



ESTUDO DA TRANSFORMAÇÃO β - α CARBETO DE SILÍCIO UTILIZANDO-SE PLANEJAMENTO DE MISTURAS

J. Marchi, J. C. Bressiani e A. H. A. Bressiani
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária
São Paulo – SP – 05508-000
jmarchi@ipen.br
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

RESUMO

Planejamento de experimentos é uma ferramenta estatística importante que possibilita a obtenção da máxima quantidade de informações referentes ao sistema em estudo com um mínimo de experimentos realizados. O planejamento de misturas é particularmente importante quando se deseja variar a composição dos elementos de um sistema, com o objetivo de prever os resultados para uma determinada região. Neste trabalho, o planejamento de misturas em cerâmicas à base de carbeto de silício sinterizadas com alumina, sílica e ítria foi utilizado para avaliação da transformação de fase β - α SiC. Foram preparadas 7 composições de carbeto de silício contendo 10% em volume de aditivos. Após prensagem isostática, as pastilhas foram sinterizadas a 1950°C/1 hora. A quantidade dos principais polítipos de carbeto de silício foi estimada, e, à partir destes valores, obteve-se superfícies de resposta correspondentes. Com estes resultados, pode-se otimizar as composições em função da quantidade de carbeto de silício transformada.

Palavras chave: Carbeto de silício, sinterização via fase líquida, planejamento de experimentos, transformação de fase.

INTRODUÇÃO

Como propriedades importantes das cerâmicas à base de carbeto de silício (SiC), destacam-se: baixa densidade, alta dureza, alta resistências térmica, mecânica e ao choque térmico, altas resistências à abrasão, à oxidação e à corrosão. O controle das propriedades é de extrema importância para que o material seja utilizado na sua devida aplicação, como abrasivos, refratários, unidades de



trocadores de calor, componentes automotivos em geral, bocais de foguete, selos mecânicos, pás de hélice de avião, componentes de defesa, aplicações elétricas/eletrônicas.

A unidade estrutural fundamental de todos os polítipos de carbeto de silício é um tetraedro de SiC_4 (ou CSi_4), com um átomo de silício no centro e 4 átomos de carbono nos vértices (ou um átomo de carbono no centro e 4 átomos de silício nos vértices), como esquematicamente representado na Figura 1. Os tetraedros são ligados pelos vértices, satisfazendo um número de coordenação 4 em qualquer ponto da estrutura.

O carbeto de silício apresenta vários polítipos ^(1,2,3), que são alterações na seqüência de empilhamento das camadas atômicas sem provocar uma variação na estequiometria. A Figura 2 representa esquematicamente a seqüência de empilhamento de alguns polítipos de carbeto de silício.

A identificação dos polítipos de carbeto de silício é bastante complexa, sobretudo devido à sobreposição dos picos de difração de raios-x. Utilizando-se as equações propostas por Ruska ^(4,5) (Tabela I, equações (A) a (F)), é possível estimar a quantidade

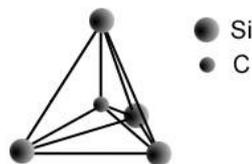


Figura 1: Representação da unidade básica de carbeto de silício

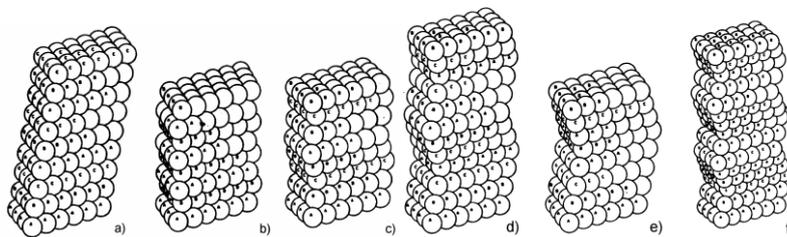


Figura 2: Seqüência de empilhamento dos polítipos mais importantes de carbeto de silício¹ (a): 3C; (b): 2H; (c): 4H; (d): 6H; (e): 8H; (f): 15R ⁽³⁾



dos principais politipos, considerando-se as intensidades obtidas nos ensaios de difração para cada amostra (de 1 a 6, Tabela I, com as correspondentes distâncias interplanares).

Tabela I: Sistema de equações propostas por Ruska ⁽⁴⁾

Politipos de carbeto de silício				Intensidade do pico (%) experimental	Distância interplanar (nm)	Equação
15R (a)	6H (b)	4H (c)	3C (d)			
3,2a		9,9c		1	0,266	(A)
11,2a	19,4b			2	0,263	(B)
26,0a		38,9c		3	0,257	(C)
31,1a	59,2b	25,1c	100,0d	4	0,251	(D)
	18,1b	34,1c		5	0,235	(E)
2,4a	6,5b		13,1d	6	0,217	(F)

A sinterização de cerâmicas à base de carbeto de silício pode ocorrer no estado sólido ou via fase líquida ^(6,7). Acredita-se que as reações de sinterização sem a presença de carbono livre requerem uma grande quantidade de transporte de fase líquida durante a densificação, o que faz com que seja considerado o modelo de sinterização via fase líquida o mais indicado para explicar a densificação do material. As vantagens da sinterização via fase líquida do carbeto de silício, em relação a sinterização no estado sólido, são, entre outras: diminuição do tempo e temperatura de sinterização, aumento da resistência mecânica e aumento da tenacidade à fratura.

Em geral, são utilizados óxidos formadores de fase líquida em temperaturas próximas das utilizadas para sinterização, sendo que as composições do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$, onde RE_2O_3 são os óxidos de terras raras, têm as características necessárias para promover uma boa sinterização via fase líquida do SiC ^(8,9,10).

O objetivo deste trabalho é o avaliar o efeito de algumas composições de aditivos baseados no sistema $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre a transformação de fase $\beta - \alpha$ SiC, utilizando-se planejamento de experimentos.

Planejamento de experimentos ^(11,12,13) é uma ferramenta estatística que permite extrair o máximo de informações úteis com o mínimo de experimentos realizados, visando a otimização do sistema em estudo. É utilizado na seleção de variáveis de processo que influenciam o sistema em estudo, com a conseqüente avaliação quantitativa desta influência (planejamentos fatoriais) ou na criação de um



modelo para descrever, na região experimental de interesse, como as propriedades variam em função da composição da mistura (planejamento de mistura).

Um planejamento (fatorial ou de mistura) pressupõe uma avaliação numérica da qualidade do ajuste de um modelo baseado em análise de variância (ANOVA), para verificar a sua adequação em relação ao sistema estudado. Uma das etapas mais importantes consiste em verificar se a regressão é significativa (que ocorre quando MQ_R/MQ_r for maior que o valor da distribuição F tabelado). É necessário, ao final do processo, saber quais os fatores importantes, como estes influenciam a resposta, o papel desempenhado por cada um deles e porque estes fatores são importantes. O progresso da pesquisa, em qualquer área de aplicação, é acelerado quando as questões envolvendo o planejamento de experimentos são estudadas antes do início do experimento.

Em um planejamento de misturas ^(12,13), as variáveis estudadas são os seus componentes, e a resposta medida é função da proporção entre eles. A metodologia específica de superfície de resposta gerada à partir de um planejamento de mistura consiste na determinação da hipótese a ser testada, seleção das variáveis importantes para o sistema, coleta e análise de dados (definindo as condições experimentais), análise de variância, ajuste dos modelos matemáticos em função dos dados coletados, otimização do sistema em estudo.

Os modelos matemáticos propostos descrevem a forma da superfície de mistura nos pontos determinados pelo planejamento. Para o caso de misturas de 3 componentes, tem-se que os ajustes em relação aos modelos matemáticos podem ser expressos através das Equações (G), (H), (I), para os modelos linear, quadrático e cúbico especial respectivamente.

$$\text{Modelo linear: } \hat{Y} = b_1 \hat{x}_1 + b_2 \hat{x}_2 + b_3 \hat{x}_3 \quad (\text{G})$$

$$\text{Modelo quadrático: } \hat{Y} = b_1 \hat{x}_1 + b_2 \hat{x}_2 + b_3 \hat{x}_3 + b_{12} \hat{x}_{12} + b_{13} \hat{x}_{13} + b_{23} \hat{x}_{23} \quad (\text{H})$$

$$\text{Modelo cúbico especial: } \hat{Y} = b_1 \hat{x}_1 + b_2 \hat{x}_2 + b_3 \hat{x}_3 + b_{12} \hat{x}_{12} + b_{13} \hat{x}_{13} + b_{23} \hat{x}_{23} + b_{123} \hat{x}_{12} \quad (\text{I})$$

Em alguns experimentos de misturas, não é possível a aplicação da faixa total ($0 \leq x_i \leq 1$) para todos os componentes. Em cerâmicas de SiC, a sinterização não ocorre se apenas um aditivo for utilizado. Nesses casos, utiliza-se pseudo-



componentes, x_i' . Os vértices da região do experimento $(x_1', x_2', x_3') = (1,0,0); (0,1,0); (0,0,1)$ não corresponde mais a componentes puros, mas sim a uma mistura de componentes iniciais. A equação (J) é necessária para a transformação dos dados em coordenadas reais.

$$x_i = L_i + (1 - L)x_i' \quad (J)$$

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias primas utilizadas neste trabalho são: carbetos de silício, BF 17, H. C. Starck (91,1% de β -SiC e 1,45% de oxigênio); óxido de alumínio, A-16 SG Alcoa, 99,8%; óxido de ítrio, Sigma Aldrich e sílica, Sigma Aldrich. Utilizou-se o planejamento de misturas do tipo centróide simplex para escolher as composições dos aditivos a serem estudadas. Considerou-se pseudocomponentes ($X_1=SiO_2$; $X_2=Y_2O_3$ e $X_3=Al_2O_3$), tal que a região experimental coincida com a região do diagrama de fase do sistema $SiO_2-Al_2O_3-Y_2O_3$ ⁽¹⁴⁾ indicada na Figura 3a. As composições escolhidas situam-se nos limites identificados. As composições utilizadas são apresentadas em um diagrama composicional referente ao sistema $SiO_2-Al_2O_3-RE_2O_3$ (Figura 3b).

Um total de 10% mol de aditivos (nas diversas proporções de cada um dos componentes) foi adicionado ao SiC, e as misturas foram moídas em atritor por 4 horas e secas em rotoevaporador. As diversas misturas foram prensadas uniaxialmente e isostaticamente a frio, a uma pressão de 200 MPa. A sinterização das amostras foi realizada em forno de resistência de grafite (Astro) com taxa de aquecimento de 15°C/ minuto e patamar de 1950°C/1hora.

As análises de difração de raios-x foram realizadas nas amostras cortadas longitudinalmente. O software MatLab foi utilizado para a resolução das equações apresentadas na introdução deste trabalho, com o objetivo de quantificar os polítipos mais importantes de carbetos de silício.

O software *design expert* foi utilizado para obtenção dos dados de análise de variância (ANOVA) e para gerar as superfícies de resposta e curvas de nível à partir dos dados quantitativos obtidos (porcentagem dos polítipos de carbetos de silício).

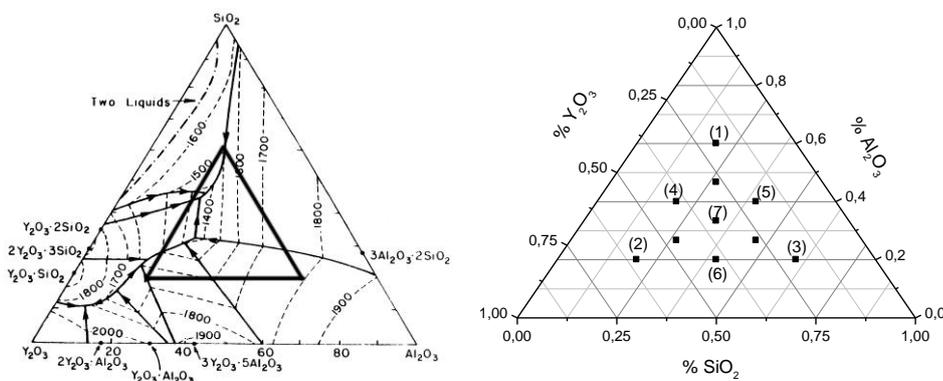


Figura 3: a) Diagrama de fase do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁴⁾ assinalando a região de pseudo-componentes utilizada no planejamento; b) Composições do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ utilizadas neste trabalho

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as amostras apresentaram densidades superiores a 90% da densidade teórica do material (calculada à partir da regra das misturas). A Figura 4 apresenta os difratogramas de raios-x referentes às amostras estudadas, assim como os padrões

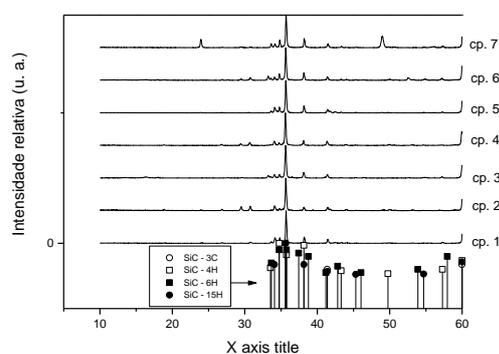


Figura 4: Difratogramas de raios X das amostras estudadas dos polítipos de carbeto de silício. Observa-se a presença de fases secundárias cristalinas, tais como YAG e $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ dependendo da composição de aditivos utilizada.



Como foram estudadas 7 composições, o ajuste segundo o modelo linear possui 4 graus de liberdade associados ao resíduo, e o modelo quadrático apenas um grau de liberdade. Considerando-se o modelo cúbico especial, não há nenhum grau de liberdade em relação ao resíduo, pois o número de composições é igual ao número de parâmetros do modelo. Por este motivo, todas as tabelas de análises de variância apresentadas neste trabalho não consideram o ajuste segundo o modelo cúbico especial.

Os ensaios de difração de raios-X não foram realizados em duplicata (devido a inviabilidade operacional) e, desta forma, as análises de variância apresentam a fonte de variação somente em relação à regressão e ao resíduo. Desta forma, pode-se testar se o modelo escolhido é ou não significativo, mas não se têm parâmetros para saber se há falta de ajuste. A partir destes valores, obteve-se equações que representam o comportamento da variável estudada, considerando-se todos os modelos ajustados (linear, quadrático e cúbico especial) e as superfícies de respostas correspondentes.

A Tabela II apresenta os resultados de análise de variância considerando-se os ajustes em relação aos modelos linear e quadrático para a variável quantidade de fase 3C (beta). As equações (K), (L), (M) descrevem o comportamento desta variável, em relação aos três modelos estudados. A análise de variância para a quantidade de fase alfa tem os mesmos valores de soma quadrática e média quadrática quando comparados com a fase 3C (beta). Porém, apresentam equações (N)(O)(P) próprias.

Tabela II: Anova da variável quantidade de fase 3C (beta)

Fonte de Variação	Modelo Linear				Modelo Quadrático			
	Soma quadrática	G. L.	Média quadrática	F	Soma quadrática	G. L.	Média quadrática	F
Regressão	204,8	2	102,39	2,848	347,3	5	69,46	54,42
Resíduo	143,8	4	35,95		1,3	1	1,28	
Total	348,6	6			348,6	6		

$$\hat{Y} = 23,81X_1 + 40,30X_2 + 38,52X_3 \text{ (K)}$$



$$\hat{Y} = 24,40X_1 + 37,59X_2 + 43,24X_3 + 32,93X_{12} - 41,33X_{13} - 8,35X_{23} \text{ (L)}$$

$$\hat{Y} = 24,30X_1 + 37,49X_2 + 43,14X_3 + 34,90X_{12} - 39,36X_{13} - 6,38X_{23} - 38,94X_{123} \text{ (M)}$$

$$\hat{Y} = 76,19X_1 + 59,70X_2 + 61,48X_3 \text{ (N)}$$

$$\hat{Y} = 75,60X_1 + 62,41X_2 + 56,76X_3 - 32,93X_{12} + 41,33X_{13} + 8,35X_{23} \text{ (O)}$$

$$\hat{Y} = 75,70X_1 + 62,51X_2 + 56,86X_3 - 34,90X_{12} + 39,36X_{13} + 6,38X_{23} + 38,94X_{123}$$

(P)

Quando os principais polítipos referentes a fase alfa são analisados separadamente, os valores da análise de variância diferem significativamente, como pode ser observado nas Tabelas III, IV e V , para as fases 4H, 6H e 15R respectivamente.

Tabela III: Anova da variável quantidade de fase 4H

Fonte de Variação	Modelo Linear				Modelo Quadrático			
	Soma quadrática	G. L.	Média quadrática	F	Soma quadrática	G. L.	Média quadrática	F
Regressão	185,6	2	92,79	0,6315	667,6	5	135,51	1,415
Resíduo	587,8	4	146,94		95,8	1	95,78	
Total	773,3	6			773,3	6		

Tabela IV: Anova da variável quantidade de fase 6H

Fonte de Variação	Modelo Linear				Modelo Quadrático			
	Soma quadrática	G. L.	Média quadrática	F	Soma quadrática	G. L.	Média quadrática	F
Regressão	79,6	2	39,79	0,8736	234,5	5	46,90	1,723
Resíduo	182,2	4	45,54		27,2	1	27,23	
Total	261,8	6			261,8	6		

Tabela V: Anova da variável quantidade de fase 15R

Fonte de	Modelo Linear	Modelo Quadrático
----------	---------------	-------------------



Variação	Soma	G. L.	Média	F	Soma	G. L.	Média	F
	quadrática		quadrática		quadrática		quadrática	
Regressão	163,1	2	81,53	1,961	317,5	5	63,50	5,369
Resíduo	166,3	4	41,57		11,8	1	11,83	
Total	329,3	6			329,3	6		

As equações (Q), (R), (S) representam o comportamento da variável quantidade de fase 4H para os modelos linear, quadrático e cúbico especial, respectivamente. O comportamento da variável quantidade de fase 6H pode ser expresso segundo as equações (T), (U), (V), respectivamente para os modelos linear, quadrático e cúbico especial. As equações (W), (X), (Y) representam o comportamento da variável quantidade de fase 15R na mesma ordem dos modelos.

$$\hat{Y} = 13,62X_1 + 9,89X_2 + 26,32X_3 \text{ (Q)}$$

$$\hat{Y} = 12,06X_1 - 0,06X_2 + 16,80X_3 + 20,20X_{12} + 15,96X_{13} + 99,80X_{23} \text{ (R)}$$

$$\hat{Y} = 12,91X_1 + 0,79X_2 + 17,65X_3 + 3,16X_{12} - 1,08X_{13} + 82,76X_{23} + 337,32X_{123} \text{ (S)}$$

$$\hat{Y} = 43,37X_1 + 37,98X_2 + 32,09X_3 \text{ (T)}$$

$$\hat{Y} = 42,35X_1 + 43,73X_2 + 35,28X_3 - 11,56X_{12} + 14,02X_{13} - 53,66X_{23} \text{ (U)}$$

$$\hat{Y} = 41,90X_1 + 43,28X_2 + 34,83X_3 - 2,48X_{12} + 23,10X_{13} - 44,58X_{23} + 179,85X_{123} \text{ (V)}$$

$$\hat{Y} = 19,19X_1 + 11,83X_2 + 3,06X_3 \text{ (W)}$$

$$\hat{Y} = 21,19X_1 + 18,74X_2 + 4,68X_3 - 41,57X_{12} + 11,35X_{13} - 37,79X_{23} \text{ (X)}$$

$$\hat{Y} = 20,89X_1 + 18,44X_2 + 4,38X_3 - 35,58X_{12} + 17,34X_{13} - 31,80X_{23} - 118,53X_{123} \text{ (Y)}$$

O melhor ajuste é em relação ao modelo cúbico especial, para todos os polítipos de carbetto de silício analisados. A Figura 5 apresenta as superfícies de resposta correspondentes para os polítipos 3C, 4H, 6H e 15R respectivamente.

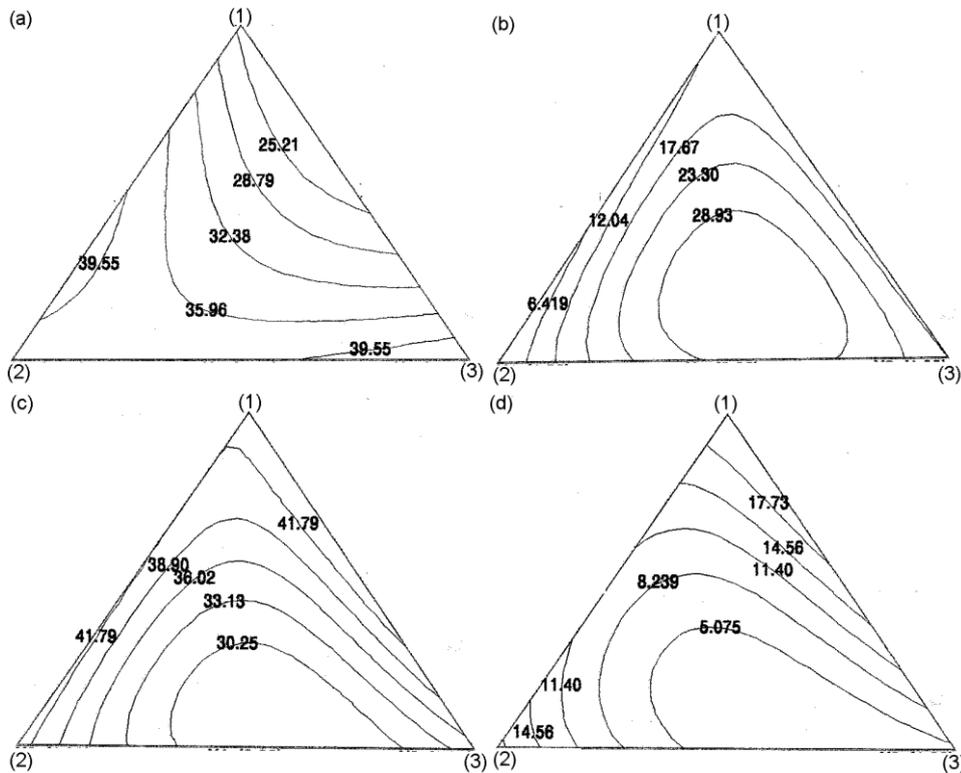


Figura 5: Superfícies de resposta obtidas para a variável “quantidade de fase” ajustadas em relação ao modelo cúbico especial das amostras de carbeto de silício sinterizadas a 1950°C/1hora: a) 3C; b) 4H; c) 6H; d) 15R

Quanto menor for a quantidade do polítipo 3C, maior é a transformação β - α SiC, indicando uma possível melhoria nas propriedades mecânicas do material. A Figura 5a indica uma região próxima a composição (1) – composição nominal contendo 60% mol de SiO₂, 20% mol de Y₂O₃ e 20% mol Al₂O₃ – que contém menos de 25,21% do polítipo 3C (indicando que há, portanto, mais de 74,79% de alfa carbeto de silício). Analisando as superfícies de respostas dos polítipos alfa mais importantes verifica-se que a maior contribuição para a transformação β - α é fornecida pelos polítipos 6H e 15R (Figura 5 c e d, respectivamente), que apresentam uma região de máximos valores (41,79% e 17,73%, respectivamente) tendendo para a região analisada com menor quantidade de polítipo 3C. Já as máximas quantidades do polítipo 4H tendem para o centro da região estudada



experimentalmente (Figura 5b), indicando que este polítipo é o menos presente nas amostras estudadas de carbetos de silício sinterizadas com aditivos do sistema SiO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3 .

CONCLUSÕES

Utilizando-se a técnica de sinterização sem pressão de carbetos de silício contendo 10% volume de aditivos do sistema SiO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3 , foi possível a obtenção de amostras com densidades superiores a 90% da densidade teórica do material.

A análise por difração de raios-x permitiu que a porcentagem dos principais polítipos de carbetos de silício fosse quantificada.

A ferramenta matemática conhecida como planejamento de misturas mostrou-se eficiente em otimizar as composições em relação aos polítipos mais importantes de carbetos de silício. As quantidades dos polítipos foram melhor ajustadas segundo o modelo cúbico especial. Pode-se prever maiores quantidades de alfa carbetos de silício tendendo para a composição contendo 60% mol de SiO_2 , 20% mol de Al_2O_3 e 20% mol de Y_2O_3 .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o CNPq, Fapesp e Pronex pelo apoio financeiro. Agradecimentos especiais ao Prof. Roy Edward Bruns (IQ-USP) pelos ensinamentos e ao Laboratório de Difração de Raios-X da EPUSP-EQ pelas análises realizadas.

REFERÊNCIAS

1. KARCH, K.; BECHSTEDT, F.; PAVONE, P.; STRAUCH, D., Physical review B, v. 53. p. 400-413 (1996)
2. ZHAN, G. D.; IKUHARA, Y.; MITOMO, M.; XIE, R. J.; SAKUMA, T.; KUKHERJEE, A. K., J. Am. Ceram. Soc., v. 85, p. 430-436 (2002)
3. SUGIYAMA, S.; TOGAYA, M., J. Am. Ceram. Soc., v. 84, p. 3013-3016 (2001)
4. RUSKA, J.; GAUCKLER, L. J., J. Mater. Sci., v. 14, p. 2013-2017 (1979)
5. ORTIZ, A. L.; BAJO, F. S.; PADTURE, N. P.; CUMBRERA, F. L.; GUIBERTEAU, F., J. Euro. Ceram. Soc., v. 21, p. 1237-1248 (2001)
6. IZHEVSKYI, V. A.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C., Ceramic Materials and Components for Engines, p. 593-598; Wiley VCH, Weinheim, Ed. J. G. Heinrich and F. Aldiger, 2001



7. NEGITA, K., J. Am. Ceram. Soc. V. 69 p. C308-310 (1986)
8. STRECKER, K.; RIBEIRO, S.; CAMARGO, D.; SILVA, R.; VIEIRA, J.; OLIVEIRA, F., Mater. Res., v. 2 p. 249-254 (1999)
9. KIM, Y. W., J. Am. Ceram. Soc., v. 85, p.1007-1009 (2002)
10. BAUD, S.; THÉVENOT, F.; PISCH, A.; CHATILLON, C., J. Euro. Ceram. Soc, v. 23, p.1-8 (2003)
11. COCHRAN, W. G.; COX, G. M. , "Experimental designs" , Ed. John Wiley and Sons , EUA, 1975
12. KHURI, A. I. AND CORNELL, J. A. "Response surface" , Ed. Marcel Dekker, EUA, 1987
13. NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. "Como fazer experimentos" Ed. Unicamp, 2001
14. BONDAR, A.; GALAKHOV, F. Y. – System Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 – In LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; McMURDIE, H. F. "Phase diagram for Ceramists, Supplement" p. 107, The American Ceramic Society, 1969

ESTUDY OF β - α SILICON CARBIDE TRANSFORMATION USING MIXTURE DESIGN

ABSTRACT

Experimental design is considered a powerful statistical methodology which helps the obtain of a maximum information's amount about the studied system with a minimum set of experiments. Mixture design is used when the variables are the elements composition of a particularly system, leading to results foresight for a certain region. In this paper, the evaluation of β - α silicon carbide transformation was studied with the help of mixture design. Silicon carbide was sintered using 10 vol % of silica, alumina and yttria as additives. After cold isostatic pressing, the samples were sintered at 1950°C/1 hour. The amount of the mainly silicon carbide polytypes was estimated. Using these values, response surfaces can be obtained. The compositions can be optimized related to the β - α silicon carbide transformation.

Key-Words: Silicon carbide, liquid phase sintering, mixture design, phase transformation