

ESTUDO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DE SiC:Si₃N₄ EM FUNÇÃO DE VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO

Matsuda, O.S.(*); Ueno, O.K(**), Pandolfelli, V.C.(***); Bressiani, A.H.A(**);
Bressiani, J.C(**)

(*) Combustol Indústria e Comércio Ltda
Divisão Refratários

Rua: Coronel José Rufino Freire, 453-São Paulo-S.P
e-mail:refratarios@combustol.com.br

(**) Instituto de Pesquisa Energética Nuclear(IPEN)
Departamento de Materiais
Travessa R, 400-Cidade Universitária-São Paulo-S.P
e-mail: jbressia@net.ipen.br

(***) Universidade Federal de São Carlos-UFSCar
Departamento de Engenharia de Materiais
Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos-S.P
e-mail: vicpando@power.ufscar.br

RESUMO

Para formação do Si₃N₄ e uma forte interação com as partículas de SiC durante o processamento de refratários de SiC:Si₃N₄, é necessário minimizar a influência da distribuição granulométrica do SiC, e a influência da contaminação da atmosfera, principalmente o oxigênio absorvido. Durante a nitretação do silício, forma-se óxidos e oxinitretos de silício, que são produtos indesejáveis. Neste trabalho foram estudadas: as variações de distribuição de granulometria do SiC através de software, para sua otimização; adições de bentonita e argila para formação de fase vítrea e injeção de H₂ e propano na atmosfera, para maximizar a nitretação. As amostras foram compactadas uniaxialmente e nitretadas em atmosfera controlada de N₂, em baixa pressão a temperatura de 1.400^oC. As microestruturas foram verificadas por microscopia eletrônica de varredura(MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X(EDS) e suas fases cristalinas determinadas por difração de raios X. Os resultados de ensaios de resistência mecânica à flexão obtidas a partir do módulo de ruptura, mostrou a relação entre processamento e seus parâmetros controle.

PALAVRAS-CHAVES : refratários, SiC:Si₃N₄, resistência mecânica

INTRODUÇÃO

Desde a descoberta do carbeta de silício por Acheson, o material é utilizado em larga escala comercial devido as propriedades de alta condutividade térmica e baixa expansão térmica linear [1]. Combinado com uma matriz de Si₃N₄ sintetizado via RBSN - “Reaction Bonded Silicon Nitride” -, possui propriedades superiores ao SiC ligado a SiC [2]-[4], em relação a resistência mecânica à flexão como material refratário. Porém, na caracterização do material comercial [5], verificou-se que existem parâmetros de controle de processamento do Si₃N₄ para sua estabilidade em fase α e β . Há a verificação de produtos após a reação de nitretação, originados pela presença de oxigênio na atmosfera, como SiO₂ (cristobalita) e Si₂O₂N₂ (Oxinitreto), que podem afetar as propriedades mecânicas em altas temperaturas.

As relações entre estrutura, processamento e propriedades são relatadas em estudo realizado por Ziegler [6], onde a microestrutura depende da distribuição granulométrica das partículas, concentração de impurezas no pó de silício metálico, temperatura e composição do gás.

Em recente trabalho [8], foi desenvolvido um software para o melhor arranjo de tamanhos de partículas [7], com o objetivo maximizar a compactação das matérias-primas baseada na expressão:

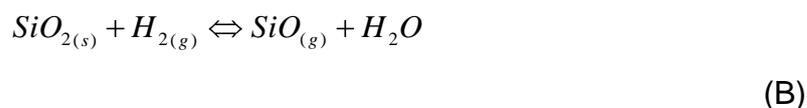
$$P = 100 \cdot \frac{D^n - D_s^n}{D_l^n - D_s^n} \quad (A)$$

Onde: P = % de partículas menores que D ;
 D = Diâmetro das partículas;
 D_s = Diâmetro da menor partícula na distribuição;
 D_l = Diâmetro da maior partícula na distribuição;
 n = módulo de distribuição

Com relação à influência das impurezas na formação de fases, relata-se que o ferro não interage com o N₂ da atmosfera na nitretação [9],[10]. A formação do Si₃N₄ é dada a partir da fusão da camada passivante de SiO₂, situada ao redor das partículas do silício metálico, onde ocorrem duas prováveis reações: a formação de α via mecanismo vapor-liquído-sólido de SiO e Si cristalizando-se em forma de fibra (α -

whisker) ou por mecanismo de evaporação e condensação na superfície da partícula de silício formando finas fases de α -matte. A reação de formação de β , que ocorre próxima a temperatura de fusão do Si, é obtida pela difusão do gás N_2 através do nitreto de silício formado até a interface Si_3N_4/Si , onde esta difusão é facilitada pela presença de fase vítrea[6]. O ferro reage com o silício metálico, podendo reduzir a temperatura de fusão em até $200^\circ C$ [10].

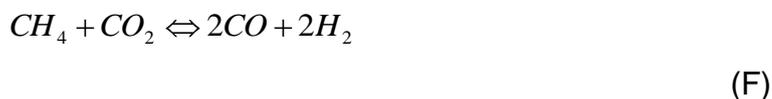
O H_2 junto a atmosfera de N_2 tem função de reduzir SiO_2 da camada passivante do pó de silício metálico para antecipar a reação de nitretação do silício metálico [11]:



Porém, o vapor de água formado em excesso não é desejável [10], havendo a necessidade de utilizar um gás que forme hidrogênio e também forme algum elemento que combine com a água minimizando a ação do oxigênio, como o propano, que a $575^\circ C$, 50 % do gás decompõem-se em 15% de CH_4 , 4% de C_2H_6 , 10% de C_2H_4 , 10% de C_3H_6 e 9% de H_2 aproximadamente. O CH_4 , por sua vez, em sua combustão parcial devido à insuficiência de O_2 promove a formação de :



Outras reações possíveis[12]:



Neste trabalho, foi verificado a relação entre algumas variáveis de processamento e o material final obtido, em relação às características que influenciam nas propriedades mecânicas, através de ensaio de resistência à flexão em alta temperatura

e de ensaio realizado em temperatura ambiente, variando a composição inicial do material e atmosfera de síntese.

MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

A partir de faixas granulométricas comerciais, realizou-se discretização da porcentagem em massa retida de cada faixa de matéria-prima carbeto de silício em peneiras padronizadas ASTM malhas 10, 12, 16, 18, 20, 30, 35, 40 70, 100 e 200 mesh). Os resultados foram inseridos em um banco de dados do software [8] e estimou-se a curva experimental baseada em formulação comercial. Com os mesmos dados inseridos no programa, foi utilizado o coeficiente $q=0,37$ de melhor empacotamento [7] para obter a curva teórica. Foi realizada a sobreposição das curvas para a verificação de desvios e posteriormente, ajustou-se a curva experimental à curva teórica, onde foi obtido o resultado da distribuição granulométrica de SiC de melhor empacotamento em relação ao ajuste de tamanhos de partícula, com valores ajustados para números inteiros. Foram mantidas na formulação as quantidades de aditivos, e de silício metálico da formulação comercial 6002. Para esta formulação, foi realizada uma análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura. O material foi homogeneizado em misturador planetário em lotes de 2 kg.

A prensagem de corpos de prova $160 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$ foi efetuada a partir de molde metálico em prensa uniaxial com êmbolo pneumático com pressão de 41kPa em mesa vibratória. Os corpos de prova foram secos ao ar por 24 horas e secos a 120°C em estufa por 24 horas. A nitreção ocorreu dentro de caixa hermética de carbeto de silício ligado a nitreto de silício, com câmara interna de $200 \times 200 \times 120 \text{ mm}^3$, em um forno elétrico com elementos resistivos de carbeto de silício com taxa de aquecimento de $50^\circ\text{C}/\text{hora}$ e patamar de 1.400°C por 5 horas. A queima da amostra com injeção de propano teve taxa de aquecimento de $100^\circ\text{C}/\text{hora}$ entre 1.200°C e 1. Além de propano, os gases injetados foram: N_2 100%, N_2 -2% H_2 e N_2 -2%. O controle da vazão e da pressão dos gases foi efetuado respectivamente, com medidor de vazão no cilindro, e medidor de pressão interna na saída dos gases da caixa. A pressão interna de trabalho foi de 400 Pa.

Para a verificação da influência de contaminantes na obtenção de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, foram introduzidos bentonita (7% Fe_2O_3) e argila (1,5% Fe_2O_3) como fontes de ferro para a

formação de fase líquida. Foram elaborados corpos de prova para o ensaio de resistência à flexão segundo as Normas DIN 51048, para ensaios a quente a 1.250^oC e 1.400^oC (corpos de prova retificados com dimensões de 150x25x25 mm³) e NBR 6113, para ensaios a frio (corpos de prova retificados com dimensões de 160x40x40 mm³). Os corpos de prova foram cortados com uma serra diamantada para caracterização por difração de raios-X, por microscopia eletrônica de varredura (M.E.V) e por espectroscopia dispersiva de raios-X (E.D.S). Foram determinadas a porosidade aparente (Pa) e a massa específica aparente (Mea) conforme norma NBR 6220.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 1- Apresentação das composições investigadas.

	Comerc	AlfrQ= 0.37		AlfrQ= 0.37				
Matéria-Prima	6002	6015	6002 H ₂	6015 H ₂	6015 Prop	6015 I	6015 II	6015 III
SiC 10/18-70F	69,5	84	69,5	84	84	84	84	84
SiC 200 F	15		15					
Silício met.200F	15	15	15	15	15	15	15	15
Bentonita Volclay	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0		0,5
Argila JP		0,5		0,5	0,5			

Tabela 2- Resultados de resistência mecânica e densidade aparente

	Comer.	AlfrQ= 0.37		AlfrQ= 0.37				
RMF(MPa)	6002	6015	6002 H ₂	6015 H ₂	6015 Prop	6015 I	6015 II	6015 III
T.amb.	32±4	36±8			36±4	26±3	29±3	42±1
1250 ^o C	58±4	54±5	59±2	57±3		52±6	52±3	53±6
1400 ^o C		40±6				45±8		
Mea. (g/cm ³)	2,65±0,04	2,65±0,01	2,59±0,03	2,62±0,05	2,62±0,09	2,61±0,03	2,67±0,02	2,65±0,07
Poros. Ap.(%)	14,3±1,7	14,4±0,8	14,0±1,5	14,5±2,2	17,4±1,9	16,2±2,0	13,2±1,2	13,2±3,2

Distribuição Granulométrica: O resultado da sobreposição das curvas experimental e teórica mostrada na Figura 3 indicam que na composição comercial há um desvio em relação a curva teórica. Devido a necessidade de manter a mesma quantidade de Si metálico que a composição comercial, realizou-se uma sobreposição das curvas na faixa de interesse de 2.000 a 100 micrômetros. O resultado da sobreposição, representada como composição 6015, é mostrado na Figura 1. Foi

verificada nos resultados apresentados na Tabela 2 uma pequena variação de massa específica aparente (M_{ea}) e da porosidade aparente em relação à composição comercial, e uma melhor distribuição de partículas em relação à homogeneidade da estrutura, verificada na comparação entre as Figura 2 e Figura 4. A porosidade do material é explicada através dos macroporos formados no processo de Reaction Bonded de até 63 micrômetros e também pela baixa pressão de compactação do corpo de prova. Em estudos de outros materiais, foi verificada uma redução de porosidade quando a extensão da sobreposição da curva ultrapassa 100 micrômetros.[8]

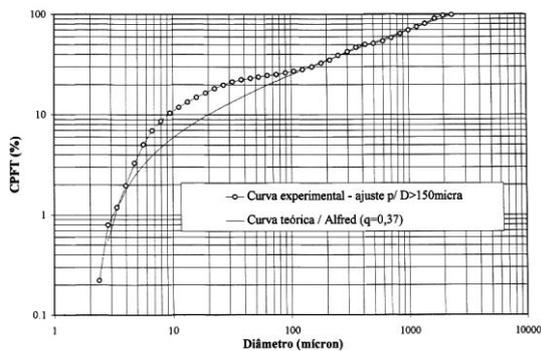


Figura 1 Distribuição granulométrica da amostra 6015.

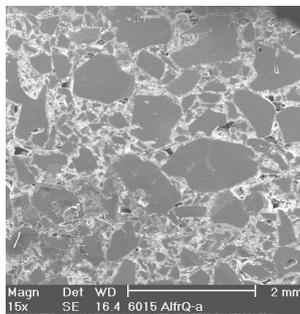


Figura 2 Microscopia eletrônica de varredura da amostra 6015.

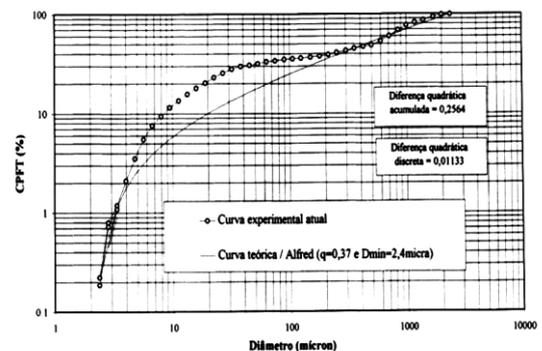


Figura 3 Distribuição granulométrica da amostra 6002.

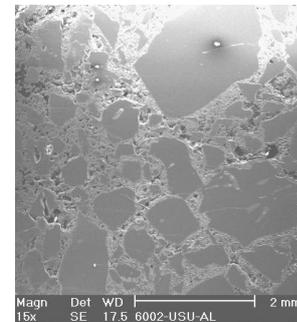


Figura 4 Microscopia eletrônica de varredura da amostra 6002.

INFLUÊNCIA DO FERRO

Adição de bentonita: O difratograma de R-X da formulação 6015 II (Figura 5) indica a formação da fase α . Para a formulação 6015III (Figura 7), foi constatada a formação de fase β . As propriedades mecânicas a quente, considerando o teor de ferro não apresentaram diferenças significativas, mesmo a 1.400°C, onde a fase líquida estaria menos viscosa. A presença do ferro é verificada nas Figura 6 e Figura 8.

A influência do teor de ferro é verificado por outros autores em trabalhos de sinterização a temperaturas acima de 1700 °C [9] e a 1370°C em "Reaction Bonded"[10], onde o ferro foi um efetivo elemento formador de fase líquida que promoveu maior conversão(99%) de Si em Si₃N₄.

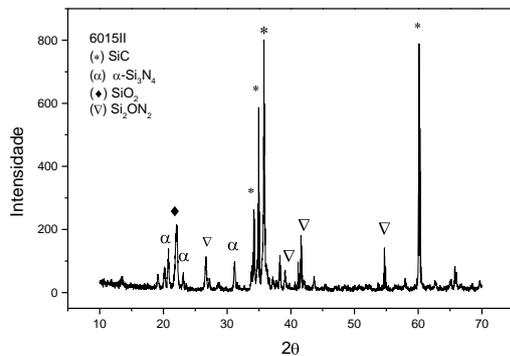


Figura 5-Difratograma da amostra 6015II

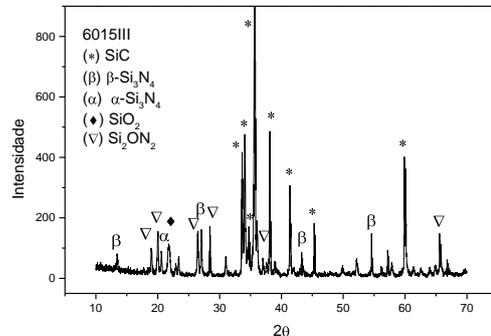


Figura 7-Difratograma da amostra 6015III

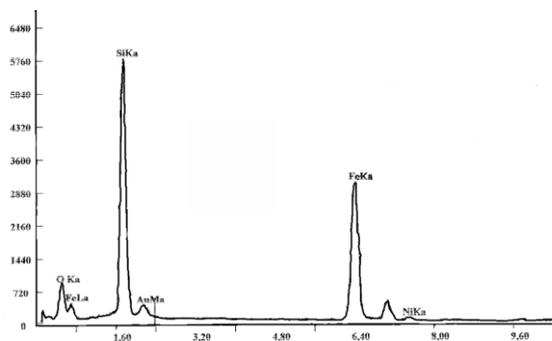


Figura 6- Espectroscopia de energia dispersiva de raios X, da amostra 6015II do núcleo whisker

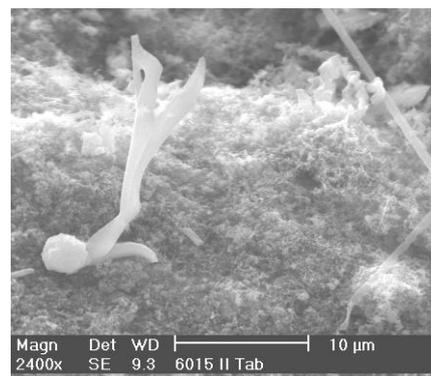


Figura 8- Superfície de fratura e influência do ferro

INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA

As Figura 9 e Figura 10 apresentam os resultados de análise de difratogramas de raios X da região interna e superfície exposta da amostra 6015 H₂. Na superfície externa, as fases presentes verificadas foram: oxinitretos, α -Si₃N₄, SiC e na superfície interna as fases presentes foram: silício metálico, α -Si₃N₄ e SiC. Este resultado mostra que a nitretação não foi completa para a formação de Si₃N₄ deixando silício residual. A adição de 2% de H₂, misturado ao gás de N₂, para o processo de nitretação, não foi eficaz. Provavelmente, a reação de formação de água, segundo a equação (B), foi predominante em relação à redução do SiO₂ da camada passivante. Este comportamento foi constatado em trabalho realizado por Pigeon e Varma [10], onde foi testada a adição de H₂ em N₂ com teores de 0% e 5%. O resultado da nitretação com a adição de propano foi semelhante à nitretação sem a adição deste. Foi verificado nos difratogramas apresentados na Figura 11 uma distribuição de fases α e β igual a amostra 6015, nitretada em atmosfera de N₂ sem mistura, mostrada na Figura 12. Portanto, a presença do gás propano na mistura com N₂, não altera a formação de fases.

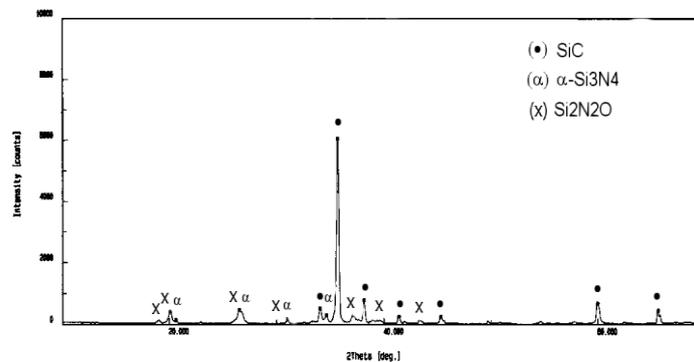


Figura 9-Difratograma de raios X da superfície exposta da amostra 6015 em atmosfera com H₂

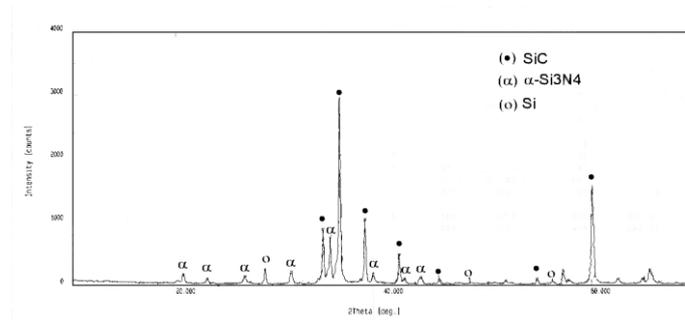


Figura 10 -Difratograma de raios X da região interna da amostra 6015 em atmosfera com H₂

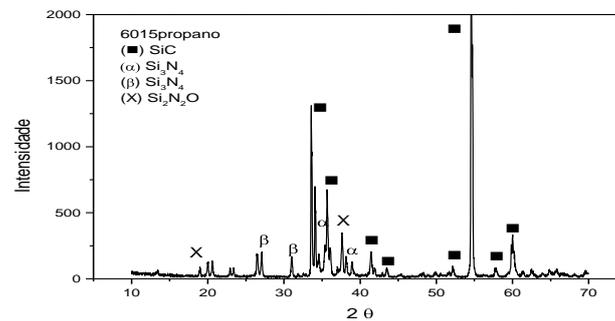


Figura 11 – Difratograma de raios-X da amostra 6015 em atmosfera com propano.

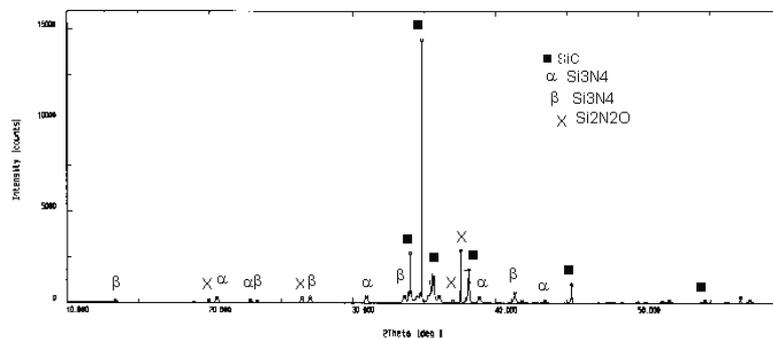


Figura 12- Difratograma de raios X da amostra 6015 em atmosfera somente com N₂.

RESISTÊNCIA MECÂNICA

Em relação aos resultados de ensaio de flexão à temperatura ambiente, foi verificada na Tabela 2, uma pequena variação entre os resultados das diferentes formulações, onde os dados praticamente estão dentro de uma faixa de desvio padrão. O mesmo ocorreu com os dados a 1.250⁰C e a 1.400⁰C mostrados na Figura 13. Foi constatado que há pouca influência das variáveis estudadas em relação ao comportamento mecânico, porém foi verificado que a 1.250⁰C há valores maiores,

provavelmente devido a formação de fase líquida, pelos aditivos e pela oxidação do material a esta temperatura. Foi verificada uma camada homogênea fundida dentro de um poro do material da formulação 6015I, fraturado no ensaio a 1.400°C. Por meio da análise de difração de raios X na Figura 14, foi verificada a presença de SiO₂ confirmando a oxidação. Este comportamento de aumento de resistência mecânica em altas temperaturas é devido a presença de fase líquida que atenua temporariamente a influência dos defeitos que contribuem para a fratura do material. Foi observado este comportamento em estudos de resistência á flexão para várias cerâmicas a base de Si₃N₄ em função da temperatura [10] e também em estudos de alumina com aditivos formadores de fase líquida [13].

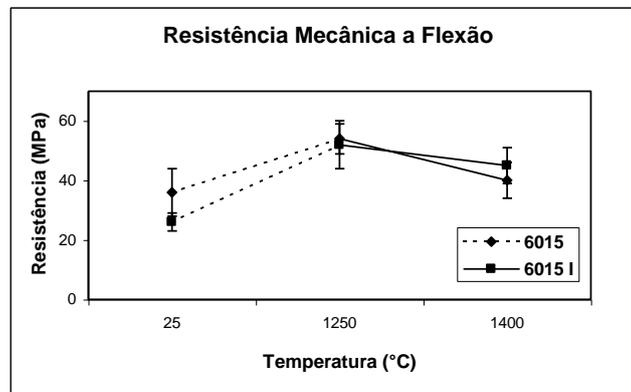


Figura 13- Resultado da resistência a flexão a quente.

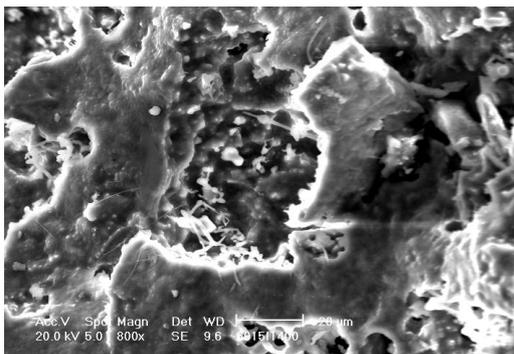


Figura 14- Superfície fraturada à 1400°C da amostra 6015I

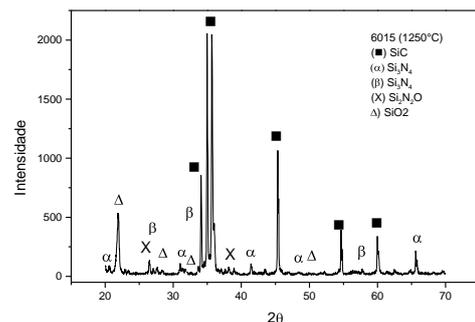


Figura 15- Difração de raios X da amostra 6015 flexionada à 1250 °C

CONCLUSÃO

O estudo de distribuição granulométrica levou à melhor homogeneidade na estrutura composta por SiC e não houve aumento de densidade, provavelmente devido a necessidade de manter constante a proporção de 15% em peso de silício metálico.

A adição de bentonita como fonte de ferro para formação de fase líquida mostrou eficácia na obtenção de fase β , porém ainda há necessidade de verificação da repetibilidade do resultado, promovendo a fabricação de mais corpos de prova.

A atmosfera contendo H_2 não foi eficaz em relação à redução do SiO_2 em SiO gasoso para otimizar a nitretação do Si metálico, pois foi verificada a presença de silício não reagido na parte interna do corpo de prova.

A atmosfera contendo propano possui viabilidade de uso para prevenção de formação de água e da ação do O_2 , durante a nitretação.

Os resultados de resistência mecânica relativos ao módulo de ruptura à flexão, mostraram que existe aumento de valor da resistência em temperatura onde a fase líquida está mais viscosa, e há redução de valor, decorrente da diminuição da viscosidade da fase líquida com o aumento de temperatura.

Este fato será estudado detalhadamente com ensaios de corpos de prova expostos à oxidação para formação de fase líquida e posterior ensaio de resistência mecânica à flexão em temperatura ambiente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à FAPESP, ao IPEN, à UFSCar e à Combustol Indústria e Comércio Ltda pela execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Colombrini, R., Mendes, M.L.A., Carbetto de Silício: Propriedades e Aplicações. Anais do 32º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p.761, 1.988.
- [2] Santos, J.R., Lário, M.C., A Utilização dos Refratários de Carbetto de Silício na Indústria Cerâmica. Anais do 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p 318, 1.998.

- [3] Colombrini, R., Santos, J.R., Frasson, S.C., Carbetto de Silício Ligado a Nitreto de Silício: Uma Nova Opção para Móveis Cerâmicos. Anais do 31^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, p.995, 1.987.
- [4] Rettore, R.P., Brito, M.A.M., Mechanical Properties of Silicon Nitride Bonded Silicon Carbide Refractory and Its Relation with Microstructure. Key Engineering Materials 89-91, p.533, 1.994.
- [5] Evangelista, P.C., Alonso, N., Bressiani, A.H.A., Bressiani, J.C., Caracterização Microestrutural de Refratários de SiC-Si₃N₄. Anais do 38^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, p.705, 1.994.
- [6] Ziegler, G., Heinrich, J., Wotting, G., Review: Relationships Between Processing, Microstructure and Properties of Dense and Reaction-Bonded Silicon Nitrided. Journal of Materials Science 22, p.3041, 1.987.
- [7] Sobarzo, P.M.P., Resende, W.S.R., Kazimoto, T., Efeitos das Distribuições Granulométricas de Máxima Densidade nas Características de Concretos Refratários. Revista Cerâmica 31(185), p.89, Junho 1.985.
- [8] Pillegi, R.G., Ortega, F., Morabito, R., Vendrasco, S., Pandolfelli, V.C., Desenvolvimento de uma Rotina Computacional que Automatiza o Processo de Combinação Granulométrica de Matérias-Primas no Desenvolvimento de Produtos Cerâmicos. Anais do 42^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, P.360, 1.998.
- [9] Filho, J.M., Resende, D.T., Efeito de Adição de Ferro na Densificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas do Nitreto de Silício Sinterizado a Baixas Pressões. Revista Cerâmica 41, p.110, 1.995.
- [10] Pigeon, R.G., Varma, A., Miller, A.E., Some Factors Influencing the Formation of Reaction-Bonded Silicon Nitride. Journal of Materials Science 28, p.1.919, 1.993.
- [11] Mostafa, M., Varma, A. Intrinsic Nitridation Kinetics of High-Purity Silicon Powder. AIChE Journal 42(12), p.3477, 1.996.
- [12] Gas Engineers Handbook, The Industrial Press, p.13/9, 1.966.
- [13] Hubner, H., Dorre, E., Alumina – Processing, Properties, and Applications, Materials Research and Engineering, Springer-Verlag, p.103, 1.984.

MECHANICAL STRENGTH ASSESSMENT OF SiC:Si₃N₄ OVER PROCESSING PARAMETERS

ABSTRACT

For Si₃N₄ formation and a strong interaction among SiC particles in SiC:Si₃N₄ refractory processing, is necessary to decrease the influence of SiC particles size distribution and the influence of contamination from atmosphere, mainly the O₂. During the silicon nitridation, it forms silicon oxides and oxinitrides, which are undesirable products. In this work were studied: SiC particles size variation from a software for optimisation, bentonite and clay addition for glass phase formation and H₂ and propane in the atmosphere for nitridation improvement. The samples were uniaxial pressed and the nitridation occurred in low pressure controlled N₂ atmosphere at 1.400⁰C. The microstructures were verified by MEV and EDS and their crystalline phases were determined by X-rays diffraction. The mechanical resistance obtained from modulus of rupture showed the relation among processing and its parameters.