

# OBTENÇÃO DO COMPÓSITO ALFA-SiAlON-SiC 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](mailto:candido@feg.unesp.br)

**C. A. KELLY\*\*; C. SANTOS, M. R. V. MOREIRA; S. RIBEIRO**

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

\*\*e-mail: [claudio@ppgem.faenquil.br](mailto:claudio@ppgem.faenquil.br)

**O. M. M. SILVA\*\*\***

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

\*\*\*e-mail: [silvaoliva@bol.com.br](mailto:silvaoliva@bol.com.br)

## RESUMO

*Este trabalho foi desenvolvido com o propósito de se obter “in situ” um compósito de alfa-SiAlON-SiC via prensagem a quente, conciliando os resultados de propriedades física e mecânica, visando futuramente sua aplicação como ferramenta de corte. Para tanto, uma mistura de AlN-CTR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9:1 % mol) foi utilizada como aditivo, com objetivo de obter alfa-SiAlON como matriz. Nos compósitos de alfa-SiAlON-SiC desenvolvidos nesse trabalho, as quantidades de SiC variaram de 0 – 15 % em peso. As misturas de pós foram homogeneizadas e sinterizadas via prensagem uniaxial a quente, à 1850°C durante 1h sob atmosfera de nitrogênio, utilizando uma taxa de aquecimento igual a 15°C/min. Após sinterização, as amostras foram caracterizadas por densidade relativa, perda de massa, microdureza, tenacidade à fratura, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV).*

**Palavras-chave:** alfa-SiAlON, beta-SiC, compósitos, prensagem uniaxial a quente, ferramenta de corte.

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, ampla pesquisa vem sendo realizada no intuito de explorar e conciliar as excelentes propriedades das cerâmicas de nitreto de silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) e carbeto de silício (SiC), visando a aplicações estruturais, tais como: componentes de motores a combustão, ferramenta de corte na usinagem de diferentes materiais entre outras [Dressler & Riedel, 1997, Haya, 1999].

Essas propriedades resultam de seu forte caráter covalente, conferindo-lhes baixo coeficiente de autodifusão [Dressler & Riedel, 1997] dificultando, desta maneira, a obtenção de compósitos densos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC por sinterização via fase sólida.

Compósitos densos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC vêm sendo obtidos 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 [Greil et al, 1987 – Baldacim et al, 2001]. Os principais aditivos utilizados na sinterização das cerâmicas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e SiC são: AlN, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CRE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido misto de ítrio e terras raras) ou misturas destes [Izhevskiy et al, 2001 – Santos et al, 2004].

Normalmente, os compósitos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC são obtidos via prensagens uniaxial e isostática a quente, resultando em materiais densos e de excelentes propriedades mecânicas, quando comparados aos obtidos por sinterização normal [Bellosi & De Portu, 1989 – Poorteman et al, 1999].

Quando da utilização de uma fase líquida rica em Al, Y e O durante a sinterização do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, tem-se a formação de uma solução sólida denominada SiAlONs, os quais melhoram a resistência à oxidação, dureza e fluência das cerâmicas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a altas temperaturas. Os SiAlONs apresentam duas fases cristalinas, α e β, resultantes das fases α e β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, pela substituição do Si e N por Al e O, e ocupação dos vazios intersticiais por Y [Kurama et al, 2002 – Santos et al, 2004].

O objetivo deste trabalho foi analisar e conciliar as diferentes propriedades físicas e mecânicas do compósito Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC, objetivando explorar tais resultados para futuramente aplicá-los na confecção de ferramentas de corte.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiais

As matérias primas utilizadas foram: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de alta pureza (H.C.Starck-Alemanha), beta-SiC tipo Grade BF-12 da H. C. Starck, AlN tipo Grade C (fine) da HCST, CTR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido misto de ítrio e terras raras) produzido no DEMAR-FAENQUIL, nitrogênio (N<sub>2</sub>) tipo B50, da “Air ILiquid Brasil S/A”.

### 2.2. Métodos

Para o desenvolvimento deste trabalho foram preparadas cinco misturas cujas composições e densidade relativa a verde dos compactos, estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição e densidade relativa a verde das amostras.

Código das amostras	Composição (% em peso)				Densidade relativa a verde (% D.T.)
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	β-SiC	AlN	CTR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
A-SNCA20	75,30	0	13,52	11,18	58,90 ± 0,20
B-SNCA20		5			58,27 ± 0,12
C-SNCA20		10			59,36 ± 0,52
D-SNCA20		15			57,91 ± 0,06

**Obs:** A mistura SNCA20 era uma mistura pronta, a qual somente foram adicionadas diferentes quantidades de β-SiC.

As misturas de pós (SNCA20 + beta-SiC) foram homogeneizadas via úmido, em moinho planetário por 2h, a 1000 rpm, em meio álcool etílico. Em seguida as suspensões foram secas em filtro a vácuo e em estufa a 100°C. As misturas de pós foram prensadas a quente segundo programação: aquecidas à 1750°C, a uma taxa de 25°C/min sob 0,1 MPa N<sub>2</sub> e isoterma de 30 min. Ao final deste estágio, a pressão de N<sub>2</sub> foi aumentada a 1,5 MPa e em seguida as amostras foram aquecidas até a temperatura máxima de 1850°C, a uma taxa de 15°C/min, onde permaneceram por 1h.

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<sup>o</sup>C, por 3 minutos. As análises das fases presentes foram determinadas por difração de raios X, em difratômetro Phillips PW1380/80, utilizando radiação Cu-K $\alpha$ , varredura lenta e passo de 0,02<sup>o</sup>/s. Os parâmetros de rede dos SiAlONs foram refinados utilizando o programa Trieste 1.0.

O tamanho médio de grão e a razão de aspecto média, foram determinados pela aproximação estatística proposta por Woetting et al [Woetting et al, 1986], a qual considera que 10% dos grãos observados no espaço amostral (micrografia) estão exatamente no plano analisado e, conseqüentemente, indicam a real razão de aspecto e o tamanho (comprimento) do grão. Em cada composição foi subtraída uma quantidade de grãos, equivalente ao % de SiC utilizado na mistura. Aproximadamente 1000 grãos foram medidos por composição, escolhendo-se os 10% de maior tamanho para determinação da razão de aspecto.

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 à fratura do material, utilizando a equação de ANSTIS [Silva, 1992].

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Densidade relativa das amostras sinterizadas

Os resultados de densidade relativa das amostras sinterizadas são mostrados na Tabela 1. Analisando os resultados contidos nesta tabela nota-se para todos os sistemas estudados densidade relativa superior a 98 % D.T., mostrando a eficiência do sistema de aditivo utilizado, quanto à ativação dos mecanismos de sinterização via fase líquida, como rearranjo de partículas e solução-reprecipitação. No entanto, a densidade relativa apresenta uma diminuição com aumento da quantidade de SiC no compósito cerâmico. Tal comportamento é explicado devido ao fato de que a adição de SiC inibe o rearranjo, e o subseqüente processo de solução-reprecipitação dos grãos da matriz cerâmica (SiAlON) na fase líquida [Bellosi et al, 1989].

Tabela 1 – Densidade relativa a verde das amostras sinterizadas.

Código das amostras	Densidade Relativa (% D.T.)
A-SNCA20	98,00 ± 0,20
B-SNCA20	99,16 ± 0,76
C-SNCA20	98,86 ± 0,65
D-SNCA20	98,61 ± 1,16

#### 3.2. Difração de raios X das amostras sinterizadas

Os difratogramas de raios-X dos compósitos são mostrados na Figura 2, e os parâmetros cristalográficos, estão resumidos na Tabela 2. Os difratogramas indicam que somente as fases cristalinas alfa-SiAlON e beta-SiC foram identificadas. Isso demonstra que a fase intergranular remanescente está, ou em quantidades inferiores ao limite de detecção do aparelho (cerca de 2%), ou amorfa. É observado um aumento da intensidade do pico principal da fase beta-SiC ( $2\theta = 35,6^{\circ}$ ) com o aumento da quantidade de SiC, que está relatado ao aumento de sua participação na composição final do compósito. Além disso, nenhuma transformação beta a alfa-SiC é observada durante a sinterização.

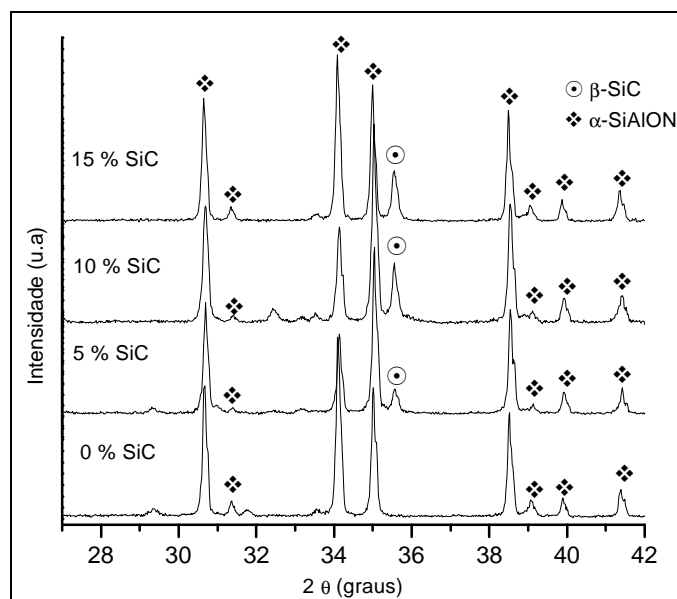


Figura 2 – Difratoformas de raios X das amostras sinterizadas

A identificação de alfa-SiAlON nos difratogramas é confirmada com os resultados de expansão dos parâmetros de rede desse material, comparando-os com o alfa-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, conforme apresentado na Tabela 2. Como não há alterações na razão molar entre os aditivos (9:1) para as diferentes composições e considerando que o SiC se comporta inerte nesse sistema durante a sinterização é justificável que os parâmetros de rede da fase alfa' para os diversos compósitos, não sofram alterações consideráveis, ou detectáveis. Vale salientar que para obtenção de resultados mais precisos, seria necessária, por exemplo, a utilização de técnicas de difratometria de raios-X de alta resolução utilizando feixe de luz síncrotron e refinamentos cristalográficos utilizando Método de Rietveld.

Tabela 2 – Parâmetros de rede refinados dos compósitos sinterizados.

Material	Parâmetro de rede - $\alpha$ -SiAlON		
	Sistema	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)
alfa-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Hexagonal	7,754	5,619
A-SNCA20		7,850	5,727
B-SNCA20		7,849	5,735
C-SNCA20		7,851	5,734
D-SNCA20		7,850	5,734

### 3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras sinterizadas

Micrografias contendo as microestruturas dos compósitos sinterizados são mostradas na Figura 3, e os principais parâmetros microestruturais como tamanho médio de grão e razão de aspecto são listados na Tabela 3.

A amostra sinterizada sem adição de SiC, Figura 3a, exibiu microestrutura de grãos alongados de elevada razão de aspecto, com tamanho médio de 6,8  $\mu$ m e razão de aspecto média de 4,5. Nesse material, a análise química realizada em grãos de alfa-SiAlON através de espectroscopia de energia

dispersiva, EDS, revelou a presença de Y, Yb e Dy na estrutura, além de Si e Al. Outros elementos de terras raras não foram detectados devido à sua baixa quantidade no aditivo óxido utilizado,  $Cr_2O_3$ , tendo, portanto, ficado abaixo do limite de detecção do equipamento. Além disso, uma pequena quantidade residual de fase vítrea foi observada nas amostras A-SNCA20, Figura 3a.

Uma observação comparativa entre as microestruturas exibidas nas Figuras 3a-3e, mostra que adições de SiC na mistura  $Si_3N_4-AlN-Cr_2O_3$  leva à inibição do crescimento de grãos alongados e à redução do tamanho médio desses grãos alfa-SiAlON durante a sinterização. O fenômeno é explicado pela redução da quantidade de fase líquida, e o respectivo aumento da quantidade de SiC nesse sistema, sendo que esse último é responsável pela redistribuição de grande parte da fase líquida, em quantidades cada vez menores, pela superfície de suas partículas, através de atração capilar.

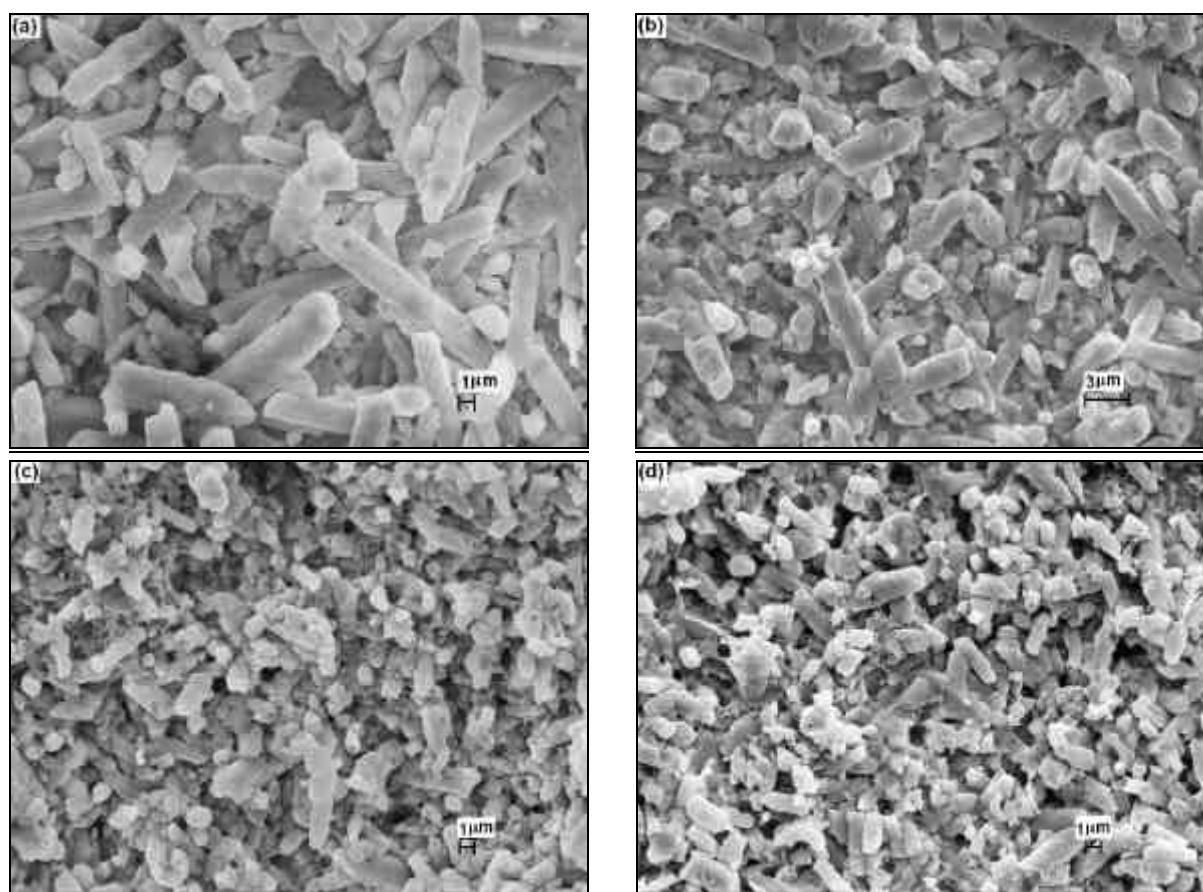


Figura 3 – Microestrutura dos compostos SiAlON-SiC : (a) 0% SiC, (b) 5% SiC; (c) 10% SiC; (d) 15% SiC.

Tabela 3 – Características microestruturais das amostras sinterizadas.

Composição	Morfologia dos grãos alfa'	Tamanho médio dos grãos alfa' ( $\mu m$ )	Razão de Aspecto
A-SNCA20	Alongados	6,8	4,5
B-SNCA20	Alongados	3,8	3,6
C-SNCA20	Equiaxiais	3,5	2,5
D-SNCA20	Equiaxiais	3,2	2,5

### 3.4. Dureza e Tenacidade a fratura

Os resultados de tenacidade à fratura e microdureza Vickers das amostras sinterizadas são apresentados na Tabela 4. Analisando os resultados contidos nesta tabela, nota-se o aumento da tenacidade à fratura com aumento da quantidade de SiC, tal comportamento já era de se esperar devido o SiC apresentar dureza superior aos SiAlONs. A tenacidade à fratura, no entanto, apresenta uma queda com o aumento da adição de SiC. Devido ao SiC inibir o crescimento de grãos da fase alfa-SiAlON impedindo, desta forma, o crescimento no eixo “c”, com predominância de grãos menores e de baixa razão de aspecto obtidos durante sinterização dificultando, desta maneira, a ação dos mecanismos de tenacificação, como “crack bridging”, “crack deflection”, “pull-out” entre outros.

Tabela 4 – Microdureza Vickers e tenacidade à fratura das amostras sinterizadas.

Código das amostras	Propriedades Mecânicas	
	HV(GPa)	K <sub>IC</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> )
A-SNCA20	14,96 ± 0,35	6,50 ± 0,30
B-SNCA20	20,35 ± 0,65	5,07 ± 0,65
C-SNCA20	20,88 ± 0,55	5,24 ± 0,55
D-SNCA20	21,40 ± 0,66	5,63 ± 0,59

## 4. CONCLUSÕES

Foram desenvolvidos compósitos alfa-SiAlON-SiC com formação de solução sólida de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, denominadas SiAlONs. Os resultados apresentados indicam que a incorporação de quantidades variadas de SiC na matriz de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> não inibiu o fenômeno de transformação alfa-alfa', porém, foram decisivos para as características microestruturais dos grãos alfa'. Com a adição de SiC, grãos de tamanhos mais variados e de menor razão de aspecto são observadas nos materiais com maiores teores de SiC.

O processo de sinterização utilizado, ou seja, prensagem a quente, juntamente com o sistema de aditivo adotado foram decisivos para obtenção de compósitos densos com boas propriedades mecânicas que podem, futuramente, viabiliza-los em aplicações estruturais como confecção de componentes de motores a combustão, usinabilidade de diferentes materiais de engenharia entre outras.

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Dressler, W., Riedel, R., Progress in silicon-based non-oxide structural ceramics. **International of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 15, p. 13 – 47, 1997
- H. Kaya, The application of ceramic-matrix composites to the automotive ceramic gas turbine. **Composites Science and Technology**, v. 59, p. 861 – 872, 1999.
- Bellosi, A., De Portu, G., Hot-pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC composites. **Materials Science Engineering A**, v. A109, p. 357 – 362, 1989.
- Poorteman, M. et al, Anisotropic properties in hot pressed silicon nitride-silicon carbide platelet reinforced composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 2375, 1999.
- Izhevskiy, V. A. et al, Microstructure and properties tailoring of liquid-phase sintered SiC. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 19, p. 409 – 417, 2001.

- Kurama, S. et al, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 109 – 119, 2002.
- Santos, C. et al, **Materials Letters**, v. 58, p. 1792 – 1796, 2004.
- 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.
- Woetting, G. et al, In: Non-Oxide Technical and Engineering Ceramic. **Microstructural Characterization, and Relation to Mechanical Properties of Dense Silicon Nitride**, 1986, p. 83 – 96.
- C. Santos, P.A. Suzuki, K. Strecker, C. R. M. Silva, S. Kycia, **Refinamento da estrutura cristalina de alfa-SiAlON produzido com um aditivo de sinterização alternativo**, Anais da XIV Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2004, Campinas-SP.

## **“OBTAINING OF THE ALPHA-SiAlON-SiC COMPOSITE BY HOT PRESSING”**

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

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

\*e-mail: [Candido@feg.unesp.br](mailto:Candido@feg.unesp.br)

**C. A. KELLY\*\* ; C. SANTOS, M. R. V. MOREIRA; S. RIBEIRO**

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

\*\*e-mail: [claudio@ppgem.faenquil.br](mailto:claudio@ppgem.faenquil.br)

**O. M. M. SILVA\*\*\***

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

\*\*\*e-mail: [silvaoliva@bol.com.br](mailto:silvaoliva@bol.com.br)

### **ABSTRACT**

*This work was developed in order to obtain an in situ alpha-SiAlON–SiC composite by hot pressing, combining physical and mechanical properties results, aiming its application in cutting tools. For this purpose, AlN-CRE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9:1 mol %) system was used as additive to obtain alpha-SiAlON as main phase. In the alpha-SiAlON-SiC composites developed in this work, the SiC content varied from 0 to 15 wt %. The powder mixtures were homogenized and then hot pressed at 1850°C for 1h in nitrogen atmosphere. After sintering, samples were characterized by relative density, fracture toughness, X-ray diffraction and Scanning Electron Microscopy (SEM).*

**Key-words:** *alpha-SiAlON, beta-SiC, composites, hot pressing, cutting tools.*