



ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NbC}$

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

RESUMO

A boa combinação de propriedades termomecânicas faz do Si_3N_4 um excelente candidato para aplicações onde sejam necessárias altas dureza e resistência mecânica. Visando melhorar as propriedades do Si_3N_4 , várias pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de compósitos à base de Si_3N_4 , com adições de carbeto metálicos. Neste trabalho foi estudada a sinterização do compósito $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NbC}$. Para o estudo foi preparada uma composição base (CB) contendo 90% em massa de Si_3N_4 , 6% Y_2O_3 e 4% Al_2O_3 . À CB foram adicionados 10% e 20% em volume de NbC. A cinética de sinterização foi estudada por dilatométrica. As partículas de NbC influenciam na cinética de sinterização do Si_3N_4 : dificultando o rearranjo das partículas e o processo de solução reprecipitação. Foram obtidas alta densidade e pequena perda de massa, utilizando temperatura de sinterização de 1800°C/1h. O NbC permanece como fase inerte.

Palavras-Chave: nitreto de silício, compósitos, carbeto de nióbio.

INTRODUÇÃO

O nitreto de silício tem sido intensamente estudado devido ao seu grande potencial para uso como cerâmica estrutural em temperatura ambiente ou alta temperatura. Suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas fizeram com que um grande número de aplicações fossem desenvolvidas, como peças de componentes mecânicos para motores automotivos, ferramentas de corte, meios de moagem, partes resistentes ao desgaste ou para aplicações em alta temperatura, na indústria eletrônica ou como chapas de aquecimento⁽¹⁾.

Devido à natureza covalente das ligações químicas, o nitreto de silício, este possui baixo coeficiente de auto difusão e não é densificado por processos de



sinterização no estado sólido^{(1, (2)}. A densificação ocorre por sinterização via fase líquida, onde são necessários óxidos (em geral óxidos de terras raras e elementos de transição) como aditivos de sinterização. O processo de sinterização, via fase líquida, do nitreto de silício pode ser dividido em três estágios. No primeiro estágio há a formação de um líquido eutético, formado pela reação dos aditivos de sinterização com a sílica presente na superfície das partículas de nitreto de silício. Se a quantidade de líquido com baixa viscosidade for suficiente, o processo de rearranjo ocorre. Com o aumento da temperatura inicia-se o segundo estágio, que corresponde ao processo de solução-reprecipitação. As partículas de α - Si_3N_4 se dissolvem no líquido e reprecipitam na forma de β - Si_3N_4 . O terceiro estágio é a coalescência, onde ocorre o crescimento dos grãos. Durante o resfriamento o líquido formado durante a sinterização se solidifica como uma fase secundária (amorfa ou cristalina) nos contornos de grãos e pontos triplos⁽³⁾.

Com o objetivo de melhorar o conjunto de propriedades do nitreto de silício, vários estudos são realizados, como produção de pós com alta pureza e distribuição de tamanho de partícula controlada; uso de aditivos, para obtenção de fase intergranular mais refratária; novos métodos de processamento de pós que permitam não só uma distribuição homogênea de cada componente na mistura mas também redução da quantidade total de aditivos; e desenvolvimento de compósitos à base de nitreto de silício, melhorando as propriedades com a introdução de uma segunda fase^{(4 - (9)}.

A adição de fases reforçantes, formando compósitos, pode levar a melhores performances quanto às propriedades mecânicas de cerâmicas^{(7, (8)} à base de Si_3N_4 . Um exemplo desse tipo de material é o compósito $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{TiC}+\text{Co}$, onde o TiC permanece como uma fase dispersa que proporciona aumento de tenacidade e o Co aumenta a resistência ao impacto. Este compósito é usado para usinagem de ferro fundido com alta velocidade de corte ou para corte de ligas a base de Ni.

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da introdução de NbC na sinterização, sem aplicação de pressão, do compósito $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NbC}$ tendo como aditivos de sinterização Y_2O_3 e Al_2O_3 . A motivação para o desenvolvimento deste novo compósito foram os resultados promissores obtidos pela adição de NbC à uma matriz de Al_2O_3 ^{(10, (11)}.



MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção do compósito foi utilizada a rota tradicional de processamento de pós. Foi preparada uma composição base (CB) contendo 90% em massa de Si_3N_4 (M11-H.C. Starck, 92,7% de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$), 6% em massa de Y_2O_3 (Aldrich Chemical) e 4% em massa de Al_2O_3 (A16/SG – Alcoa). Os pós foram misturados em moinho de alta energia (Attritor), por 4 horas, rotação de 300 rpm e meio líquido, álcool isopropílico. A mistura foi seca em rotoevaporador e foram preparadas composições, com 10% e 20% em volume de NbC, respectivamente. Os pós foram desaglomerados em malha ASTM 80 e compactadas uniaxialmente, em matriz metálica com diâmetro de 7 e 14mm e isostaticamente, com pressão de 200MPa. A Tabela I apresenta os valores, em massa das composições e a denominação adotada.

Tabela I – Composição das amostras em estudos

Amostras	CB + 10%NbC	CB + 20%NbC
CB (g)	39,8	63,4
NbC (g)	10,2	36,6

Para o estudo da cinética de sinterização, as amostras com 7mm foram sinterizadas em dilatômetro (NETZSCH modelo DIL 402 E/7) a 1750°C, por 1 hora, com taxa de aquecimento e resfriamento de 20 e 30°C/min, respectivamente. Foram usados tubo e haste de contato de grafite e fluxo de N_2 . A partir dos resultados obtidos na sinterização em dilatômetro foram determinadas as condições de sinterização, das amostras com 14mm, em forno de resistência de grafite (Thermal Technologies, Santa Barbara, USA) a: 1750°C/1h e 1800°C/1h, com camada protetora da mistura dos pós de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, Y_2O_3 e Al_2O_3 .

A densidade das amostras sinterizadas em forno de resistência de grafite foi determinada pelo método de imersão e as fases cristalinas, por difração de raios X. Para a análise microestrutural, as amostras foram cortadas longitudinalmente, polidas em suspensão de diamante até 1 μm e atacadas por plasma (CF_4).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A distribuição granulométrica das misturas foi obtida por espalhamento a laser, sendo observada distribuição homogênea e diâmetro médio de partículas de aproximadamente 0,46 μm (Fig. 1).

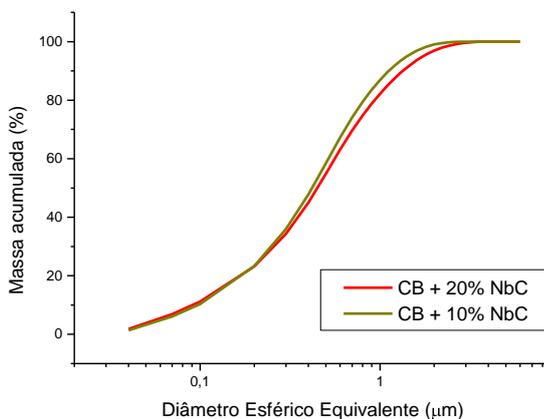


Figura 1 – Distribuição granulométrica das composições em estudo

A partir dos dados obtidos durante a sinterização assistida por dilatômetro, foram traçadas curvas de retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura e taxa de retração linear em função da densidade relativa (Fig.2), das amostras contendo 10 e 20% em volume de NbC e da CB.

As amostras iniciam a retração aproximadamente na mesma temperatura - 1170°C, e apresentam retração durante o patamar a 1750°C/1h (Fig. 2(a)).

Nas curvas de taxa de retração linear em função da temperatura (Fig.2 (b)), o primeiro pico observado (pico 1) refere-se ao processo de formação de líquido e rearranjo das partículas. A temperatura de formação de líquido é a mesma tanto para a CB, como para os compósitos (~1280°C), ou seja, não ocorre reação entre NbC e os aditivos de sinterização devido à alta refratariedade do carbetto.

Em temperatura de aproximadamente 1600°C, observa-se na composição base o pico de máxima retração devido ao processo de solução-reprecipitação, característico da sinterização via fase líquida do nitreto de silício.

Já nos compósitos, é observado um primeiro pico de retração em temperatura inferior a temperatura de solução-reprecipitação da CB. Este primeiro pico observado no compósito deve estar relacionado com a presença de partículas de NbC, que interferem na densificação do material. Essas partículas devem interferir na acomodação das partículas de α -Si₃N₄ e no processo de solução-reprecipitação do nitreto de silício, analogamente ao efeito observado em compósitos Si₃N₄/SiC^{(12, (13))}, onde as partículas de SiC dificultam a acomodação das partículas de α -Si₃N₄, no

início da sinterização, e o transporte de massa via fase líquida. No processo de transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ foi observado que as partículas de SiC agem como sítios nucleantes para novos grãos de β -Si₃N₄. O processo de nucleação em sinterização via fase líquida deve ocorrer, da mesma maneira que em cerâmicas à base de Si₃N₄⁽¹²⁾, onde os grãos de β -Si₃N₄, preexistentes, agem como sítios nucleantes⁽¹⁴⁾.

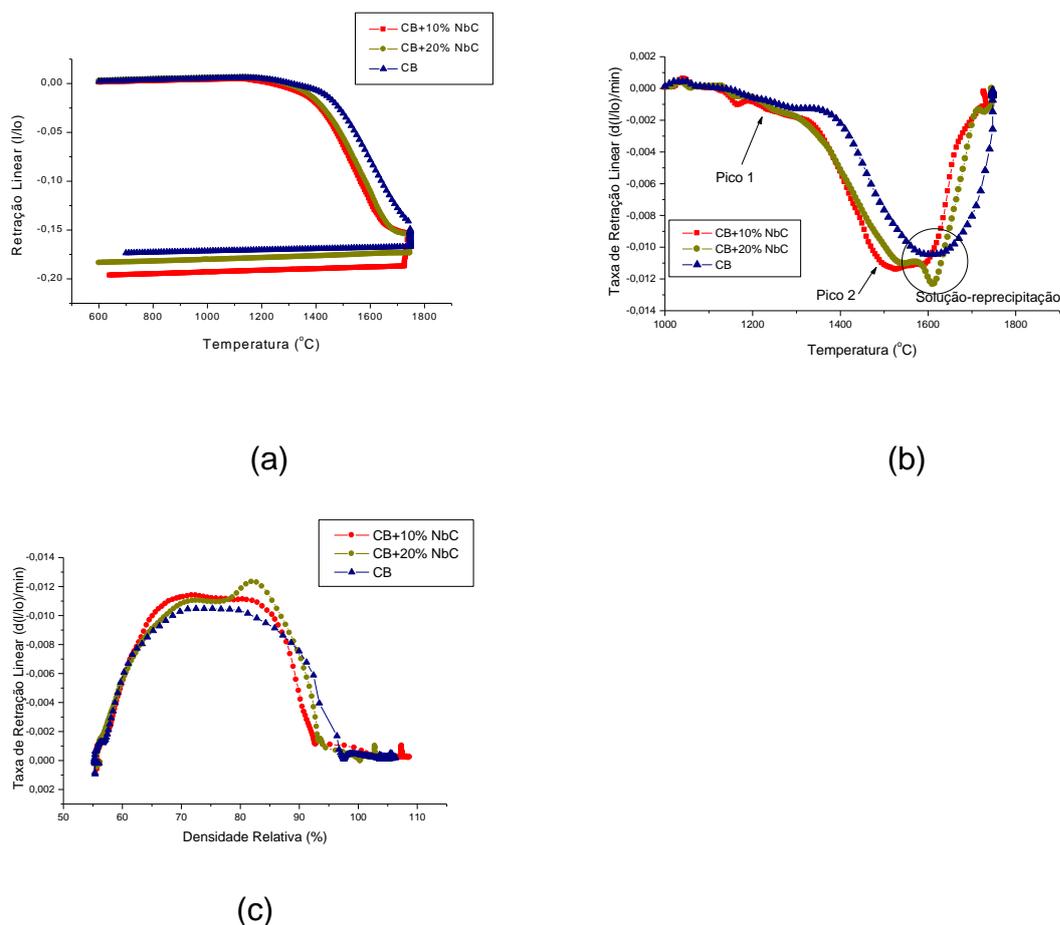


Figura 2 – Curvas de: (a) retração linear em função da temperatura; (b) taxa de retração linear em função da temperatura; (c) taxa de retração linear em função da densidade relativa.

Na amostra contendo 10% de NbC é observada menor interferência na separação do pico referente à solução-reprecipitação, assim como na curva de taxa de retração linear em função da densidade relativa (Figura 2 (c)). Esse comportamento observado nos compósitos deve estar relacionado à quantidade de energia necessária para a densificação; quanto maior a quantidade de NbC adicionada, maior a temperatura de sinterização para obter a mesma densificação.



As temperaturas de início de retração, de máxima retração, devido à formação de líquido e ao rearranjo (pico1) e ao processo de solução reprecipitação (picos 2 e 3) são apresentados na Tabela II.

Tabela II – Temperaturas de início de retração, de máxima retração da composição base e dos compósitos

Amostra	Início da retração (°C)	Temperatura de Máxima Retração		
		Pico 1 (°C)	Pico 2 (°C)	Solução- Reprecipitação (°C)
CB	1170	1300	-	1610
CB + 10% NbC	1170	1280	1510	1580
CB + 20% NbC	1170	1250	1530	1600

A densidade das amostras sinterizadas em forno de resistência de grafite foi calculada pelo método de imersão. As densidades das amostras sinterizadas em dilatômetro não foram determinadas devido à pequena dimensão das amostras e à grande perda de massa que ocorre devido ao uso de fluxo de N₂ durante a sinterização. Os valores de densidade são apresentados na Tab. III.

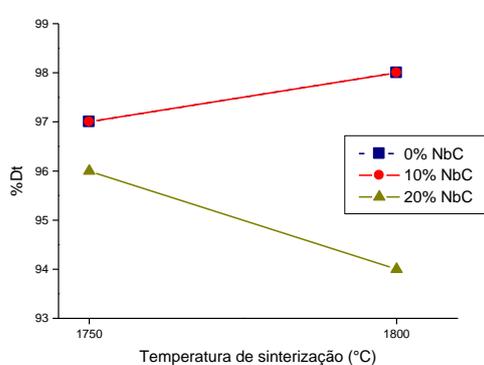
A densidade e a perda de massa do compósito com 10 % em volume de NbC aumentam com o aumento da temperatura de sinterização (Fig. 3(a)), ou seja, apresenta o mesmo comportamento observado na composição base. O compósito com 20% em volume de NbC apresenta diminuição da densidade e aumento da perda de massa com a elevação da temperatura de sinterização de 1750°C para 1800°C (Fig. 3(b)). Quando se adiciona 10% em volume de NbC, a evolução da densidade é semelhante à observada na composição base, indicando que a interferência das partículas de NbC não é tão pronunciada como no compósito com 20% em volume de NbC.

Tabela III – Densidade das amostras sinterizadas forno de resistência de grafite

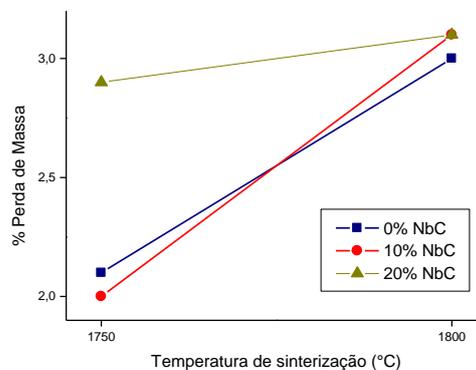
Amostra	Dt (g/cm ³)	Sinterização 1750°C/1h		Sinterização 1800°C/1h	
		%Dt	% perda de massa	%Dt	% perda de massa



CB	3,30	97	2,1	98	3,0
CB + 10%NbC	3,73	97	2,0	98	3,1
CB + 20%NbC	4,16	96	2,9	94	3,1



(a)

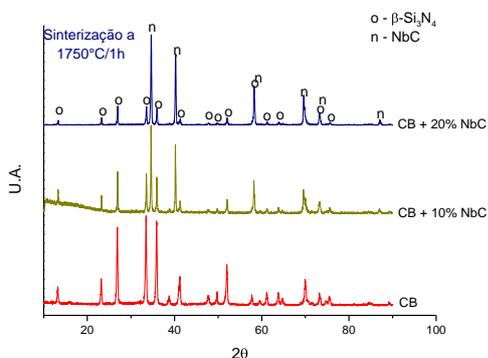


(b)

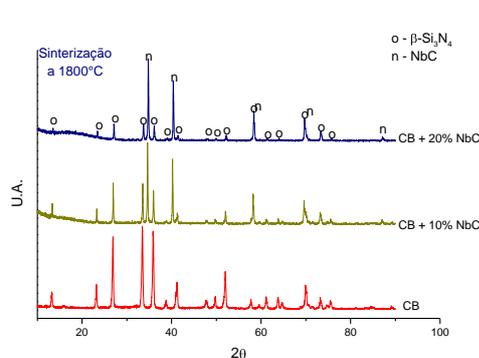
Figura 3 – Variação de densidade (a) e de perda de massa (b) em função da temperatura de sinterização

Os resultados de difração de raios X indicam que, nas condições de sinterização, houve completa transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ e as partículas de NbC permanecem inertes após a sinterização (Fig.4). Não foram identificados picos referentes à cristalização dos aditivos de sinterização.

As amostras sinterizadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura. A análise da superfície polida foi realizada sem ataque para verificar a homogeneidade das fases presentes. A Fig.5 apresenta micrografias obtidas do compósito com 10 e 20% em volume de NbC.



(a)



(b)

Figura 4 – Difração de raios X das amostras sinterizadas a (a) 1750°C e (b) 1800°C

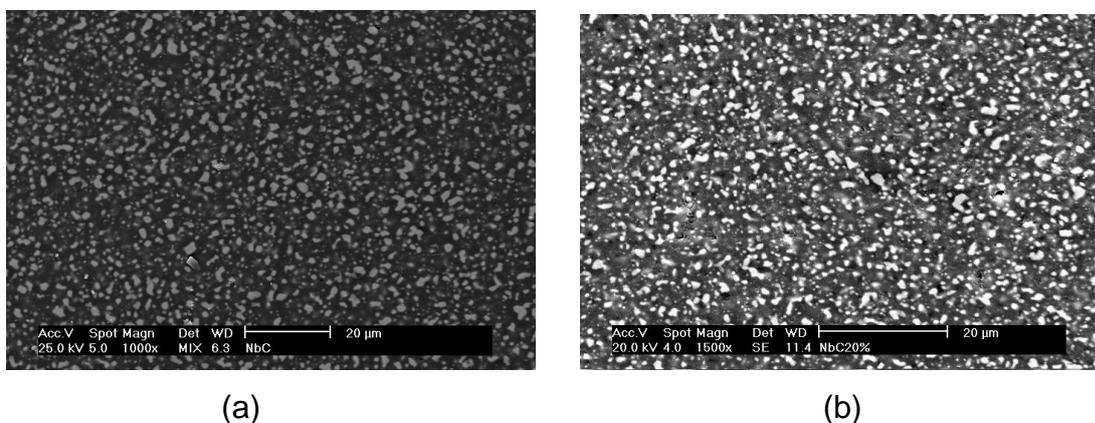


Figura 5 – Microestrutura dos compósitos sinterizados e polidos em suspensão de diamante até 1µm: (a) CB + 10% NbC; e (c) CB + 20% NbC.

A microestrutura das amostras polidas e atacadas é apresentada na Fig. 6. A Fig. 6 (a) apresenta a microestrutura típica de cerâmicas à base de Si_3N_4 : grãos alongados de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, (mais escuro) dispersos em matriz formada pelos aditivos de sinterização. Os grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, nos compósitos apresentam morfologia semelhante à observada nos grãos da composição base. As regiões mais claras nos compósitos, localizadas principalmente nos contornos de grão são partículas de NbC.

Em alguns grãos observa-se a estrutura “*core-rim*” (indicado por setas), ou seja, um grão no interior de outro grão⁽¹⁴⁾. Esse tipo de microestrutura ocorre devido aos grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, pré-existentes no pó de partida agirem como sítios nucleantes para os novos grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Durante a densificação podem ser considerados três mecanismos de nucleação dos grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. A primeira possibilidade é a nucleação homogênea de grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ a partir do líquido supersaturado. A segunda possibilidade é a nucleação heterogênea de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ nos grãos de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e a terceira possibilidade assume que não há nucleação e os grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ crescem a partir de grãos preexistentes no pó de Si_3N_4 . A estrutura “*core-rim*” também foi observada nos compósitos $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NbC}$.

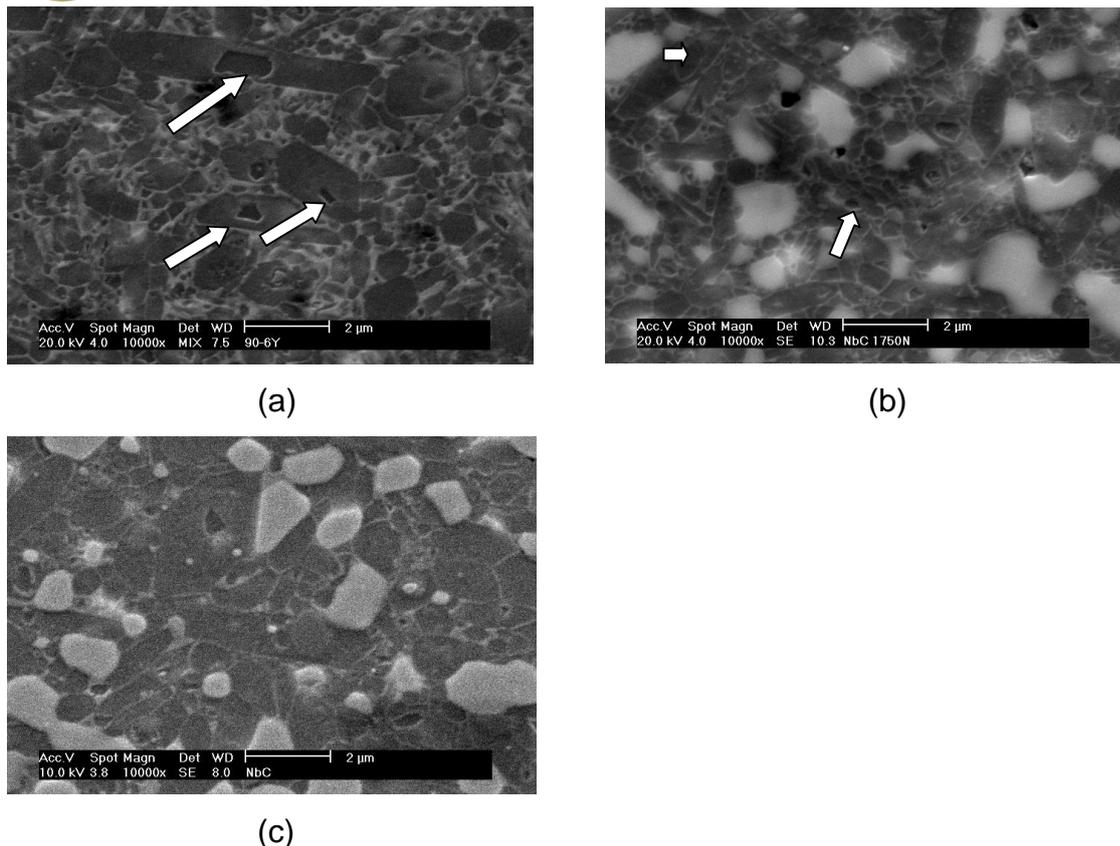


Figura VI – Microestrutura das amostras polidas e atacadas: (a) CB; (b) CB + 10% NbC; e (c) CB + 20% NbC

CONCLUSÕES

A adição de NbC influencia a sinterização do nitreto de silício. As partículas de NbC modificam a cinética da sinterização via fase líquida, característica das cerâmicas à base de nitreto de silício. Os processos que ocorrem durante a sinterização e que provocam a diminuição da retração em temperaturas de ~1500°C devem estar relacionada à presença de partículas de NbC.

Foi observada a completa transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄, indicando que a quantidade de líquido no sistema é suficiente. O NbC permanece como fase inerte.

A microestrutura dos compósitos apresenta grãos de β -Si₃N₄ e partículas de NbC nos contornos de grãos. É observada a estrutura do tipo “core-rim”, em todas as amostras.

REFERÊNCIAS



- (1) M.Herrmann, I.Schulz, W.Hermel, Chr. Schubert, A.Wendt; Z.Metalkd., 92, (2001) 788.
- (2) C. Wang, X. Pan, M. Rühle, F.L. Riley, M. Mitomo, J. Mat. Sci. 31, (1996) 5281.
- (3) Y.M. Chiang, D.Birnie III, W.D. Kingery, Physical Ceramics Principles, 1st Edition, John Wiley & Sons, New York, EUA, (1997).
- (4) A.Bellosi, G.N. Babini, In: Ceramic Materials and Components for Engines, Vol. 593-598, Ed. J.G. Heinrich and F. Aldiger, Weinheim, 2001, Vol. 593-598, pp.
- (5) A. Bellosi, F. Monteverde, S.Botti, S. Martelli, Mater. Scie. Forum 235-238, 3, (1997) 255.
- (6) F.C.Peillon, F. Thevenot, J.Euro.Ceram.Soc. 22, 3 (2002) 271.
- (7) D.S.Cheong, K-T.Hwang, C-S.Kim, Composite:part A. 30, 4, (1999) 425.
- (8) Ai,X., LI, Z.Q., Deng,J.X., Key Engineering Materials, 108-110 (1995) 53
- (9) Y.S.Song, D.O'.Sullivan, S.Hampshire, J.Mater.Proc.Tech. 56, 1-4, (1996) 346.
- (10) A.H.Rumbao, J.C.Bressiani, A.H.A.Bressiani; Anais do Third International Latin-American Conference on Powder Technology, Florianópolis, S.C., Novembro de 2001, p.572
- (11) R. M.R. P., "Obtenção e caracterização do compósito Al_2O_3 -NbC e o efeito da adição de Y_2O_3 na sua sinterização", Dissertação de mestrado, IPEN, 1999
- (12) J.F.Yang, T.Ohji, K.Niihara, J.Ceram.Soc.Japan, 109, 11 (2001) 920
- (13) J.F.Yang, Y.H.Choa, J.P.Singh, K.Niihara, J.Ceram.Soc.Japan, 106, 10 (1998) 951
- (14) G. Petzow, M.J.Hoffmann, Mat. Sci. Forum, (1989).



ABSTRACT

Silicon Nitride based ceramics has been deeply studied due to its excellent combination of thermomechanical properties. The low fracture toughness of silicon nitride makes, however, their use as structural ceramic quite limited. The use of a second phase as fibers, whiskers, particles or platelets seen to be a way of minimizing this problem. In this work, the sintering behaviour of silicon nitride based composites, with addition of 10 and 20% in volume of NbC and Al₂O₃ and Y₂O₃ as sintering additives, was investigated. The kinetics of sintering was studied by means of dilatometry. Changes in the sintering kinetics caused by NbC particles were found. It was observed the complete $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ transformation and the NbC particles stay as an inert phase during sintering.

Key-words: silicon nitride, composites, niobium carbide, sintering