

ESTUDO DO PROCESSO DE COLAGEM SOB PRESSÃO DO NITRETO DE SILÍCIO

Mello Castanho, S., Moreno, R.^s

05422-970 – CP 11049 – São Paulo/SP – Brasil - email. smello@net.ipen.br

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo

^sICV – Instituto de Cerâmica y Vidrio de Arganda del Rey

Resumo O processo de conformação por colagem sob pressão tem sido alvo de crescente interesse tanto tecnológico como científico por ser uma das técnicas bastante versátil para conformação de sistemas particulados. Neste estudo, utilizando-se nitreto de silício, são examinados vários aspectos do processo de colagem sob pressão. Entre estes, a influência dos processos de homogeneização e estabilização das suspensões no comportamento de conformação do nitreto, quando submetido a distintas pressões de colagem. As amostras conformadas alcançaram densidade à verde de 56,7% e após a sinterização sem pressão a 1750°C, densidades cerca de 96%, ambas em relação à densidade teórica. As microestruturas das amostras apresentaram uma boa homogeneidade e bons valores de K_{IC} confirmando o bom desempenho da técnica estudada.

Palavras chave: colagem sob pressão, reologia, nitreto de silício

INTRODUÇÃO

O processo de conformação de colagem sob pressão tem despertado o interesse dos meios produtivos por apresentar uma série de vantagens entre as quais destacam-se a sua reprodutibilidade e facilidade de automação. Entretanto, a sua utilização em cerâmicas processadas a partir de pós submicrônicos para fabricação de componentes, como os utilizados para aplicações especiais, tem sido pouco estudada. Entre estes materiais, o nitreto de silício se destaca pelo conjunto de suas propriedades que faz com que apresente um bom desempenho onde resistência mecânica e alta temperatura sejam condicionantes. A sua conformação por colagem sob pressão seguida de sinterização, vem possibilitar a fabricação de componentes de formas complexas tais como pistões, aletas, rotores, revestimentos de cárter, etc. Todavia, para se obter peças com boa homogeneidade, conformadas por colagem sob pressão é fundamental que, as suspensões utilizadas sejam estáveis, apresentando uma alta concentração de sólidos com boa dispersabilidade⁽¹⁾. Em particular, o nitreto de silício quando em suspensão aquosa além de apresentar um comportamento tixotrópico, também muda seu estado de superfície com o tempo, devido a sua facilidade à oxidação⁽²⁾. Estas características, se não forem adequadamente controladas, irão dificultar o seu

processamento a partir de suspensões aquosas. Desta forma, o estudo, tanto da influência, como do controle das variáveis envolvidas no processo de conformação por colagem sob pressão, pode se tornar uma contribuição interessante para o processo de conformação de formas complexas e de baixo custo para os materiais cerâmicos não óxidos.

Neste trabalho estuda-se o processo de colagem sob pressão do nitreto de silício em função dos de distintos processos de homogeneização, da pressão aplicada e dos aditivos de sinterização. São avaliados o comportamento reológico do nitreto de silício, a cinética do processo de colagem sob pressão, e o comportamento mecânico dos produtos obtidos após a sinterização sem pressão à 1750°C.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os pós de partida utilizados no presente estudo foram: (a) Si_3N_4 (H.C. Starck, Alem.), apresentando um tamanho médio de partículas (d_{50}) de 0,8 μm e, área de superfície específica (S_E) de 18 m^2g^{-1} ; (b) Y_2O_3 (Mandoval, UK), de alta pureza com $d_{50} = 3,5 \mu m$ e $S_E = 6,9 m^2g^{-1}$; (c) Al_2O_3 (Condea, UK), de alta pureza, $d_{50} = 0,4 \mu m$ e $S_E = 9,5 m^2g^{-1}$. Em trabalhos anteriores, estudou-se o comportamento reológico das suspensões de nitreto de silício puro, bem como a influência dos aditivos óxidos nas curvas de fluxo, onde algumas das condições previamente determinadas para as suspensões, serão as utilizadas no presente trabalho⁽³⁾. As composições utilizadas neste estudo Patindo-se das composições: Si_3N_4 puro (SN); $Si_3N_4 + 3\%p. Al_2O_3 + 3\%p. Y_2O_3$ (SN3A3Y); $Si_3N_4 + 6\%p. Al_2O_3 + 6\%p. Y_2O_3$ (SN6A6Y), preparou-se suspensões aquosas contendo 65% em peso de sólidos, sendo respectivamente 36,0%, 36,3% e 36,8%, em vol.) e, defloculadas com hidróxido de tetrametilamonio (HTMA). Para a homogeneização das suspensões utilizou-se duas rotas: Processo A, onde se utilizou um moinho de bolas adaptado. O pote, normalmente de cerâmica, foi substituído por um de plástico e as bolas, também normalmente de cerâmica, por bolas de nylon com alma de aço ($\Phi_n = 1 \text{ cm}$). Esta concepção apresenta uma boa eficiência na homogeneização pelo efeito cascata produzido pelas bolas durante a rotação. A relação sólido/bolas foi inferior (1:10). O principal objetivo, neste tipo de processo, foi favorecer a mistura e romper os aglomerados com o mínimo de moagem e de contaminação. Após ensaios

preliminares, o tempo de mistura, selecionado foi de 24 horas. No processo B, a mistura foi realizada pela ação de rotação-centrifugação em moinho centrífugo constituído por pote e bolas de zircônia, onde, a moagem com o tempo, é quase inevitável. Por este motivo, utilizou-se um tempo de apenas 30 minutos. O comportamento de fluxo das suspensões aquosas de Si₃N₄ com e sem os aditivos óxidos, foi estudado e avaliado para as duas rotas de homogeneização utilizadas, visando obter, as melhores condições de preparação das suspensões, para posterior etapa de colagem. As medidas reológicas foram efetuadas utilizando-se um viscosímetro rotacional (Haake, mod. Rotovisco RV 20, Alemanha) à temperatura constante de 25°C. A colagem sob pressão foi realizada utilizando-se uma prensa hidráulica (Garelli, Itália) equipada com deslocador, transdutor de pressão, e com um sistema computadorizado para registro e processamento dos dados experimentais. As pressões utilizadas foram de 1,7 a 10,8 MPa, empregando-se um molde de aço inoxidável. As densidades à verde foram medidas pelo método de imersão em mercúrio. E, as densidade após a sinterização (1750°C/2h, N2), foram determinadas pelo método de imersão em água. O comportamento mecânico das amostras foi avaliado medindo-se os valores de dureza e determinando-se o coeficiente crítico de propagação da trinca (K_{IC}), pelo método de indentação. Para ambas determinações, utilizou-se um microdurômetro (LECO, mod. 100-A) com ponta piramidal (tipo Vickers), aplicando-se cargas de 10 a 50 Kgf, e tempo de carregamento de 15 segundos para cada indentação⁽⁴⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela I apresenta os valores de viscosidade (η) a 500s⁻¹, e a dependência com o tempo ($\Delta\tau$ e $\Delta\eta$) entre os intervalos de aumento e redução da velocidade nas curvas de fluência das suspensões preparadas de acordo com o processo de mistura A. Estes resultados mostram que o menor valor de viscosidade ocorre para a composição SN3A3Y, na qual também são reduzidos os efeitos de tixotropia, apresentando esta suspensão, um comportamento mais próximo ao Newtoniano.

Tabela I Viscosidade e avaliação tixotrópica a 500⁻¹, para as suspensões preparadas pela rota A.

Composição	η (mPa.s)	$\Delta\tau$ (Pa)	$\Delta\eta$ (mPa.s)
SN	16,9	0,65	0,6
SN3A3Y	14,9	0,14	0,3
SN6A6Y	18,1	0,24	1,1

Os mesmos resultados apresentados para as suspensões preparadas segundo o processo B são apresentadas na Tabela II. Os maiores valores de viscosidade encontrados neste caso, podem ser atribuídos ao tempo de mistura não suficiente para promover a estabilização do sistema (30 min.), embora o pH tenha sido mantido constante (11,4±0,1). A composição do Si₃N₄ puro, sofre um maior aumento da

viscosidade, quando comparada com o caso anterior. Quando se acrescentam os aditivos este efeito diminui fazendo com que os parâmetros reológicos se aproximem do caso anterior.

Tabela II Viscosidade e avaliação da tixotropia a 500 s⁻¹, para distintas composições preparadas pela rota B.

Composição	η (mPa.s)	$\Delta\tau$ (Pa)	$\Delta\eta$ (mPa.s)
SN	26,9	3,2	5,6
SN3A3Y	27,2	2,5	4,7
SN6A6Y	22,9	2,4	2,6

O método A, devido às características do meio de mistura (bolas de plástico) e do tempo suficiente para se promover a estabilização da suspensão (24 horas), demonstrou ser uma opção bastante eficiente, ao romper os aglomerados frágeis, sem ocasionar variações significativas no tamanho médio das partículas, promovendo uma homogeneização suave, atingindo uma situação de equilíbrio com baixa viscosidade.

O comportamento cinético do processo de colagem sob pressão foi avaliado acompanhando-se o aumento na espessura de parede colada em função do tempo. As Figuras 1 e 2 mostram o crescimento de parede com o tempo, a uma pressão de 6,3 Mpa, para as suspensões preparadas pelos processos A e B, respectivamente.

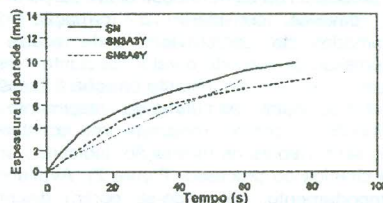


Fig. 1 Curva de crescimento de parede com o tempo de conformação para amostras coladas sob pressão homogêneas de acordo com a rota A. (P=6,3 MPa).

Em ambas figuras, quando a concentração de óxidos aumenta, a velocidade de colagem diminui. Também o comportamento relativo das curvas é o mesmo para ambas as técnicas de homogeneização (processos A e B).

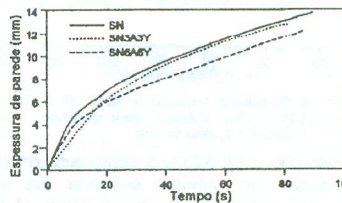


Fig. 2 Curvas de crescimento de parede. Amostras coladas sob pressão misturada de acordo com o procedimento B. (P=6,3 MPa).

As diferenças encontradas entre as curvas de crescimento de parede obtidas para o processo de colagem sob pressão, podem ser atribuídas a dois fatores. Quando se utiliza o processo B, ainda que este produza uma homogeneização mais energética, quando

comparado com o processo A, o tempo de mistura não foi suficiente para ocasionar a estabilidade das suspensões, provocando uma maior velocidade de deposição que refletirá em uma menor densidade como se verifica na Tabela III. O uso de uma prensa uniaxial, também pode introduzir alguns desvios nas medidas registradas durante o processo. Suspensões preparadas pelo processo A, se mostraram mais estáveis. Durante a formação de parede também vão apresentar uma maior linearidade do processo. Este resultado, se confirma analisando-se os valores de densidade apresentados na Tabela III, onde as amostras preparadas pelo processo A apresentaram valores de densidade à verde maiores que as amostras preparadas a partir da rota B, independente da composição.

Tabela III Densidades à verde medidas em amostras coladas sob pressão (6,3 MPa).

Método de Mistura	Densidade (g/cm ³)		
	SN	SN3A3Y	SN6A6Y
Rota A	1,67 ± 0,03 (52,51 %)*	1,78 ± 0,03 (54,77%)	1,77 ± 0,01 (53,15%)
Rota B	1,59 ± 0,03 (50,0%)	1,66 ± 0,02 (51,07%)	1,70 ± 0,02 (51,05%)

*Os valores entre parênteses correspondem valores relativos às densidades teóricas para cada composição.

Nos processos de conformação sobre , a partir de suspensões, deve-se considerar a formação das primeiras camadas do conformado, onde ocorre a variação da pressão de zero até o valor constante. Neste trabalho, observou-se que, no instante em que a pressão atinge seu valor constante, as curvas de crescimento de parede em função do tempo, mostram uma acentuada mudança nos seus valores de inclinação, indicando uma alteração na cinética do processo (Figura 2). Avaliando-se este comportamento, utilizando-se porém distintas pressões, pode se observar, na Figura 3 que, para uma

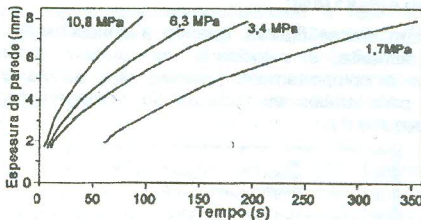


Fig. 3 Espessura da parede formada a partir de suspensões de composição SN3A3Y (65%p. sólidos), para distintas pressões de colagem uma vez alcançada a pressão final.

mesma composição (SN3A3Y), a espessura da primeira camada formada, até atingir o valor da pressão determinada de processo é a mesma (1,5 mm) independente do valor da pressão aplicada.

Neste caso, o tempo de formação da parede diminui com o aumento da pressão. Ainda na Figura 3, se observa que a evolução do crescimento de parede segue cinéticas distintas para cada valor de pressão. Comparando-se este comportamento com o anteriormente apresentado (Figuras 1 e 2), onde para

uma mesma pressão, a evolução do crescimento de parede era constante, independentemente da composição, pode-se concluir que a cinética de crescimento de parede para o processo de colagem sob pressão está diretamente relacionada com a pressão aplicada.

A Tabela IV mostra os valores de densidade à verde medidos em amostras de composição SN3A3Y, obtidas a distintas pressões de conformação. Independente da pressão aplicada, as densidades são muito similares, neste caso, estes valores, são mais influenciados pela composição do que pelo processo de conformação utilizado. Estes resultados, são fortemente indicativo que é perfeitamente viável aumentar a velocidade de conformação, e deste modo, a velocidade do ciclo de produção, sem comprometer o controle do processo e nem a densidade final da peça.

A Figura 4, apresenta a variação da espessura de parede em função da pressão aplicada para intervalos de tempo de colagem similares. Sob o ponto de vista tecnológico, esta maneira de se representar o crescimento de parede é de grande interesse, uma vez que, industrialmente, o processo pode limitar-se à capacidade das prensas disponíveis.

Tabela IV Densidades à verde medidas em amostras coladas em diversas pressões, homogeneizadas segundo a rota B e composição SN3A3Y.

Pressão de Colagem (MPa)	Densidade	
	(g/cm ³)	(%) Teórica
1,7	1,83 ± 0,03	56,3
3,4	1,80 ± 0,03	55,4
6,3	1,83 ± 0,03	56,3
10,8	1,82 ± 0,03	56,0

Deste modo, de acordo com estas curvas, pode-se, em função da pressão, controlar ou estimar o tempo necessário para se conformar uma peça na espessura desejada. Este fato é importante, porque atualmente, a maior limitação para a fabricação em série de materiais cerâmicos de alto desempenho se refere à falta de equipamentos de alta pressão e de moldes resistentes que imprescindíveis para a fabricação de componentes partindo-se de materiais com fino tamanho de partículas e de baixa plasticidade.

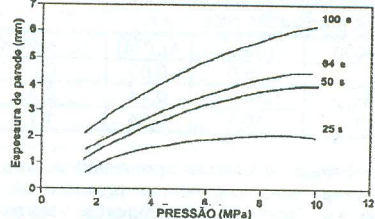


Fig. 4 Formação de parede em função da pressão aplicada para intervalos de tempo distintos.

Quando as necessidades de produção solicitar, pode-se suprimir a falta da pressão, aumentando-se o tempo de colagem. Além disso, os valores de densidade

apresentados na Tabela IV, demonstram que pode-se variar a pressão e o tempo de colagem sem modificar a densidade do produto, os quais permitem acelerar ou desacelerar o ciclo produtivo sem alterar as características do material. A Tabela V apresenta os valores de densidade determinados após a sinterização das amostras coladas sob distintas pressões.

Tabela V Amostras sinterizadas (1750°C/2h/N₂), de composição - SN3A3Y, homogeneizadas - rota B, (densidade teórica à verde = 3,25 g/cm³).

Pressão de Colagem (MPa)	Densidade	
	(g/cm ³)	(%) Teórica
1,7	3,14 ± 0,02	96,52
3,4	3,18 ± 0,01	97,85
6,3	3,17 ± 0,01	97,54
10,8	3,16 ± 0,02	97,23

Observa-se que, de maneira análoga, às densidades à verde, as densidades das amostras sinterizadas não apresentaram variações significativas. Mais uma vez, se confirma, que se pode aumentar a velocidade de processo sem comprometer a densidade final da peça. Ou seja, neste caso, os valores finais de densidade serão mais uma função da composição do que da velocidade que se imprime ao processo de conformação, mediante o aumento da pressão aplicada.

Os valores de K_{IC} e de dureza H_V determinados para as amostras SN3A3Y, preparadas em diversas pressões e, sinterizadas a 1750°C por 2 horas são apresentados na Tabela VI. Os resultados são bastante compatíveis com os reportados na literatura, inclusive para processos distintos a este estudado.

Tabela VI Valores de densidade a partir de amostras sinterizadas obtidas por colagem sob pressão para a composição SN3A3Y.

Pressão de colagem (MPa)	Dureza (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
1,7	12,4 ± 0,3	6,2 ± 0,2
3,4	13,6 ± 0,5	6,4 ± 0,1
5,4	12,9 ± 0,5	6,3 ± 0,1
6,3	13,0 ± 0,2	6,7 ± 0,1
10,8	13,3 ± 0,4	5,8 ± 0,4

Estes indicam que o aumento da pressão nos níveis estudados, não irá interferir nos valores de dureza e de tenacidade, mesmo que as velocidades de conformação sejam distintas. Pois, era de se esperar, que com o aumento da pressão de colagem, pudesse ocorrer a introdução de um maior número de efeitos tendo como consequência uma diminuição nos valores medidos.

CONCLUSÕES

O processo e/ou o mecanismo envolvido na homogeneização do nitreto de silício influencia na estabilidade das suspensões aquosas, com alta concentração de sólidos.

- A cinética do processo de colagem sob pressão está diretamente relacionada com a reologia da suspensão utilizada. Suspensões estáveis e com comportamento próximo ao newtoniano favorecem a cinética do processo contribuindo para maiores valores de densidade à verde.
 - A velocidade do processo de conformação sob pressão depende diretamente da pressão aplicada. Para uma mesma composição, a espessura da primeira camada formada é a mesma e independe da pressão aplicada.
 - O processo estudado permite obter peças de nitreto de silício sinterizado, com bons valores de tenacidade e de dureza.

REFERENCIAS

1. LANGE, F. F. J. Am. Ceram. Soc., v. 72 n.1 p.3-5 1989.
2. MELLO CASTANHO S.; FIERRO, J.L.G. AND MORENO R., J. Mater. Sci., V. 2, n.1, p. 152-62, 1997.
3. MELLO CASTANHO, S.; FIERRO, J.L.G. AND MORENO, R. J. Euro. Ceram. Soc. V.17, n. 2-3, p. 383-91, 1997.
4. MELLO CASTANHO, S., Tese de Doutorado, Universidad Autonoma de Madrid, 1996.
5. RICHERSON, D. W., "Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design", Marcel Decker, Inc., 2ª ed., USA, 1992.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP/SP, CNPq do Brasil e CYTC/CSC de Espanha.

STUDY OF PRESSURE SLIP CASTING OF SILICON NITRIDE

Mello Castanho, S., Moreno, R.[§]
 05422-970 – P.box 11049 – São Paulo/SP/Brasil
 email. srmello@net.ipen.br
 IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
[§]ICV – Instituto de Cerámica y Vidrio de Arganda del Rey
 28 500 Ctra. Valencia, 24500 Km – Madrid – Espanha

Abstract. Pressure slip casting process have been received an increasing technological and scientific interest because its a attractive forming route for particulate systems. This work focuses same aspects of pressure slip casting process for silicon nitride powder. The influence of the homogeneity and stability of aqueous suspensions of silicon nitride on the pressure slip behaviour when applied different conformation pressures, are studied. The densities of the green bodies were around 56% th and after sintering de values measured were 96 % th. The microstructures of the sintering specimens were good homogeneity and K_{IC} values confirming the good performance of this conformation process.

Key words: pressure slip casting, reology, silicon nitride