

# TRANSFORMAÇÃO $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> E EVOLUÇÃO DA MICROESTRUTURA DO NITRETO DE SILÍCIO SINTERIZADO A BAIXAS PRESSÕES

Jamil Duailibi Fh. (\*) e José Carlos Bressiani (\*\*)

(\*) Instituto Nacional de Tecnologia-INT. Av. Venezuela, 82. 20081-310, Rio de Janeiro-RJ.

(\*\*) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN. Cidade Universitária, São Paulo-SP.

## RESUMO

*No presente estudo buscou-se otimizar as propriedades mecânicas de cerâmicas à base de nitreto de silício sinterizadas a baixas pressões via interferência na transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e no crescimento de grão da fase  $\beta$ . Foi observado que a adição de ferro exerce forte influência na transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ , proporcionando o surgimento de uma quantidade apreciável de núcleos  $\beta$  que, sob condições apropriadas de temperatura e tempo, resultam em microestruturas mais homogêneas, com grãos apresentando alta razão de aspecto e baixo grau de crescimento anormal. O refinamento da microestrutura gerou melhoria considerável nas propriedades mecânicas, em particular na tenacidade à fratura- $K_{IC}$ , em função da obtenção de reforço "in situ".*

## INTRODUÇÃO

Devido às características das ligações presentes, a obtenção de cerâmicas densas à base de nitreto de silício só é possível pela adição de elementos ou compostos formadores de fase líquida em quantidades variáveis, dependendo do processo de sinterização utilizado. A utilização da prensagem à quente e isostática à quente permite reduzir de forma significativa o teor de aditivos de sinterização, levando à obtenção de produtos com excelentes propriedades térmicas e mecânicas, porém a custos elevadíssimos [1-3]. Dada às dificuldades inerentes ao emprego das referidas técnicas em processos industriais de larga escala, o uso de rotas que dispensem a utilização de altas pressões tem sido objeto de intensas pesquisas [4-7].

Em função das limitações em termos da redução na quantidade e na utilização de aditivos mais refratários nos processos de sinterização do nitreto de silício a baixas pressões, o presente estudo teve como ponto focal a *morfologia e distribuição de tamanho de grão* para a melhoria das propriedades mecânicas, quando se buscou otimizar a microestrutura do material via interferência na transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e no crescimento de grão da fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que, devido à sua forma acicular, é responsável pelas características de elevada resistência mecânica e pela relativamente alta tenacidade à fratura.

Face à constatação que o ferro durante a nitretação direta do silício acelera a reação de nitretação propriamente dita e promove a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [8-10], buscou-se verificar o papel deste elemento no desenvolvimento microestrutural da fase  $\beta$  e,

consequentemente, nas propriedades mecânicas das cerâmicas à base de nitreto de silício obtidas via sinterização normal, a qual se constitui em uma rota de processamento relativamente simples e de baixo custo.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram utilizados nitreto de silício de alta pureza já contendo 5% em peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 5% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ube Kousan Co., Grade SN-COA, Fe < 100 ppm, fase  $\alpha > 95\%$ , superfície específica de 10,8m<sup>2</sup>/g e grãos equiaxiais), ferro silício contendo cerca de 20% de ferro, fornecido pela Cia Siderúrgica Nacional-CSN, e silício grau eletrônico (Osaka Titanium Co, Grade OCR-100, com impurezas < 100 ppb). Além da composição básica contendo apenas ítria e alumina, foram preparadas misturas com teores de ferro silício variando entre 0,25 e 2,00% em peso e de silício variando entre 0,25 e 1,00% em peso.

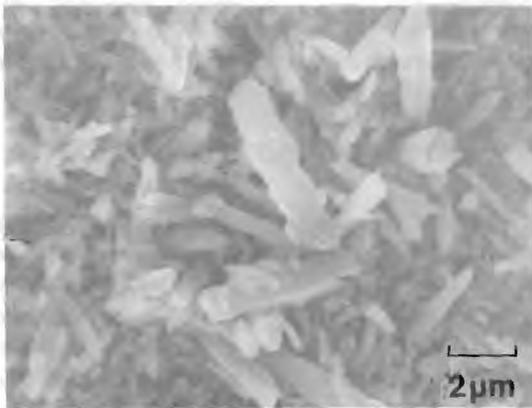
Todas as composições foram moídas em moinho atritor durante 6 horas, utilizando-se álcool etílico PA como fluido [11]. Após secagem e desagregação das misturas, os corpos-de-prova foram conformados por prensagem uniaxial a 60 MPa e submetidos à prensagem isostática a 200 MPa. Após a eliminação do plastificante em forno tipo mufla a 600°C, as amostras foram sinterizadas em forno de grafite a 1700°C sob 2 atm de pressão de N<sub>2</sub>, variando-se o tempo de patamar entre 15 e 90 minutos.

Para a análise da evolução da transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por meio da difração de raios-x e seguindo procedimento recomendado por Gazzara e Messier [12],

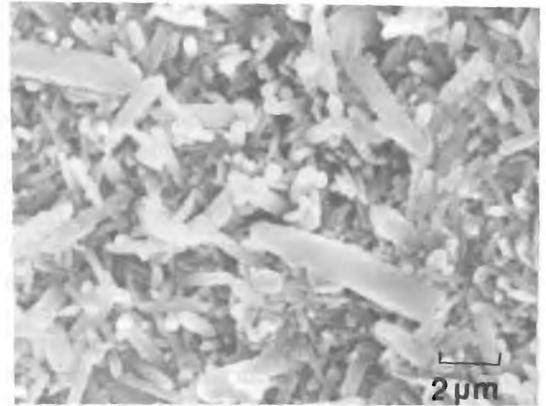
determinou-se a relação  $I_{\beta}/(I_{\beta} + I_{\alpha})$  correspondentes às reflexões mais intensas das respectivas fases, em amostras tratadas termicamente entre 1500°C a 1575°C. A observação das microestruturas foi realizada em microscópio eletrônico de varredura, em corpos-de-prova polidos com pasta de diamante até 2,5µm e sobre atacadas com hidróxido de sódio fundido a 350°C durante cerca de 4 minutos [13]. Este tipo de ataque elimina a fase vítrea presente no contorno de grão, permitindo a observação do tamanho, forma e distribuição de tamanho dos grãos da fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A densidade dos produtos sinterizados foi determinada pelo método de Archimedes. A tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) foi determinada pelo método da indentação em amostras polidas em pasta de diamante de 15 a 2,5µm, utilizando uma carga de 98N em indentador Vickers e segundo a equação de Anstis, Chantikul, Lawn e Marshall [14], e corrigidas com respeito à porosidade.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise das microestruturas referentes às composições ensaiadas nas diferentes condições de sinterização, mostrou que todas as amostras correspondentes à composição básica e às composições contendo apenas silício, apresentaram crescimento anormal dos grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, como pode ser visto, a título de exemplo, na Figura 1. As amostras contendo ferro silício apresentaram, por outro lado, grãos menores e distribuídos de forma mais homogênea, com uma razão de aspecto (comprimento/ espessura) nitidamente maior que a da composição básica e demais composições contendo silício, conforme mostrado na Figura 2. Esta diferença de comportamento em relação às demais composições torna-se mais acentuada com o aumento do teor de ferro silício e do tempo de sinterização.

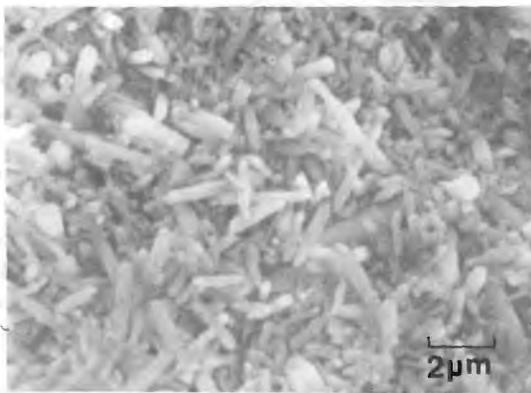


(a)

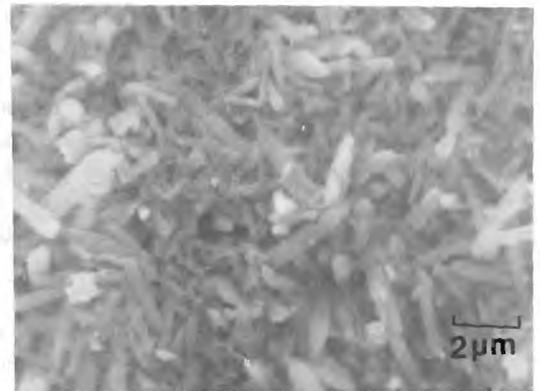


(b)

Figura 1 - Microestrutura de amostras sinterizadas a 1700°C - 60 minutos: (a) Sem adições; (b) 1,0% de Silício.



(a)



(b)

Figura 2 - Microestrutura de amostras sinterizadas a 1700°C - 60 min.: (a) 1,0% de ferro silício; (b) 2,0% de ferro silício.

Os difratogramas de raios-x das amostras tratadas a 1500°C/10 min., temperatura onde já aparecem as reflexões mais intensas da fase  $\beta$ , mostraram variações bem perceptíveis na altura dos picos de difração destas reflexões, conforme pode ser visto, a título de exemplo, na Figura 3. A partir da composição com 0,5% de ferro silício melhorou substancialmente a definição das reflexões da

fase  $\beta$ , verificando-se para as composições com 1,0% e 2,0% um aumento de cerca de 30% na altura do pico de difração correspondente ao plano [210] em relação à composição sem adições. A influência da adição de ferro silício sobre a microestrutura da fase  $\beta$  foi claramente observada em todas as condições de sinterização, conforme pode ser visto, a título de exemplo, na Figura 4.

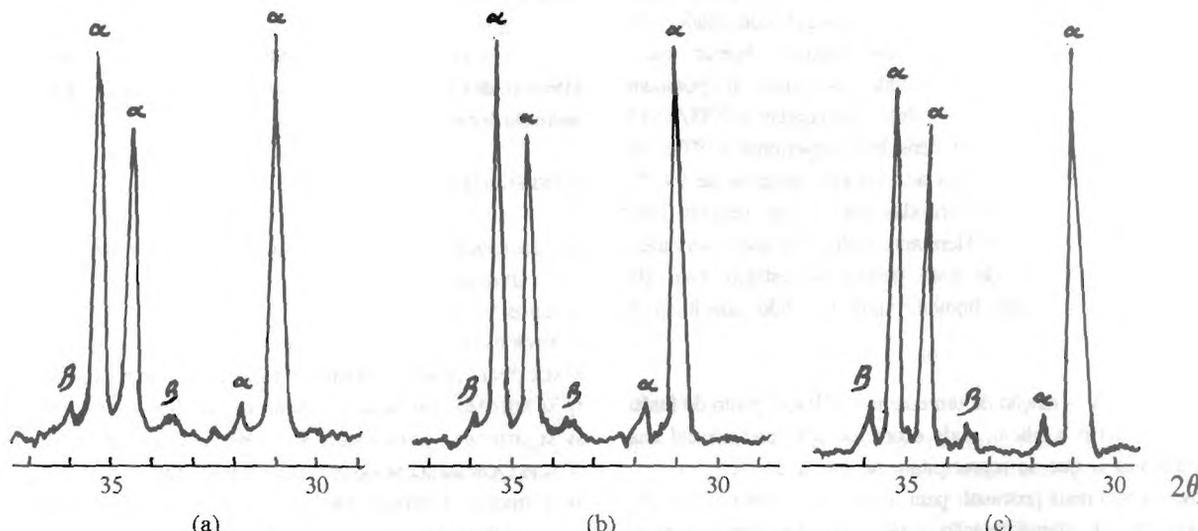


Figura 3 - Difratogramas de raios-X de amostras tratadas a 1500°C/10 min.: (a) Sem adições; (b) 0,5% Si; (c) 2,0% SiFe<sub>x</sub>

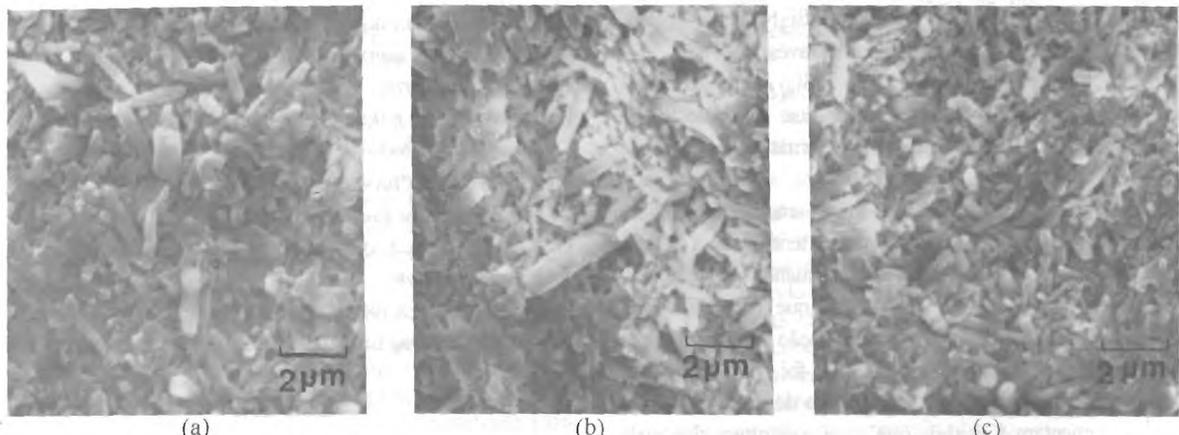


Figura 4 - Microestruturas de amostras sinterizadas a 1700°C/15 min.: (a) Sem adições; (b) 1,0% Si; (c) 2,0% SiFe<sub>x</sub>

O percentual da fase  $\beta$  presente em amostras tratadas entre 1500°C e 1575°C é fornecido na Tabela 1. As diferenças no percentual de fase  $\beta$  passam a ser menores à medida que aumenta a temperatura, uma vez que a 1650°C a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> praticamente já se completou, conforme constatado em amostras sinterizadas a partir de 1650°C, e por Smith e Quackenbush [15] para o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> contendo itria e alumina.

Tabela 1 - Quantidade da Fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (10 min.)

T (°C)	Sem	% FERRO SILÍCIO			% SILÍCIO	
	Adições	0,25	1,0	2,0	0,5	1,0
1500	5	6	8	8	4	6
1550	16	19	21	22	20	16
1575	24	24	24	24	19	18

O fator mais importante, a nosso ver, é o aparecimento de um grande número de núcleos  $\beta$  no estágio inicial da transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ . No caso da adição de ferro silício, a evolução microestrutural ocorre, portanto, a partir da quantidade de núcleos adicionais formados no referido estágio, sendo indicativo da ocorrência de nucleação heterogênea da fase  $\beta$ . Com o aumento da densidade de tais núcleos, um grande número de grãos  $\beta$  cresce ao mesmo tempo, gerando uma microestrutura mais fina, conforme constatado nas microestruturas apresentadas neste trabalho. Apesar terem apresentado microestruturas onde os grãos  $\beta$  possuem pequenas dimensões, as amostras sinterizadas a 1700°C-15 min. possuem valores de densidade superiores a 97% da densidade teórica, próximas aos valores máximos de 99,2% obtidos nas amostras sinterizadas em maiores tempos. Este fato está de acordo com Hermann et alii [16], que observaram que o crescimento de grão ocorre no estágio final da sinterização via fase líquida, após ter sido concluída a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ .

A formação de um eutético de baixo ponto de fusão rico em ferro e silício, onde ocorre solução preferencial das partículas  $\alpha$  que se reprecipitam na forma de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, é o mecanismo mais provável para explicar o efeito da adição do ferro na transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Da mesma forma, acreditamos que, além do mecanismo proposto por Moulson [10] para a formação do  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> durante a nitretação direta do silício na presença de ferro - quando o  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seria formado pelo reação do N<sub>2</sub> que se difunde através do FeSi<sub>x</sub>( $\ell$ ), ocorreria também a solução no FeSi<sub>x</sub>( $\ell$ ) do  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> previamente formado pela reação em fase vapor do Silício com o N<sub>2</sub>, reprecipitando-se a seguir na forma de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Ensaio realizados em todas as amostras mostraram uma correlação direta entre os valores da tenacidade à fratura- $K_{IC}$  com a forma e distribuição de tamanho dos grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Nas condições de sinterização que proporcionaram altas densidades e/ou onde a combinação dos parâmetros tempo e temperatura de sinterização foi suficiente para promover um maior nível de crescimento de grão, os valores de  $K_{IC}$  aumentam à medida que a microestrutura fica mais fina e uniforme, coincidindo com o aumento do teor de SiFe<sub>x</sub>. Obteve-se uma tenacidade à fratura de 6,1 MPa·m<sup>1/2</sup> para a composição contendo 1,0% de ferro silício sinterizada a 1700°C/60 min., cerca de 30% superior ao valor verificado para a composição básica sinterizada nas mesmas condições.

## CONCLUSÕES

Foi observado que o ferro exerce influência significativa na transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, proporcionando o

surgimento de uma quantidade apreciável de núcleos da fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que, sob condições apropriadas de temperatura e tempo, resultam em microestruturas mais homogêneas, com os grãos apresentando alta razão de aspecto e baixo grau de crescimento anormal, proporcionando melhorias significativas na tenacidade à fratura do material.

## AGRADECIMENTOS

À PUC/Rio pelo uso do MEV, e a Débora T. Rezende e Márcia G. de Oliveira, bolsistas do RHA/CNPq pelo apoio durante a realização da parte experimental.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) D. R. JOHNSON & I. O. STIEGLER. *Advanced Materials & Processes*, p. 55-61, Sep. 1990.
- 2) P. BOSCH. *La Research*, 18 (185): 170-8, Fev. 1987.
- 3) P. VICENZINI, *Ceramurgia*, 16(1):3-29, gen./feb./1986.
- 4) M.K. CINIBULK and G. THOMAS. *J. Am Ceram. Soc.*, 1990, 73(6), p. 1606-12.
- 5) M. MITOMO. *Adv. Ceramics II*. S. Somiya Ed, Elsevier Applied Sci., 1986.
- 6) M. MITOMO. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75 (1), p.103-8.
- 7) G. PETZOW and M.J. HOFFMAN. *Mater. Sci Forum*, 1993, V. 12-15, p. 91-102.
- 8) G. ZIEGLER, J. HEINRICH & G. WOTTING. *J. Mater. Sci.*, 22 (1987), p. 3041-3086.
- 9) M. MITOMO. *J. Mater. Sci.*, 12: 273-6 (1977).
- 10) A. J. MOULSON. *J. Mater. Sci.*, 14 (1979), p. 1017 - 1051.
- 11) T. RABE and D. LINKE. *Ceramic International*, 1992, 18, p.161-666.
- 12) C.P. GAZZARA and D.R. MESSIER. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56 [9], 777-80 (1977).
- 13) U. TÄFFNER, M.J. HOFFMANN and M. KRÄMER. *Pract. Met.*, 27, 385-90 (1990).
- 14) G.R. ANSTIS, P. CHANTIKUL, B.R. LAWN and D.B. MARSHALL. *J. Am. Ceram. Soc.*, 64[9], 533-538 (1981).
- 15) J.T. SMITH and C.L. QUACKENBUSH. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59 [5], 529-32 (1980).
- 16) M. HERRMANN, S. HESS, H. KESSLER, J. PABST and W. HERMEL. In: *Sci. of sintering*. Ed. by D.P. Uskokovic et al. Plenum Press, N. York, 1992.

## SUMMARY

In the present work the attention was concentrated on the microstructure optimization by the interference over the  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> transformation and grain size distribution of  $\beta$  grains. It was observed that iron has a significant influence on the  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> transformation, allowing the formation of a great number of  $\beta$ -phase nuclei that, under appropriated conditions of temperature and time, resulting in a more homogeneous microstructure, in which the grains present a high aspect ratio and a low degree of abnormal grain growth, achieving an in situ reinforcement.