

## ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO DE NITRETO DE SILÍCIO COM ADIÇÕES DOS ÓXIDOS DE LANTÂNIO, DE GADOLÍNIO E DE ALUMÍNIO

Cecília Chaves Guedes e Silva<sup>1</sup>, Ana Helena A. Bressiani<sup>2</sup> e José Carlos Bressiani<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Materiais - CTMSP - Est. Sorocaba-Iperó , km 12,5, Iperó-SP  
e-mail: cgsilva@net.ipen.br

<sup>2</sup>Divisão de Materiais Cerâmicos– IPEN - Travessa R, 400, São Paulo-SP  
e-mail: jbressia@net.ipen.br

### *RESUMO*

Neste trabalho, estuda-se a eficiência de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  em conjunto com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como aditivos de sinterização de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Para este estudo, fez-se primeiramente a análise dilatométrica das diversas composições e posteriormente a sinterização a  $1750^\circ\text{C}$  por 1 hora, em forno de resistência de grafite. Após a sinterização, determinou-se a densidade das amostras pelo método de Arquimedes e analisou-se a microestrutura por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A tenacidade à fratura foi determinada pelo método da impressão Vickers, sendo os valores obtidos maiores que  $4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ .

Palavras chave:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Sinterização, Microestrutura, Tenacidade à Fratura

### *ABSTRACT*

This paper presents the effect of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as sintering aids for  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Firstly, dilatometric analyses were performed for all compositions. Samples were sintered at  $1750^\circ\text{C}$  for 1 hour in a carbon resistance furnace. Final densities were determined by the Archimedes method and the microstructures were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive analysis (EDS). The fracture toughness was determined by using the indentation method, and  $K_{\text{IC}}$  values were greater than  $4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ .

Keywords:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Sintering, Microstructure, Fracture Toughness

## INTRODUÇÃO

Nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) tem um ótimo potencial como ferramentas de corte, componentes automotivos e materiais estruturais à alta temperatura devido as suas propriedades, tais como alta resistência mecânica, alta tenacidade, excelente resistência à corrosão, baixa densidade, alto módulo de elasticidade e alta dureza[1-4]. Entretanto, é muito difícil a densificação desse material devido às suas ligações covalentes e, conseqüentemente, ao baixo coeficiente de difusividade de seus elementos constituintes[3]. Por isso, para a obtenção de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de alta densidade sem aplicação de pressão, faz-se necessário o uso de aditivos formadores de fase líquida em quantidades variáveis[4].

Os aditivos de sinterização reagem com a sílica da superfície do pó do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , formando um líquido, onde ocorre a reação de dissolução do  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e a re-precipitação na fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Esta fase líquida permanece, após o resfriamento, nos contornos de grão como uma fase amorfa que vai controlar as propriedades do material a altas temperaturas[5]. É importante, portanto, entender o papel dos aditivos de sinterização na evolução microestrutural do material.

De acordo com algumas pesquisas, a adição de óxidos de terras raras eleva a viscosidade da fase intergranular e pode formar fases cristalinas durante o processo de resfriamento ou após tratamentos térmicos específicos, dando origem a materiais de elevada resistência mecânica a alta temperatura[6-10]. Além disso, a adição de óxidos de terras raras resulta no desenvolvimento de microestruturas com grãos finos, com elevada razão de aspecto, o que aumenta a tenacidade à fratura desses materiais[10]. Por isso, neste trabalho, utilizou-se  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  juntamente com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com aditivos formadores de fase líquida.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram usados como materiais de partida,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (M11, Hermann C. Starck) com 92,7% de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e uma área de superfície específica de  $14,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99,9% de pureza, A16 SG da Alcoa),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99,9% de pureza, Sigma), concentrado de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (71,8% em La, IPEN) e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99,9% de pureza, CDTN). Os pós foram misturados em moinho atritor durante 4 horas a 300 rpm, utilizando-se esferas, vaso e haste de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e álcool isopropílico como meio líquido. Após moagem, foi realizada a secagem e a desaglomeração dos pós em peneira malha 100 (0,149 mm de abertura). As quatro composições estudadas são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Composições estudadas.

composição	%massa de $\text{Si}_3\text{N}_4$	%massa de $\text{Al}_2\text{O}_3$	%massa de $\text{La}_2\text{O}_3$	%massa de concentrado de $\text{La}_2\text{O}_3$	%massa de $\text{Gd}_2\text{O}_3$
5A5L	90	5	5	-	-
5A5G	90	5	-	-	5
5ALG	90	5	2,5	-	2,5
5A5LC	90	5	-	5	-

Posteriormente, foram compactadas pastilhas por prensagem uniaxial (500 Kgf/cm<sup>2</sup>) e isostática a frio (2000 Kgf/cm<sup>2</sup>).

O estudo de densificação foi realizado por meio de um dilatômetro Netzsch com taxa de aquecimento e de resfriamento de 20°C/min até 1750°C, permanecendo nessa temperatura por 1 hora, em atmosfera de N<sub>2</sub>. Em seguida foi feita a sinterização de outras pastilhas verdes, em forno de resistência de grafite (Nukem GMBH 645) utilizando as mesmas condições do ensaio de dilatométrica.

A densidade das amostras foi determinada pelo método de Arquimedes, usando água destilada e foi comparada com a densidade teórica, calculada pela regra das misturas. A microestrutura foi analisada por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Para observação das amostras em microscópio eletrônico de varredura, as amostras foram previamente polidas e atacadas com NaOH fundido a 400°C por aproximadamente 20 minutos.

A tenacidade à fratura foi determinada pela equação 1, usando o método da impressão Vickers com carga de 50 N e tempo de 15s.

$$K_{1c} = 0.016 \left( \frac{E}{H_v} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \quad Eq. (1)$$

onde:

$K_{1c}$  = tenacidade à fratura (MPa.m<sup>1/2</sup>);

E = módulo de Young do material (GPa);

$H_v$  = Dureza Vickers (GPa);

P = carga aplicada (N) e

c = semi-diagonal da impressão Vickers + o comprimento da trinca (m).

As trincas foram medidas com o auxílio de um microscópio óptico e de um analisador de imagem (LECO - 2001). A razão de aspecto dos grãos foi determinada utilizando o mesmo analisador de imagens.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

As curvas de densificação obtidas por dilatométrica (Figura 1) mostram que a retração das amostras teve início a aproximadamente 1200°C e que ao atingir a temperatura de 1750°C praticamente toda a retração já havia ocorrido.

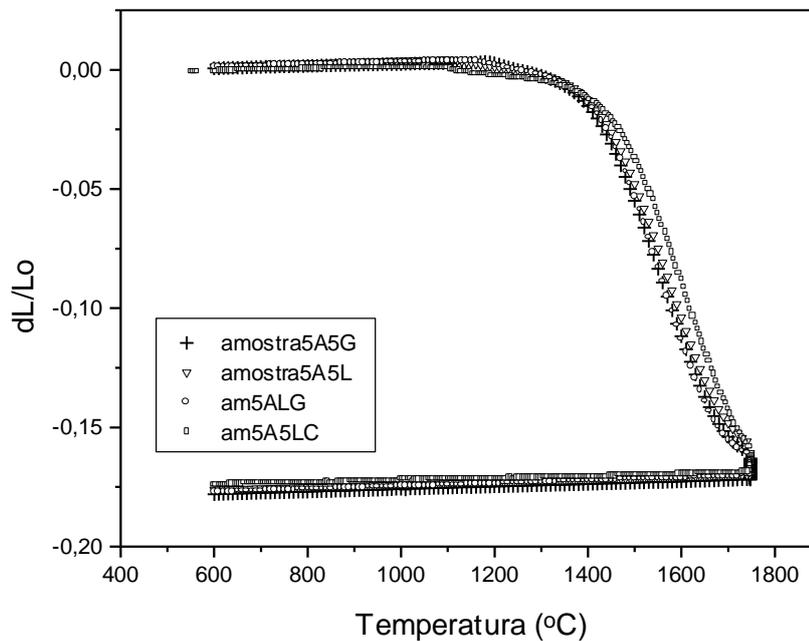


Figura 1: Curvas de densificação das amostras.

Os valores da densidade das amostras sinterizadas a 1750°C por 1 hora, em forno de resistência de grafite, são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Densidade das amostras após sinterização.

amostra	$\rho$ (%)
5A5L	96
5A5G	93
5ALG	95
5A5LC	96

A elevada porosidade presente nas bordas das amostras, ilustrada na Figura 4a, tem como consequência a formação de corpos menos densos. Isto ocorre devido à provável reação entre o carbono, proveniente dos componentes do forno de sinterização, com a sílica da superfície do pó de nitreto de silício, resultando em produtos voláteis como o CO e SiO diminuindo a quantidade de fase líquida nesta região[10]. Esta diminuição da fase líquida foi confirmada por uma análise de EDS que determinou uma quantidade duas vezes maior dos elementos dos óxidos adicionados no centro das amostras em comparação com a superfície.

A partir dos difratogramas de raios X, Figuras 2, observa-se que as amostras atingiram total transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ . A fase  $\text{Si}_2\text{ON}_2$ , resultante da reação da sílica superficial com o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , acima de 1700°C, foi identificada nas quatro amostras na região das bordas e no centro

de 5A5G. A fase  $\text{La}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$  foi identificada na borda da amostra 5A5LC.

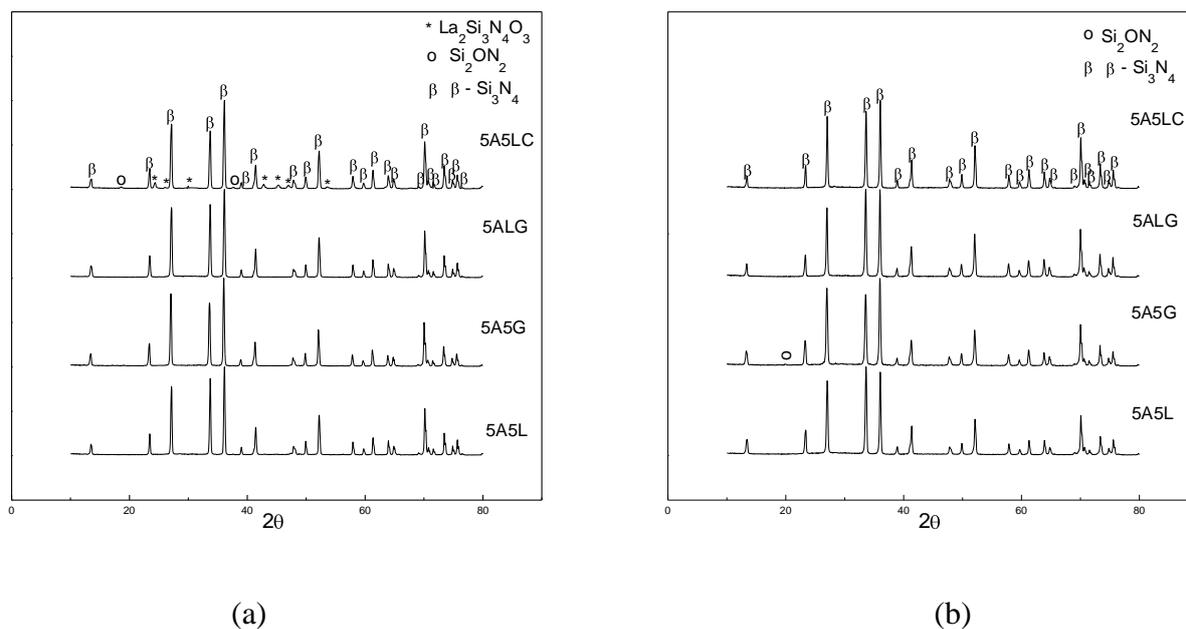


Figura 2: Difratomogramas de raios X: (a) borda e (b) centro das amostras estudadas.

A Figura 3 mostra que não houve dificuldade em medir o tamanho das trincas necessário para aplicação da equação 1 e determinação da tenacidade à fratura do material.

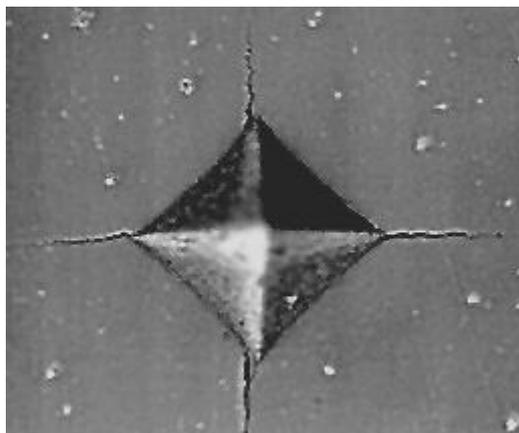


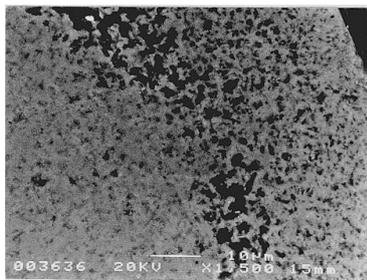
Figura 3: Impressão Vickers obtida por microscópio óptico (393 x).

Os valores de tenacidade à fratura não apresentaram grandes variações, já que a razão de aspecto (RA) dos grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  são bastante semelhantes (Tabela 3), indicando que a quantidade de fase vítrea e a viscosidade do líquido formado não diferiram muito no caso das composições estudadas.

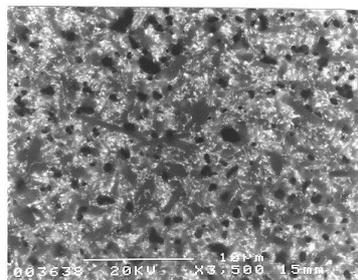
Tabela 3: Tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ) das amostras e razão de aspecto (RA) dos grãos.

amostra	$K_{Ic}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	RA
5A5L	4,63 ± 0,62	2,41±0,76
5A5G	5,21 ± 0,66	2,97±0,84
5ALG	4,88 ± 0,59	3,12±0,98
5A5LC	5,05 ± 0,69	3,00±0,86

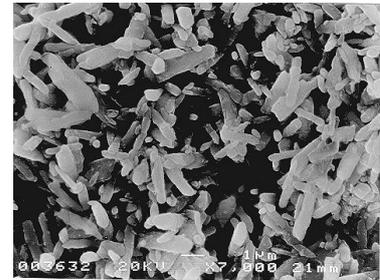
Micrografias eletrônicas das superfícies polidas e atacadas quimicamente estão ilustradas na Figura 4. A Figura 4b mostra que houve uma boa distribuição da fase amorfa (fase clara) e que os grãos de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (fase escura) estão bem distribuídos e uniformes. Com base nas Figuras 4c, 4d, 4e e 4f, observa-se que a forma e a distribuição dos grãos são uniformes para todas as amostras.



(a)



(b)



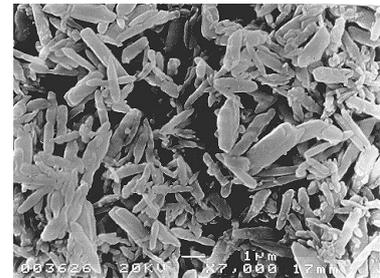
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4: Micrografias eletrônicas de varredura: (a) interface borda/centro, mostrando a grande diferença de porosidade entre a borda e o centro da amostra 5A5LC, por elétrons retroespalhados; (b) superfície polida da amostra 5A5G, onde pode-se observar a distribuição da fase amorfa e dos grãos de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, por elétrons retroespalhados; (c), (d), (e) e (f) superfície polida e atacada quimicamente das amostras 5A5L, 5A5G, 5ALG e 5A5LC, respectivamente, mostrando a forma e distribuição dos grãos de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, por elétrons secundários.

## CONCLUSÕES

Os óxidos adicionados como auxiliares de sinterização reagiram formando uma quantidade suficiente de fase líquida permitindo uma boa densificação com completa transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ . No caso da composição 5A5LC, durante o resfriamento, uma porcentagem da fase líquida cristalizou-se na fase  $\text{La}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ .

A tenacidade à fratura das amostras está dentro da faixa esperada para  $\text{Si}_3\text{N}_4$  denso obtido por sinterização normal

As micrografias eletrônicas de varredura mostram que as amostras apresentam microestrutura homogênea com boa distribuição da fase amorfa e grãos de  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bastante alongados .

## AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro do PADCT/FINEP e CNPq. A Ana Elis L. Cláudio, a Selma L. Silva, a Lea Sarita Montagna, a Rosa M. R. Pasotti e a Carlos Eduardo Teixeira.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TERAQ, N. and UKYO, Y. - **Diffusive phenomena in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics with MgO at the grain boundaries**. Journal of Materials Science Letters **15**, 51-52, 1996.
- [2] KAWAI, C. and YAMAKAWA, A. - **Effect of porosity and microstructure on the strength of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : designed microstructure for high strength, high thermal shock resistance, and facile machining**. J. Am. Ceram. Soc. **80(10)**, 2705-2708, 1997.
- [3] ROUXEL, T. and PIRIOU, B. - **Free silicon and crystallization in silicon nitride based ceramics and in oxynitride glasses**. J. Appl. Phys. **79(12)**, 9074-9079, 1996.
- [4] TUNABOYLU, B. and VARNER, J.R. - **Pressureless sintering and characterization of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  containing  $\text{La}_2\text{O}_3$ -SrO as an additive**. Journal of Materials Science Letters **14**, 1249, 1995.
- [5] HIROSAKI, N.; AKIMUNE, Y. and MITOMO, M. - **Effect of grain growth of  $\beta$ -silicon nitride on strength, Weibull modulus, and fracture toughness**. J. Am. Ceram. Soc. **76(7)**, 1892-1894, 1993.
- [6] SUN, W.Y.; TU, H.Y.; WANG, P.L. and YAN, D.S. - **Nitrogen-rich liquid phase regions**

**in the Ln-Si-Al-O-N (Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, Er and Yb) systems.** Journal of the European Ceramic Society **17**, 789-796, 1997.

- [7] DREW, R.A.L. - **Silicon nitride and sialon ceramics - a review.** Canadian Metallurgical Quartely **27(10)**, 59-64, 1988.
- [8] SANDERS, W.A. and MIESKOWSKI, D.M. - **Strength and microstructure of sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with rare-earth oxide additions.** Am. Ceram. Soc. Bull. **64**, 304-309, 1985.
- [9] GREIL, P.; BRESSIANI, J.C. and PETZOW, G. - **Crystallization of Y-Al-garnet in pressureless sintered β-sialon materials.** Ceramic Components for Engine, edited by Shigeyuki Someja, Eiko Kanoi, Ken-Ichiro Ando, KTK Scientific Publishers, Tokyo, 1983, p.p. 228-235.
- [10] FERREIRA SILVA, R.R. - **Cinética de sinterização e desgaste de pastilhas de corte dos sistemas Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>-AlN.** Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, Portugal, 1992.