que a parte infiltrada se torne pó, degradando também o substrato desta região. Estas reações são muito comuns de ocorrer com o óxido de escândio, pois sendo o ítrio da família do escândio na tabela periódica, existe a forte probabilidade de ocorrer o mesmo (107, 128). Ocorreu também que o pó gerado da amostra apresenta um forte cheiro de acetileno, comprovando as reações mencionadas anteriormente. O AlN também pode reagir com o SiC, porém, o carbeto de alumínio formado é gasoso e não contribui para a degradação como o carbeto de ítrio. Para evitar a degradação da região infiltrada, é importante que a infiltração seja realizada em tempos curtos.

4.2.4 Microdureza e tenacidade à fratura do SiC infiltrado com AY2 e NY2

Foi medida a microdureza (H_v) e calculada a tenacidade à fratura (K_{IC}) da região infiltrada das amostras. Foram escolhidas duas regiões de medida: uma na região inferior do infiltrado e outro na região mediana. A Tabela 4.4 mostra os resultados de dureza e tenacidade à fratura nestas duas regiões. Pode-se observar que as amostras de SiC infiltradas com AY2 apresentaram valores aceitáveis de microdureza quando comparadas com cerâmicas de SiC sinterizadas via fase líquida. O mesmo não ocorre com as amostras de SiC infiltradas com NY2, pois existe a possibilidade da formação de YC₂, causando

a degradação da amostra, proporcionando uma microestrutura porosa e baixo valor da microdureza.

Os resultados de tenacidade à fratura das regiões infiltradas mostraram bons valores, principalmente na região mediana da amostra. A amostra de SiC infiltrado com NY2 apresentou melhor resultado de tenacidade à fratura justamente por apresentar maiores quantidades de microdefeitos, que amenizam o percurso das trincas, e por consequência aumentam o valor de tenacidade à fratura.

Tabela 4.4 - Dureza e tenacidade à fratura da região infiltrada com AY2 e NY2.

Amostra		Região inferior da amostra		Região mediana da amostra	
		H _V (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	H _V (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
AY2	5 min	21,13	3,79	22,12	4,58
	10 min	20,20	3,65	21,03	5,45
	30 min	20,25	4,31	20,01	5,05
	60 min	20,39	4,50	21,80	4,30
NY2	2,5 min	12,24	5,93	11,42	4,77
	5 min	9,87	6,57	9,42	6,97

Como pode-se observar, a amostra que apresentou maior resultado de tenacidade à fratura possui menor resultado de dureza. Estes resultados comprovam, como amplamente citado na literatura, a oposição de valores de dureza e tenacidade à fratura. Os materiais cerâmicos geralmente sofrem fratura frágil, ou seja, sem deformação plástica, e por isso possuem alta dureza. A fratura frágil do tipo intragranular tende a ocorrer por clivagem sobre os planos cristalográficos na temperatura ambiente. A fratura intergranular ocorre em temperaturas altas. Na verdade, ambas podem ocorrer na mesma cerâmica. Devido ao comportamento elástico linear das cerâmicas, a resistência à fratura pode ser descrita em função da tenacidade à fratura, que é

a capacidade do material em conter a trinca. Por isso que os valores de dureza são opostos aos de tenacidade à fratura.

Por meio do estudo da infiltração pode-se concluir que AY2 e NY2 podem ser utilizados como aditivo de sinterização do SiC. Porém, o AY2 necessita de maior tempo para infiltrar no SiC e promover o processo de solubilização-precipitação tão desejado na sinterização via fase líquida, para formar uma microestrutura adequada e obter-se bons resultados de propriedades mecânicas.

O NY2 infiltra bastante e muito rápido no substrato de SiC, assim como promove o processo de solubilização e precipitação por toda a região infiltrada. Como foi descrito na revisão bibliográfica, o processo de solução-precipitação é uma etapa muito importante na sinterização via fase líquida. É nesta etapa que ocorre a transformação alotrópica do SiC, proporcionando a modificação da microestrutura, e portanto de suas propriedades.

Porém, a utilização do NY2 deve ser bem criteriosa para evitar a formação de carbetos, promovendo a deterioração da cerâmica e comprometendo suas propriedades mecânicas. Desta forma, a quantidade de NY2 na composição do SiC e o tempo são primordiais para o sucesso da sinterização.

Outro enfoque para este estudo pode ser dado à infiltração de corpos de prova de diferentes formatos, que necessitam de um controle dimensional muito preciso, que seriam muito difíceis de serem obtidos por sinterização via fase líquida.

4.3 INTERAÇÕES REATIVAS DO SiC/ADITIVOS

A análise térmica é uma ferramenta que, aliada a conceitos teóricos relativos as possíveis reações que possam ocorrer durante o aquecimento, pode auxiliar no entendimento dos fenômenos que ocorrem durante a sinterização via fase líquida do SiC. As curvas termogravimétricas indicam a temperatura em que ocorrem as variações de massa, quantificando-as. A curva

de ATD mostra fenômenos endotérmicos ou exotérmicos que podem estar ocorrendo na amostra. Geralmente, as transições de fases, desidratação, redução e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto a cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição causam efeitos exotérmicos (129).

A seguir serão apresentados os resultados das análises térmicas do SiC puro, dos aditivos e da mistura do SiC e aditivos. Antes de realizar os experimentos nas amostras, foi feita a curva de calibração apresentada na Figura 4.42. As inflexões próximas a 1000 - 1250°C são referentes ao erro do equipamento, portanto, qualquer inflexão evidenciada nos resultados que coincida com a curva de calibração deve ser desconsiderada.

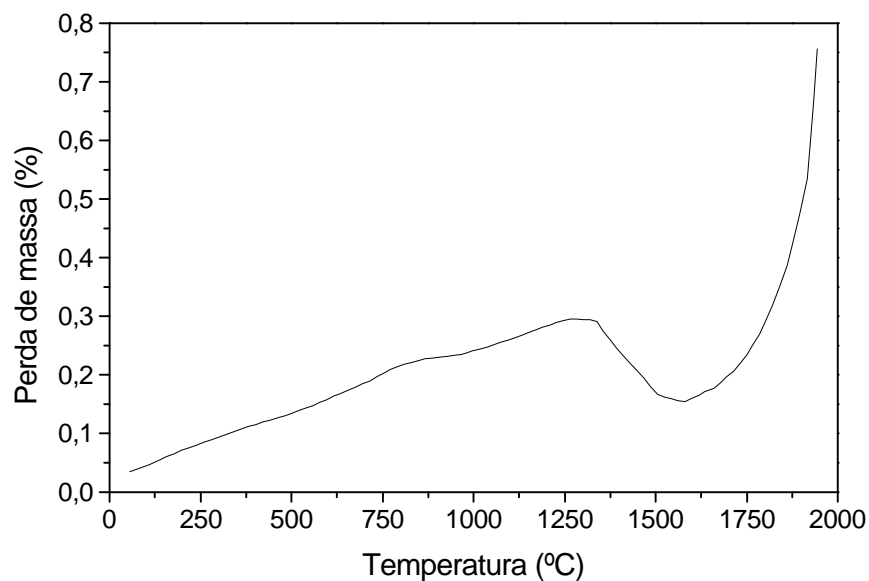


Figura 4.42 - Análise térmica do cadinho vazio (teste em branco).

4.3.1 Análise térmica do SiC

A Figura 4.43 apresenta os resultados de análises térmicas do SiC puro. Pode-se observar que existe uma perda de massa entre 1300-1500 °C, onde seu valor total foi de 2,6%. O SiC usado neste trabalho possui 1,2% de oxigênio

em sua composição, na forma de SiO_2 . Esta perda de massa ocorre devido à reação dele com o SiO_2 existente em sua superfície, formando $\text{CO}_{(g)}$, produto gasoso responsável pela perda de massa, conforme a Equação (2.36). Outra reação que pode ter ocorrido é a do SiO_2 com o carbono do cadinho de grafite, conforme a Equação (2.35). A curva de ATD também apresenta picos largos, mal definidos, nesta faixa de temperatura, que pode ser atribuído às duas reações, equações 2.35 e 2.36.

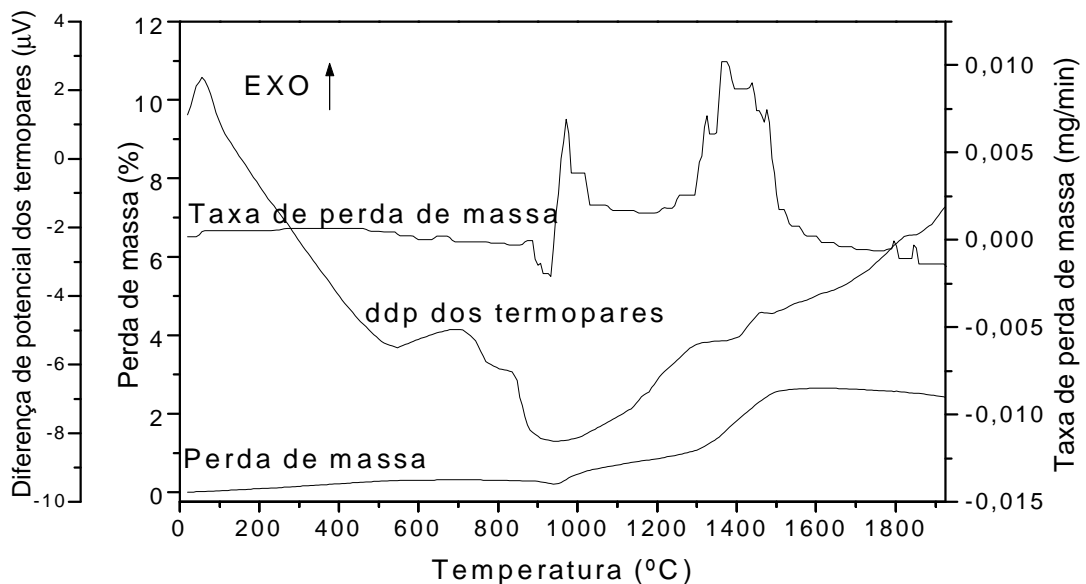


Figura 4.43- Resultados da análise térmica do pó de SiC puro.

4.3.2 Análise térmica do aditivo AY2 e do SiC+AY2

Na Figura 4.44 são mostrados os resultados das análises térmicas da amostra AY2. Pode-se observar um pequeno valor de perda de massa, 1,6%, do aditivo AY2, em aproximadamente 1400-1500°C. Após 1750°C há um ganho de massa não justificado, podendo ser atribuído a fatores operacionais do equipamento.

A curva de ATD também apresentou uma mudança de comportamento em aproximadamente 1400-1500°C. Este comportamento pode ser referente à reação de Al_2O_3 com Y_2O_3 formando $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ (YAG), como mostrada na Equação (2.56). Em 1826°C a curva de ATD apresenta um pico endotérmico indicando consumo de calor referente ao início da fusão do aditivo. Logo ao lado evidencia outro pico a 1847°C, referente à linha “*liquidus*”, indicando um pequeno deslocamento da composição eutética.

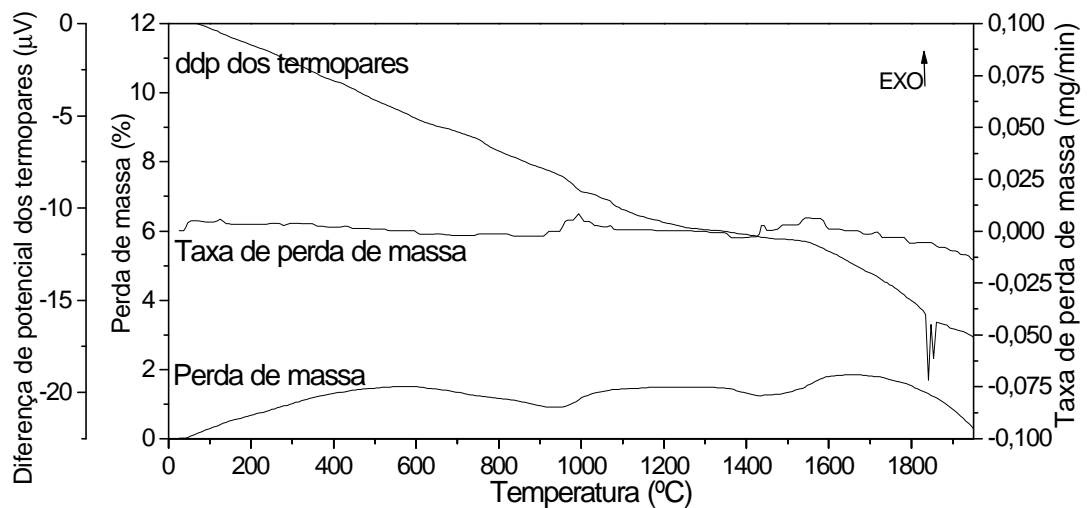


Figura 4.44 - Resultados das análises térmicas do pó de AY2.

O diagrama de fases utilizado como referência neste trabalho indica a fusão em aproximadamente 1790 °C, que concorda com os testes de molhabilidade das amostras AY2, pois começaram a fundir em aproximadamente 1780°C. A pequena inconformidade do ponto de fusão obtido nas análises térmicas com os testes de molhabilidade é provavelmente devido às diferenças nas precisões e da medida de temperatura do forno ASTRO e do equipamento de análise térmica.

A Figura 4.45 mostra as curvas das análises térmicas para o sistema $\text{SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$. Pode-se observar até 13% de perda de massa quando o aditivo AY2 está misturado com o SiC. Na faixa de 1400-1800°C a curva de

taxa de perda de massa apresenta dois picos largos, indicando mais de uma reação ocorrendo até a fusão do aditivo.

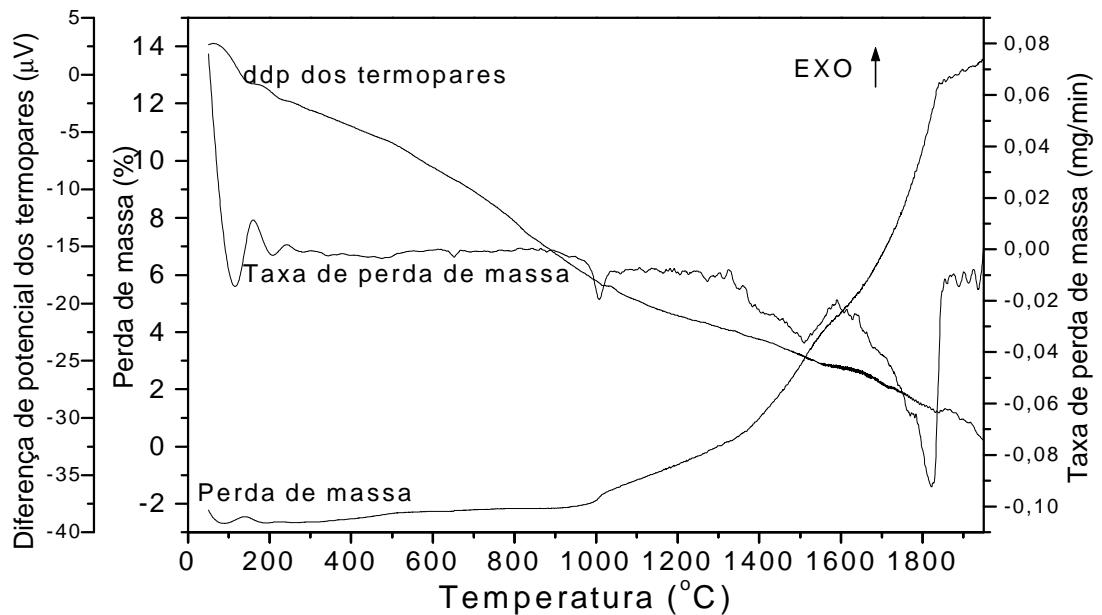


Figura 4.45- Resultados das análises térmicas da mistura SiC + 10%AY2.

Uma reação provavelmente é a da formação do YAG, como apresentado na análise térmica do AY2 puro da Figura 4.44. Outra reação provavelmente é a do YAG com a atmosfera do forno, que forma uma grande quantidade de produtos gasosos, conforme as Equações (2.57), (2.58) e (2.59). Além destas reações, muitas outras podem ocorrer entre o SiC, os aditivos e os produtos de reações, como por exemplo as reações compreendidas entre as Equações (2.38) a (2.50). A ATG do SiC/aditivo apresentou perda de massa mais elevada que a ATG do SiC puro e do aditivo AY2 puro, mostrando que a mistura SiC/aditivo promove maior formação de produtos gasosos que quando em separado. A ATD não foi suficientemente sensível para registrar o ponto de fusão do AY2, provavelmente porque sua massa relativa a do SiC foi muito pequena.

Para observar se realmente ocorreu alguma reação a partir de 1400°C, como mostrada pelas análises térmicas, uma amostra de AY2 tratada termicamente nesta temperatura, por uma hora, foi submetida à difração de raios X para verificar as fases presentes. Pode-se observar na Figura 4.46 que esta amostra apresentou picos de difração referentes as fases Al_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) e YAlO_3 . As fases Al_2O_3 e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ já eram previstas pelo diagrama de fases. A existência da fase YAlO_3 confirma a reação do YAG com a atmosfera do forno, ocorrendo as perdas de massa devido aos outros produtos gasosos gerados durante as reações, equações (2.57), (2.58) e (2.59).

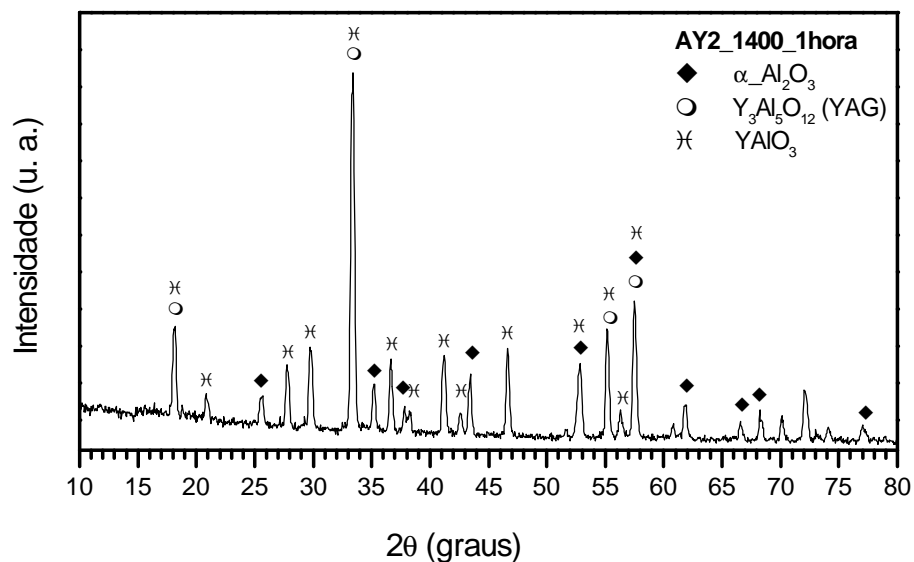


Figura 4.46 - Difratograma de raios X da amostra AY2 tratada termicamente a 1400°C por uma hora.

4.3.3 Análise térmica do aditivo NY2 e do SiC+NY2

A Figura 4.47 mostra o resultado das análises térmicas do sistema de aditivos $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$, onde pode-se observar uma perda de massa de até 11,6%, apresentando uma maior velocidade em aproximadamente 1700°C, coincidindo com a inflexão endotérmica da curva de ATD. A curva de ATD também

apresenta um pequeno pico exotérmico a aproximadamente 1886°C, correspondente à fusão do aditivo.

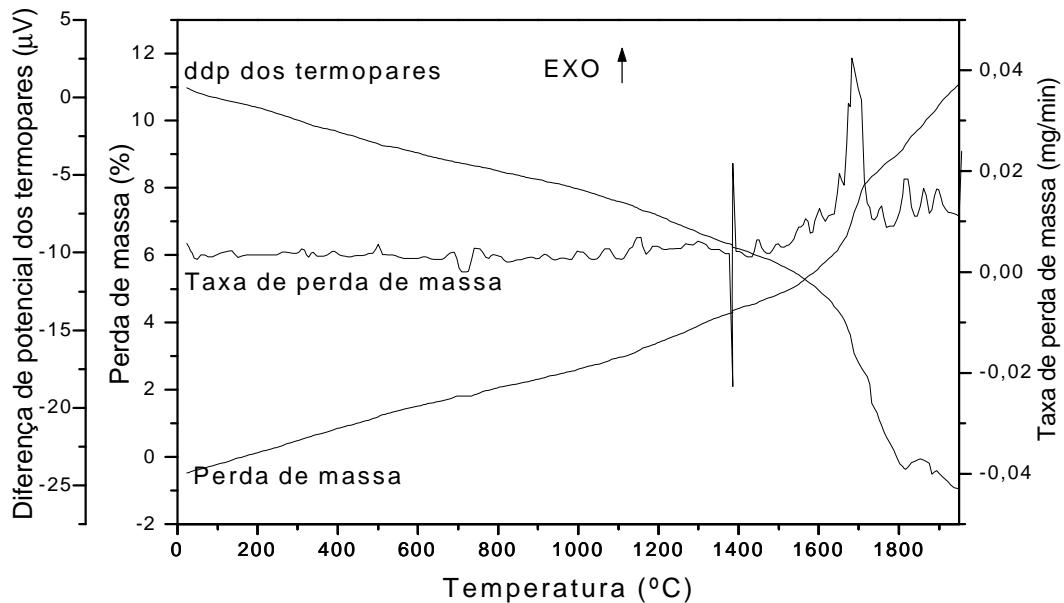


Figura 4.47- Resultados das análises térmicas da mistura NY2.

O diagrama de fases do sistema AlN/Y₂O₃ não prevê transformação de fase estável entre eles, apenas uma formação eutética por toda extensão da composição. Mas as análises térmicas indicam que podem ter ocorrido reações. Desta forma, foi realizada difração de raios X numa amostra de NY2 tratada termicamente a 1700°C por uma hora, na qual pode-se observar na Figura 4.48, que apresentou as fases Y₂O₃ e Al₂Y₄O₉. De acordo com as Equações (2.68), (2.69), e (2.70), o AlN e o Y₂O₃ podem se decompor, e os produtos destas reações podem reagir com Y₂O₃ formando Al₂Y₄O₉, conforme a reação (4.12).



É interessante um sistema de AlN/Y₂O₃ não apresentar nenhuma fase composta de nitrogênio, confirmando mais uma vez a formação de produtos gasosos. Rixecker ^[123] também observou o desaparecimento de nitrogênio em amostras de SiC/AlN. A fase Al₂Y₄O₉ é prevista no diagrama de fases do sistema Al₂O₃/Y₂O₃, com formação congruente com composição estequiométrica de 66,7% em mol de Y₂O₃. Há também a possibilidade dos produtos da decomposição de AlN e Y₂O₃ reagirem e formar Al₂O₃, e conseqüentemente reagir com Y₂O₃, formando a fase Al₂Y₄O₉.

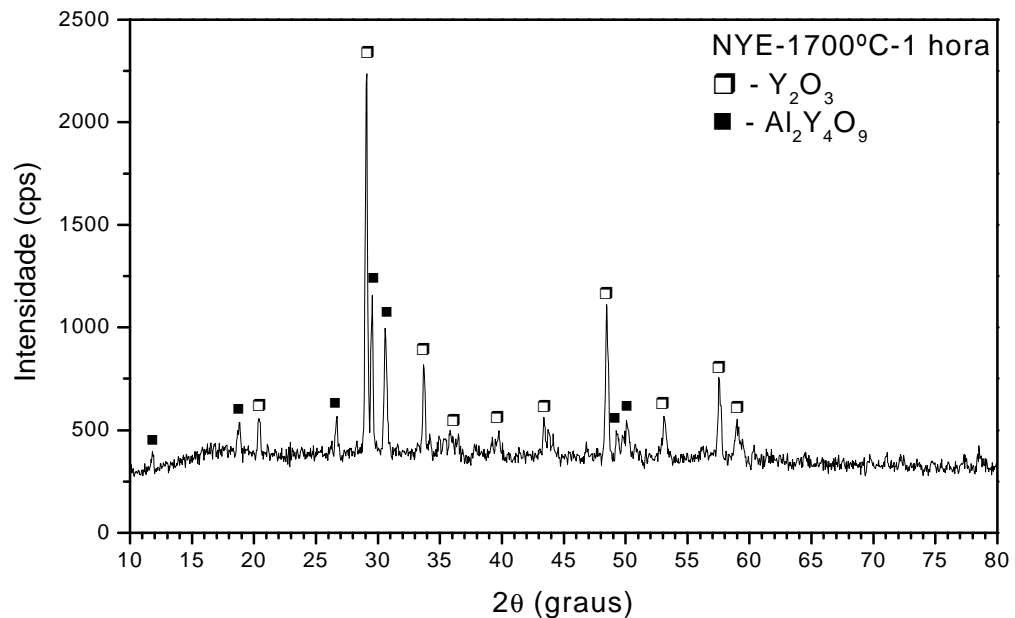


Figura 4.48 - Difratograma de raios X da amostra NY2 tratada termicamente a 1700 °C por uma hora.

A Figura 4.49 mostra o resultado das análises térmicas do sistema SiC + AlN/Y₂O₃, na qual nota-se uma perda de massa de 5%. Entre 1400-1500 °C observa-se uma pequena inflexão na curva de perda de massa, sendo que a maior velocidade de perda de massa é obtida entre 1750 e 1850 °C. A ATG do SiC/NY2 apresentou menor perda de massa que da ATG do SiC puro mais o aditivo NY2 puro. A ATD não foi sensível o suficiente para registrar o ponto de

fusão do NY2, provavelmente porque a massa usada no experimento foi muito pequena comparada com a do SiC puro.

A investigação da formação de produtos gasosos é de grande interesse para o desenvolvimento e produção de materiais cerâmicos covalentes estruturais, pois provoca a perda de massa, que por sua vez acarreta na formação de grandes poros no interior dos materiais, levando a baixos valores de resistência mecânica (102). Pode-se constatar que grande parte dessa perda de massa é atribuída às reações dos aditivos de sinterização via fase líquida. Porém, este é um mal necessário, pois é difícil conseguir-se materiais cerâmicos covalentes com elevada densificação sem o uso de tais aditivos, que têm por finalidade aumentar o transporte de massa durante a sinterização e, conseqüentemente, densificar as cerâmicas.

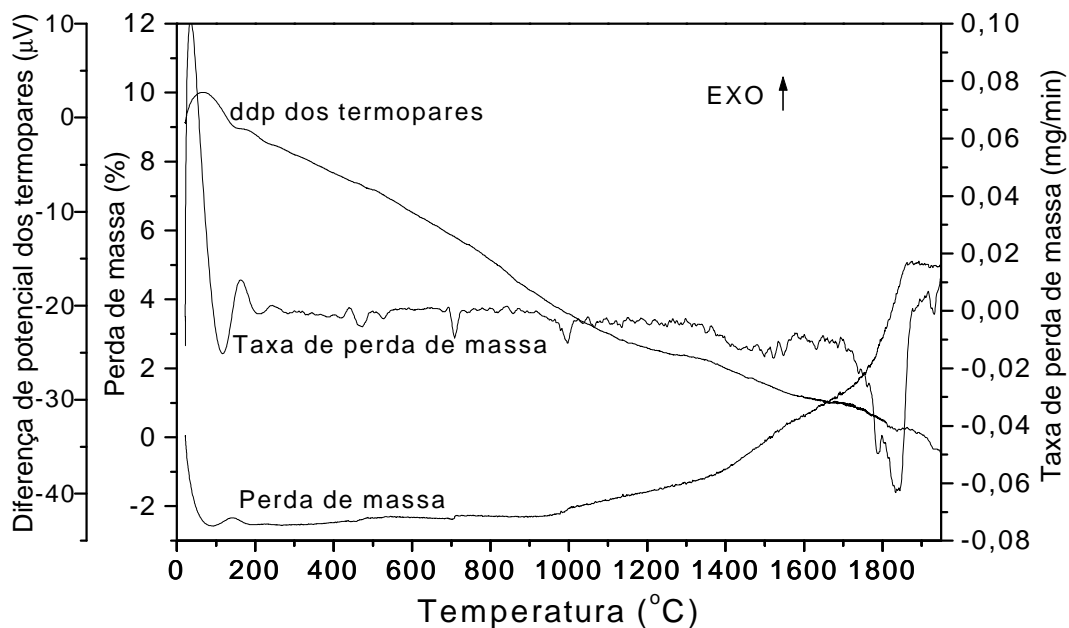


Figura 4.49- Resultados das análises térmicas da mistura SiC+10% NY2.

Pode-se verificar, pelos resultados de análises térmicas, que o AY2 puro perde pouca massa, enquanto a mistura SiC/AY2 a perda é elevada. Isto indica que a formação do YAG, que é uma fase estável, não determina grandes perdas de massa, e sim a interação do YAG com o SiC, que leva a formação de

produtos gasosos e à perda de massa. Já o NY2 puro perde muita massa devido à decomposição de seus constituintes, que produzem produtos gasosos, e quando NY2 está misturado ao SiC, há perda devido à formação da fase estável $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$.

4.4 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES ENTRE OS SISTEMAS $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$

Com o objetivo de conhecer o comportamento do aditivo puro e da mistura com o SiC, em temperaturas elevadas, propôs-se utilizar um programa termodinâmico munido com bancos de dados, e prever-se possíveis reações que podem ser responsáveis pela perda de massa durante a sinterização. Foram realizadas simulações para os sistemas $85 \text{ SiC} + 4 \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ e $4 \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$, nas temperaturas de 1700, 1800, 1900 e 2000°C, e pressões de 0,1, 1 e 10 MPa de argônio.

As quantidades $4\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ referem-se à composição AY2, e as composições $85 \text{ SiC} + 4 \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ estabelecem relações à mistura de SiC com 10% em volume do aditivo AY2. Essas temperaturas e pressões foram escolhidas para se estudar o comportamento termodinâmico, por ser a faixa usual de sinterização e infiltração de cerâmicas de SiC quando se utiliza esses aditivos, o mesmo critério foi adotado para as pressões. Infelizmente não foi possível realizar a simulação termodinâmica para o sistema $\text{SiC} + \text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ e $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ devido à impossibilidade de obtenção do banco de dados para concretizá-la.

O programa utilizado foi o FatSage conjuntamente com os bancos de dados SGTE, SGPS e SGSL. Com os resultados numéricos encontrados, foram plotados gráficos de logaritmo da fugacidade *versus* temperatura recíproca.

Fugacidade pode ser expressa por meio da equação da energia livre molar, $dG = RT \ln f$, onde f é a fugacidade de um gás não ideal. A determinação de dG pode ser feita plotando gráficos de f vs $1/T$, obtendo-se curvas para cada

substância gasosa presente no sistema, permitindo prever possibilidades termodinâmicas de uma seqüência de reações.

Os resultados das simulações fornecem as possíveis espécies químicas presentes com seus respectivos estados físicos, pressões e atividades, os quais possibilitam avaliar as reações químicas preferenciais bem como seus respectivos produtos. Com os resultados das simulações para o sistema $85\text{SiC} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ foram plotados os gráficos que se encontram na Figura 4.50, sendo que as possíveis fases gasosas presentes estão apresentadas no lado direito desta figura.

Observa-se que, para temperaturas mais altas, as pressões parciais das fases gasosas são maiores, concordando com os fenômenos encontrados durante as sinterizações de peças de SiC via fase líquida, pois as perdas de massas são bastante significativas.

Muitos gases podem ser formados, mas somente quatro têm efeitos significativos para os sistemas em estudos, com pressões parciais variando de 0,0021 a 0,3810 bar: $\text{CO}_{(g)}$, $\text{SiO}_{(g)}$, $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ e $\text{Al}_{(g)}$. É importante observar que o $\text{CO}_{(g)}$ contribui com a maior parcela da pressão parcial no conjunto de gases previstos. A pressão parcial do silício gasoso tem um valor intermediário de pressão parcial dentre os gases formados no sistema em estudo. As demais substâncias prováveis de estarem presentes no sistema são: $\text{CSi}_{2(g)}$, $\text{Al}_{2(g)}$, $\text{Si}_2\text{O}_{2(g)}$, $\text{Si}_{2(g)}$, $\text{AlO}_{(g)}$, $\text{CO}_{2(g)}$ e $\text{C}_2\text{Si}_{(g)}$, com pressões inferiores a $3,0 \times 10^{-5}$ bar, mesmo para temperatura de 2000°C .

As quantidades de argônio, que foram escolhidas para a simulação, não influenciam na formação dos gases da mistura $\text{SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$.

A Figura 4.51 ilustra os resultados da simulação para a mistura somente do aditivo AY2, para as temperaturas de 1700, 1800, 1900 e 2000°C , em atmosferas de 0,1, 1 e 10 MPa de argônio. Algumas fases como $\text{Al}_2\text{O}_{3(g)}$ e $\text{Y}_{(g)}$ só aparecem para temperatura de 1900 e 2000°C , e o Al_2 somente a 2000°C . Isso indica a grande estabilidade térmica do Al_2O_3 à vaporização congruente quando misturado com Y_2O_3 , corroborando com os resultados das análises térmicas do AY2 puro.

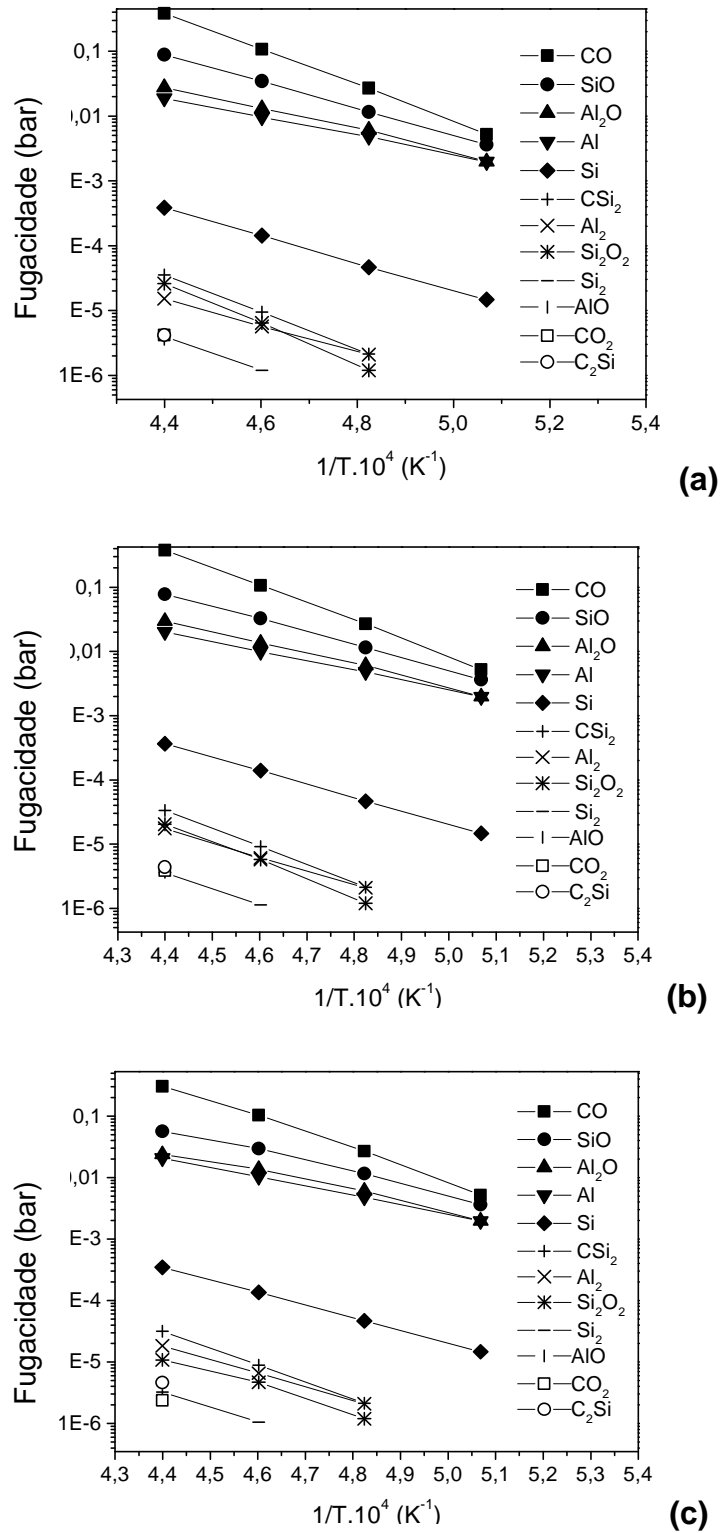


Figura 4.50– Resultados das simulações para as reações: (a) 85 SiC + 4 Al₂O₃ + Y₂O₃ a 0,1 MPa de Ar; (b) 85 SiC + 4 Al₂O₃ + Y₂O₃ a 1 MPa de Ar; e (c) 85 SiC + 4 Al₂O₃ + Y₂O₃ a 10 MPa de Ar.

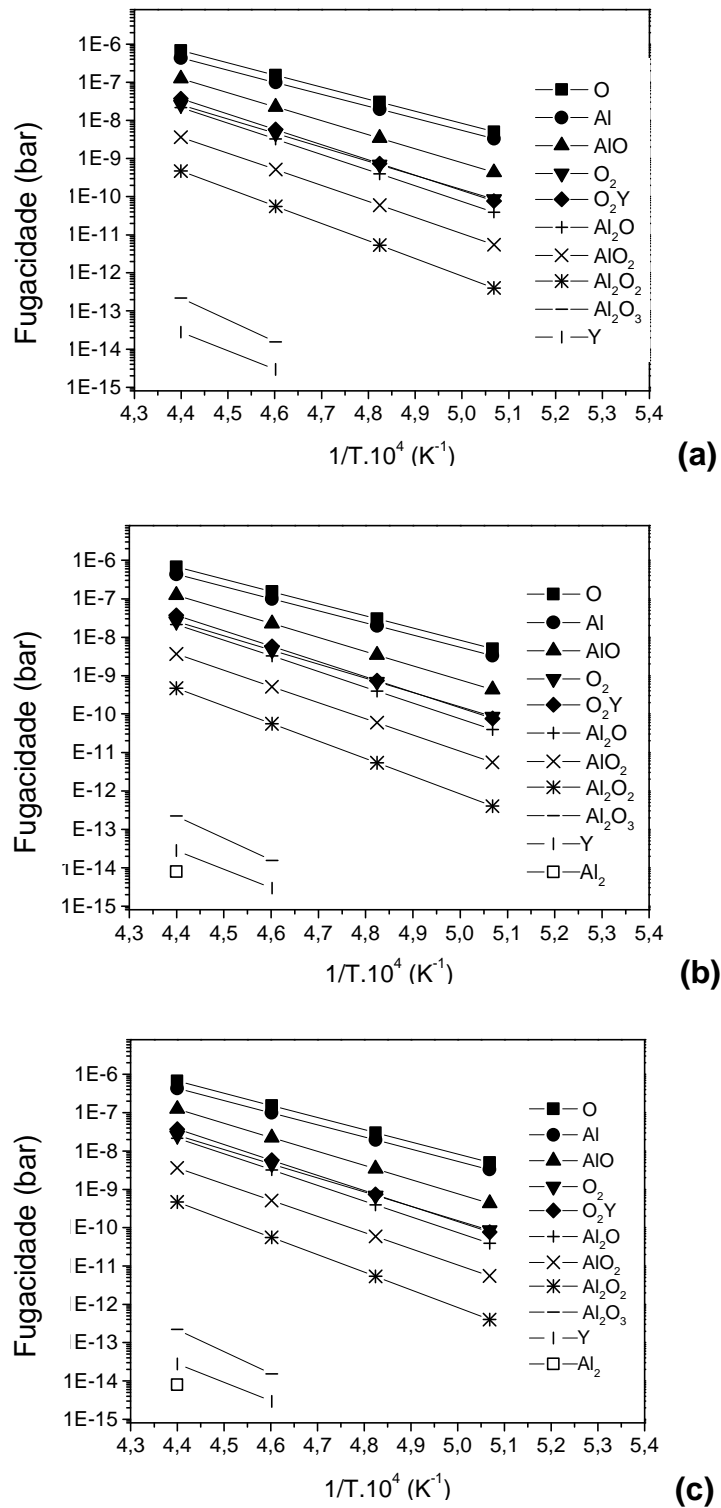


Figura 4.51- Resultados das simulações para as reações: (a) $4 \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ a 0,1 MPa de Ar ; (b) $4 \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ a 1 MPa de Ar e (c) $4 \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ a 10 MPa de Ar.

Utilizando os resultados das simulações e as reações sugeridas no capítulo 2, pode-se concluir que as reações mais prováveis de acontecer inicialmente nos sistemas SiC-Al₂O₃-Y₂O₃ são as (2.36), (2.38), e (2.46). As demais são decorrentes ou dependentes das mesmas. Isto é justificado pelas energias livres de Gibbs e pelas conclusões da simulação termodinâmica para as composições específicas estudadas nesta simulação.

As outras reações ocorrem mesmo com variações de energias livres desfavoráveis, pois em muitas amostras sinterizadas os elementos Si e Al aparecem, mesmo utilizando cama protetora, ou com temperaturas acima de 2000°C e tempos prolongados, como 3 a 4 horas de isoterma de sinterização.

De acordo com os resultados da simulação, gases provenientes do Al₂O₃ formam-se mais facilmente que os de Y₂O₃, pois pode-se observar pela Figura 4.50 que não apareceu nenhum produto de reação referente ao Y, mas sim referente ao Al. Também pode ser notado na Figura 4.51 que somente para temperaturas mais altas e com pressões parciais extremamente baixas é que se nota a presença do Y e do YO₂. Sendo que o Al₂O₃ reage mais facilmente que o Y₂O₃ numa mistura contendo esses aditivos. Portanto é esperado que para temperaturas mais elevadas a composição da mistura se desloque para o lado do Y₂O₃ no diagrama de fases do sistema Al₂O₃/Y₂O₃.

Desta forma, o líquido fica enriquecido de Y₂O₃, mudando assim as propriedades remanescentes dele. Estes resultados confirmam a microestrutura apresentada nos testes de molhabilidade, mostrada anteriormente na Figura 4.9. Os estudos das simulações termodinâmicas são úteis para prever as reações que podem ocorrer entre aditivo/SiC, assim como determinar quais os gases são mais prováveis de serem formados durante as reações.

4.5 AVALIAÇÃO DA SINTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO SiC/ADITIVOS

Neste tópico serão mostrados os resultados da caracterização da mistura de pós de SiC/aditivos (distribuição de tamanho das partículas, morfologia e

fases cristalinas), e da caracterização das amostras sinterizadas (densidade relativa, perda de massa, fases cristalinas, microestrutura, dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura).

O objetivo de se estudar as propriedades das amostras de SiC/aditivos sinterizadas é para confirmar os resultados da molhabilidade e infiltração realizadas na primeira etapa do trabalho.

4.5.1 Caracterização da mistura de pós dos aditivos

A Figura 4.52 exibe as distribuições granulométricas dos pós de SiC, Y_2O_3 , Al_2O_3 , e AlN. Pode-se observar que todas as distribuições apresentaram-se monomodal, onde o tamanho de partícula variou de aproximadamente 0,18 - 3,00 μm para o SiC, 0,2 - 5,0 μm para o Y_2O_3 , 0,3 - 7,2 μm para o Al_2O_3 e 0,2 - 5,0 μm para o AlN. Os tamanhos médios de partículas foram de 0,8 μm para o SiC e 1,0 μm para os demais pós.

As análises granulométricas dos pós foram feitas no equipamento SYMPA TEC Partikelgroessenanalyse, usando o “software” HELOS – Helium Laser Optisches Spektrometer, da Universidade de Karlsruhe - Alemanha. O equipamento opera com um feixe de laser que incide em uma placa transparente por onde passa a suspensão contendo as partículas do material a ser analisado. Essa suspensão passa por essa placa com um fluxo contínuo mantido por uma bomba peristáltica. O sistema é dotado de agitação e ultrassom e possui três faixas de medições: (i) 0,18 a 35,00 μm , (ii) 0,45 a 87,50 μm e (iii) 1,8 a 350,00 μm

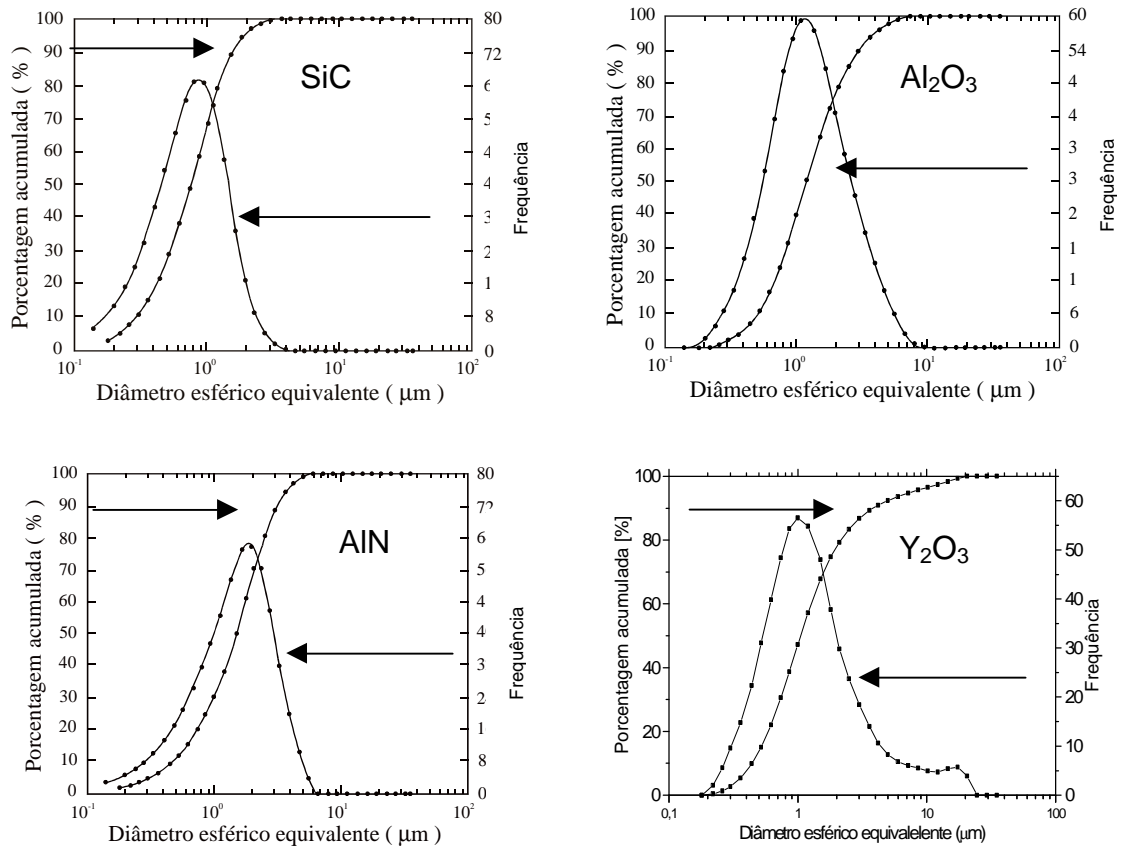


Figura 4.52- Curvas de distribuição granulométrica dos pós de SiC, Y₂O₃, Al₂O₃, e AlN.

4.5.2 Caracterização da mistura de pós de SiC/aditivos

As Figura 4.53 e Figura 4.54 exibem as distribuições granulométricas das misturas SAY2 e SNY2, respectivamente, conforme definidas na Tabela 3.3. As análises granulométricas dos pós de SiC/aditivos também foram feitas no equipamento SYMPA TEC Partikelgroessenanalyse, usando o “software” HELOS – Helium Laser Optisches Spektrometer, da Universidade de Karlsruhe - Alemanha.

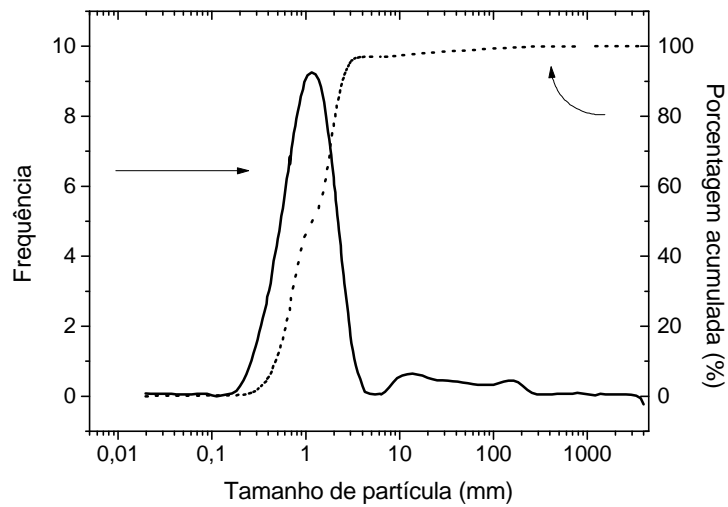


Figura 4.53 - Distribuição granulométrica da mistura de SiC/AY2.

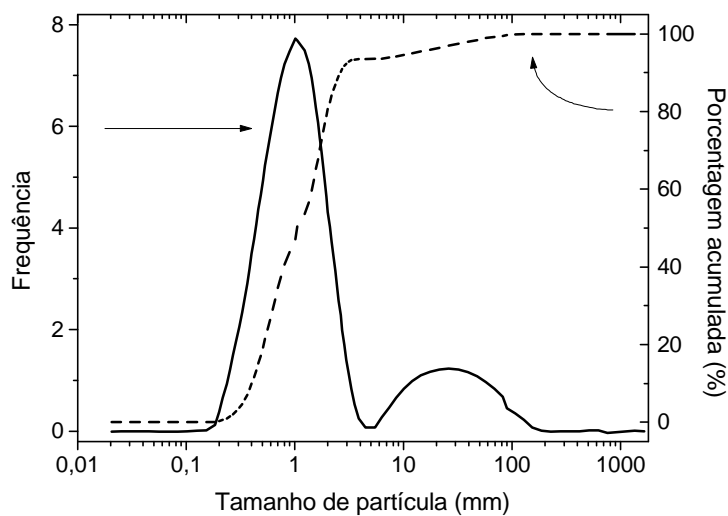


Figura 4.54– Distribuição granulométrica da mistura de SiC/NY2.

Observa-se uma larga faixa de distribuição, variando de 0,2 a 4,0 μm para a mistura SAY2 e SNY2. O tamanho médio das partículas é de aproximadamente 1,15 μm para ambas misturas. Estes tamanhos são

relativamente pequenos, indicando a eficiência da moagem e homogeneização dos materiais.

A Figura 4.55 mostra as microestruturas das misturas de pós de SiC/AY2 e SiC/NY2. Pode-se observar tamanhos de partículas na ordem de 1 μm ou até menores, concordando com o resultado da distribuição granulométrica. Ambos os pós apresentaram alguns aglomerados, porém a mistura SiC/NY2 parece possuí-los em maior quantidade.

Nota-se na Figura 4.54 que a mistura SiC/NY2 apresenta, no segundo modo, tamanhos de partículas na ordem de 30 μm , que é confirmado pela presença de aglomerados mostrada na microestrutura da Figura 4.55 (b). Em ambas micrografias pode-se observar que as formas das partículas estão irregulares. Os pequenos tamanhos das partículas, e com formas irregulares, indicam que os pós são propícios para uma boa sinterização.

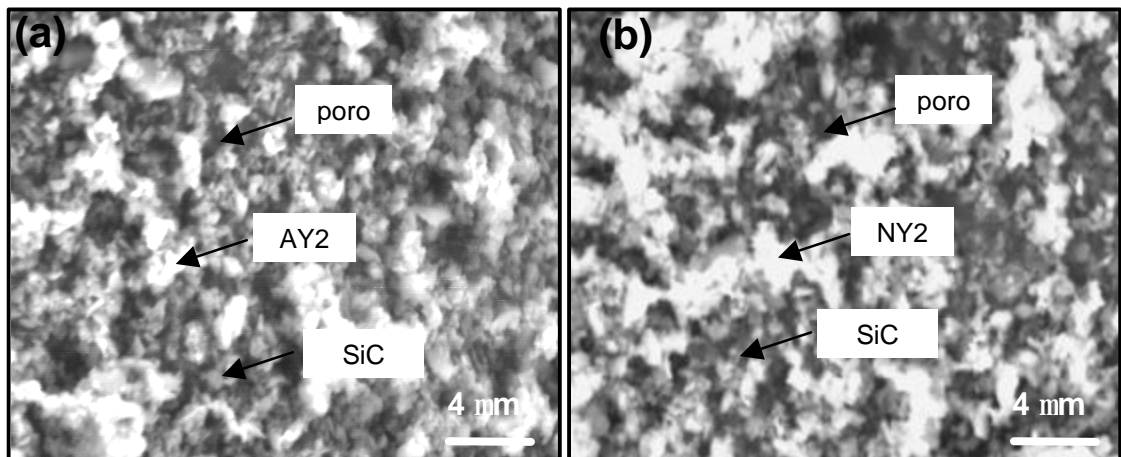


Figura 4.55– Micrografias obtidas em MEV no modo de elétrons retroespalhados, do pó de (a) SiC/AY2 e (b) SiC/NY2.

4.5.3 Caracterização das amostras sinterizadas

A Tabela 4.5 mostra os resultados de densidade a verde e sinterizada, perda de massa, dureza, tenacidade à fratura e resistência à flexão, para as

amostras de SiC+10%AY2 e SiC+10%NY2 sinterizadas a 2000°C, por 1 hora, em atmosfera de 0,1 MPa de argônio. Foi escolhida a quantidade de 10% em volume de aditivo devido aos trabalhos anteriores apresentarem bons resultados de propriedade mecânica (17 – 19).

Tabela 4.5– Resultados de densidade a verde e sinterizada, perda de massa, dureza, tenacidade à fratura e resistência à flexão, para as amostras SAY2 e SNY2 sinterizadas a 2000°C por 1 hora em 0,1MPa de argônio.

Mistura	Densidade a verde (%)	Densidade sinterizado (%)	Perda de massa (%)	Dureza (GPa)	Tenacidade à fratura (MPa \sqrt{m})	Resistência à flexão (MPa)
SAY2	53,48	99,41±1,57	2,69	20,76±1,86	4,99±0,63	455,96±40,35
SNY2	54,33	98,23±0,87	2,82	21,59±1,70	5,81±1,02	477,79±42,47

As condições de sinterização foram padronizadas para as duas amostras para possibilitar a comparação dos resultados de propriedades mecânicas. Para cada condição de sinterização foi escolhida aquela que fosse limitante. Desta forma, a temperatura escolhida foi 2000°C porque o NY2 funde próximo desta temperatura. Foi escolhido o tempo de 1 hora para sinterizar as amostras porque, de acordo com o teste de infiltração, o equilíbrio da pressão atmosférica com a pressão capilar ocorre em aproximadamente 1 hora para o aditivo AY2. A atmosfera de argônio foi preferida, pois apresentou melhor resultado nos testes de molhabilidade. As amostras SiC/AY2 e SiC/NY2 são denominadas de SAY2 e SNY2, respectivamente.

As densidades a verde das amostras tem valores comparáveis com a literatura, quando prensados em prensa isostática (17, 18). Os valores das densidades de ambas as amostras sinterizadas são altos, adequados para uma cerâmica estrutural.

As perdas de massa das amostras sinterizadas são no máximo de 3%, valor inferior às outras encontradas nas análises térmicas. Isto pode ter ocorrido devido ao uso das camas de sinterização, que possuíam a mesma composição das amostras, formando uma pressão parcial dos constituintes e dificultando a perda de massa das amostras.

As amostras SAY2 e SNY2 apresentaram bons resultados de propriedades mecânicas. Os resultados de dureza e de tenacidade à fratura estão dentro das faixas que normalmente são encontradas para cerâmicas de SiC sinterizadas via fase líquida apresentadas na literatura, Tabela 2.4, com destaque para SNY2 que chegou a valores próximos de $6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Elas apresentaram resultados de resistência à fratura a níveis interessantes do ponto de vista para aplicações estruturais dessas cerâmicas, ou seja, acima de 450 MPa.

A Figura 4.56 apresenta as micrografias, obtidas em MEV, da superfície de fratura das amostras SAY2 e SNY2.

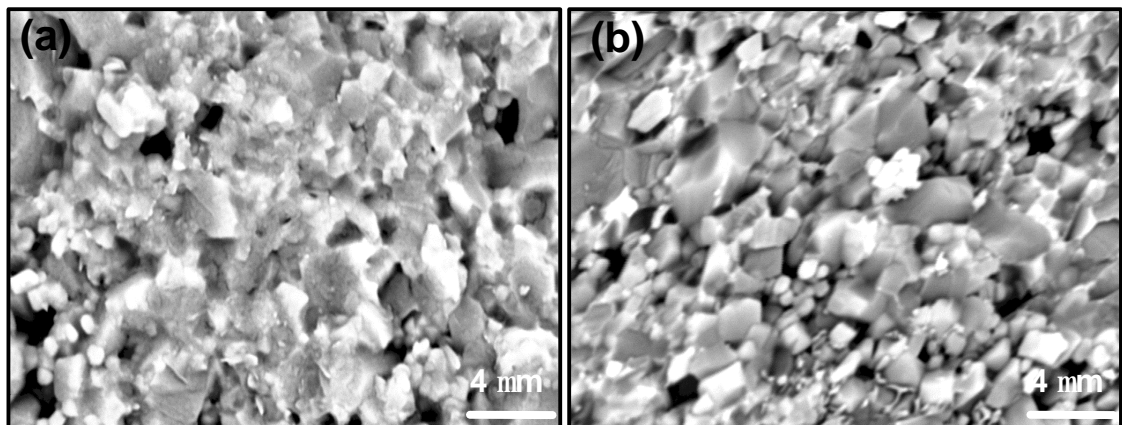


Figura 4.56– Micrografias obtidas em MEV no modo de elétrons retroespalhados, da seção de fratura das amostras de SiC sinterizadas com (a) AY2 e (b) NY2, a 2000°C , por 1 hora, em atmosfera de 0,1 MPa de argônio.

As microestruturas indicam que as amostras sinterizadas apresentam poucos poros, concordando com os resultados de altas densidades obtidas

após sinterização. Percebe-se que as microestruturas são de grãos predominantemente com forma de placas. Principalmente a amostra SNY2 apresenta placas com maior razão de aspecto que da amostra SAY2, e isso reflete nos seus melhores resultados de tenacidade à fratura e resistência à flexão. As fraturas apresentam rugosidades profundas, indicando que o mecanismo de fratura é predominantemente “pull out”, típica de cerâmicas com tenacidades na faixa de 4 a 6 MPa (56).

As fases, determinadas por difratometria de raios X, das amostras SAY2 e SNY2 são α -SiC, β -SiC, e Y_2O_3 , conforme a Figura 4.57. Se existirem outras fases, provavelmente possui reflexões de baixa intensidade ou suas quantidades estão abaixo do nível de detecção do equipamento de difração de raios X.

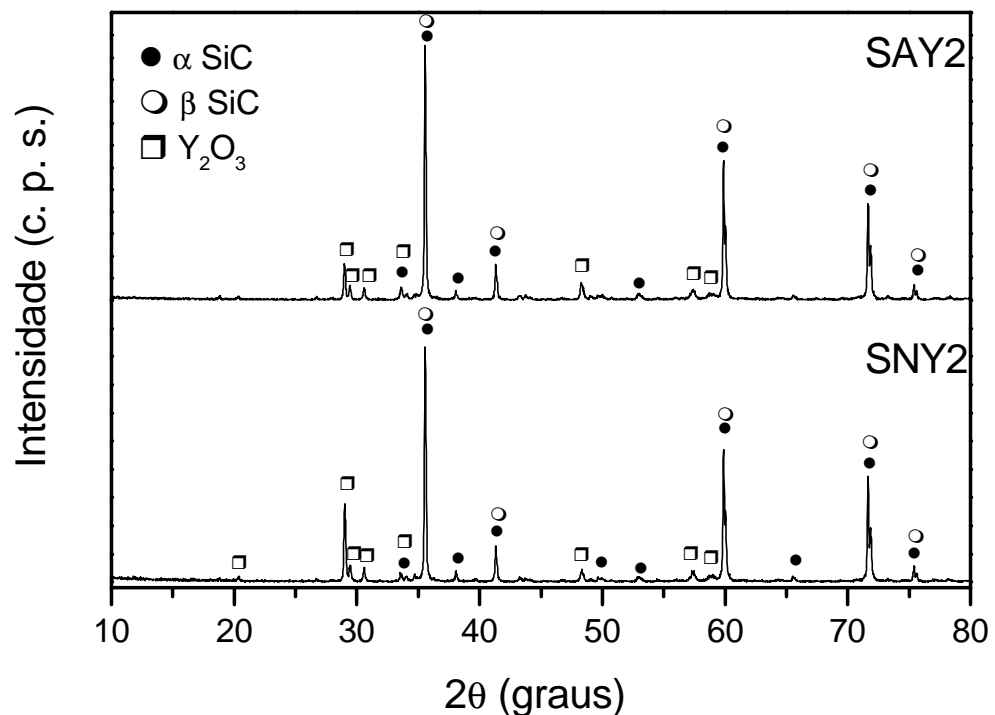


Figura 4.57– Difratoograma de raios X das amostras SAY2 e SNY2.

As amostras de SiC infiltradas com NY2 por 30 e 60 minutos degradaram após serem retiradas do forno. Esta degradação não ocorreu nas amostras de SiC sinterizadas com NY2 por 60 minutos. As fraturas das amostras só ocorrem quando são aquecidas por longos tempos de sinterização e também utilizando grandes quantidades de aditivos na mistura, que é o caso das amostras infiltradas que possuem aproximadamente 50% de aditivo na composição.

A molhabilidade e a infiltração exercem influência na sinterização do SiC/aditivos. Porém, na mistura utilizada para sinterização, as distâncias entre as partículas de SiC e aditivos são muito pequenas, fazendo com que a infiltração não exerça influência tão significativa quanto a molhabilidade.

Pôde-se verificar que o estudo das interações entre o SiC e aditivos foram fundamentais para compreender os fenômenos que ocorrem durante a sinterização de cerâmicas de SiC.

5 CONCLUSÕES

- O ângulo de contato entre o SiC e os aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ e $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ decresceram com o aumento da temperatura, e apresentaram valores finais bem próximos de zero, indicando molhabilidade satisfatória desses aditivos no SiC em atmosfera de argônio. Os menores resultados de ângulo de contato foram da composição eutética, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ (AY2 - 64,35/35,65% massa) e $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ (NY2 - 87,96/12,04% massa). Estas composições de aditivos são indicadas para sinterizar cerâmicas de SiC via fase líquida, por apresentarem melhores resultados de molhabilidade.

- A atmosfera influencia no balanço das energias do sistema, e por consequência, modifica o ângulo de contato. Sob atmosfera de argônio, todos aditivos apresentaram espalhamento uniforme sobre a superfície de SiC. No entanto, não pôde ser medido o ângulo de contato para os experimentos com atmosfera de nitrogênio devido à formação de bolhas no líquido durante os testes. Desta forma, a atmosfera indicada para sinterizar SiC com AY2 e NY2 é o argônio.

- As microestruturas dos aditivos AY2 e NY2, após o teste de molhabilidade, indica a modificação da composição durante o aquecimento, pois apresentaram precipitados primários. Isto implica na reação e evaporação preferencial de compostos provenientes do Al_2O_3 , fazendo deslocar a composição para excesso de Y_2O_3 , e esta perda de massa foi confirmada pela análise termogravimétrica e simulação termodinâmica. Os valores das perdas de massa dos aditivos em separado apresentaram um comportamento inverso aos das misturas dos aditivos com SiC, podendo concluir que o sistema $\text{SiC} + \text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ apresenta uma maior estabilidade térmica que o sistema $\text{SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$. As reações do $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ com SiC são termodinamicamente mais prováveis de ocorrer que $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$.

- O substrato de SiC foi infiltrado em maior quantidade e em menor tempo para o aditivo NY2 que para o aditivo AY2. Com isso, a região de SiC infiltrada com AY2 aparentemente não apresenta microestrutura característica

de solução–precipitação, enquanto o aditivo NY2 apresenta esta microestrutura, que é um fator positivo na sinterização via fase líquida para se obter boas propriedades mecânicas. Deve-se ter cuidado com a sinterização por tempo prolongado (= 30 minutos) do SiC com o aditivo NY2, grande quantidade de NY2 na mistura com SiC e carbono livre no sistema, pois pode formar Y_xC_y que hidrolisa em presença de umidade, degradando a amostra.

- Em função dos resultados de microdureza e tenacidade a fratura da região de SiC infiltrada com AY2 e NY2, conclui-se que a infiltração pode ser uma alternativa para obtenção de cerâmicas de SiC, em substituição dos processos convencionais de sinterização por fase líquida.

- Por meio dos estudos experimentais de molhabilidade e infiltração pode-se projetar sinterização de SiC via fase líquida que apresentaram resultados de propriedade mecânica compatíveis com a literatura.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHIDAMBARAM, P. R., EDWARDS, G. R., OLSON, D. L., Thermodynamic criterion to predict wettability at Metal-Alumina Interfaces. *Metallurgical Transaction B*, v.23B, p.215-22, 1992.
- [2] CHAI, Y. H., WENG, W. P., CHUANG, T. H., Relationship between wettability and interfacial reaction for Sn10Ag4Ti on Al₂O₃ and SiC substrates, *Ceramics Internat.*, 24, (1998) pp.273-279.
- [3] LEROUX, V., *J. Eu. Ceram. Soc.*, 21, (2001) pp.825-831.
- [4] MULLA, M. A., KRSTIC, D. V., Low temperature pressureless sintering of β -silicon carbide with aluminum oxide and yttrium oxide additions. *Ceramic Bulletin*, vol.70, n.3, p. 439-443, 1991
- [5] DRESSLER, W., RIDEL, R., Progress in silicon-based non-oxide structural ceramics, *J. of Refractory Metals & Hard Materials*, v. 15, 13-47, 1997.
- [6] IZHEVSKYI, V.A., GENOVA, L. A., BRESSIANI, J. C., BRESSIANI, A. H. A., Review article: Silicon Carbide., Structure, Properties and Processing. *Cerâmica*, v.46 (297), p. 4 – 14, 2000.
- [7] PAMPUCH, R., Ceramic Science and Technology Facing Changing Paradigms. *Journal of the European Ceramic Society*, v.18, p. 993-1000, 1998.
- [8] FALK, L. K. L., Microstrutural Development during Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v.17, p. 983-994, 1997.
- [9] 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.
- [10] GERMAN, R. M. Sintering theory and practice, John Wiley & Sons, Inc., N. York, 550p, 1996.
- [11] KINGERY, W. D., Sintering in the presence of a liquid phase. W. D. Kingery, Editor MIT Press, 235p, 1957.

-
- [12] NEGITA, K., Effective Sintering Aids for Silicon Carbide Ceramics: Reactivities of Silicon Carbide with Various Additives. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.69, n.12, p. 308-310, 1986.
- [13] MISHRA, R., BASU, M. A., BHARADWAJ, S. R., KERKAR, A. S., DAS, D., DHARWADKAR, S. R., Thermodynamic stability of barium thorate, BaThO₃, from a Knudsen effusion study. *Journal of Alloys and Compounds*, 290, p.97-102, 1999.
- [14] RAHAMAN, M. N., Ceramic processing and sintering. Marcel Dekker Inc, N.Y, 770p, 1995.
- [15] MISRA, A.K., Thermochemical Analysis of the Silicon Carbide-Alumina Reaction with Reference to Liquid-Phase Sintering of Silicon Carbide. *J. Am. Cer. Soc.*, v.74(2), p.345-51, 1991.
- [16] KEPPELER, M., REIGCHERT, H. G., BROADLEY, J. M., THURN, G., WIEDMANN, I., High Temperature Mechanical Behaviour of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide. *Journal of the European Ceramic Society*, v.18, p. 521-526, 1998.
- [17] KELLY, C. A., Dissertação de mestrado intitulado "Sinterização via fase líquida e propriedades mecânicas do carbeto de silício", (2000) pp. 111.
- [18] RIBEIRO, S., STRECKER, K., VIEIRA, J. M., SILVA, R. R. F., CAMARGO, D., OLIVEIRA, F. J. A., Temperature influence on the liquid phase sintering of silicon carbide. In: 9th Meeting of Portuguese Materials Society, Guimarães-Portugal, Anais. Ed. Universidade do Minho: Sociedade Portuguesa de Materiais, 1999. V.1, p. 177-82.
- [19] RIBEIRO, S., STRECKER, K., CAMARGO, D., VERNILLI, F. JR., Influência do tempo e do tipo de aditivo na sinterização via fase líquida do carbeto de silício. In: 43^o Congresso Brasileiro de Cerâmica e 4^o Congresso de Cerâmica do Mercosul. Florianópolis – SC, Anais. São Paulo: p. 22401-413, 2000. CD-ROM.
- [20] STRECKER, K., RIBEIRO, S., CAMARGO, D., SILVA, R., VIEIRA, J., OLIVEIRA, F., Liquid phase sintering of silicon carbide with AlN/Y₂O₃, Al₂O₃/Y₂O₃, and SiO₂/Y₂O₃ additions. *Materials research*, v. 2, n. 4, p. 249-254, 1999.

-
- [21] BHATTACHARYA, A., Optimization of firing parameters for ceramics wares by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis*, v. 49 p.1365-71, 1997.
- [22] NICOLOPOULOS, P., AGATHOPOULOS, S., ANGELOPOULOS, G. N., NAOUMIDIS, A., GRUBMEIER, H., Wettability and interfacial energies in SiC-liquid metal systems, *Journal of Materials Science*, v. 27, n. 1, p. 139-145, 1992.
- [23] PRIN, G. R., Contact angles and spreading kinetics of Al-Cu alloys on sintered AlN, *Mater. Sc. & Eng. A298*, (2001) pp.34-43.
- [24] CHEN, J., WEI, P., MEI, Q. HUANG, Y., The wettability of Y-Al-Si-O-N oxynitride glasses and its applications in silicon nitride joining. *Journal of the European Ceramic Society*, n.20, p.2685-89, 2000.
- [25] SIDDQI, N., BHOI, B., PARAMGURU, R. K., SAHAJWALLA, V., OSTRIVSKI, O., Effect of the diferent parameters on wettality of graphite by CaO-SiO₂-Al₂O₃-FeO-MgO slag. *Trans. Indian Inst. Met.*, vol.53, n.4-5, p. 479-86, 2000.
- [26] LI, J. G.; HAUSNER, H., Wetting and adhesion in liquid silicon ceramic system, *Materials Letters*, v. 14, n. 5-6, p. 329-332, 1992.
- [27] HAN, D. S. et al. The wettability of silicon-carbide by liquid aluminum – the effect of free alloy additions to the aluminum, *Journal of Materials Science*, v.28, n.10, p.2654-2658, 1993.
- [28] BLOOR, D., BROOK, R. J., FLEMING, M. C., *The Encyclopedia of Advanced Materials*, v.4, p.2455, 1994.
- [29] SIGL,S.,L., KLEEBE, J.H.. Core/Rim Struture of Liquid-Phase Sintered Silicon Carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.76, n.3, p. 773-776, 1993.
- [30] CAO, J.; MOBERLYCHAN, W. J.; JONGHE, L. C.; GILBERT, C. J.; RITCHE, R. In Situ Toughened Silicon Carbide with Al-B-C Additions. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.79, n.2, p. 461-691, 1996.
- [31] PADTURE, P., N., LAWN, R., B., Toughness Properties of a Silicon Carbide in Situ Induced Heterogeneous Grain Struture. *J.Am.Ceram.Soc.*, v.77, n.10, p. 2518-2522, 1994.

-
- [32] HUE, F., JORAND, Y., DUBOIS, J., FANTOZZI, G., Analysis of the weight loss during sintering of silicon-carbide whisker-reinforced alumina composites. *J. Eur. Cer. Soc.*, 17, p.557-563, 1997.
- [33] ESPOSITO, L., BELLOSI, A., LANDI, S., Interfacial forces in Si₃N₄-and SiC-based systems and their influence on the joining process. *J. Am. Cer. Soc.*, v.82(12), p.3597-3604, 1999.
- [34] SHE, J. H., UENO, K., Effect of additive content on liquid-phase on silicon carbide ceramics. *Materials Research Bulletin*, v.34, n.10/11, p.1629-1636, 1999.
- [35] GRANDE, T., SOMMERSET, H., HAGEN, E., WILK, K., EINNARSRUD, M., Effect of weight loss on liquid-phase-sintered silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc*, 80, p.1047-1051, 1997.
- [36] WINN, E. J., CLEGG, W. J., Role of the powder bed in the densification on silicon carbide sintered with yttria and alumina additives. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 12, p.3466-3470, 1999.
- [37] LEE, J. K., TANAKA, H., KIM, H., Movement of liquid phase and the formation of surface reaction layer on the sintering of β -SiC with na additive of yttrium aluminium garnet. Chapman & Hall, 0261-8028, p.409-411, 1996.
- [38] KLEEB, J. H, PEZZOTTI, G. ZIEGLER, G.. Microstructure and fracture toughness of Si₃N₄ ceramics: cobined roles of grain morphology and secondary phase chemistry. *J. Am. Cer. Soc.*, v.82(7), p.1857-67, 1999.
- [39] BUSKER, G., CHRONEOS, A., GRIMES, R. W., Solution mechanisms for oxides in yttria. *J. Am. Cer. Soc.*, v.82(6), p.1853-59, 1999.
- [40] KIM, Y. W., MITOMO, M., EMOTO, H., LEE, J. G., Effect of initial α -phase content on microstructure and mechanical properties of sintered silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998) p. 3136-40.
- [41] LEE, J. K., TANAKA, H., KIM, H., KIM, D. J., Microstructural Changes in Liquid-Phase-Sintered α -silicon carbide. *Materials Letters*, v.29 (1196), p.135-142, november 1996.

-
- [42] LEE, J. K., TANAKA, H., KIM, H., Formation of solid solutions between SiC and AlN during liquid-phase sintering. *Materials Letters*, v.29, p.1-6, november 1996.
- [43] PAN, B. Y., QIU, J. K., HAWAGOE, M., MORITA, M., TAN, S. H., JIANG, D., SiC-AlN Particulate Composite. *Journal of the European Ceramic Society*, v.19, p. 1789-93, 1999.
- [44] DUSZA, J. SAJGLIK, P.; STEEN, M. Fracture toughness of a silicon nitride/silicon carbide nanocomposite at 1350°C, *J. Am. Cer. Soc.*, v.82(12), p.3613-15, 1999.
- [45] KIM, S., KRIVEN, W., Preparation, microstructure, and mechanical properties of silicon carbide-dysprosia composites. *J. Am. Cer. Soc.*, v.82(12), p.2997-3008, 1997.
- [46] OMORI, M., TAKEI, H., Preparation of pressureless-sintered SiC-Y₂O₃-Al₂O₃. *Journal of Materials Science*, v.23, p. 3744-3749, 1988.
- [47] KIM, Y.W., MITOMO, M., HIROTSURU, H., Microstructural development of silicon carbide containing large seed grains. *J. Am. Cer. Soc.*, v.80(1), p.99-105, 1997.
- [48] LIDÉN, E.; CARLRSRÖM, E., EKLUND, L; NYBERG, B.; CARLSON, R. Homogeneous Distribution of Sintering Additives in Liquid-Phase Sintered Silicon Carbide. *J. Am. Cer. Soc.*, v.78(7), p.1761-68, 1995.
- [49] ZHAO, J.; STEANS, L. C.; HARMER, M. P.; CHAN, H. M.; MILLER, G. A.; COOK, R. E. Mechanical behavior of alumina-silicon carbide "nanocomposite". *J. Am. Cer. Soc.*, v.76(2), p.503-10, 1995.
- [50] OSTROWSKI, T., ZIEGLER, A., BORDIA, R. K., RODEL, J., Evolution of Young's Modulus, Strength, and Microstructure during Liquid-Phase Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.81, n.7, p. 1852-1860, 1998.
- [51] RIBEIRO, S. STRECKER, K., VIEIRA, J. M., KELLY, C. A., CAMARGO, D., SILVA, C. R. M., SILVA R., OLIVEIRA, F., CARRAPICHANO, J .M. M. Silicon carbide sintering: a review of the work accomplished between Faculty of Chemical Engineering of Lorena and University of Aveiro. In: Anais, 1st International Materials Symposium, Coimbra-Portugal, p.A127, 2001.

-
- [52] OLIVEIRA, F. J. A., Cinética de reação em pares de difusão entre compósitos cerâmicos de matriz de nitreto de silício e as ligas de ferro. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro – Portugal, 186p, 1999.
- [53] ZIEGLER, G., HEINRICH, J., WOETTING, G., Review relationships between processing, microstructure and properties of dense an reaction-bonded silicon nitride. *J. Mater. Sc.*, v. 22, p. 3041-86, 1987.
- [54] KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R. Introduction to ceramics. 2 ed. New York: John Wileue Sons, 1032 p., 1976.
- [55] CASTELLAN, G., Fundamentos de físico-química. Técnicos e Científicos Editora, 1ª Ed. 1986, Reimpressão 1994, 528p.
- [56] XU, H., BHATIA, T., DESHPANDE, S. A., PACTURE, N. P., ORTIZ, A. L., Microstructural evolution in liquid-phase-sintered SiC: Part I, Effect of starting powder, *J. Am. Ceram. Soc.*, V. 84, n. 7, 1578-84, 2001.
- [57] THUMMLER, F., OBERACKER, R., Introduction to powder metallurgy, p. 65-261, 1993.
- [58] GINDL, M., A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements, *Colloids and Surfaces A*, 181, (2001) pp.279-287.
- [59] HADIAN, A. M.; DREW, A. L., Thermodynamic modelling of wetting at silicon nitride/Ni-Cr-Si alloy interfaces. *Materials Science and Engineering*. N. A189, p. 209-17, 1994.
- [60] UREÑA, A. J., Active coating for SiC particles to reduce the degradation by liquid aluminum during processing of aluminum matrix composites: study of interfacial reactions, *Microscopy*, v. 201, Pt2, February (2001), pp.122-136.
- [61] XIAO, P.; DERBY, B., The wetting of silicon nitride by chromium-containing alloys. *Journal of Materials Science*, v. 30, p. 5915-22, 1995.
- [62] FERRO, A. C.; DERBY, B., Wetting behavior in the Al-Si/SiC system-interface reactions and solubility effects, *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 43, n. 8, p. 3061-3073, 1995.

-
- [63] NOWOK, J. W., Mass transport phenomena at the liquid metal/substrate (metal carbide), *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, v.232, n. 1-2, p. 157-162, 1997.
- [64] SIDDIQI, N., Slag-graphite wettability and reaction kinetics Part 2- Wettability influenced by reduction kinetics, *Ironmaking and Steelmaking*, 27, 6 (2000) pp.437-441.
- [65] LEVI, G., KAPLAN, S. D., Aluminium-alumina interface morphology and thermodynamics from dewetting experiments (2003)
- [66] ABED, A., *J. Eu. Ceram. Soc.*, 21, (2001) pp.283-290.
- [67] SUTTOR, D., FISCHMAN, G. S., Densification and sintering kinetics in sintered silicon nitride, *J. of American Ceramic Society*, v. 75, n. 5, 1063-67, 1992.
- [68] ARASHIRO, E. Y., DEMARQUETTE, N. R., Use of the pendant drop method measure interfacial tension between molten polymers, *Materials research*, v. 2, n. 1, 23-32, 1999.
- [69] MOURADOFF, L., TRISTAND, P., DESMAISON, J., LABBLE, C., DESMAISON-BRUT, M., REZAKHANLOU, R., Interaction between liquid aluminium and non-oxide ceramic (AlN, Si₃N₄, SiC), *Corrosion of Advanced Ceramics*, v.13, p.177-85, 1996.
- [70] LOPEZ, C. J.; JONES, H.; ATKISON, H. V., Wettability of silica substrates by silver-copper based brazing alloys in vacuo, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n. 12, p. 2913-2918, 2000.
- [71] RADO, C.; DUVET, B.; EUSTATHOPOULOS, H. The role of compound formation in reactive wetting: The Cu/SiC system, *Acta Materialia*, v. 48, n. 18-19, p. 4483-4491, 2000.
- [72] PECH-CANUL, M. I.; KATZ, R. N.; MAKHTOUF, M. M. Optimum parameters for wetting silicon carbide by aluminum alloys, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, v.31, n. 2, p. 565-573, 2000.
- [73] NAKA, M; TSUYOSHI, M. OKAMOTO, I. Ti-precoating effect on wetting and joining of Cu to SiC, *Isij International*, v. 30, n. 12, p. 1108-1113, 1990.

-
- [74] Li, J. G.; Hausner, H., Wettability of silicon-carbide by gold, germanium and silicon, *Journal of Materials Science Letters*, v. 10, n. 21, p. 1275-1276, 1991.
- [75] LEE, H. L., NAM, S. W., HAHN, B. S., Joining of silicon carbide using MgO-Al₂O₃-SiO₂ filler, *Journal of Materials Science*, v. 33, n.20, p. 5007-5014, 1998.
- [76] LANDRY, K., RADO, C., VOITOVICH, R., ESTATHOPOULOS, N., Mechanism of reactive wetting: The questions of triple line configuration, *Acta materialia*, v. 45, n. 7, 3079-85, 1997.
- [77] YU, Z., WU, G., SUN, D., JIANG, L., Coating of Y₂O₃ additive on Al₂O₃ powder and its effect on the wetting behaviour in the system Al₂O₃p/Al, *Mater. Letters* 57 (2003) 3111-3116.
- [78] MUOLO, M. L., FERRERA, E., NOVAKOVIC, R., PASSERONE, A., Wettability of zirconium diboride ceramics by Ag, Cu and their alloys with zr, *Scripta Materialia* 48 (2003) 191-196.
- [79] XIONG, H., LI, S., MAO, W., CHENG, Y., Wetting behavior of Co based active brazing alloys on SiC and the interfacial reactions, *Mater. Letters* 4353 (2003) 1-5.
- [80] CROLL, A., SALK, N., SZOFRAN, F. R., COBB, S. D., VOLZ, M. P., Wetting angles and surface tension of Ge-Si melts on different substrate materials, *J. of Crystal Growth* 242 (2002) 45-54.
- [81] KAISER, N., CROLL, A. SZOFRAN, F. R., COBB, S. D., BENZ, K. W., Wetting angle and surface tension of germanium melts on different substrate materials, *J. of Crystal Growth* 231 (2001) 448-457.
- [82] LEON, C. A., DREW, R. A. L., The influence of nickel coating on the wettability of aluminum on ceramics, *Composites:part A* 33 (2002) 1429-1432.
- [83] PECH-CANUL MI, MAKHLOUF MM, Processing of Al-SiC metal matrix composites by pressureless infiltration of SiC preforms, *Journal of Materials Syntesis and Processing*, v. 8, n. 1, p. 35-53, 2000.

-
- [84] MORTENSEN, C., SAN MARCHI, MICHAUD, V. J., Capillarity in infiltration processing: a review of principles and their extension to reactive infiltration,(1997) 249-261.
- [85] INNOCENTINI, M. D. M., SALVANI, V. R., PANDOLFELLI, V. C., The permeability of ceramic foams, The American Ceramic Society Bulletin (September – 1999) 78-84.
- [86] INNOCENTINI, M. D. M., PARDO, R. F., SALVANI, V. R., PANDOLFELLI, V. C., How occurrence is Darcy's law for refractories, The American Ceramic Society Bulletin (November – 1999) 64-68.
- [87] MOLINA, J. M., SARAVANAN, R. A., ARPON, R., CORDOVILLA, C. G., LOUIS, E., NARCISO, J., Pressure infiltration of liquid aluminium into packed SiC particulate with a bimodal size distribution, Acta Materialia 50 (2002) 247-257.
- [88] TRUMBLE, K. P., Spontaneous infiltration of non-cylindrical porosity: close-packed spheres, Acta Mater. 46 (7) (1998) 2363-2367.
- [89] REED, J. S., Principles of ceramics processing, John Wiley & Sons, INC, second edition, New York (1995) pp. 658.
- [90] LIU, D. M., Influence of pore structure in green compacts on the densification of SiC-Al₂O₃-Y₂O₃. Ceramics International, n.22, p.403-6, 1996.
- [91] PAN, Y.; YI, X. S., Kinetic study of cobalt silicide infiltration into silicon carbide preforms. J. Am. Ceram. Soc., 82 [12], p. 3459-65, 1999.
- [92] PEZZOTTI, G., Kleebe, H. J., Ota, K., Grain boundary viscosity of polycrystalline silicon carbide, J. Am. Ceram. Soc. 81 [12] 3293-99 (1998).
- [93] AVRAMOV, I. RUSSEL, C. KEDING, R., Effect of chemical composition on viscosity of oxide glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 324 (2003) 29-35.
- [94] FUTAKAWA, M., STEINBRECH, R. W. Viscosity of amorphous oxide scales on SiSiC at elevated temperature, J. Am. Ceram. Soc. 81 [7] 1819-23 (1998).
- [95] KUMAR, S. RAO, K. L. Viscosity scaling of glass forming liquids on the basis of fragility, Chem. Phys. Lett. 382 (2003) 87-91.

-
- [96] GOTO, A. OSHIMA, H. NISHIDA, Y., Empirical method of calculating the viscosity of peraluminous silicate melts at high temperature, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 76 319-327 (1997).
- [97] HAMPSHIRE, S., PAMEROY, M. J., Effect of composition on viscoisities of rare earth oxynitride glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 344 (2004) 1-7.
- [98] KRSTIC, V. D., Production of fine, high-purity beta silicon carbide powder. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1, p.170-174, 1992.
- [99] SAMANTA, A. K., DHARGUPTA, K. K., GHATAK, S., Decomposition reactions in the SiC-Al-Y-O system during gas pressure sintering. *Ceramics International*, 27, p.123-133, 2001.
- [100] MANDAL, S., DHARGUPTA, K. K., GHATAK, S., Gas pressure sintering of SiC-AlN composites in nitrogen atmosphere. *Ceramics International*, 28, p.145-151, 2002.
- [101] CLEGG, W. J., Role of carbon in the sintering of boron-doped silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 5, p1039-1043, 2000.
- [102] MAGNANI, G. L., MINOCCARI, G. L., PILOTTI, L., Flexural strength and toughness of liquid phase sintered silicon carbide, 26, p.495-500, 2000
- [103] BAUD, S., THÉVENOT, F., PISH, A., CHATILLON, C., High temperature sintering of SiC with oxide additives: I. Analysis in the SiC-Al₂O₃ and SiC-Al₂O₃-Y₂O₃ system. *J. Eur. Cer. Soc.*, 23, p.1-8, 2003.
- [104] BAUD, S., THÉVENOT, F., CHATILLON, C., High temperature sintering of SiC with oxide additives: II. Vaporization process in powder beds and gas-phase analysis by mass spectrometry. *J. Eur. Cer. Soc.*, 23, p.9-18, 2003.
- [105] BAUD, S., THÉVENOT, F., CHATILLON, C., High temperature sintering of SiC with oxide additives: III. Quantitative vaporization of SiC-Al₂O₃ powder beds as revealed by mass spectrometry. *J. Eur. Cer. Soc.*, 23, p.19-27, 2003.
- [106] BAUD, S., THÉVENOT, F., CHATILLON, C., High temperature sintering of SiC with oxide additives: IV. Powder beds and the influence of

- vaporization on the behaviour of SiC compacts. *J. Eur. Cer. Soc.*, 23, p.29-36, 2003.
- [107] IHLE, J., HERRMANN, M., ADLER, J., Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: Part I: Interaction between Al_2O_3 and SiC. *J. Eur. Cer. Soc.*, 25 [7] (2005) 987-995.
- [108] IHLE, J., HERRMANN, M., ADLER, J., Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: Part II: Interaction between Y_2O_3 and SiC. *J. Eur. Cer. Soc.*, 25 [7] (2005) 997-1003.
- [109] IHLE, J., HERRMANN, M., ADLER, J., Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: Part III: Interaction between Al_2O_3 - Y_2O_3 -SiC. *J. Eur. Cer. Soc.*, 25 [7] (2005) 1005-1013.
- [110] BISWAS, K.; RICECKER, G.; WEDMANN, I.; SCHIWEIZER, M.; UPADHYAYA, G. S.; ALDINGER, F. Liquid phase sintering and microstructure-property relationships of silicon carbide ceramics with oxinitrides additives, *Materials Chemistry and Physics*, 67, 180 – 191, 2001.
- [111] HEYRMAN, M., CHATILLON, C., PISCH, A., Congruent vaporization properties as a tool for critical assessment of thermodynamic data. The case of gaseous molecules in the La-O and Y-O system. *Computer Coupling of Diagram and Thermochemistry*, 28, p.49-63, 2004.
- [112] NAKAJIMA, K., ARAI, Y., Investigation of vaporization behavior of hyperstoichiometric uranium dioxide by Knudsen effusion mass spectrometry. *Journal Nuclear Materials*, 317, p.243-251, 2003.
- [113] PECK, D. H., MELLER, M., HILPERT, K., evaporation and thermodynamics of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ investigated by Knudsen effusion mass spectrometry. *Solid State Ionics*, 143, p.391-400, 2001.
- [114] BASU, M. A., SHIRSAT, A. N., KUMAR, S. C., BHARADWAY, S. R., DAS, D., Vaporization behavior and Gibbs energy of formation of Rb_2ThO_3 . *Journal Nuclear Materials*, 323, p.68-71, 2003.
- [115] KRISHNAN, K., RAO, G. A. R., MUDHER, K. D. S., VENUGOPAL, V., Vaporization behaviour and Gibbs energy of formation of $\text{Ni}_2\text{Te}_3\text{O}_8$,

-
- NiTe₂O₅ and Ni₃TeO₆. *Journal of Alloys and Compounds*, 288, p.96-101, 1999.
- [116] LILOV, S. K., Thermodynamic analysis of phase transformation at the dissociative evaporation of silicon carbide polytypes. *Diamond and Related Materials*, 4, p.1331-1334, 1995.
- [117] MENCIK, J. Strength and fracture of glass and ceramics, Esquerda para direita. Elsevier: Amsterdam, New York, Tokio (1992), p 152-167
- [118] MCCOLM, J. Ceramic hardness, Esquerda para direita. Plenum Press. New York and London (1990), pp. 324.
- [119] MUNZ, D., FETT, T. Ceramics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, (1999), 34-40.
- [120] PETZOW, G.; TELLE, R.; DANZER, R. Microstructural Defect and Mechanical Properties of High-Performance Ceramics. *Material Characterization*, 26:289-302, 1991, 1044-5803.
- [121] JONES, J. T., BERARD, M. F. Ceramics: Industrial processing and testing, 2^o edição, (1993), p. 228-231.
- [122] CHEN, Z., ZENG, L., Pressurelessly sintering silicon carbide with additives of Holmium oxide and alumina, *Mater. Research* 30 [3] (1995) 265-270.
- [123] RIXECKER, G., WIEDMANN, I., ROSINUS, A., ALDNGER, F., High-temperature effects in the fracture mechanical behaviour of silicon carbide liquid-phase sintered with AlN-Y₂O₃ additives, *J. European Ceram. Soc.* 21 (2001) 1013-1019.
- [124] STRECKER, K., RIBEIRO, S., OBERACKER, R., HOFMANN, M.-J., Influence of microstructural variation on fracture toughness of LPS-SiC ceramics, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 22 (2004) 169-175.
- [125] OHJI, T., LUTGARD, C., JONGHE, DE, Presintering heat treatment, densification, and mechanical properties of silicon carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (6) 1685-87 (1994).
- [126] NOGUCHI, T., MIZUNO, M., ZASSHI K. K. 70 (6) (1967) 839.

-
- [127] PAN, Y. B., QIU, J. K., MORITA, M., TAN, S. H., JIANG, D., The mechanical properties and microstructure of SiC-AlN particulate composite. *Journal of Materials Science*, 33, 1233-37, 1998.
- [128] LEE, J. D. *Química inorgânica: um novo texto conciso*, Edgard Blucher – São Paulo (1980) p. 507.
- [129] WENDLANDT, W. W. M., *Thermal Analysis*, 3^o edição, John Wiley & Sons, (1974), pp. 815.