

# PROPRIEDADES MECÂNICAS DE $\text{Si}_3\text{N}_4$ COM ADIÇÕES DE $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

COUTINHO, A.C.S., BRESSIANI, J.C., BRESSIANI, A.H.A.

IPEN – INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

RESUMO: As cerâmicas a base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são materiais promissores para aplicações estruturais. Suas excelentes propriedades térmicas e mecânicas, inércia química e baixo coeficiente de expansão térmica as tornam excelentes para usos em condições extremas. Devido à natureza covalente de suas ligações químicas, a difusão no estado sólido torna-se muito difícil, impedindo a densificação. A formação de fase líquida adequada ao sistema durante a sinterização permite atingir altas densidades. Essa fase líquida é formada por aditivos, geralmente óxidos de terras raras, que reagem com a sílica presente no pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  formando um líquido eutético. Durante a sinterização, os grãos de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  dissolvem-se nesse líquido; quando o líquido se torna supersaturado inicia-se o processo de reprecipitação de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A fase formada,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , apresenta morfologia hexagonal, alongada, que formando uma microestrutura interconectada é responsável pelas excelentes propriedades mecânicas deste material. Neste trabalho estudou-se as propriedades mecânicas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pelo método da impressão Vickers. As amostras, utilizando como aditivos  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , foram sinterizadas em forno de resistência de grafite a  $1750^\circ\text{C}$  por 1h e atmosfera de  $\text{N}_2$ . A quantidade de aditivos foi mantida constante em 10% em massa. Os ensaios de dureza foram realizados com carga de 60 N. A tenacidade à fratura foi determinada a partir das trincas formadas pela impressão Vickers. As amostras apresentam densidade superior a 94% da densidade teórica, alta dureza e boa tenacidade à fratura.

PALAVRAS CHAVES: nitreto de silício, propriedades mecânicas e óxidos de terras raras.

## 1.Introdução

O uso de materiais à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tem aumentado gradativamente nos últimos anos. Esse sucesso é em parte explicado pelas características atrativas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para aplicações onde boas propriedades mecânicas, resistência ao choque térmico e inércia química sejam requisitos fundamentais [1,2].

A combinação destas excelentes propriedades é resultado do tipo de estrutura cristalina e da microestrutura. O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é formado por átomos de Si e N que se ligam por fortes ligações

covalentes (~70%) em tetraedro, onde cada átomo de Si ocupa a posição central do tetraedro e os quatro vértices são ocupados por átomos de N [2,3].

A microestrutura após a sinterização, apresenta principalmente duas fases cristalinas,  $\alpha$  e  $\beta$  e uma fase secundária (amorfa ou cristalina). A fase  $\alpha$  apresenta estrutura trigonal, enquanto que a fase  $\beta$  apresenta estrutura hexagonal. A fase secundária localiza-se principalmente nos contornos de grãos e pontos triplos [3].

As ligações covalentes são determinantes na densificação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Não é possível obter corpos densos por simples sinterização no estado sólido. É necessário que haja a adição de óxidos, geralmente de terras raras, que durante o processo de sinterização formam um líquido. Os grãos de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  dissolvem-se nesse líquido e reprecipitam como  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , quando o líquido se torna supersaturado [4,5].

Os aditivos usados no processo de sinterização, apresentam-se como uma fase secundária amorfa ou cristalina, localizada principalmente nos contornos de grãos e pontos triplos [6]. Essa fase secundária, no entanto, deteriora as propriedades mecânicas a alta temperatura. Em condições extremas, essa fase começa a se degradar, comprometendo a integridade do material. Portanto para obter  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com excelentes propriedades mecânicas em alta temperatura é necessário diminuir a quantidade de aditivos ou cristalizá-la por algum tratamento pós sinterização [7,8].

A propagação de trinca é descrita pela tenacidade à fratura,  $K_{Ic}$  [7,8]. O  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , apesar de todas as vantagens em relação às suas propriedades é frágil, o que se manifesta como baixa resistência a propagação de trincas.

Os mecanismos de tenacificação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são ponteamento (“*crack bridging*”) e destacamento (“*grain pullout*”). Foi demonstrado que a tenacidade à fratura do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aumenta com o aumento do tamanho dos grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , ou seja, o tipo de microestrutura têm papel fundamental nas propriedades mecânicas deste material [9,10].

Neste trabalho estudou-se as propriedades mecânicas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sinterizado sem pressão, com diferentes aditivos,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Para avaliar a dureza e a tenacidade à fratura foi usado o método da impressão Vickers.

## 2.Procedimento Experimental

### I-Preparo das amostras

As matérias primas utilizadas foram:  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (M11 H.C.Starck - Alemanha) com 92,7% de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , área superficial específica de  $14,5 \text{ m}^2/\text{g}$  e porcentagem de oxigênio presente no pó de 1,14%,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , obtido a partir da calcinação do carbonato de neodímio, proveniente da extinta Nuclemom, a  $750^\circ\text{C}$  por 15 minutos;  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , Aldrich Chemical – Estados Unidos e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alumalux 39, Alcoa), em uma razão constante de 9:1 em massa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e aditivos. As composições estudadas são apresentadas na Tab.1.

Os pós foram misturados em moinho de alta energia (Atritor), em meio líquido álcool isopropílico, por 4h. As composições foram secas em estufa por 8h a  $100^\circ\text{C}$  e diluídas em água destilada para serem secas em spray-dryer. O objetivo desta etapa é obter aglomerados esféricos.

Pastilhas com diâmetro de 15mm foram prensadas uniaxialmente e isostaticamente com cargas de 50 e 200 MPa, respectivamente, com determinação da densidade a verde das amostras.

As amostras foram sinterizadas em forno de resistência de grafite (Astro), com taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , patamar de  $1750^\circ\text{C}$  por 1h e atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$ . A densidade após a sinterização foi obtida pelo método de Archimedes.

Tabela 1 – Composições estudadas

Amostra	$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$
90-3Y3Nd	90	4	3	3
90-6Y	90	4	-	6
90-6Nd	90	4	6	-
90-2Y2Nd	90	6	2	2
90-3Y1Nd	90	6	1	3
90-1Y3Nd	90	6	3	1
90-4Y	90	6	-	4
90-4Nd	90	6	4	-

### II- Caracterização Microestrutural

Para a caracterização microestrutural, as amostras foram cortadas longitudinalmente com disco diamantado. Em uma das faces interna foi feita a análise por difração de raios X. A outra metade foi embutida em resina acrílica e polida em SiC 600 mesh até pasta de diamante com

granulometria de 1µm. O ataque para revelação da microestrutura foi realizado em equipamento de corrosão por plasma, com SF<sub>6</sub> por aproximadamente 1min. As amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura. Com as micrografias obtidas foi determinado o diâmetro médio dos grãos e fator de forma pelo analisador de imagens QUANTIKOV.

### III – Propriedades Mecânicas

Para a determinação das propriedades mecânicas foi usada a técnica de impressão Vickers. Em cada amostra, na superfície polida, foram feitas 10 impressões com carga de 60N e 15s de carregamento. Cada impressão e trinca produzida foi medida com auxílio de microscópio óptico Olympus usando o programa de análise de imagens LEICA QUANTIMET 600HR.

Com os valores das diagonais foi calculada a dureza de cada amostra pela Eq.1.

$$H_v = \frac{1,8544P}{d^2} \quad (1)$$

onde: P – carga aplicada (N)

d – diagonal da impressão Vickers (m)

Hv – dureza do material (GPa)

A tenacidade à fratura foi determinada pela Eq.2, proposta por Fantozzi et al [11]. A vantagem do uso desta equação é a sua validade para qualquer perfil de trinca.

$$K_{Ic} = \frac{\left(\frac{c}{a}\right)^{\frac{c}{a}-1,51}}{\alpha \left(\frac{Hv}{E\phi}\right)^{0,4} \left(\frac{\phi}{Hva^{1/2}}\right)} \quad (2)$$

$$\alpha = 14 \left[ 1 - 8 \left( \frac{4\nu - 0,5}{1 + \nu} \right)^4 \right]$$

onde: K<sub>Ic</sub> – tenacidade à fratura (MPa.m<sup>1/2</sup>);

Hv – dureza Vickers (GPa);

φ - fator de constrição (≅3 para materiais cerâmicos);

a – diagonal da impressão Vickers (m);

c – a+l; onde l é o comprimento da trinca (m);

E – módulo de Young (adotado como 304 GPa);

ν- razão de Poison (0,24 para o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).

Para determinar o perfil de trinca formado, as impressões foram desbastadas com pasta de diamante 15 $\mu$ m. A determinação foi realizada pela observação da impressão desbastada em microscópio óptico. Após o desbaste, para que a trinca seja do tipo radial-mediana, é necessário que o início da trinca esteja afastado do vértice da impressão. Determinou-se o tipo radial – mediano de trinca.

A partir deste resultado, calculou-se a tenacidade à fratura também pela equação proposta por Antis, Eq.3 [12], válida somente para este perfil de trinca.

$$K_{Ic} = 0,016 \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \left( \frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (3)$$

onde:  $K_{Ic}$  – tenacidade à fratura (MPa.m<sup>1/2</sup>);

E – módulo de Young (GPa);

Hv – dureza Vickers (GPa);

P – carga aplicada (N);

c – semidiagonal + comprimento da trinca.

### 3. Resultados e Discussão

Todas as amostras apresentaram alta densificação (~ 94% Dt). As densidade de todas as composições são apresentadas na Tab.2.

Tabela 2 – Densidades das amostras sinterizadas em forno de resistência de grafite.

Amostra	$\rho_{teórica}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{verde}$ (g/cm <sup>3</sup> )	% $\rho$ teórica	$\rho_{hidrostática}$ (g/cm <sup>3</sup> )	% $\rho_{teórica}$
90-3Y3Nd	3,32	1,88	57	3,26	98
90-6Y	3,30	1,87	57	3,20	96
90-6Nd	3,34	1,86	56	3,18	97
90-2Y2Nd	3,30	1,82	55	3,19	97
90-3Y1Nd	3,29	1,86	56	3,19	98
90-1Y3Nd	3,31	1,88	57	3,20	94
90-4Y	3,29	1,85	56	3,20	94
90-4Nd	3,31	1,88	57	3,22	92

As alterações observadas foram quanto ao diâmetro médio dos grãos e às fases presentes. As amostras com 4% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram diâmetro médio menor que as amostras com 6% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A Tab.3 apresenta os diâmetros médios das amostras estudadas. As amostras com Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

apresentam menor diâmetro em relação às amostras com  $Y_2O_3$ . Quando há mistura dos dois óxidos observa-se a mesma tendência, quanto maior a quantidade de  $Y_2O_3$  na mistura, maior o diâmetro médio obtido. Em proporção iguais, o maior diâmetro observado foi da amostra com maior quantidade de  $Al_2O_3$ . Pode-se concluir que o tamanho médio dos grãos está intimamente relacionado com o tipo de aditivo usado e à quantidade de  $Al_2O_3$ .

Tabela 3 – Diâmetro médio e fator de forma dos grãos nas amostras estudadas

Amostra	$\phi$ médio dos grãos	Fator de forma
90-3Y3Nd	$3,23 \pm 2,45$	0,73
90-6Y	$3,27 \pm 2,57$	0,76
90-6Nd	$2,79 \pm 2,15$	0,70
90-2Y2Nd	$5,04 \pm 2,95$	0,71
90-3Y1Nd	$4,87 \pm 3,20$	0,73
90-1Y3Nd	$3,85 \pm 2,96$	0,74
90-4Y	$5,39 \pm 3,30$	0,76
90-4Nd	$4,33 \pm 2,89$	0,73

As fases identificadas foram apenas  $\beta$ - $Si_3N_4$  e silicatos de ítrio e neodímio. Em nenhuma composição foi identificada fase referente a óxidos não dissolvidos. Também não foram encontrados picos referentes à fase  $\alpha$ - $Si_3N_4$ , confirmando a completa transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ - $Si_3N_4$ . Os difratogramas referentes às composições estudadas são apresentados na Fig.1 e 2.

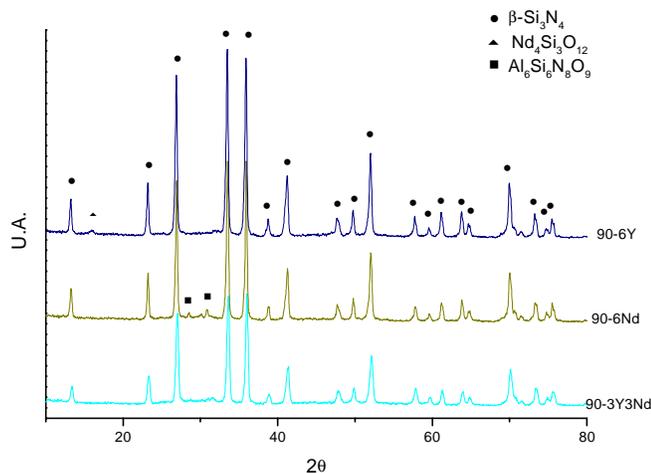


Figura 1 – Difratogramas das amostras com 4% de  $Al_2O_3$  sinterizadas em forno de resistência de grafite.

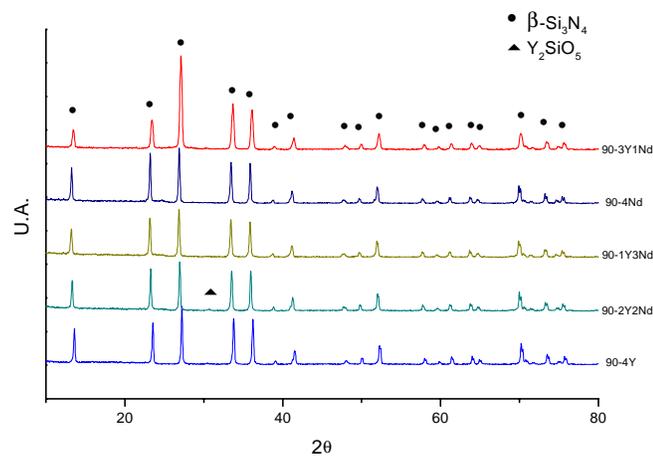


Figura 2 – Difratomogramas do corte longitudinal das amostras com 6% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizadas em forno de resistência de grafite.

A análise por microscopia eletrônica de varredura (Fig.3 e 4) revela a homogeneidade da distribuição de fase secundária. As micrografias obtidas apresentam a microestrutura típica de amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : grãos hexagonais e alongados de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , seccionados com diferentes orientações, sem a presença de poros.

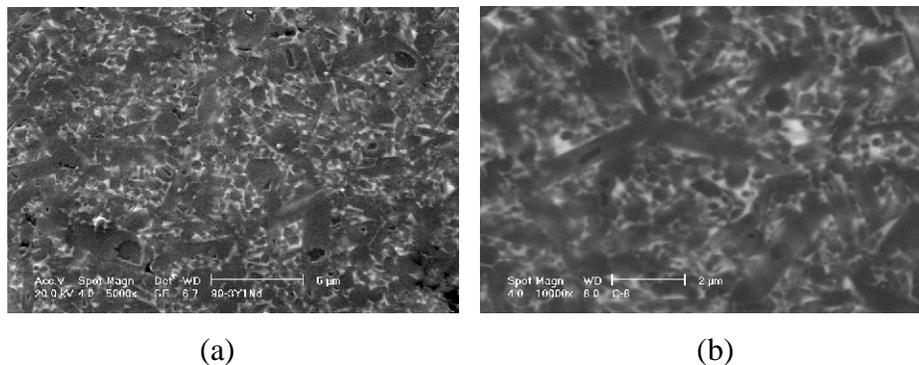


Figura 3 – Micrografias eletrônicas de varredura das amostras atacadas por plasma  $\text{SF}_6$ : (a) 90-3Y1Nd; (b) 90-3Y3Nd;

### Propriedades Mecânicas a Temperatura Ambiente

Como descrito, a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tem grande influência na densificação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e conseqüentemente nas propriedades mecânicas deste material. Independente do aditivo usado, observou-se um pequeno aumento na dureza e na tenacidade à fratura quando aumenta-se a quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicionada. As propriedades medidas, à temperatura ambiente, estão resumidas na Tab.4.

O aumento da dureza e tenacidade à fratura das amostras com 6% de  $Al_2O_3$  pode ser explicada em termos de tamanho médio de grãos. Segundo Kingery et al [13] a propagação de trinca é dificultada quando um grão com alta razão de aspecto está em seu caminho. A Fig.5 representa, esquematicamente, a influência da razão de aspecto na deflexão de trincas. Desta forma, pode-se compreender a diferença observada nos valores de  $K_{Ic}$  obtidos. As amostras com 6% de  $Al_2O_3$  apresentam grãos maiores, embora o fator de forma tenha se mantido constante para todas as amostras, portanto a tenacidade à fratura é maior. Quando se compara as amostras sinterizadas com dois aditivos ( $Nd_2O_3$  e  $Al_2O_3$  ou  $Y_2O_3$  e  $Al_2O_3$ ), observa-se que as amostras com  $Nd_2O_3$  possuem valores muito próximos às amostras com  $Y_2O_3$ . Quando há mistura dos dois óxidos, as propriedades são bastante semelhante, diferindo apenas de acordo com a quantidade de  $Al_2O_3$ .

Tabela 4 – Propriedades Mecânicas à temperatura ambiente

Amostra	Hv (GPa)	$K_{Ic}$ (equação de Antis) $MPa.m^{1/2}$	$K_{Ic}$ (equação Universal) $MPa.m^{1/2}$
90-3Y3Nd	14,6±0,6	4,8±0,2	4,8±0,2
90-6Y	13,8±0,3	4,7±0,1	4,7±0,1
90-6Nd	13,0±0,4	4,6±0,2	4,6±0,2
90-2Y2Nd	15,1±0,6	4,8±0,2	4,9±0,2
90-3Y1Nd	14,6±0,2	5,1±0,3	5,1±0,2
90-1Y3Nd	15,2±0,6	4,9±0,3	4,9±0,2
90-4Y	15,0±0,2	5,1±0,2	5,2±0,1
90-4Nd	14,5±0,6	4,8±0,2	4,8±0,1

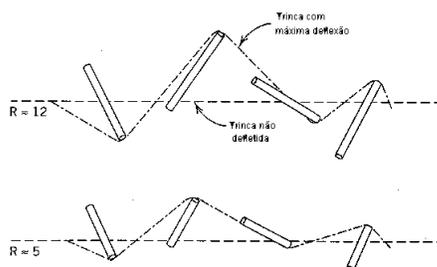


Figura 5 – Influência da razão de aspecto na deflexão da trinca [13]

A fratura transcristalina ocorre principalmente quando o eixo longitudinal do grão forma com a ponta da trinca um ângulo superior a  $45^\circ$ . No caso do ângulo ser menor, a trinca irá se propagar através da fase secundária, através do contorno de grão. Neste caso o caminho

percorrido será de acordo com o formato do grão [7]. A Fig. 6 apresenta trincas observadas em microscópio eletrônico de varredura.

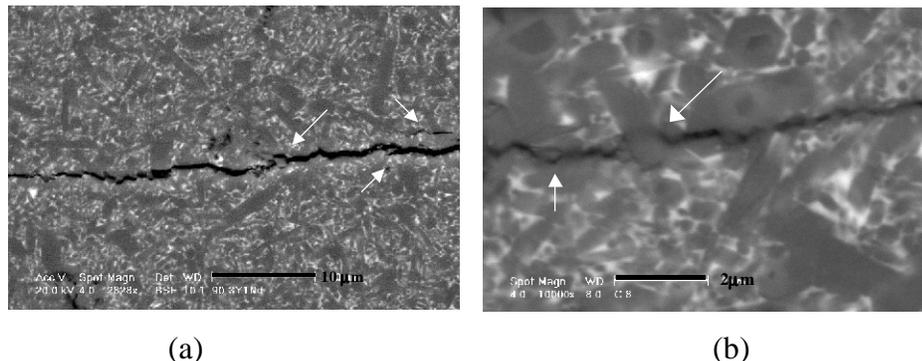


Figura 6–Detalhe das trincas obtidas por microscopia eletrônica de varredura nas amostras (a)90-3Y1Nd e (b) 90-3Y3Nd. As setas indicam fratura transcristalina e ramificação da trinca para transpor um obstáculo.

Em nenhuma composição foi encontrada grande quantidade de fase secundária cristalina. Embora a cristalização dos aditivos seja um meio de tenacificar o material, deve-se observar que a introdução de uma nova fase cristalina pode ocasionar incompatibilidade de coeficiente de expansão térmica entre as duas fases, resultando em deterioração das propriedades mecânicas pelo surgimento de microtrincas [14].

#### 4. Conclusões

Estudou-se as propriedades mecânicas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com diferentes aditivos. Todas as composições estudadas apresentaram densificação elevada (~94% Dt). A microestrutura obtida é característica aos materiais a base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : grãos alongados dispersos em uma matriz vítrea. Quando se aumenta a quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , observa-se aumento no tamanho médio dos grãos. Essa diferença tem papel importante na determinação dos mecanismos de tenacificação do material. A fase predominante é  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  e em algumas amostras foram encontrados traços de fases cristalinas resultante da cristalização dos aditivos de sinterização. Não foram encontradas fases referentes à não dissolução dos aditivos. As amostras com maior quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentaram maiores valores de dureza e também de tenacidade à fratura. A tenacidade à fratura de materiais a base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  está intimamente relacionada ao tipo de microestrutura obtida.

#### 5. Referência Bibliográficas

1. Sheldon, B.W.; Danforth, S.C.; "Silicon – Based Structural Ceramics", Ceramic Transactions, cap.1, vol. 42, p. 2-14, (1994).
2. Park, H.; Kim, H.; "Microstructure Evolution and Mechanical Properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  as a Sintering Additive", J.Am.Ceram. Soc.; vol. 80, p.750-756, (1997).
3. Wang, C., Pan, X., Rühle, M. Riley,F.L., Mitomo, M., " Review – Silicon nitride crystal structure and observation of lattice defects", J. Mat. Sci., vol.31, p.5281-5298, (1996).
4. SCHEIDER, S.J.; "Ceramic Glasses. Engineering Materials Handbook – vol 4". 1<sup>st</sup> edition, (1991).
5. Loehman,R.E.; Rowcliffe,D.J. "Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  –  $\text{Y}_2\text{O}_3$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ", J.Am.Ceram.Soc.,vol.63, p.144-148, (1980).
6. Wang,C.W.; Pan, X.; Hoffmann,M.J.; Cannon, R.M.; Rühle M. "Grain Boundary Films in Rare-Earth-Glass-Based Silicon Nitride", J.Am.Ceram.Soc.,79,788-792, (1996).
7. Cook, S.G., King, J.E., Little, J.A., "Surface and subsurface Vickers indentation cracks in SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , and sialon ceramics", Mat. Sci. and Tech., vol.11, p.1093-1098, (1995).
8. Rat, F.; Boberski, C.; "The Correlation of Fracture Toughness and Crack Propagation in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Ceramics", Prakt. Metallogr.; vol.32, p.297-311, (1995).
9. Becher, P.;Sun, E.; Plucknett, K.; Alexander, K.; Hsue, C.; Lin, H.; Waters, S.; Westmoreland, C.; Kang, E.; Hirao, K.; Brito, M.; "Microstructure Design of Silicon Nitride with Improved Fracture Toughness: I, Effects of Grain Shape and Size", J.Am. Ceram. Soc., vol.81, 2821-2830, (1998).
10. Bressiani, J.C.; Izhevskiy, V.; Bressiani, A.H.A.; "Development of the Microstructure of the Silicon Nitride Based Ceramics", Mat. Res.,vol.2, 165-172, (1999).
11. Liang, K.M.; Orange, G., Fantozzi, G.; "Evaluation by Indentation of Fracture Toughness of Ceramic Materials", J. Mat. Sci., vol.25, p.207-214, (1990).
12. Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R., Marshall, D.B., "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements", J. Am. Ceram. Soc., 64, 533-538, (1981).
13. Chiang, Y.M.; Birnie, D ;Kingery,W.D. "Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering", The MIT Series in Material Science and Engineering, John Wiley & Sons, 1st edition, 1997.

14. Sheldon, B.W.; Danforth, S.C.; "Silicon – Based Structural Ceramics", Ceramic Transactions, vol.42, p237-245, (1994).

*Abstract: Silicon Nitride based ceramics are the most promising materials for structural applications, because of the excellent thermomechanical properties such as high resistance to thermal shock combined with chemical resistance. However, being a covalent material,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  is very difficult to densify by solid-state sintering process. A presence of an adequate liquid phase is necessary during sintering process to obtain fully dense bodies. Such liquid phase is formed by reaction of additives, usually rare earth, with  $\text{SiO}_2$  always present on  $\text{Si}_3\text{N}_4$  surface, yielding an eutectic liquid phase. During sintering, the  $\alpha \rightarrow \beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  transformation occurs by means of solution-precipitation. The  $\beta$  phase grains normally have hexagonal elongated morphology which results in three-dimension interlocking network type of microstructure responsible for the materials excellent mechanical properties. In this work the mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  was studied by means of Vickers indentation technique. The samples were fired in a  $\text{N}_2$  atmosphere at  $1750^\circ\text{C}$  for 1h. The total amount of additives was kept constant at 10%wt. The fracture toughness was determined by Vickers indentation technique.*