



INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE TaC NA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO E MICROESTRUTURA DE COMPÓSITOS À BASE DE Si₃N₄

A.C.S.Coutinho, J.C.Bressiani, A.H.A.Bressiani
IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária
São Paulo – SP - CEP. 05508-000

RESUMO

Cerâmicas à base de Si₃N₄ tem sido estudadas exaustivamente para aplicações estruturais e como ferramentas de corte. As excelentes propriedades mecânicas deste material são determinadas principalmente por suas características microestruturais e composição da fase presente nos contornos de grãos. A necessidade de melhoria na confiabilidade destes materiais para utilização em condições severas de uso levou ao desenvolvimento de compósitos particulados à base de Si₃N₄. A adição de uma segunda fase pode alterar os mecanismos de sinterização e promover alterações microestruturais. Neste trabalho a influência da adição de partículas de TaC durante a sinterização e a microestrutura resultante foram estudadas. Observou-se que a presença de partículas de TaC (até 20%vol.) possuem pouca influência na cinética de sinterização, produzindo compósitos com alta densidade (>95%DT) e microestrutura homogênea; as partículas de TaC permanecem nos contornos de grãos.

Palavras-chave: Si₃N₄, Sinterização, Compósito,

INTRODUÇÃO

Cerâmicas covalentes são materiais que apresentam excelentes propriedades termo-mecânicas sendo de grande interesse para fins tecnológicos. Dentre as cerâmicas covalentes mais comuns, destacam-se o BN (nitreto de boro), o SiC e seus politipos e o Si₃N₄, bastante estudado para aplicações estruturais ou como ferramentas de corte⁽¹⁻⁶⁾.

A busca por materiais cerâmicos à base de Si₃N₄ que apresentem alta dureza associada a alta tenacidade à fratura é o objetivo da maioria das pesquisas⁽⁷⁻⁹⁾. A introdução de uma segunda fase às cerâmicas à base de Si₃N₄ se mostrou promissora para a obtenção de materiais com melhores propriedades para aplicações estruturais⁽¹⁰⁾. Entretanto, a obtenção de compósitos à base de Si₃N₄ ainda é uma tarefa bastante complexa e dependendo da segunda fase adicionada, a obtenção de cerâmicas com alta densidade e boas propriedades termo-mecânicas requer a utilização de processos de sinterização com aplicação de alta pressão

associado com alta temperatura em atmosfera controlada, tornando o processamento difícil e com custos elevados. O principal sistema compósitos à base de Si_3N_4 é o que utiliza o SiC como segunda fase, na forma de micro- ou nanopartícula, fibras ou plaquetas⁽³⁻¹⁰⁾.

O processo de sinterização do Si_3N_4 é bastante complexo. Devido à natureza covalente das ligações químicas entre os átomos de Si e N, o coeficiente de auto difusão é baixo, sendo necessário o uso de aditivos de sinterização que formem um líquido durante a sinterização⁽¹¹⁾. Os aditivos mais comuns são os óxidos metálicos e de terras raras, tais como Al_2O_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 ou La_2O_3 ⁽¹²⁾.

Os aditivos de sinterização reagem com a sílica presente na superfície do pó de Si_3N_4 e formam um líquido que auxilia no rearranjo das partículas no primeiro estágio da sinterização. Com o aumento da temperatura, inicia-se o processo de solução da fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ no líquido e quando o líquido se torna supersaturado inicia-se a reprecipitação da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ⁽¹³⁾.

A presença de partículas de segunda fase provoca alterações na cinética de sinterização do Si_3N_4 : podem dificultar o rearranjo das partículas e o transporte de massa ou reagirem quimicamente com os constituintes do sistema⁽⁷⁾.

Neste trabalho, a cinética de sinterização, as fases presentes, após a sinterização, e a microestrutura do compósito $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TaC}$, obtido pela rota tradicional de processamento de pós, são estudadas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a obtenção de compósitos à base de Si_3N_4 foi utilizada a rota tradicional de processamento de pós. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (M11 – H.C. Starck, com 92,7% de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$), Al_2O_3 (A16/SG – Alcoa) e Y_2O_3 (Aldrich Chemical – USA) foram utilizados como matérias primas para obtenção do compósito $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TaC}$ com adição de 5, 10 e 20% vol. de TaC (H.C. Starck) como segunda fase.

Primeiramente foi preparada uma composição base (CB), constituída de 90% em massa de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 6% em massa de Y_2O_3 e 4% em massa de Al_2O_3 . Esta composição foi moída em moinho de alta energia, por 4 horas, rotação de 300 rpm, com esferas, haste e vaso de Si_3N_4 e meio líquido para moagem álcool isopropílico. A suspensão obtida foi seca em rotoevaporador e o pó desaglomerado em malha ASTM 80.

Os compósitos foram obtidos utilizando a mesma rota de preparação. À CB foram adicionados diferentes quantidades de TaC e após a desaglomeração, os pós foram compactadas por prensagem uniaxial (50MPa) e isostática à frio (200MPa). A densidade à verde dos compósitos foi determinada pelo método geométrico.

O estudo de cinética de sinterização foi realizado na amostra contendo 20%vol.TaC, compactada com diâmetro de 7mm e sinterizadas em dilatômetro (NETZSCH modelo DIL 402 E/7) a 1750°C por 1h, com taxa de aquecimento e resfriamento de 20 e 30°C/min, respectivamente. Foram utilizados tubo e haste de contato de grafite e fluxo de N₂.

Tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, 1500°C/1h, 1600°C/1h, 1700°C/1h, 1750°C/1h, 1800°C/1h e 1750°C/1h +1850°C/1h foram realizados em forno de resistência de grafite (Thermal Technologies, Santa Barbara, USA). As temperaturas dos patamares intermediários, nos tratamentos térmicos das amostras com 20% TaC, foram determinadas levando-se em consideração as temperaturas dos picos observados durante a sinterização assistida por dilatômetro. Todos os tratamentos foram realizados com cama protetora, CB, e pressão de N₂ (~5atm).

As medidas de densidade aparente foram realizadas pelo método de Archimedes, utilizando balança analítica, de acordo com a equação:

$$\rho = \frac{M_s}{M_u - M_i} \rho_{H_2O}$$

Foram realizadas várias medidas de densidade em todas as amostras e o desvio padrão é menor que 0,01%.

As fases presentes foram determinadas por difração de raios X, nas amostras sinterizadas em forno de resistência de grafite e cortadas longitudinalmente, para obter resultados significativos do interior da amostra. Foram utilizados dois equipamentos para obtenção dos espectros de raios X: marca Bruker-AXS modelo D8 Advance e Rigaku, modelo DMAX 2000.

Para a análise microestrutural, por microscopia eletrônica de varredura (Philips, modelo XL 30), a superfície das amostras foi polida em suspensão de diamante até 1 μm e atacada por plasma 2 CF₄:1O₂, em diferentes tempos, devido à diferença de composição e densidade dos compósitos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com os dados obtidos durante a sinterização assistida por dilatômetro foram traçadas curvas de retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura. A Figura 1 apresenta a curva de retração linear em função da temperatura do compósito 20%vol.TaC e da CB.

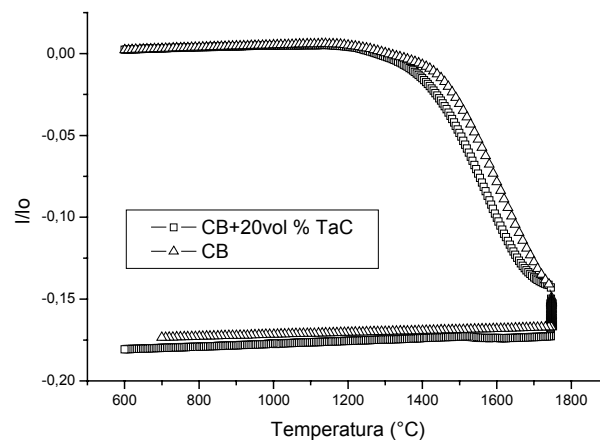


Figura 1 - Retração linear em função da temperatura de compósitos à base de Si_3N_4 : CB e CB+TaC

O comportamento observado, quanto à retração linear do compósito, é semelhante ao observado para a composição base. O início da retração ocorre aproximadamente na mesma temperatura e durante o patamar a $1750^\circ\text{C}/1\text{h}$, há retração.

A curva de taxa de retração linear, em função da temperatura, foi construída a partir da derivada da curva de retração linear. Comparando a curva de taxa de retração linear da CB com a curva do compósito, pode-se observar que a presença de partículas de TaC não interferem significativamente no processo de solução-reprecipitação. A única alteração observada na sinterização do compósito, devido à presença de partícula de segunda fase foi em relação à temperatura em que ocorre a solução-reprecipitação (Figura 2). Para a CB a solução-reprecipitação ocorre em $\sim 1600^\circ\text{C}$, enquanto que para o compósito ocorre em $\sim 1570^\circ\text{C}$.

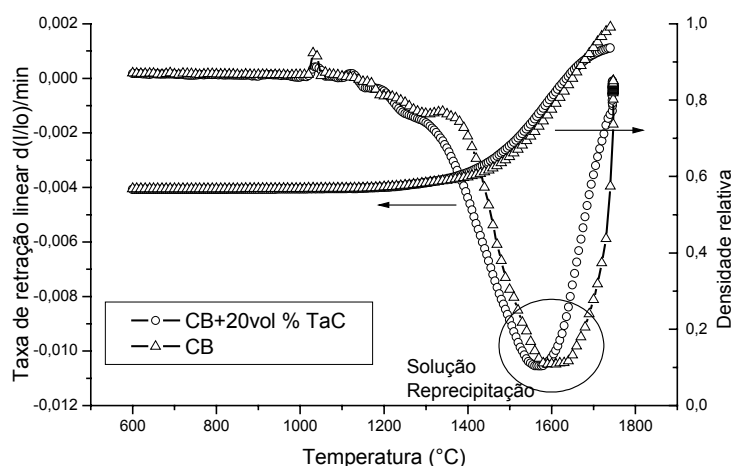


Figura 2 – Taxa de retração linear e densidade relativa em função da temperatura de compósitos à base de Si_3N_4 : CB e CB+TaC

O efeito da adição de diferentes proporções de TaC foi estudada por sinterização normal. Amostras com 5, 10 e 20% em volume de TaC foram sinterizadas a 1750°C e 1800°C , por 1 hora, em forno de resistência de grafite. As densidades dos compósitos obtidas (Tabela 1) apresentam uma pequena diminuição com o aumento da quantidade de TaC adicionada, mas mesmo com adições de 20% em volume, a densidade obtida é elevada. A perda de massa observada é praticamente constante e provavelmente se deve a volatilização dos aditivos óxidos de sinterização.

Tabela 1 – Densidade relativa dos compósitos $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TaC}$ sinterizados em forno de resistência de grafite.

Amostra	SINTERIZAÇÃO					
	Dt (g/cm^3)	%Dt	1750°C/1h		1800°C/1h	
			Perda de massa (%)	%Dt	Perda de massa (%)	%Dt
CB	3.30	97	2.1	98	3.0	98
CB+5%vTaC	3,83	96	3,2	98	4,4	98
CB+10%vTaC	4.36	96	1.7	97	2.7	97
CB+20%vTaC	5.42	94	1.9	97	2.9	97

A análise por difração de raios X (Figura 1, 2 e 3) indica que após a sinterização do compósito, as fases presentes são $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, TaC e fases devido a cristalização dos aditivos de sinterização. A presença de fases cristalinas devido a cristalização do líquido ocorreu nos compósitos com 5, 10 e 20%vol. TaC. A formação destas fases, do sistema Y-SiAlON, é prevista pelos diagramas de

equilíbrio do sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. A fase $\text{Y}_{10}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{18}\text{N}_4$ foi descoberta em 1975 por R.J.Wills, após a sinterização de nitreto de silício com adição de alumina e ítria como aditivos⁽¹²⁾. A formação da fase $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_6$, identificada anteriormente por Ekström et al⁽¹³⁾, está relacionada com a presença de pequenas quantidades de carbono. O carbono reduz o oxigênio, e em atmosfera rica em nitrogênio favorece a formação de compostos no sistema Si-Y. Essa fase cristaliza-se em temperatura de aproximadamente 1400°C . A quantidade de carbono livre no pó TaC, segundo o fabricante, é aproximadamente 0,25%. Esse carbono deve reagir com o oxigênio, provocando a formação de $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_6$.

A hipótese proposta para a boa densificação deste compósito está relacionada a formação da fase $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_6$. O carbono reage com o oxigênio do líquido para formar a fase $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_6$ e modifica a razão $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁴⁾. Com a mudança desta razão, a molhabilidade se altera⁽¹⁴⁾ e pode modificar o processo de solução-reprecipitação, em comparação com a CB.

Um aspecto importante a ser considerado refere-se a diferença de intensidade observada entre os picos das fases TaC e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, consequência da diferença de raio iônico entre os átomos Si, N, C e Ta⁽¹⁵⁾.

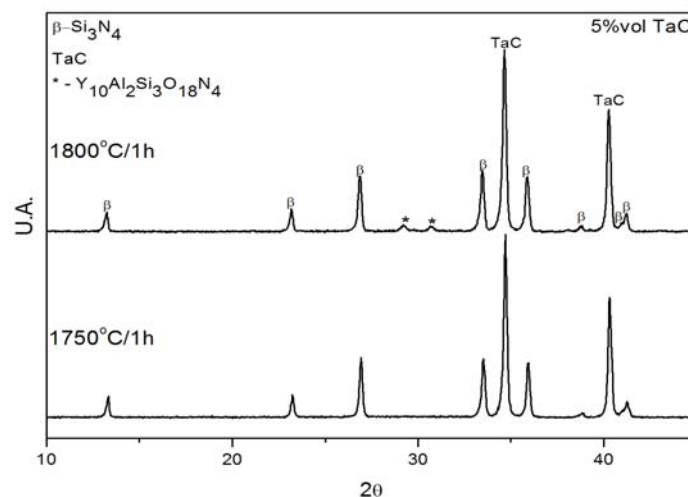


Figura 1 – Difratoograma do compósito com 5% vol. TaC, sinterizado a $1750^\circ\text{C}/1\text{h}$ e $1800^\circ\text{C}/1\text{h}$

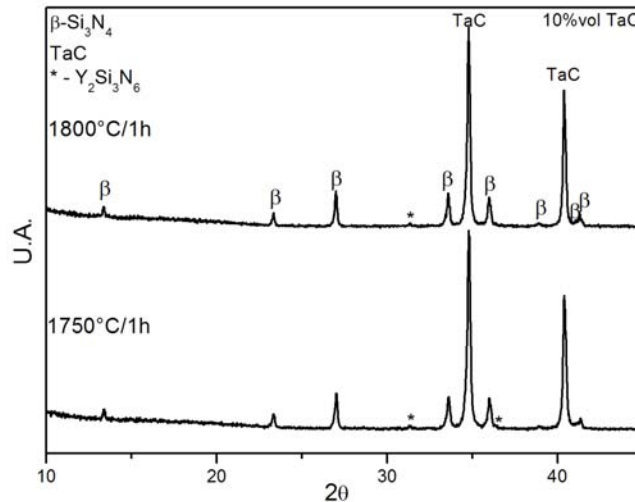
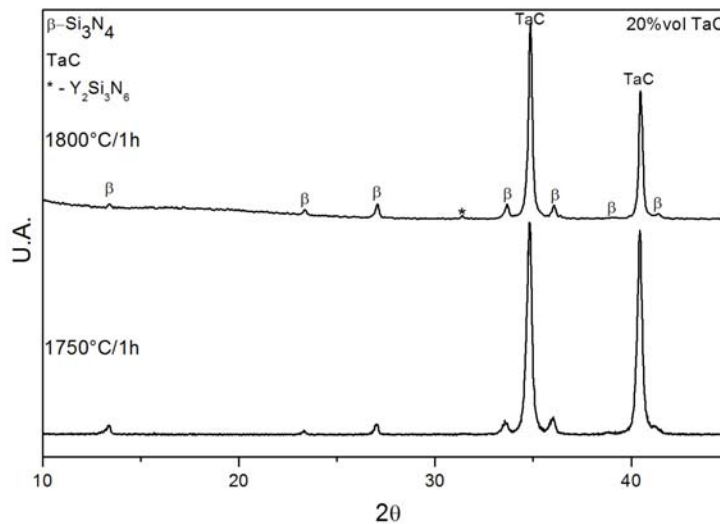


Figura 2 – Difratomogramas do compósito com 10% vol. TaC, sinterizados a 1750°C/1h e a 1800°C/1h



(c)

Figura 3 – Difratomogramas dos compósitos com 20%vol de TaC, sinterizados a 1750°C/1h e 1800°C/1h

Foram realizados vários tratamentos térmicos, na faixa de temperatura de 1400°C a 1850°C, nas amostras com 20% em volume de TaC, com objetivo de analisar os fenômenos que ocorrem durante a sinterização deste compósito. A densidade do compósito apresenta comportamento semelhante ao da CB (Tabela 2). Observa-se que após o tratamento a 1400°C/1h a densidade do compósito é superior à densidade da CB, entretanto a densidade do compósito após o tratamento a 1500°C/1h é inferior à da CB. Essa diferença permanece praticamente constante em todos os tratamentos até 1800°C/1h. Esta diferença deve estar associada à dificuldade mecânica que as partículas de TaC impõe ao processo de solução-reprecipitação no compósito. A densidade do compósito após o tratamento a

1800°C/1h é muito semelhante à densidade observada na CB após o mesmo tratamento.

A perda de massa do compósito e da composição base é bastante semelhante e aumenta com o aumento da temperatura de sinterização.

Tabela 2 – Densidade relativas obtidas após tratamentos térmicos em várias temperaturas

Tratamento Térmico	Composição			
	CB		20%vol TaC	
	Dt (%Dt)	Perda de massa (%)	Dt (%Dt)	Perda de massa (%)
1400°C/1h	68	0,4	70	0,7
1500°C/1h	84	1,8	82	0,9
1600°C/1h	92	2,0	90	1,0
1700°C/1h	97	1,3	94	1,6
1750°C/1h	97	2,1	94	1,9
1800°C/1h	98	3,0	97	2,9
1750°C/1h+1850°C/1h	98	6,3	99	3,8

Não houve interação entre o TaC com os aditivos de sinterização ou com o Si_3N_4 (Figura 4 (a)), ou seja, o TaC é inerte quimicamente. Após o tratamento a 1500°C, observam-se picos das fases α e β - Si_3N_4 e com o aumento da temperatura, a fase α - Si_3N_4 se transforma em β - Si_3N_4 e só a fase β - Si_3N_4 e TaC estão presentes nas amostras tratadas termicamente em temperaturas mais elevadas. Após os tratamentos térmicos a 1500°C/1h e a 1600°C/1h, a fase $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ foi identificada (Figura 4). Esta fase é prevista pelo diagrama quaternário Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3 -YN (Figura 5) e pelo binário Y_2O_3 - SiO_2 (Figura 6). A fase $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ deve se formar em temperatura acima de 1500°C, de acordo com o diagrama binário Y_2O_3 - SiO_2 , por reação no estado sólido⁽¹⁶⁾.

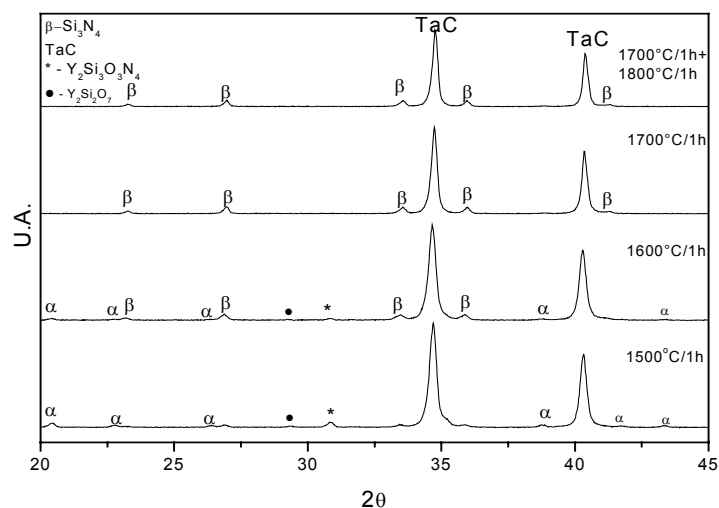


Figura 4 – Difratomogramas de raios X do compósito 20% vol. TaC após os tratamentos térmicos

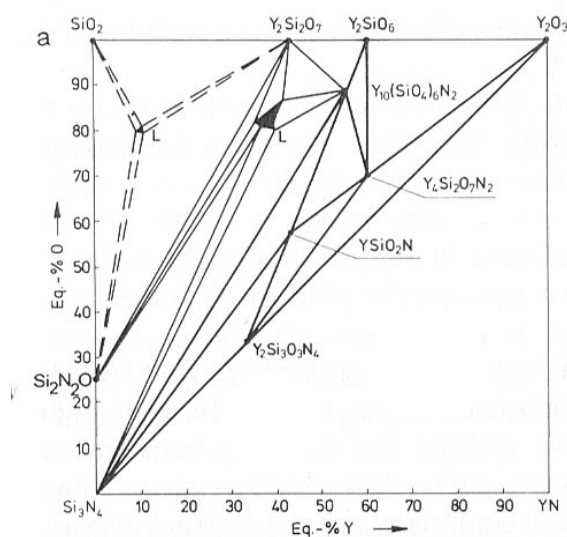


Figura 5 – Isotermas a 1550°C do sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-YN}^{(16)}$

A análise microestrutural dos compósitos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura na superfície polida e atacada por plasma $2\text{CF}_4:1\text{O}_2$. As microestruturas da composição base e dos compósitos são apresentadas nas Figura 7, 10, 11 e 12.

A microestrutura observada por microscopia eletrônica de varredura é típica de cerâmicas à base de Si_3N_4 : grãos alongados de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, dispersos em uma fase formada pelos aditivos de sinterização. Nos compósitos pode-se observar a presença de grãos alongados de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, semelhantes aos grãos observados na composição base, e partículas de TaC nos contornos de grãos. A presença de TaC faz com que os grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ sejam menores que os observados na composição base.

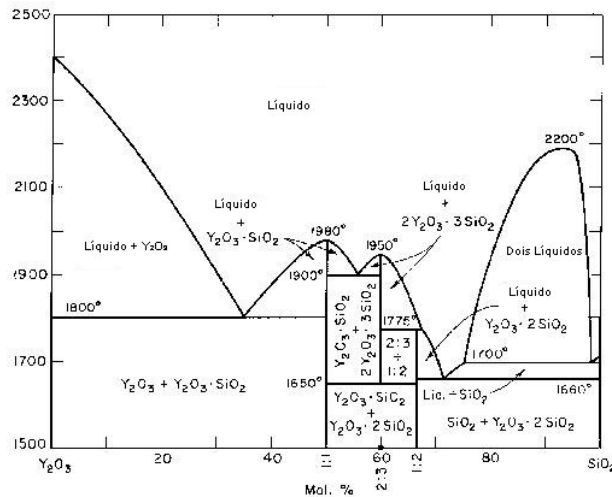


Figura 6 – Diagrama binário do sistema Y_2O_3 - SiO_2 (17)

Observa-se que a distribuição dos grãos de TaC se apresenta homogênea (Figura 8 a 12), indicando que houve boa molhabilidade do líquido nas partículas durante a sinterização. Em algumas regiões dos compósitos com adições de 10 e 20%vol. é possível observar que as partículas de segunda fase bloqueiam o crescimento dos grãos de β - Si_3N_4 (indicadas nas Figura 9 e 12). Alguns grãos de β - Si_3N_4 apresentam a estrutura do tipo “core-rim”, resultantes da nucleação heterogênea. O crescimento de grãos β - Si_3N_4 também é obstruído por outros grãos de β - Si_3N_4 . Nas micrografias pode-se observar a obstrução esférica dos grãos de β - Si_3N_4 (Figura 7).

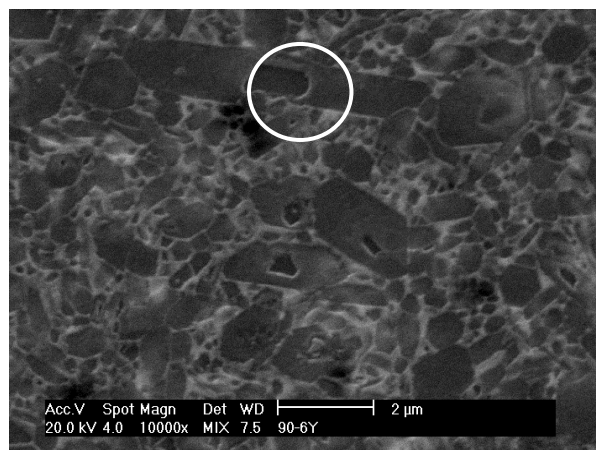


Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura da CB, sinterizada a 1750°C/1h. A região em destaque indica a estrutura do tipo “core-rim”.

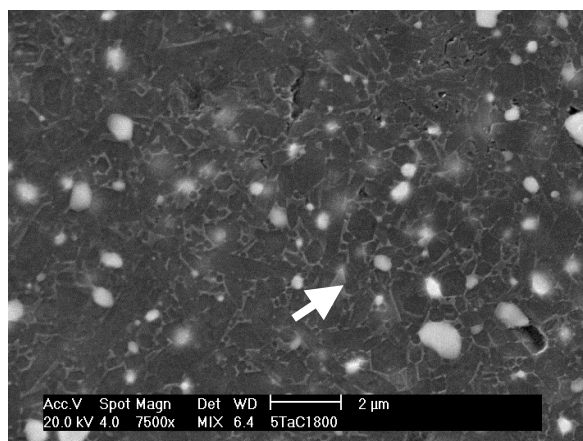


Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 5%TaC sinterizada a 1800°C/1h

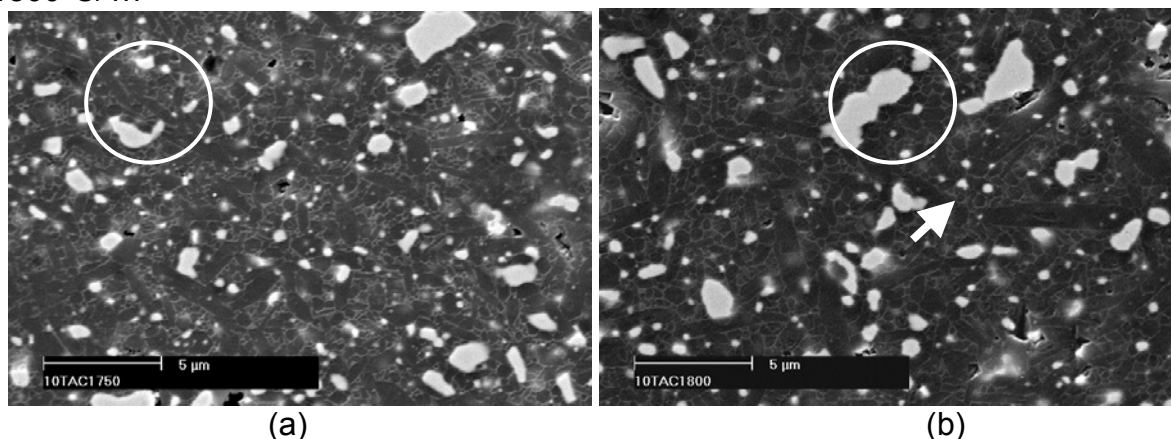


Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a) CB+10%TaC sinterizada a 1750°C/1h; (b) 10%TaC sinterizada a 1800°C/1h. A região em destaque indica que a presença de partículas de TaC dificultam o crescimento de grãos.

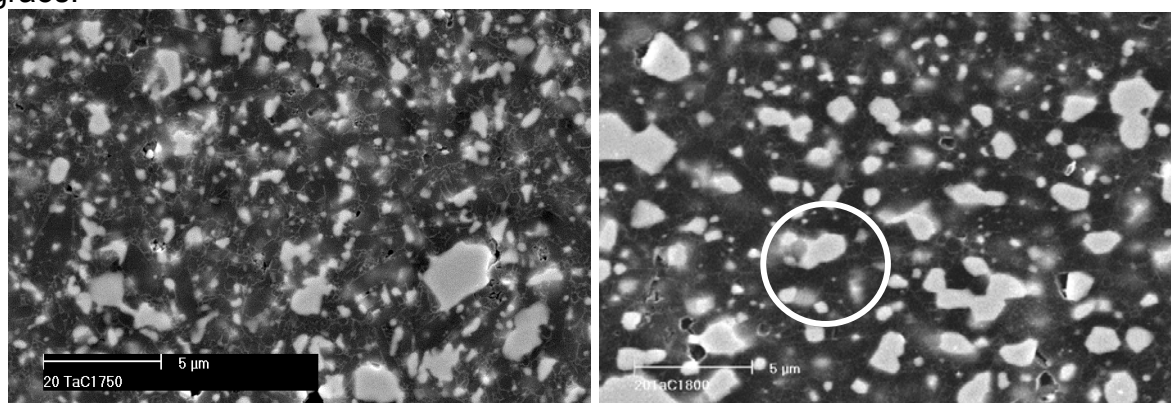


Figura 10 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a) CB+20%TaC sinterizada a 1750°C/1h; (b) 20%TaC sinterizada a 1800°C/1h

CONCLUSÕES

As partículas de TaC não interfere significativamente no processo de sinterização. A alteração observada foi na temperatura em que ocorre a máxima taxa de retração devido a solução-reprecipitação do compósito. Durante os

tratamentos térmicos, o TaC é uma fase inerte, permitindo a obtenção de microestruturas homogêneas com adições de até 20%vol. TaC. A boa densidade obtida neste compósito pode estar associada à formação da fase $Y_2Si_3N_6$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. H. Yamamoto, K. Akiyama, Y. Murakami; J. Euro. Ceram. Soc., 26, 6 (2006) 1059.
2. M. Mitomo, In M. Mitomo, "Silicon Nitride-1, Ceramics Research and Development in Japan, Elsevier Applied Science, 1989.
3. H.D. Kim, Y.J. Park, B. P. Han, M.W.Park, W.T. Bae, Y.W.Kim, H.T.Lin, P.F.Becher, Scripta Materialia, 54, 4 (2006) 615.
4. R.G.Duan, G.Roebben, J.Vleugels, O.Van de Biest, Scripta Materialia, 53, 6 (2005) 669.
5. Vučković, S. Bošković, B. Matović, M. Vlajic, V. Krstic, Ceram. Inter., 32, 3 (2006) 303.
6. Z. Tatli, D.P.Thompson, Mater. Lett. 59, 14-15 (2005) 1897.
7. M.J. Hoffmann, G. Petzow, Pure & Appl. Chem., 66, 9 (1994) 1807.
8. Y. Tajima, Mat. Res. Soc. Symp., Proc. 287, (1993) 189.
9. J. Song, D.O'Sullivan, R. Flynn, S. Hampshire, Key Eng. Mat., 86-87, 263-270, 1993 in "Engineered Materials", Eds. S. Hampshire, M. Buggy, and A.J. Carr., Trans. Tech. Publications, Switzerland.
10. J-F. Yang, T. Ohji, T. Sekino, C-L. Li, K. Niihara, J. Euro. Ceram. Soc., 21, 12 (2001) 2179.
11. M. Mitomo, In M. Mitomo, "Silicon Nitride-1, Ceramics Research and Development in Japan, Elsevier Applied Science, 1989.
12. R.J. Wills, J. Am. Ceram. Soc., 64, C96-C97, 1981.
13. T.C. Ekström, K.J.D. MacKenzie, M.J. Ryan, I.W.M. Brown, G.V. White; J. Mater. Chem., 7, 505-509, 1997.
14. J. Chen, P. Wei, Q. Mei, Y. Huang, J. Euro. Ceram. Soc., 20, 2685-2689, 2000
15. B.D. Cullity, "Elements of X ray diffraction", Ed. Addison Wesley, 1978.
16. Tien, T.Y., "Use of phase diagram in the study of silicon nitride ceramics", 127-156, IN "Phase diagrams in Advanced Ceramics", Ed. by Allen M. Alper, Academic Press, 1995.
17. "Phase Equilibria Diagrams" Demo CD-ROM Database – Version 3.0, "The American Ceramic Society".

INFLUENCE OF TaC ADDITION ON SINTERING KINETICS AND MICROSTRUCTURE OF Si_3N_4 BASED COMPOSITES

Si_3N_4 based ceramics have been widely studied for structural application and as cutting tools. Room temperature properties of Si_3N_4 ceramics are mainly determined by microstructure characteristics, aspect ratio and grain size of β - Si_3N_4 and high-temperature strength is controlled particularly by the characteristics of grain boundary phase. The need for further improvement in the mechanical reliability of Si_3N_4 has led to the development of particulate Si_3N_4 based ceramics composites. The addition of a reinforcing phase may change the sintering behavior of Si_3N_4 and its microstructure. In the present study the influence of particulate TaC during sintering and microstructure of Si_3N_4 composites were investigated by dilatometry, XRD and SEM. The presence of TaC particles has small influence on

sintering kinetics. In comparison with monolithic Si_3N_4 ceramics, composites produce homogeneous microstructure, with TaC particles at grain boundary.

Key-words: silicon nitride, sintering, particulate composite