

# UNA NUEVA RUTA PARA EL PROYECTO DE MATERIALES BASADOS EN NITRURO DE SILICIO

S. Mello Castanho, J.S. Moya<sup>1</sup>

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP/BR

Trav R, 400 - USP - CEP 05422- 970 - S.Paulo

<sup>1</sup>Instituto de Cerámica y Vidrio - ICV/CSIC - España

Ctra de Valencia, km 24500, CEP 28500 - Arganda del Rey - Madrid

**Resumen.** Se han obtenido materiales con función gradiente  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ , mediante prensado uniaxial-secuencial/isostático y sinterización a  $1750^\circ\text{C}/2\text{h}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Se ha estudiado la microestructura, los perfiles de difusión del Al e Y, la variación de la porosidad y las fases presentes en los bordes de grano mediante DRX, MO, MEB-WDS y MET-EDS. Los resultados muestran claramente la influencia de los aditivos en la viscosidad y devitrificación de la fase líquida. El sistema de compuestos laminados ha demostrado ser un método muy adecuado para estudiar la influencia de los aditivos de sinterización en la microestructura y propiedades del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

**Palabras Claves:** nitruro de silicio, función gradiente, aditivos de sinterización.

**Abstract.** A  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  FGM compact has been obtained by sequential axial pressing/CIP and pressureless sintered at  $1750^\circ\text{C}/2\text{h}$  in  $\text{N}_2$  atmosphere. The microstructure, Al, Y line profiles, porosity and grain boundary phases has been studied by XRD, OM, SEM-WDS, TEM-EDS. The results clearly show the effect of additives on glassy phase viscosity and devitrification process. Couple systems are a novel approach to investigate the complex influence of sintering additives on the microstructure and properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

**Key words:** silicon nitride, FGM, sintering additives.

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de materiales cerámicos basados en nitruro de silicio es de gran interés tecnológico debido a la combinación única de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas que los hacen especialmente indicados para aplicaciones estructurales a temperaturas elevadas<sup>(1)</sup>. El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  es un compuesto con enlaces covalentes por lo que presenta un coeficiente de difusión muy bajo y en consecuencia es muy difícil sinterizarlo hasta su máxima densidad<sup>(2,3)</sup>. En este contexto, son necesarios aditivos que conjuntamente con la  $\text{SiO}_2$ , generalmente presente en la superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , formen fases líquidas a la temperatura de sinterización que faciliten su densificación.

Sin embargo, una vez sinterizado el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , estos aditivos permanecen en los bordes de grano como fases secundarias condicionando propiedades a altas temperatura tales como: resistencia a la fractura y a la oxidación.

Los óxidos de aluminio y de ytrio son los aditivos más utilizados en la sinterización de compuestos basados en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . El diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  presenta una serie de fases que pueden estar presentes en los bordes de grano una vez sinterizado

el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>(4)</sup>. No obstante, el estudio del comportamiento de cada aditivo y la relación entre ellos utilizando datos obtenidos en muestras de distinta composición y/o experimentos distintos es muy complejo, ya que es muy difícil asegurar la igualdad de variables tales como el contenido de oxígeno en la superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que como es sabido está fuertemente influenciado por cambios locales en las presiones parciales de los gases que forman en la atmósfera interna del horno.

En este trabajo se estudia el comportamiento de los aditivos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en la sinterización del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con y sin dopaje con  $\text{ZrO}_2$ . Para ello se ha diseñado un experimento consistente en la preparación de pares de difusión  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  con y sin dopaje. Este experimento puede considerarse un compromiso entre la geometría de un par de difusión sencillo y la mezcla de polvos ( $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ) ya que los aditivos están presentes en polvo pero es espacialmente separados. Esta configuración proporciona una nueva e interesante alternativa al estudio de los mecanismos de sinterización del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con los aditivos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{ZrO}_2$ .

De este modo se han obtenido materiales de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con función gradiente y prometedoras propiedades mecánicas.

## EXPERIMENTAL

Para el desarrollo del presente estudio se ha utilizado el  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (LC-12SX, H.C. Starck, Alemania), que presenta como principales impurezas C (1800 ppm), Fe (54 ppm) y Al (45 ppm); un tamaño medio de las partículas de 0,46  $\mu\text{m}$ ; con superficie específica de 18  $\text{m}^2/\text{g}$  y un contenido de oxígeno de 1,75%. El polvo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizado (Condea, Alemania), presenta una pureza superior a 99,99%, tamaño medio de las partículas 0,4  $\mu\text{m}$  y superficie específica de 9,5  $\text{m}^2/\text{g}$ . El polvo de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Mandoval, UK) presenta una pureza mayor que 99,99%, tamaño medio de partícula igual a 3,5  $\mu\text{m}$  y superficie específica de 6,9  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Se han preparado dos composiciones: a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con 5% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (SNA) y b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con 5% en peso de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (SNY). La mezcla de las composiciones estudiadas se ha realizado en alcohol isopropílico utilizándose un molino de atrición revestido con teflon y con bolas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (1-2 mm de diámetro) durante 2 horas. Después de secas (80°C/12h) y tamizadas (<60  $\mu\text{m}$ ), ambas composiciones fueron secuencialmente conformadas por prensado uniaxial en forma de pastillas cilíndricas de 20 mm de diámetro, de forma que las dos capas estuviesen separadas por un plano. Una vez conformado, el par SNA/SNY ha sido sometido a un posterior prensado isostático (200 MPa). El mismo procedimiento ha sido adoptado en la preparación del par SNA/SNY dopado con  $\text{ZrO}_2$ . La incorporación de la circonita como dopante se ha llevado a cabo durante la etapa de mezclado del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con cada uno de los aditivos utilizados en este estudio empleándose bolas de Mg-PSZ. La sinterización ha sido llevada a cabo introduciendo las pastillas en un crisol de BN y protegiéndolas de la oxidación con un lecho de polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y atmósfera de nitrógeno. La temperatura de sinterización fue de 1750°C por un tiempo de 2 horas. Después de sinterizadas las muestras fueron recocidas a 1300°C por 48 horas en un flujo de  $\text{N}_2$ .

Se ha observado la microestructura de las muestras en secciones transversales, con pulido especular, por microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB y WDX) y de transmisión (MET y EDS).

Las diferentes fases han sido determinadas "in situ" mediante análisis por difracción de rayos-X en superficies paralelas y a diferentes distancias de la interfase del par SNA/SNY. Las muestras fueron secuencialmente desbastadas a partir de la superficie SNA y los difractogramas se obtuvieron sobre cada superficie ya desbastada.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 presenta la micrografía obtenida por microscopía óptica (MO) de la sección transversal pulida del par SNA/SNY, donde se observa que la porosidad varía a lo largo de la sección analizada. En este sistema, se observa una buena unión entre las dos capas, donde la interfase se localiza a  $\approx 1550\mu\text{m}$  a partir de la superficie externa de la capa SNA. En la Figura 1(b) los análisis realizados por WDS muestran que el contenido de Al se mantiene prácticamente constante a lo largo de la región SNA, disminuyendo a medida que el Al penetra en la región SNY, llegando a un valor insignificante (<0,04%) en el

torno de 550  $\mu\text{m}$  de la interfase. Por otro lado, el contenido del ytrio varía desde de la superficie SNY, difundiéndose a través de la interfase hasta una distancia del orden de 50  $\mu\text{m}$  en la capa SNA.

La difusión de estos aditivos durante la sinterización se puede explicar en función de las diferencias en la composición de las fases líquidas formadas lo que puede resultar en líquidos con distintas viscosidades.

Este hecho también se verifica en los resultados obtenidos en los análisis de difracción de rayos X para el par SNA/SNY, presentados en la Figura 2 que muestra que la capa SNA presenta una significativa fracción de  $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$  (hasta 16%) que disminuye de intensidad a medida que se empieza a detectar el Y (Figura 1b). En este caso se observa que pequeñas cantidades de Y pueden causar cambios considerables en la viscosidad del líquido influenciando tanto la transformación  $\alpha$ - $\beta$  como en la variación de porosidad (densidad) (Figura 1a).

Los resultados de difracción para la capa SNY presentados en la Figura 2 muestran la presencia de la fase  $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$  a partir de una distancia de aproximadamente 500  $\mu\text{m}$  de la interfase. Comparando este resultado con la máxima distancia de penetración del Al en esta capa (Figura 1b) se observa que ambos fenómenos ocurren prácticamente en la misma zona. En este caso estas transformaciones pueden ser también una consecuencia de la variación en el contenido de Al y de Y en la fase líquida. Sin la presencia del Al en los bordes de grano la viscosidad de la fase líquida vuelve a aumentar, pero no lo suficiente para impedir la transformación  $\alpha$ - $\beta$  como se ha observado en la capa SNA. Sin embargo es suficientemente alta como para dificultar la difusión de especies como el Si y el N resultando tanto en la formación de compuestos intermedios ( $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ ) como en fases amorfas con gradiente en su composición como se observa en los análisis por MET presentados en la Fig. 3.

Estos resultados muestran que pequeñas variaciones en el contenido de los aditivos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  utilizados en la sinterización del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  influyen marcadamente sobre las fases remanentes.

Para el mismo sistema pero dopado con  $\text{ZrO}_2$  (composición media de 1,23% en p.), SNA/SNY-Zr, después de sinterizado, la difusión de las especies varían significativamente.

La presencia del Zr en ambas capas contribuye a cambiar la viscosidad de la fase líquida durante la sinterización. En los difractogramas obtenidos por difracción de rayos X a partir de la superficie SNA a diferentes profundidades no se observa la presencia del  $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$  y si una fase cristalina secundaria,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , que disminuye de intensidad a medida que se aproxima de la interfase SNA/SNY. A partir de 1000  $\mu\text{m}$  la única fase cristalina secundaria observada es el circonato de ytrio ( $\text{Y}_3\text{Zr}_4\text{O}_{12}$ ). A partir de la interfase ( $\approx 1600\mu\text{m}$  de la superficie SNA), además del  $\text{Y}_3\text{Zr}_4\text{O}_{12}$  también se identifican los picos correspondientes al silicato de ytrio ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ).

Los microanálisis llevados a cabo por TEM-EDX en las fases presentes en los bordes de grano a ambos lados de la interfase se exponen en la Tabla I. Se observa que la presencia de circonio esta siempre asociada a una estructura cristalina. Por otra parte el aluminio esta siempre asociado a fases amorfas.

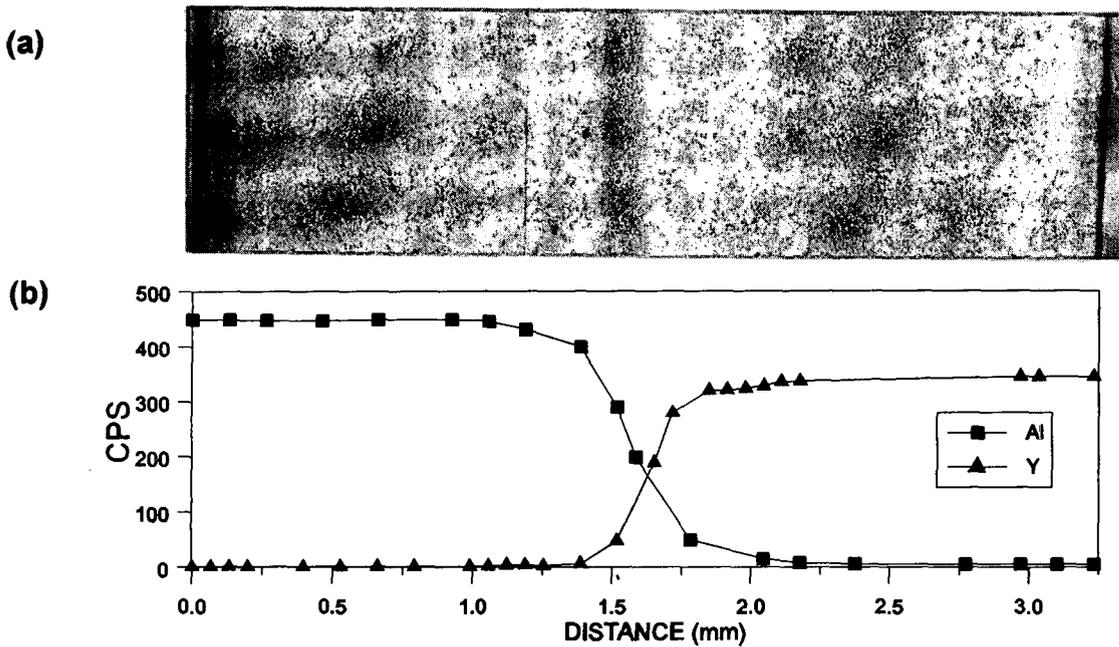


Fig. 1 (a) Micrografía obtenida por MO de la sección transversal del par SNA/SNY; (b) Perfiles de concentración del Al y del Y.

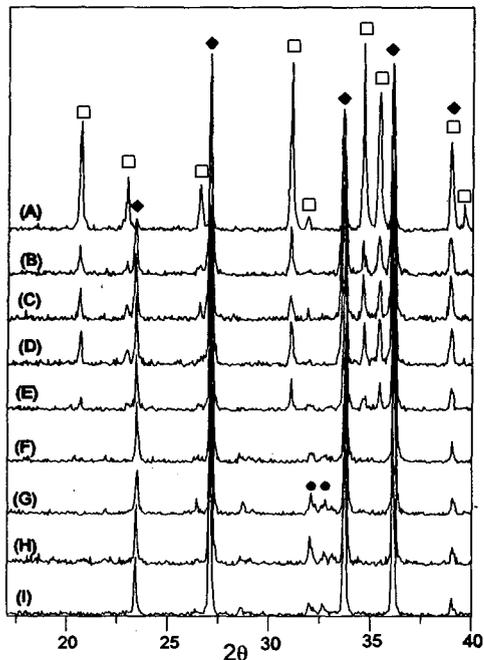


Fig. 2 DRX del par SNA/SNY-SN en planos paralelos a la interfase. A partir de la superficie de composición SNA: (A) en la superficie; (B) 400μm; (C) 650μm; (D) 1180μm; (E) 1430μm; (F) 1600μm; (G) 2180μm; (H) 2630μm; (I) superficie SNY. [Legenda: (□) αSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (◆) βSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (●) Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>].

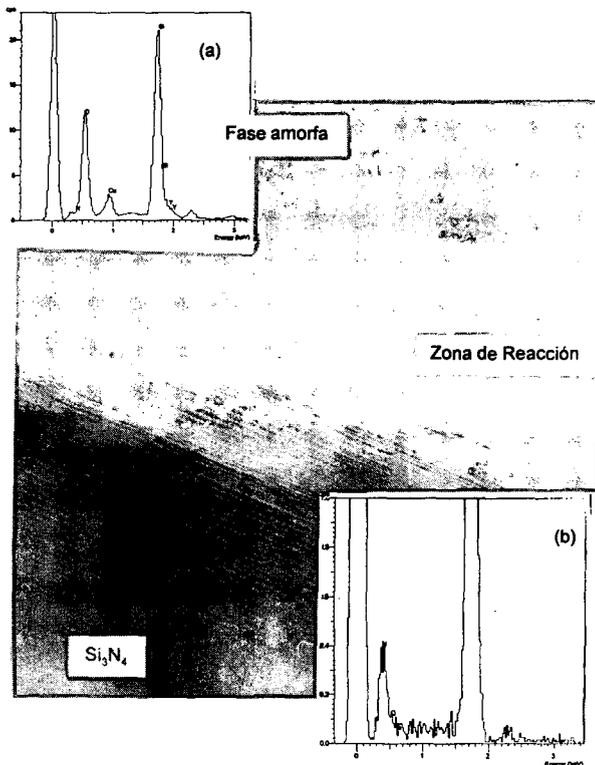


Fig. 3 Capa SNY, zona de reacción entre el grano de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y la fase amorfa obtenida por MET de alta resolución. Difractograma en el medio de la fase amorfa (a) y en la zona de reacción (b).

El estudio de la microestructura de ambos sistemas se ha discutido detalladamente en un trabajo reciente de los presentes autores (Ref. 5).

El análisis por TEM de la capa SNY a 1900-2100µm de la superficie SNA pone de manifiesto un mayor contenido de fases cristalinas en bordes de grano. Es interesante destacar que en esta región no se han detectado fases amorfas ni Al en las fases localizadas en puntos triples.

## CONCLUSIONES

(i) La geometría utilizada en este estudio se mostró muy adecuada para acompañar el comportamiento de los aditivos en la sinterización de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  por fase líquida, además de proporcionar una eficiente ruta para se proyectar materiales con función gradiente.

(ii) Las fases amorfas pertenecientes al sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  poseen viscosidad diferentes a las pertenecientes al sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  lo que explica la mayor penetración del Al en la capa SNY.

(iii) La presencia de pequeñas cantidades de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en el sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  favorece la transformación de  $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$  en  $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ .

(iv) Se ha podido comprobar que la presencia de pequeñas cantidades de  $\text{ZrO}_2$  (< 2%), favorece la formación de fases cristalinas secundarias ( $\text{Y}_3\text{Zr}_4\text{O}_{12}$ ) tanto en los vidrios de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  como en los vidrios de  $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ .

(v) Se ha puesto de manifiesto que la alumina independientemente de su composición esta siempre presente en la fase vítrea.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido subvencionado por la CICYT mediante el proyecto MAT 94-0974. S. Mello Castanho agradece a CNPq-Brasil por la concesión de una beca. Los autores agradecen a F. Gutiérrez por su ayuda experimental y a Pilar Pena por las provechosas sugerencias.

## REFERENCIAS

- (1) PASCUCCI M.R., KATZ R.N.. Modern day applications of advanced ceramics, *Intereram* V. 42, nº 2, p. 71-78, 1993.
- (2) YECKLEY, R.L., KNOW, O.H.. Silicon nitride for heat engine and bearing components. *Ceram. Technol. Intern.* p. 51-54, 1995.
- (3) JACK, K.H., Review sialons and related nitrogen ceramics, *J. Mater. Sci.* V. 11, p. 1135-1158, 1986.
- (4) ALMEIDA J.C., FONSECA A.T., CORREA R.N., BATISTA J.L., Pressureless sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with additives of the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system, *Materials Sci. and Eng. V. A109*, p. 395-400, 1989.
- (5) S. MELLO CASTANHO, J.S. MOYA, G.S. BLUGAN, M. J.REECE.  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  Couple Diffusion System, *Acta Metall. Mater.* V. 44, nº 3, p. 1001-1010, 1996.

**TABLA I** Resultados de los microanálisis MET-EDX de las fases intergranulares del  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{Y}_2\text{O}_3)$  sinterizado expresado en átomos % para el Al, Si, Y y Zr. El O ha sido detectado pero no cuantificado.

REGIÓN SNA (A 500 µm DE LA INTERFASE)						REGIÓN SNY (A 100 µm DE LA INTERFASE)					
	Al	Si	Y	Zr	ESTRUCTURA		Al	Si	Y	Zr	ESTRUCTURA
01	22,5	57,7	19,8	0	Amorfa	01	10,8	65,7	23,4	0	Amorfa
02	0	8,99	15,7	46,4	Cristalina	02	10,7	63,9	25,4	0	Amorfa
03	6,9	82,4	10,7	0	Amorfa	03	15,9	44,8	39,4	0	Amorfa
04	17,6	64,7	17,8	0	Amorfa	04	15,6	41,2	43,3	0	Amorfa
05	0	9,8	28,3	61,9	Cristalina	05	0	9,8	32,9	57,3	Cristalina
06	14,2	70,5	15,3	0	Amorfa	06	0	11,9	32,3	55,9	Cristalina
07	24,2	51,2	24,6	0	Amorfa	07	6,4	78,9	14,7	0	Amorfa