

## ESTUDO DA DENSIFICAÇÃO DO $\beta$ -SIALON COM ADIÇÃO DE CONCENTRADOS DE ÍTRIA

*M. T. ESCOTE, ANA H. A. BRESSIANI E J. C. BRESSIANI*

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR  
Caixa Postal 11.049 - Pinheiros - CEP 05422-970  
São Paulo - SP

### RESUMO

Neste trabalho foi estudado o efeito das adições de: ítria comercial pura, concentrado de ítria e concentrado de carbonato de ítrio (Nuclemon), na densificação de  $\beta$ -Sialon. As amostras foram sinterizadas em forno de grafite a temperaturas de 1720 e 1750°C, por 1 h em atmosfera de nitrogênio. Obteve-se densidades de até 99% da densidade teórica. A análise microestrutural das amostras foi feita utilizando-se difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

### A STUDY OF THE EFFECT OF YTTRIA ADDITIONS ON DENSIFICATION OF $\beta$ -SIALON

### ABSTRACT

In this paper the effect of adding commercially pure yttria, yttria concentrate and yttrium carbonate concentrate (Nuclemon) on the densification of  $\beta$ -Sialon has been studied. The specimens were sintered in graphite furnace at 1720 and 1750 °C, for 1 hour in a nitrogen atmosphere. Densities of up to 99% of the theoretical density were obtained. Microstructural analyses of the specimens were carried out with the aid of an X ray diffractometer and a scanning electron microscope.

### INTRODUÇÃO

Os materiais à base de nitreto de silício começaram a se desenvolver substancialmente nas últimas décadas; eles possuem diversas aplicações como componentes de máquinas e motores, em função da singular combinação de suas propriedades mecânicas e resistência a ataques químicos, assim como, baixa densidade e elevada dureza. Para estas aplicações é necessário que o material tenha microestrutura homogênea, baixa ou nenhuma concentração de defeitos, e que a fabricação ocorra por processos relativamente simples.

O nitreto de silício puro ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) é altamente covalente, apresentando baixa difusibilidade e consequente baixa densificação mesmo a elevadas temperaturas. Devido a estes aspectos há necessidade do uso de aditivos de sinterização, em geral óxidos metálicos, ou emprego de processos de densificação, como prensagem isostática a quente ou sinterização assistida por gás para obtenção de materiais altamente densos<sup>[1,2,3]</sup>.

O uso de aditivos de óxidos metálicos foi e continua sendo bastante estudado<sup>[4,5,6]</sup>, a partir do que se chegou ao sistema Sialon, que é de mais fácil processamento e permite obter densidades próximas à teórica, sendo por isso bastante empregado, principalmente em ferramentas de corte, selos mecânicos especiais, componentes de motores e diversos outros componentes<sup>[7]</sup>.

A solução sólida, Sialon é obtida a partir de adições controladas de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e nitreto de alumínio ( $\text{AlN}$ ) ao  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . No entanto, para pequenas quantidades de Al e O, a densificação só ocorre se houver O em excesso com a formação, além do Sialon, de uma fase amorfa<sup>[8,9]</sup>. Esse desvio da composição teórica da solução sólida leva a um equilíbrio entre duas fases na temperatura de sinterização,  $\beta$ -Sialon e uma fase líquida contendo Si, Al, O e impurezas dos pós de partida. Durante o resfriamento essa fase líquida se transforma em fase amorfa, que permanece em contornos de grãos e pontos tripos. O controle dos aditivos permite a sinterização, sem aplicação de pressão, de corpos densos com propriedades mecânicas comparáveis ao  $\text{Si}_3\text{N}_4$  prensado a quente, até temperaturas de aproximadamente 1000°C. Acima dessa temperatura, em função do amolecimento da fase amorfa, há uma sensível queda na resistência mecânica do Sialon.

Nos últimos anos foram feitos estudos sobre o efeito de diversos aditivos, principalmente óxidos de metais alcalinos e de terras raras na formação da fase  $\alpha$ -Sialon<sup>[10,11]</sup>. Dentre os aditivos, os à base de terras raras são os mais estudados, sendo que no entanto, na forma de óxidos puros, são de difícil obtenção e envolvem altos custos.

Neste trabalho estuda-se o efeito da adição de um concentrado de carbonato de terras raras (Nuclemon), e do concentrado de óxidos de terras raras, obtido a partir da calcinação do concentrado de carbonato, na sinterabilidade de  $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$  (com  $x = 0,4$  e  $0,8$ ). Os materiais utilizados apresentam um custo menor do que os óxidos puros e contém cerca de 75% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 15%  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , além de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  e outros. Para efeito de comparação também foi utilizado  $\text{Y}_2\text{O}_3$  puro.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As matérias-primas utilizadas neste estudo foram nitreto de silício e nitreto de alumínio da Firma Hermann Starck e óxido de alumínio, A-16 da Alcoa, além dos aditivos contendo  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . A partir destas preparou-se  $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$  em duas composições (A, B; com  $x = 0,4$  e  $0,8$ , respectivamente) (tabela 1), com 10 % em peso de aditivos, sendo 5,71 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (ou concentrados de terras raras) e 4,29 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A proporção de aditivos corresponde à composição da fase  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , que pode ser cristalizada a partir da fase amorfa.

Tabela 1 - Composições utilizadas

COMPOSIÇÃO	$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	AlN	$\text{Y}_2\text{O}_3$ ou conc.
A ( $x = 0,4$ )	84,7 %	5,19 %	4,4 %	5,71 %
B ( $x = 0,8$ )	78,7 %	9,29 %	6,3 %	5,71 %

À composição A foram adicionados:  $Y_2O_3$  com 99,9 % de pureza (AI); como concentrado de carbonato de ítrio (AII) e como concentrado de ítria (AIII). Cada mistura foi moída manualmente em almofariz de ágata juntamente com pequenas quantidades de álcool etílico P.A. e seca em estufa a 100°C. Os materiais resultantes foram prensados uniaxialmente (90 MPa), na forma de pastilhas; as densidades a verde são apresentadas na tabela 2. As pastilhas foram sinterizadas em forno de grafite a temperatura de 1720°C, por 1 h em atmosfera controlada de nitrogênio ( $N_2$ ).

As amostras apresentaram baixa densidade relativa após sinterização (tabela 3). Novas misturas foram preparadas nas composições: A e B, introduzindo-se os aditivos na forma de concentrado de ítria (5,71 % em peso), já que este apresentou os melhores resultados na primeira série de amostras. Obteve-se então as composições A-3 e B-3.

Para a preparação destas composições, o óxido de alumínio e o concentrado de ítrio foram pesados e colocados em frasco plástico com bolas de alumina e álcool etílico P.A. na proporção de 1:1 em massa, a moagem foi feita em misturador tipo túbula, por 10 h. Ao material seco e pesado acrescentou-se as demais matérias-primas nas proporções desejadas. As novas misturas foram moídas e homogeneizadas por 10 h.

As pastilhas prensadas uniaxialmente foram sinterizadas em forno de grafite a 1750°C, por 1 hora em atmosfera controlada de  $N_2$ . As amostras sinterizadas apresentaram densidades elevadas (tabela 3), sendo então cortadas transversalmente, em uma das superfícies foi feito polimento, para observações em microscópio eletrônico de varredura (MEV), e na outra superfície fez-se análise de fases por difratometria de raios X.

As superfícies polidas foram observadas em MEV para análise da distribuição da fase vítrea, a qual contém ítria e, após serem atacadas quimicamente (hidróxido de sódio a 350°C por ~2.5 min), para observação da distribuição do tamanho dos grãos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As médias das densidades a verde ( $D_v$ ) das diversas composições são apresentadas na tabela 2.

Os valores encontrados estão dentro do esperado, cerca de 57% da densidade teórica de 3.26  $g/cm^3$  para a composição A e de 3.24  $g/cm^3$  para a composição B (valores encontrados na literatura<sup>[9]</sup>).

Tabela 2 - Valores de densidade a verde

COMPOSIÇÃO	$D_v$ ( $g/cm^3$ )	% DENS. TEÓRICA
AI	1.92	58.9
AII	1.89	58.0
AIII	1.87	57.4
A-3	1.72	53.0
B-3	1.88	58.0

As densidades após sinterização ( $D_s$ ) foram medidas pelo método hidrostático. Os valores médios encontrados são apresentados na tabela 3.

As densidades após sinterização das amostras AI, AII e AIII tiveram valores abaixo da densidade esperada. Após as modificações na homogeneização das misturas obteve-se as amostras **A-3** e **B-3** com valores de densidade após sinterização dentro do esperado para estas composições. Pode-se observar na micrografia de superfície polida da amostra **A-3** (figura 1) que a distribuição dos aditivos não está muito homogênea; enquanto na figura 2, a amostra **B-3**, apresenta boa distribuição dos óxidos de terras raras (regiões mais claras), revelando que para maiores valores de  $x$  ( $x = 0,8$ ) há a formação de maior quantidade de fase líquida durante a sinterização e consequente melhor distribuição dos aditivos e maior densificação.

Os difratogramas de raios X obtidos para estas amostras apresentaram a fase  $\beta$ -Sialon e alguns pequenos picos de fases não identificadas, como apresentado no exemplo da figura 3.

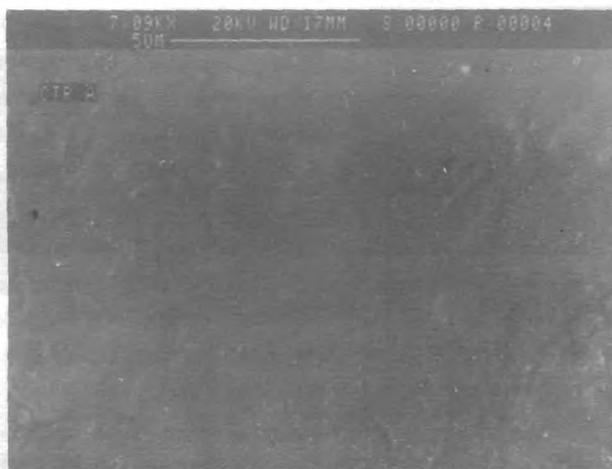


Figura 1 - Imagem obtida a partir de elétrons retroespalhados de superfície polida da amostra **A-3**

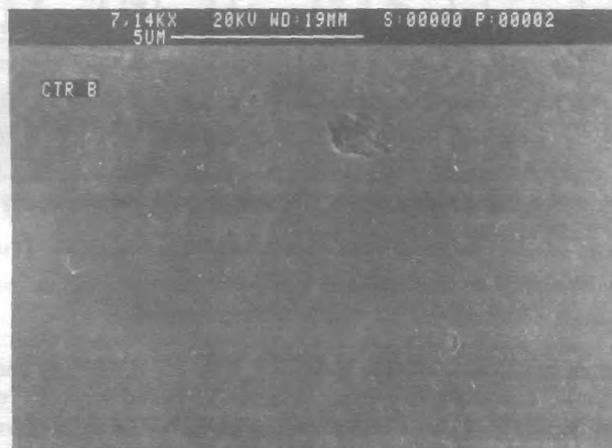


Figura 2 - Imagem obtida a partir de elétrons retroespalhados de superfície polida da amostra **B-3**

Tabela 3-Valores médios das densidades após sinterização.

COMPOSIÇÃO	Ds (g/cm <sup>3</sup> )	% DENS. TEÓRICA
AI	2.82	86
AII	2.92	90
AIII	2.98	91
A-3	3.11	95
B-3	3.20	99

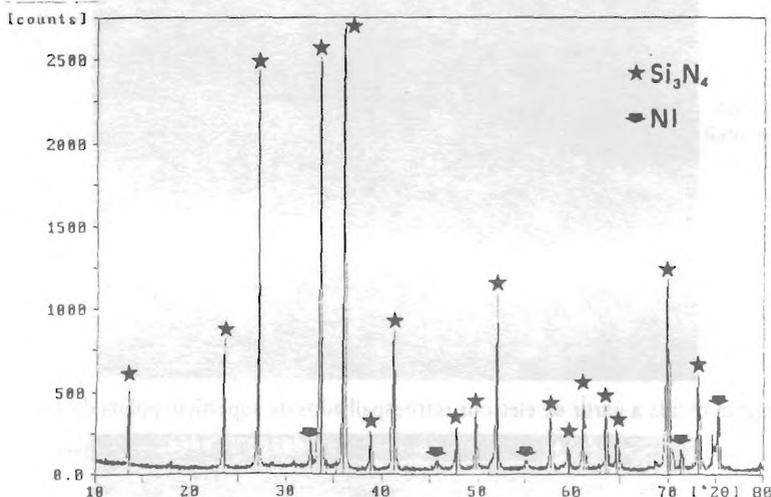


Figura 3 - Difratograma de raios X da amostra A-3, contendo β - Sialon e alguns picos de fases não identificadas (NI).

## CONCLUSÃO

O processamento de cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contendo aditivos de concentrados de terras raras mostrou-se eficaz na obtenção de corpos densos, com a metodologia empregada para mistura e moagem e sinterização a 1750 °C por 1 hora em atmosfera de  $\text{N}_2$ . Os melhores resultados ( $\rho = 99\%$  DT) foram obtidos para a composição  $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ ,  $x = 0,8$ , com 10 % em peso de aditivos, sendo 5,71 % de concentrado de ítria e 4,29 % de alumina.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PADCT pelos recursos financeiros concedidos e ao RHAIE pela concessão de bolsa de iniciação científica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - P. Popper - Sintering of silicon nitride, a review. Riley, F. L. (ed.) Progress in Nitrogen Ceramics, (1983) 187.
- [2] - F. Galasso, R Veltri - Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{Y}_2\text{O}_3$  using nitrogen pressure. Powder Metallurgy International, vol. 14, n 4, 1982.
- [3] - C. L. Quackenbush - Sintering, properties and fabrication of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  +  $\text{Y}_2\text{O}_3$  based ceramics. Riley, F. L. (ed.) Progress in Nitrogen Ceramics, (1983) 669.
- [4] - M. H. Lewis - Formation of single-phase Si-Al-O-N ceramics. Journal of Materials Science, 12 (1977), 61.
- [5] - M. Knutson- Wedel, L.K.L. Falk and T. Ekström -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Ceramics formed with different metal oxide additives - Control of microstructure and properties. Key Engineering Materials Vol. 89-91 (1994), 153.
- [6] - T. Ekström - SiAlON Composite Ceramics. Key Engineering Materials Vol. 89-91 (1994), 327.
- [7] - R. J. Lumby - Lucas - Sialon: composition, structure, properties and uses. Riley, F. L. (ed.) Progress in Nitrogen Ceramics, (1983) 683.
- [8] - E. Butler, R. J. Lumby - Sialon ceramics for high temperatures engines an illustration of grain boundary engineering. Ceramic components of engine, 1983 - Japan.
- [9] - Zhen-Kun Huang - Phase relationships in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -AlN -  $\text{M}_x\text{O}_x$  systems and their implications for Sialon fabrication. Journal of Materials Science, 27 (1992), 5640.
- [10] - Nam-Kyun Kim - Variation of Aluminium concentration in  $\beta$ -sialon grains formed during liquid-phase sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Journal of Materials Science, 28 (1993), 4355.
- [11] - J. C. Bressiani - Untersuchung der Glasphasenkristallisation in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -haltigen  $\beta$ -Sialonkeramiken. Tese de Doutorado - Inst. de Metalurgia da Univ. de Stuttgart, 1984.