

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO NITRETO DE SILÍCIO OBTIDO POR Prensagem UNIAXIAL A QUENTE

J. V. C de SOUZA*, **M. V. RIBEIRO**

FEG-UNESP, Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333, cep 12516-410, Guaratinguetá-SP

*e-mail: candido@feg.unesp.br

C. A. KELLY**; **M. R. V. MOREIRA**

DEMAR-FAENQUIL, Pólo Urbo-Industrial, Gleba AI-6, s/n, cep 12600-000, Lorena-SP

**e-mail: claudio@ppgem.fauenquil.br

M. A. LANNA***

CTA-IAE-AMR, Pça. Marechal do Ar Eduardo Gomes, 50, cep. 12228-904, S.J.Campos –SP

***e-mail: lanna@mec.ita.br

RESUMO

Esse trabalho foi proposto com o objetivo de analisar as propriedades das cerâmicas de nitreto de silício (Si_3N_4) obtido por prensagem a quente, visando a aplicações estruturais. Para tanto, o desenvolvimento deste trabalho foi preparada uma mistura de pó constituída de alfa- Si_3N_4 , AlN, Al_2O_3 e Y_2O_3 , a qual foi homogeneizada e prensada uniaxialmente a quente à 1700 e 1800°C durante 1h sob atmosfera de nitrogênio. Após sinterização, as amostras apresentaram densidade relativa superior a 97 % D.T., com perda de massa inferior a 4%, em ambas temperaturas. As análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura indicaram somente a presença de beta- Si_3N_4 (1700°C) e alfa-SiAlON (1800°C). Os valores de microdureza e tenacidade a fratura das amostras sinterizadas foram superiores à 16.81 GPa e 5.89 MPa.m^{1/2}, respectivamente.

Palavras-Chaves: Si_3N_4 , fase líquida, prensagem uniaxial a quente, propriedades mecânicas, microestrutura.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento científico e tecnológico tem incentivado ao aparecimento e a procura de novos materiais para aplicações nos diferentes ramos do conhecimento, como componentes estruturais ou de engenharia, visto por exemplo o aumento no mercado das cerâmicas estruturais a nível mundial. Dentre os diversos materiais cerâmicos, as cerâmicas a base de alumina (Al_2O_3) e as covalentes são as mais empregadas ^(1, 2). As cerâmicas covalentes, em especial o nitreto de silício (Si_3N_4) têm despertado grande interesse devido as suas excelentes propriedades físicas, químicas e termomecânicas quando comparado às outras cerâmicas e algumas ligas ⁽³⁾. Tais propriedades resultam da forte ligação covalente existente entre os elementos químicos Si e N, que resultam num material de baixo coeficiente de difusão, dificultando desta maneira a obtenção de cerâmicas densas de Si_3N_4 via fase sólida ⁽³⁾.

Nos últimos anos cerâmicas densas de Si_3N_4 tem sido obtidas por sinterização via fase líquida, pela adição de pequenas quantidades de aditivos de sinterização, que facilitam os fenômenos

difusionais, reduzindo a porosidade do material e conseqüentemente, melhorando a densificação e as propriedades mecânicas do mesmo ⁽³⁾. Os principais aditivos utilizados na sinterização das cerâmicas de Si₃N₄ são: AlN, Y₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, CRE₂O₃ (óxido misto de ítrio e terras raras) ou misturas destes ⁽⁴⁻⁷⁾.

Quando da utilização de uma fase líquida rica em Al, Y e O durante a sinterização do Si₃N₄, tem-se a formação de uma solução sólida denominada SiAlONs, os quais melhoram a resistência a oxidação, dureza e fluência das cerâmicas de Si₃N₄ a altas temperaturas. Os SiAlONs apresentam duas fases cristalinas, alfa e beta, resultantes das fases alfa e beta-Si₃N₄, pela substituição do Si e N por Al e O, e ocupação dos vazios intersticiais por Y ⁽⁴⁻⁷⁾.

Esse trabalho foi desenvolvido com objetivo de obter cerâmicas densas de Si₃N₄ com alta densificação e excelentes propriedades, visando a aplicações estruturais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

As matérias primas utilizadas foram: α-Si₃N₄ de alta pureza (H.C.Starck), AlN e Y₂O₃ (Fine grade – H. C. Starck), Al₂O₃ (AS 250K – Baikalox) e nitrogênio tipo B50, da “Air liquid Brasil S/A”.

2.2. Métodos

As composições e a densidade a verde da mistura de pó preparada para o desenvolvimento deste trabalho, estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição e densidade relativa a verde da mistura de pó utilizada.

Código das amostras	Composição (% em peso)				Densidade relativa a verde (% D.T.)
	α-Si ₃ N ₄	AlN	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
SNAYA	84,70	6,25	5,25	3,80	60,14 ± 0,20

A mistura de pós foi homogeneizada via úmido, em moinho planetário por 3h, a 1000 rpm, em meio álcool etílico. Em seguida a suspensão foi seca em filtro a vácuo e em estufa a 100°C. As amostras foram prensadas a quente à 1700° C e 1800°C durante 1h sob atmosfera de nitrogênio. Para tanto uma taxa de aquecimento de 15°C/min foi utilizada.

As massas específicas das amostras sinterizadas foram determinadas pelo método de Arquimedes. Para caracterização microestrutural e mecânica, as amostras foram lixadas e polidas com pasta de diamante até granulometria de 1µm. O polimento das amostras foi realizado em politriz automática tipo IGAN WURTZ, mod. PHOENIX 4000. As observações microestruturais foram realizadas após ataque químico das superfícies, utilizando KOH:NaOH (na proporção 1:1) em temperatura de 500°C, por 10 minutos. As análises de fases foram realizadas por difração de raios X utilizando radiação CuKα, varredura lenta e passo de 0.02°/s.

Os ensaios de microdureza foram realizados em microdurometro tipo MICROMET 2004 da BUEHLER, utilizando carga de 20 N e tempo de indentação de 30 segundos, a partir do qual determinou-se a tenacidade a fratura do material, utilizando a equação (1) ⁽⁸⁾.

$$K_{IC} = 0.16(E/H)^{1/2} \cdot F \cdot b^{-3/2} \quad (1)$$

Em que: K_{IC} = tenacidade a fratura [MPa.m^{1/2}]; E = módulo de elasticidade do material [GPa]; Hv = microdureza Vickers [GPa]; b = tamanho da trinca [µm] e F = carga ao corpo de prova [N].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Densidade relativa e perda de massa

Os resultados de densidade relativa e perda de massa das amostras sinterizadas nas diferentes temperaturas são mostrados na Tabela 2. Analisando os resultados de densidade relativa contidos

nesta tabela é observado uma maior densificação nas amostras sinterizadas a 1800°C quando comparada as sinterizadas a 1700°C. Esse fenômeno pode ser explicado pelo aumento da temperatura, o qual age diretamente na viscosidade do líquido formado e por consequência nos mecanismos de sinterização via fase líquida, como rearranjo de partículas e solução reprecipitação dos grãos α -Si₃N₄. Tais mecanismos intensificam a formação da fase alfa-SiAlON e contribuindo para uma menor perda de massa, porque grande parte do líquido formado é consumido para formação desta fase e portanto menor quantidade de líquido fica propício a volatilização, como ocorre a 1700°C.

Tabela 2 – Densidade relativa e perda de massa das amostras sinterizadas à diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Densidade relativa após sinterização (% D.T.)
1700	3,26	97,68
1800	2,74	98,89

3.2. Difração de raios-X

Os resultados de difração de raios X das amostras sinterizadas nas diferentes temperaturas são mostrado na Figura 1. Observando os resultados apresentados nesta figura nota-se somente a presença das fases beta-Si₃N₄ (1700°C) e alfa-SiAlON (1800°C), respectivamente. A presença da fase beta-Si₃N₄ indica uma total transformação de alfa à beta-Si₃N₄, enquanto que a 1800°C uma completa transformação de alfa-Si₃N₄ à alfa-SiAlON. Tais resultados são justificados principalmente pela temperatura de sinterização, conforme mencionado em parágrafos anteriores.

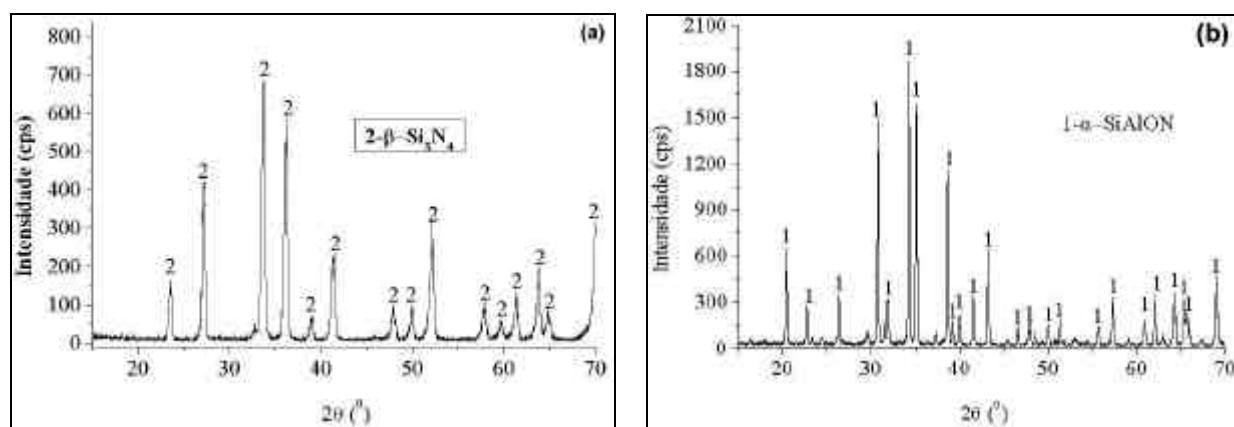


Figura 1 – Difratomogramas de raios X das amostras sinterizadas: (a) 1700°C e (b) 1800°C

Os picos referentes à fase beta-SiAlON não foram observados nas amostras sinterizadas a 1700°C, por causa dos parâmetros de sinterização utilizados. Ainda nesta figura não é observada a presença de fase cristalina intergranular provavelmente devido a mesma estar na forma amorfa.

3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

As fotomicrografias das amostras sinterizadas nas diferentes temperaturas são apresentados na Figura 2. Analisando os resultados contidos nesta figura, observa-se para a amostra sinterizada a 1700°C (Figura 2a) uma microestrutura não homogênea com maior engrossamento microestrutural, enquanto 1800°C tem se um comportamento inverso, influenciando diretamente na razão aspecto das fases beta-Si₃N₄ e alfa-SiAlON, respectivamente.

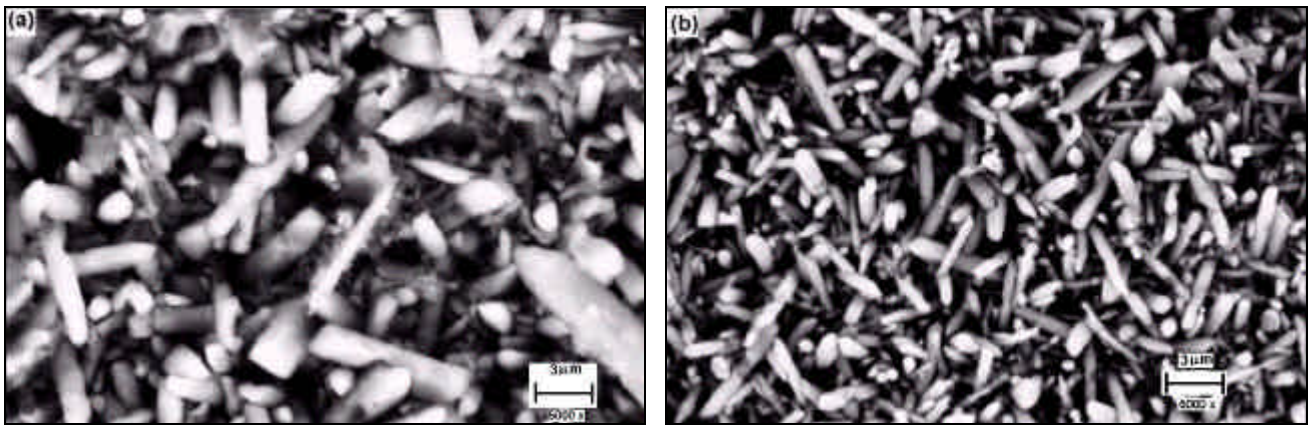


Figura 2 – Microestrutura das amostras sinterizadas: (a) 1700°C e (b) 1800°C.

3.4. Dureza e Tenacidade a fratura

Os resultados de tenacidade à fratura e microdureza Vickers das amostras sinterizadas são apresentados na Tabela 3. Nesta tabela observa-se maiores valores de microdureza para as amostras sinterizadas a 1800°C, por causa da maior densificação e predominância da fase alfa-SiAlON. Enquanto que a tenacidade à fratura é maior nas amostras sinterizadas a 1700°C, devido provavelmente ao maior engrossamento microestrutural, que influencia diretamente na razão de aspecto da fase beta-Si₃N₄, intensificando os mecanismos de tenacificação.

Tabela 3 – Microdureza Vickers e tenacidade à fratura das amostras sinterizadas nas diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Propriedades Mecânicas	
	Microdureza Vickers (GPa)	Tenacidade a fratura (MPa.m ^{1/2})
1700	16,81 ± 0,22	6,32 ± 0,28
1800	19,74 ± 0,12	5,89 ± 0,16

4. CONCLUSÕES

O sistema de aditivo e os parâmetros de sinterização adotados para o desenvolvimento deste trabalho foram de suma importância quanto à obtenção de uma cerâmica de Si₃N₄ com alta densificação e boas propriedades mecânicas, principalmente quando sinterizado a 1800°C.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer às Instituições que deram suporte técnico e financeiro a esse trabalho: FAPESP, CAPES, FAENQUIL, CTA-IAE/AMR, UNESP-FEG.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. D.W. Richardson, Modern Ceramic Engineering, 2^a ed., New York, 1992, 569.
2. SHACKELFORD, J. F., Introduction to Materials Science for Engineers, 4th edition, Prentice Hall, USA, 670p., 1996.
3. Dressler, W., Riedel, R., Progress in silicon-based non-oxide structural ceramics. **International of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 15, p. 13 – 47, 1997
4. Rosenflanz, A., Chen, I. W., Kinetics of phase transformations in SiAlON ceramics: II. Reaction Paths, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 2337 – 2348, 1999.
5. Chen, W.-W. et al, Effect of processing on the morphology of alpha-sialon grains. **Materials**

Letters, v. 46, p. 343 – 348, 2000.

6. Kurama, S., M. Hermann, H. Mandal, The effect of processing conditions, amount of additives and composition on the microstructure and mechanical properties of alpha-SiAlON ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 109 – 119, 2002.

7. Santos, C., Souza, J. V. C., Strecker, K., Ribeiro, S., Silva, O. M. M., Silva, C. R. M., Alpha-SiAlON ceramics with elongated grain morphology using a sintering additive. **Materials Letters**, v. 58, p. 1792 – 1796, 2004.

8. Silva, R. R. F. Cinética de sinterização e desgaste de pastilhas de corte do sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-CeO}_2\text{-AlN}$. 1992. xxx f., Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 1992.

EVALUATION OF THE PROPERTIES OF HOT PRESSED SILICON NITRIDE

J. V. C de SOUZA*, **M. V. RIBEIRO**

FEG-UNESP, Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333, cep 12516-410, Guaratinguetá-SP

*e-mail: candido@feg.unesp.br

C. A. KELLY**; **M. R. V. MOREIRA**

DEMAR-FAENQUIL, Pólo Urbo-Industrial, Gleba AI-6, s/n, cep 12600-000, Lorena-SP

**e-mail: claudio@ppgem.fauenquil.br

M. A. LANNA***

CTA-IAE-AMR, Pça. Marechal do Ar Eduardo Gomes, 50, cep. 12228-904, S.J.Campos –SP

***e-mail: lanna@mec.ita.br

ABSTRACT

This work was proposed with objective of to analize the properties of the silicon nitride (Si_3N_4) ceramics obtained by hot pressing, conciliating good physical and mechanical properties, aiming at to structural applications. Therefore, for development of this work was prepared a powder mixtture composed of alpha- Si_3N_4 , AlN, Al_2O_3 and Y_2O_3 , which was homogenized and hot pressed at 1700 and 1800°C for 1 hour in nitrogen atmosphere. After sintering, samples showed relative density higher to 97 % of theoretical and weight loss lower to 4 %, in both temperatures. X-ray diffraction analisys and scanning microscopy electron (SEM) showed only beta- Si_3N_4 (1700°C) and alpha-SiAlON (1800°C). The microhardness and fracture toughness of the sintered samples were higher to 16.81 GPa and 5.89 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively.

Key-words: alpha-SiAlON, beta- Si_3N_4 , hot pressing, mechanical properties, microstructure.