

OBTENÇÃO DO COMPÓSITO 3Y-TZP/Si₂N₂O POR SINTERIZAÇÃO SEM PRESSÃO

CARLOS AUGUSTO XAVIER SANTOS(*),MOTOZO HAYAKAWA (**) E JOSÉ CARLOS BRESSIANI (***)
Av. José odorizzi, 1555 - Assunção - São Bernardo do Campo - carloasantos@sp.senai.br

(*ESCOLA SENAI MARIO AMATO, (**)TOTTORI UNIVERSITY, JAPAN, (***)IPEN/USP

Resumo

A adição de Si₃N₄ e de SiC em uma matriz de Y-TZP é muito interessante porque conduz à formação do oxinitreto do silicone e aumenta as propriedades mecânicas, mas o incremento das propriedades é limitado por diversas dificuldades que apareceram durante processar e se aquecer destes materiais. Este artigo estuda o composto sinterizado sem pressão de Y-TZP/Si₂N₂O que mostra o comportamento de 20vol%Si₃N₄-SiC quando adicionado na matriz de YTZP e aquecido sob nenhum sistema da pressão. O Al₂O₃ e Y₂O₃ foram usados como dae (dispositivo automático de entrada) sinterizado. A mistura foi moída e moldada pela pressão isostática fria. As amostras foram aquecidas em 1500^o, em 1600^o e em 1700^oC x em 2h sem pressão sob circunstâncias atmosféricas usando o cama-pó Si₃N₄. As amostras foram caracterizadas por XRD. A formação de SiON₂ foi observada no material sinterizado devido à reação entre o nitreto e o carбето com matriz de Y-TZP.

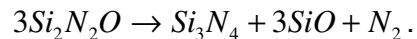
Palavras –chaves: Zirconia; nitreto; carбето; oxinitreto.

INTRODUÇÃO

As cerâmicas podem apresentar elevada resistência mecânica à temperatura ambiente e manter esta resistência até altas temperaturas, mesmo em atmosferas de extrema agressividade para os metais. Um exemplo de material para as aplicações acima descritas é a zircônia, pois apresenta excelentes propriedades mecânicas, tais como elevada tenacidade e dureza, à temperatura ambiente. No entanto, acima de 1000°C, estas propriedades se degradam em função da temperatura agir negativamente sobre o mecanismo de tenacificação por transformação induzida por tensão da matriz, responsável por essas propriedades. A adição de outros materiais cerâmicos à zircônia tem se tornado, então, um tema interessante, pois visa a melhoria da resistência do material tanto na temperatura ambiente quanto à medida em que a temperatura aumenta. O oxinitreto de silício $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ pode ser um bom candidato a assumir essa função, pois suas características são semelhantes às aquelas apresentadas pelo Si_3N_4 para aplicação em trabalhos que requerem alta performance, em condições de alto impacto, resistência ao desgaste e variações de temperatura, tais como as ferramentas de corte e abrasivos. Um dos grandes problemas na utilização do $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ é o processamento dos materiais compósitos obtidos com sua utilização, pois tratam-se de cerâmicas altamente covalentes. Como o custo é elevado, cresce, então, o interesse em se obter uma cerâmica que possua boas propriedades a um custo mais baixo. O estudo da introdução de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ em uma matriz de zircônia estabilizada com ítria Y_2O_3 por um processo de sinterização sem pressão pode ser uma alternativa para sanar algumas dificuldades de processamento com controle da atmosfera (1).

Oxinitreto de silício é um material não-tóxico, que consiste de 3 elementos que são os elementos mais abundantes na crosta terrestre (2). É realmente uma cerâmica técnica com superior resistência química e resistência à oxidação em ambientes de altas temperaturas. Suas aplicações incluem ferramentas de corte, partes de desgaste e componentes de motores (3). Na prática, porém, esta cerâmica tem seu uso limitado devido às dificuldades encontradas na sua síntese convencional e nos métodos de densificação. Estas dificuldades podem ser resumidas por: (1) processos de aquecimento em altas temperaturas por longos períodos de tempo; (2) presença de fases secundárias, principalmente o nitreto de silício nas fases alfa e beta; silício e sílica também estão freqüentemente presentes. Um dos grandes problemas na obtenção do composto em altas temperaturas, com a cinética de sinterização em fase líquida, é a decomposição do

oxinitreto de silício, que é proeminente acima de 1650°C e que ocorre via reação do tipo (2, 4):

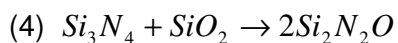
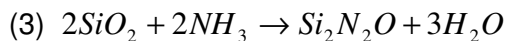
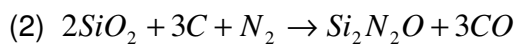
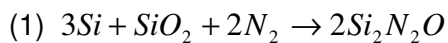


A reação de sinterização de materiais à base de oxinitreto de silício é, em alguns aspectos, semelhante à sinterização do nitreto de silício: os dois materiais têm ligações altamente covalentes e exigem alta temperatura de sinterização. Isto necessita de alta pressão do nitrogênio para manter o sistema termodinamicamente estável e implica no uso de óxidos aditivos, formando um líquido com um ponto de fusão baixo o suficiente para permitir a sinterização sem dissociação excessiva (5). A reação de sinterização do Si_2N_2O envolve, contrário à sinterização do Si_3N_4 , um teor de cerca de 50% de SiO_2 , no qual os grãos de Si_3N_4 se dissolvem e os grãos de Si_2N_2O precipitam e crescem (6). A presença de SiO_2 é necessária para fabricar cerâmicas de oxinitreto com alta densidade por sinterização sem pressão. A cinética para este processo é conhecida por ser lenta, principalmente devido à alta viscosidade da sílica pura fundida em comparação com os eutéticos normalmente formados com os aditivos e/ou impurezas durante a sinterização do Si_3N_4 . A nucleação pode ser aumentada pela adição de alguns cristais de Si_2N_2O em pequenas quantidades. Perda de massa durante a sinterização pode ser reduzida pelo aumento da pressão de nitrogênio, combinado com um leito protetor de pó da mesma composição ao redor do material a ser sinterizado (6). Por causa destas dificuldades na fabricação de uma cerâmica de Si_2N_2O , completamente densificada, as propriedades características da estrutura têm sido pouco investigadas, uma vez que os materiais obtidos têm quantidades significativas de uma segunda fase e substancial porosidade.

A degradação da resistência em altas temperaturas parece ser inevitável devido à presença dessa grande quantidade de fase vítrea intergranular no material sinterizado (7). Estudos foram realizados com misturas equimolares de Si_3N_4 e SiO_2 e a adição de 5% de Al_2O_3 . A sílica forma um líquido com a alumina a aproximadamente 1500°C. A densificação é obtida pelo processo de solução de α - Si_3N_4 e reprecipitação de β - Si_3N_4 no meio líquido formado. A formação de Si_2N_2O não é observada no estágio inicial de densificação mas, à medida em que aumenta a formação de oxinitreto, há um aumento da densificação. A quantidade de fase líquida pode decrescer com a formação de oxinitreto, pois ele é formado a partir da reação do β - Si_3N_4 com a sílica no líquido (8). A formação de Si_2N_2O é acompanhada de um crescimento exagerado de grão ocasionado pela natureza anisotrópica da estrutura do cristal. Isto sugere que é necessário densificar os

materiais em baixas temperaturas por um mecanismo de solução e reprecipitação de Si_3N_4 para obter uma cerâmica de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ com alta densidade (7).

Oxinitreto de silício é descrito como um composto cristalino com densidade de $3,10\text{g/cm}^3$ (2). Cerâmicas de oxinitreto de silício podem, em princípio, ser preparadas por dois diferentes métodos. Um método consiste na sinterização de SiO_2 , Si_3N_4 e aditivos de sinterização apropriados, obtendo o $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. A produção de oxinitreto de silício é dada pela mistura equimolar de sílica e nitreto de silício, conforme diagrama da Figura 8. Outro método consiste em utilizar o $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ presintetizado juntamente com aditivos de sinterização. A segunda técnica parece ser mais vantajosa, pois permite um processamento mais simples, embora a dureza deste material altamente covalente torne o processo bastante caro. De acordo com Bergman (8), as seguintes rotas têm sido utilizadas para preparar pós de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$:



A reação carbotérmica apresentada na reação 2 foi aplicada para produção de oxinitreto de silício com baixo custo (8). A rota da reação 4 envolve uma reação direta entre a sílica e o nitreto de silício. No entanto, mesmo que a previsão termodinâmica aponte um início de reação a aproximadamente 1140°C , esta reação é extremamente lenta (6, 9). O pó de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ tem, então, que ser preparado com a adição de Al_2O_3 ou MgO , acelerando a reação pela formação de fase líquida. No estudo feito por Huang et al (9), uma mistura equimolar de SiO_2 e Si_3N_4 , com a adição de $3_{\text{mol}}\%$ de Al_2O_3 , resultou em 75% de conversão para $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ a 1700°C .

A cristalização do $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ é um processo que consiste em três etapas. Primeiro o α - Si_3N_4 é dissolvido no meio fundido contendo silício, nitrogênio e oxigênio que, em segundo lugar, propiciam a nucleação e a cristalização do $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ para, finalmente, levarem ao crescimento do cristal (10). Por causa da alumina contida, o líquido formado tem uma viscosidade maior e o crescimento do $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ bem como a transformação de α para β no nitreto de silício encontram dificuldade maior do que em líquidos contendo Y_2O_3 ou MgO (10, 11). O aumento da temperatura leva à dissolução do nitreto de silício no líquido formado pela sílica e óxidos metálicos. As partículas de nitreto de silício voltam a precipitar, mas na forma beta, de morfologia alongada. O excesso de metais, tais como

ítrio e alumínio, leva à formação de uma fase vítrea de Y-Si-Al-O, rica em nitrogênio. Esse ambiente faz com que a reação se desloque para a formação de oxinitreto de silício. O interesse na verificação das propriedades listadas acima para o oxinitreto, aliadas às propriedades apresentadas pela matriz de zircônia, foi a base para o estudo da obtenção de um compósito de zircônia estabilizada com 3_{mol}% de Y₂O₃ e Si₂N₂O.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizada zircônia estabilizada com ítria - 3YTZP (3_{mol}%Y₂O₃, com tamanho médio de partículas de 0,42µm, Daiichi Kigen Kagaku Co., Japan); α-Si₃N₄ (com tamanho médio de partículas de 0,58µm, Shin-Etsu Co., Japan); β-SiC (com tamanho médio de partículas de 0,28µm, Ibiden, Japan). Como aditivos de sinterização foram utilizados α-Al₂O₃ (99,99%, TaiMei Co., Japan) e Y₂O₃ (99,9%, Shin-Etsu Co., Japan). Uma mistura contendo α-Si₃N₄ com 20_{vol}%β-SiC, 4% Al₂O₃ e 1% Y₂O₃ foi adicionada, também na proporção de 20_{vol}%, à matriz de zircônia estabilizada com 3_{mol}%de Y₂O₃, chamada aqui de 3YTZP. A mistura foi homogeneizada em moinho de bolas de zircônia por 2 horas, utilizando-se etanol como veículo de moagem, seca a 110°C, prensada isostaticamente a frio com uma pressão de prensagem de 200MPa e sinterizada a 1500°C, 1600°C e 1700°C, com patamar de 2 horas. A sinterização foi conduzida em atmosfera ambiente, utilizando-se a caixa de alumina contendo o leito de α-Si₃N₄ envolvendo as amostras para evitar parcial oxidação. As fases cristalinas presentes foram caracterizadas por difração de raios-X. A verificação da estabilidade da matriz (fase tetragonal presente) foi feita utilizando as seguintes condições da difração de raios-X: largura de amostragem de 0,0100°, velocidade de varredura de 0,2500°/min e intervalo de varredura 70 a 76 (2θ). Neste intervalo têm-se os picos característicos para os eixos a e c.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 1 apresenta as curvas de difração de raios-X realizadas nas pastilhas de α - Si_3N_4 , β -SiC e α - Si_3N_4 com 20_{vol}% β -SiC, todas com adição de 4_{wt}% Al_2O_3 e 1_{wt}% Y_2O_3 , prensadas e sinterizadas por 2 horas a 1700°C em um leito de α - Si_3N_4 .

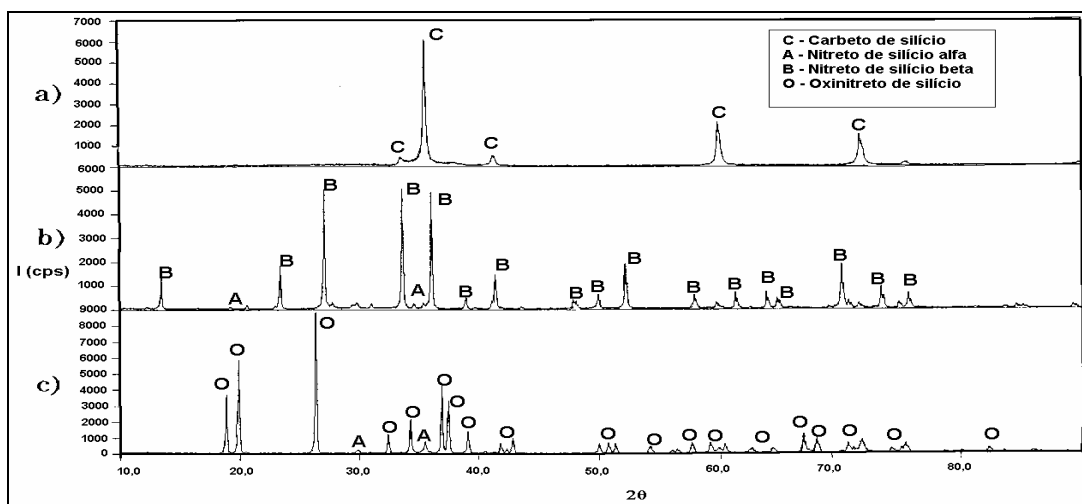
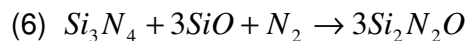
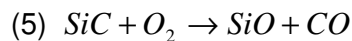


Figura 1 – Curva de difração de raios X das pastilhas sinterizadas a 1700°C contendo 1% de Y_2O_3 e 4% de Al_2O_3 : a) β -SiC; b) α - Si_3N_4 e c) mistura de α - Si_3N_4 com 20_{vol}% de SiC

A observação das curvas de difração mostra que não há alteração de composição para o carbeto de silício quando comparado com a difração do pó de β -SiC apresentada na Figura 1. No caso de nitreto de silício, verifica-se a transformação de fase alfa para fase beta quando aquecido a 1700°C com os aditivos de sinterização. Essa transformação indica a presença de fase líquida, uma vez que esta transformação trata-se de um mecanismo de solução e reprecipitação (11, 12). A fase líquida é formada a partir dos aditivos de sinterização Al_2O_3 e Y_2O_3 . Importante ressaltar que esta transformação de alfa para beta não foi observada na sinterização da pastilha de α - Si_3N_4 , estudada na escolha do meio de sinterização, em trabalho prévio, que não continha os aditivos (1). A análise do difratograma de raios-X da pastilha feita com a mistura de α - Si_3N_4 e β -SiC, juntamente com os aditivos de sinterização, apresentado na Figura 1c, mostra a formação de oxinitreto de silício, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, não observada com o aquecimento dos pós separadamente. Isso permite inferir que a presença de SiC é importante para que a reação de produção de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ se desenvolva. Niihara (12, 14), em seu estudo sobre a formação de nanocompósitos, observou que as partículas de SiC dispersas em uma matriz de Si_3N_4 agem como um núcleo para a formação e crescimento de β - Si_3N_4 no processo de

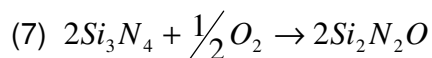
solução-difusão-reprecipitação (14). Emoto et al (15) atestaram que a formação de oxinitreto se dá a partir da formação de β - Si_3N_4 , pois verificou-se que o desenvolvimento microestrutural do nitreto de silício em um sistema com fase líquida, contendo sílica, ítria ou alumina, possibilita a formação de oxinitreto (15). O nitreto de silício alfa é o pó de partida e a transformação da fase alfa para a fase beta ocorre durante a sinterização em fase líquida. Em outras palavras, grãos alfa se dissolvem no líquido e precipitam como grãos beta, alongados. Como a precipitação ocorre num líquido de baixa viscosidade, rico em silício e nitrogênio, ocorre a formação de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. A baixa viscosidade do líquido é devida à presença de ítria e alumina e permite a rápida difusão dos átomos de nitrogênio e oxigênio na fase e, desta forma, tão logo aparecem os núcleos de oxinitreto de silício, eles crescem rapidamente (15). Quanto maior for a formação de nitreto de silício beta, maior a formação de oxinitreto de silício. É possível inferir, então, que a presença de SiC também acelera a precipitação dos grãos alongados de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ em um líquido rico em sílica.

Um modelo proposto para a obtenção de oxinitreto de silício a partir da adição de SiC ao sistema pode ser esquematizado pelas equações abaixo:



A energia de ativação para a reação de oxidação para o SiC está na faixa de 90 a 140 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto a oxidação do Si_3N_4 na presença de SiO apresenta valores situados na faixa de 330 a 490 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (16). Isto possibilita as reações descritas acima. Ekelund et al (84) estudaram o equilíbrio do sistema Si-C-O-N. Experimentos com uma mistura de sílica e carbono, sob um fluxo de nitrogênio, mostraram que pode haver a formação de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, dependendo da temperatura, taxa do fluxo de gás e a relação C/Si da mistura inicial. O trabalho observa que o aquecimento do sistema Si-C-O-N leva à evolução de SiO e CO. Pelo menos em temperaturas inferiores a 1520°C, a cinética favorece a formação de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, apresentando ΔG da ordem de $-401,5 \text{ kJ/mol}$ (17). Nas mesmas condições, a formação de Si_3N_4 apresenta ΔG da ordem de $-391,5 \text{ kJ/mol}$, ou seja, a cinética da reação química favorece a formação de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

A matriz de zircônia também adiciona oxigênio ao sistema e, com o aumento da temperatura, o oxigênio difunde pela fase líquida, reagindo com o nitreto. Uma maior quantidade de oxigênio propicia maior formação de SiO_2 , com conseqüente formação de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, ou por oxidação parcial do nitreto de silício, como segue:



A sílica presente no sistema, uma vez que não há oxidação dos materiais conforme discutido na figura 1, é proveniente do Si_3N_4 utilizado como pó de partida. A análise química do material de partida mostra um teor de oxigênio de 1,32%. Este oxigênio é proveniente de um filme de sílica que se forma em torno do grão de α - Si_3N_4 após sua produção. Este teor de 1,32% corresponde a um teor de 2,48% de SiO_2 no sistema, suficiente para início da reação 4, que permite concluir que a formação de oxinitreto de silício, Si_2N_2O , é possível com o aquecimento de uma mistura de α - Si_3N_4 e β -SiC, na proporção escolhida de 80:20 em volume, respectivamente, com a adição de Al_2O_3 e Y_2O_3 . Em função dessa formação, a composição foi utilizada para adição em uma matriz de zircônia e prosseguimento dos estudos. Para estas pastilhas sinterizadas a 1700°C foi determinada a densidade. Os resultados estão apresentados na tabela 1. A densificação apresentada para os materiais é baixa, mas o objetivo foi verificar a formação de oxinitreto. A densidade teórica utilizada para verificar a densificação da mistura de nitreto com carbeta de silício foi a referente ao oxinitreto de silício. As demais foram obtidas pela regra das misturas.

Material	Densidade	Densidade Teórica	% Densidade Teórica
SiC + Al_2O_3 + Y_2O_3	2,78 g/cm ³	3,45 g/cm ³	80,6%
Si_3N_4 + Al_2O_3 + Y_2O_3	2,96g/cm ³	3,65 g/cm ³	83,3%
SiC + Si_3N_4 + Al_2O_3 + Y_2O_3	2,63g/cm ³	3,10 g/cm ³	84,8%

Tabela 1 – Densidades das amostras sinterizadas a 1700°C, com aditivos de sinterização.

Após verificação da condição de sinterização e formação de oxinitreto, foi feita a adição dos óxidos na matriz de zircônia. As pastilhas apresentaram densidade a verde de 3,41 g/cm³ e foram sinterizadas a 1500°C, 1600°C e 1700°C. As figuras 23 e 24 apresentam as difrações de raios-X feitas na superfície da pastilha sinterizada a 1500°C e a 1600°C, respectivamente.

A análise dos difratogramas das figuras 2 e 3 permite verificar que, com o aumento da temperatura de sinterização, houve a retenção das fases cúbica e tetragonal da zircônia. Na figura 2 verifica-se a presença de β - Si_3N_4 como produto da transformação de fase do nitreto de silício, passando da forma alfa para a forma beta, o que indica a formação de fase líquida (11, 12). A 1500°C observa-se, também, a presença de zircônia monoclinica não transformada completamente, já que ocorre conjuntamente à presença

da fase tetragonal, retida durante o resfriamento pela presença de ítria. A formação de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ pode ser percebida na temperatura de 1500°C . No entanto, a formação é mais acentuada com o aumento da temperatura, conforme observado na figura 3, que apresenta a difração de raios-X para o compósito sinterizado a 1600°C . O aumento da temperatura reduz a viscosidade da fase líquida secundária, aumentando a cinética de reação para a formação do oxinitreto de silício (9, 18). O processo de densificação é auxiliado pelo líquido formado pelos aditivos de sinterização, do tipo Y-Si-Al-O-N (18). A formação de oxinitreto se intensifica quando o compósito é sinterizado a 1700°C , conforme figura 4.

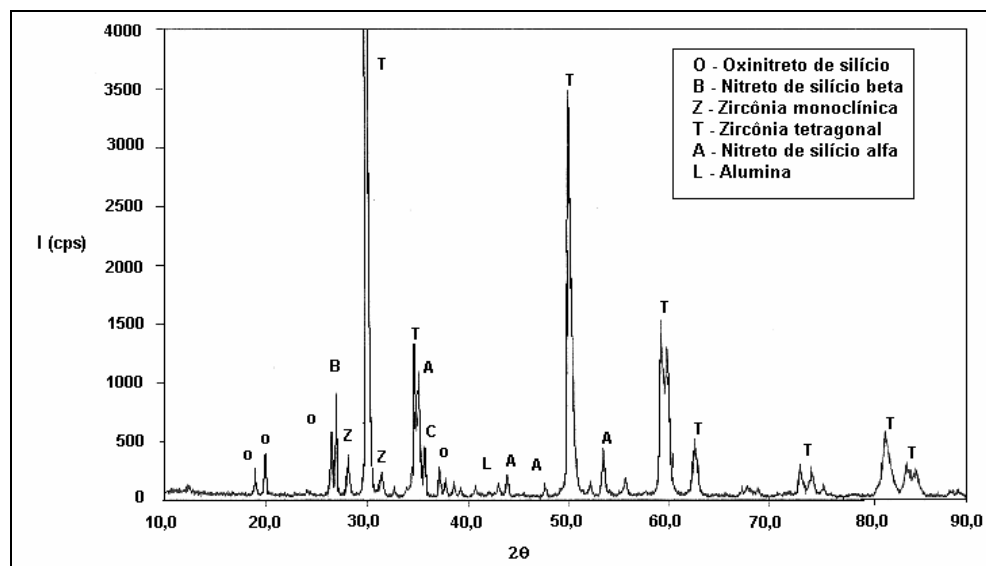


Figura 2 – Curva de difração de raios X da superfície da pastilha do compósito sinterizada a 1500°C por 2 horas.

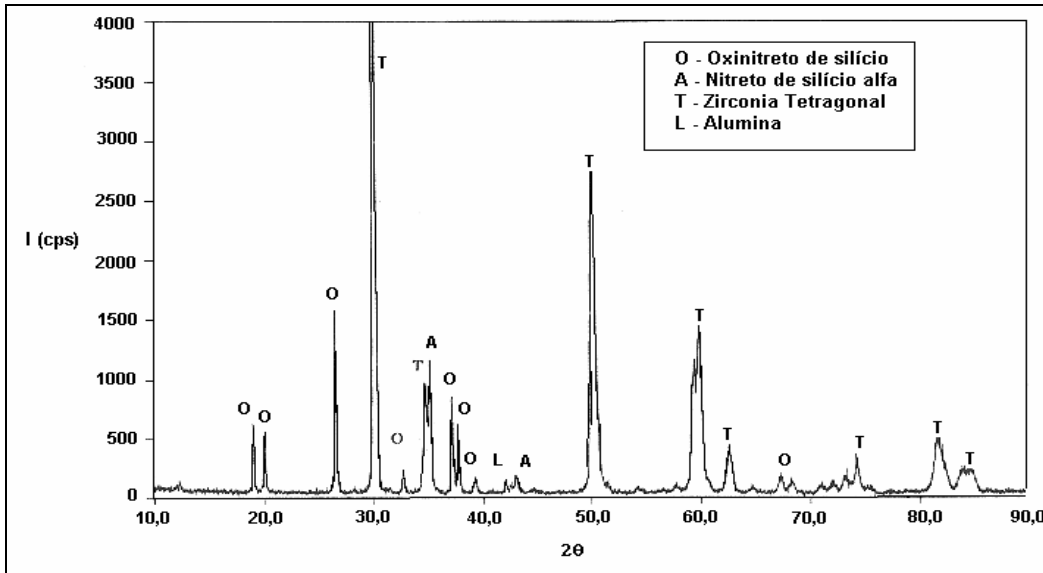


Figura 3 – Curva de difração de raios X da superfície da pastilha do composto sinterizada a 1600°C por 2 horas.

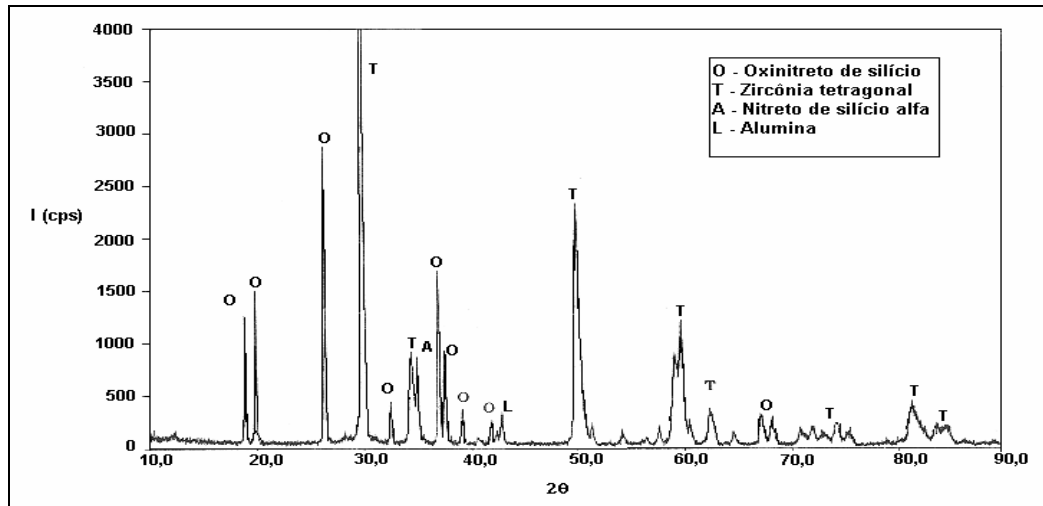


Figura 4 – Curva de difração de raios X da superfície da pastilha do composto sinterizada a 1700°C por 2 horas.

Tanto para o composto sinterizado a 1600°C quanto a 1700°C observa-se a transformação e retenção da fase tetragonal da zircônia, não sendo detectado o pico característico da fase monoclínica, observado a 1500°C (figura 2). Outro ponto importante a ser verificado é que não houve desestabilização da matriz de zircônia nem pelo aumento da temperatura de sinterização e nem pela presença dos aditivos de sinterização, o que é comprovado pela retenção da fase tetragonal e cúbica, responsáveis pelas boas características mecânicas (19, 20, 21).

Parâmetros de Tetragonalidade

A manutenção da estabilidade da matriz de zircônia 3YTZP pode ser confirmada pela análise dos parâmetros de tetragonalidade apresentados na figura 5 (19). O gráfico apresenta os valores encontrados na literatura para a relação entre os eixos c e a em função do teor de ítria presente na zircônia (19). Os valores encontrados para o compósito encontram-se próximos a 3_{mol}%, pois este é o teor incorporado à matriz utilizada para o estudo. A 1500° e 1600°, levando-se os pontos até a linha da tetragonalidade, verifica-se que a matriz apresenta um teor maior que 3_{mol}% de ítria. Nessa faixa de temperatura, o teor de Y_2O_3 adicionado ao compósito foi incorporado pela matriz de zircônia, elevando o teor de ítria para estabilização.

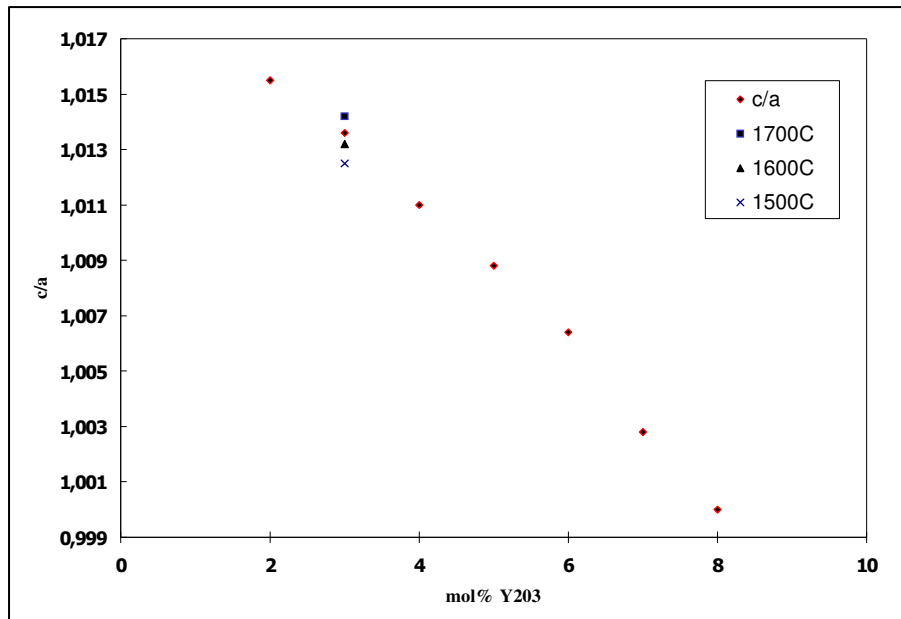


Figura 5: Parâmetros de tetragonalidade da zircônia com diferentes porcentagens molares de ítria e para as composições estudadas.

Por outro lado, utilizando o mesmo critério para o ponto a 1700°C, verifica-se um teor menor de ítria na matriz. O aumento da temperatura aumenta a mobilidade e a ítria migra para a fase líquida formada. Quanto mais próximo a 1 estiver o parâmetro de tetragonalidade, mais fase cúbica estará presente. Quando estes dados são confrontados com as difrações de raios-X das figuras 2, 3 e 4, é possível concluir que esta alteração no teor de ítria presente no compósito não alterou a estabilidade do mesmo, pois houve a retenção da fase tetragonal.

A figura 6 apresenta o difratograma de raios-X da superfície de uma pastilha do compósito sem a adição do SiC. Observa-se, neste caso, a formação de oxinitreto de silício, não observado quando do aquecimento de Si_3N_4 e SiC separadamente (1). Esta formação é devida a uma maior quantidade de oxigênio presente na amostra, em função da matriz adicionada para preparação do compósito.

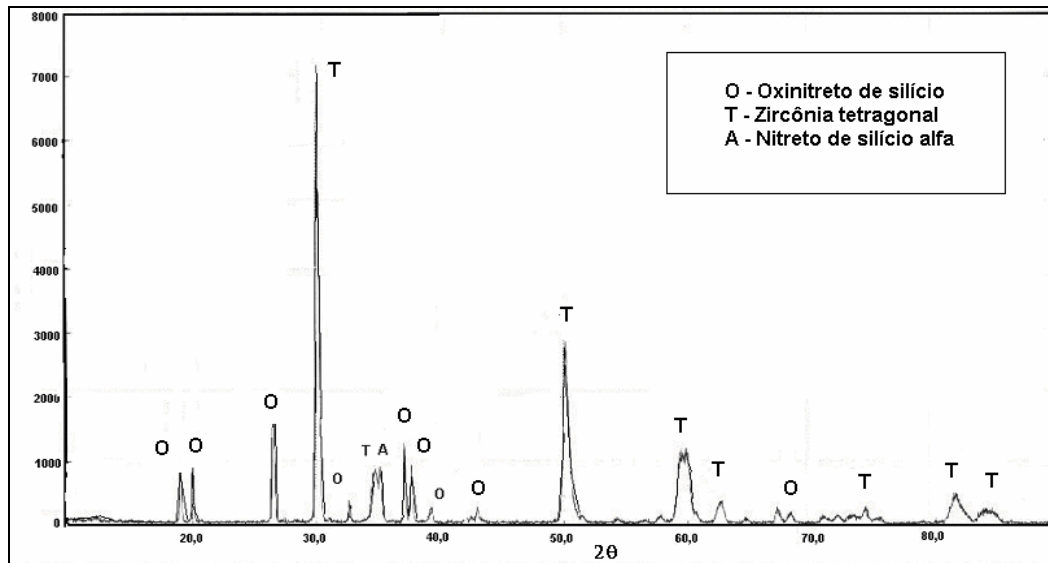


Figura 6 - Difração de raios-X da superfície da pastilha do compósito sem SiC, sinterizada a 1700°C por 2 horas.

O líquido formado pelos aditivos de sinterização e a sílica presentes no material aumentam a difusão do oxigênio, propiciando a formação de oxinitreto. No entanto, os picos de formação de oxinitreto na figura 6 são menos acentuados do que os apresentados pelo compósito com SiC (1), sinterizado na mesma temperatura. A presença de SiC, como já discutido, também favorece a reação, acelerando a formação de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ e, conseqüentemente, a produção de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (8, 22). Desta forma, para prosseguimento dos estudos, foi utilizada a amostra do compósito com a adição de SiC.

CONCLUSÕES

À matriz de zircônia estabilizada com 3_{mol}% de ítria foi adicionado 20_{vol}% de uma mistura de nitreto de silício alfa contendo 20_{vol}% de carbeto de silício beta. Após sinterização nas temperaturas de 1500°C, 1600°C e 1700°C, observou-se a formação de uma outra fase: o oxinitreto de silício. A obtenção do oxinitreto foi obtida pela oxidação parcial do nitreto de silício na presença de carbeto de silício. Para não haver oxidação devido à atmosfera ambiente, as amostras foram aquecidas numa caixa de alumina contendo um leito de nitreto de silício.

Para produção do compósito 3YTZP/Si₂N₂O observou-se que a utilização de um leito de nitreto de silício foi efetiva para evitar a oxidação dos materiais sinterizados em atmosfera normal, já que nem o nitreto de silício, nem o carbeto de silício, apresentaram sinais de oxidação após aquecimento por 2 horas a 1700°C. A sinterização do compósito com 20_{vol}% Si₃N₄/SiC em uma matriz de zircônia levou à formação de uma nova fase, o oxinitreto de silício Si₂N₂O, obtido a partir de um mecanismo de solução e reprecipitação na fase líquida formada pela adição de 1% de Y₂O₃ e 4% de Al₂O₃. A formação de uma nova fase (Si₂N₂O) dentro da matriz de zircônia estabilizada com ítria melhorou as propriedades de tenacidade e dureza do material sinterizado. A adição de 1% de Y₂O₃ teve como objetivo auxiliar na formação da fase líquida que dá o suporte para a formação de oxinitreto de silício e, também, foi suficiente para garantir estabilidade da matriz quando aquecida nas altas temperaturas.

ABSTRACT

The addition of Si₃N₄ and SiC in a Y-TZP matrix is very interesting because leads to formation of silicon oxynitride and it increases the mechanical properties, but properties increment is limited by several difficulties which have appeared during processing and heating of these materials. This paper studies the Y-TZP/Si₂N₂O pressureless sintered composite showing the behavior of 20_{vol}%Si₃N₄-SiC when added in YTZP matrix and heated under no pressure system. Al₂O₃ and Y₂O₃ were used as sintering aids. The mixture was milled and molded by cold isostatic pressure. Samples were heated at 1500°, 1600° and 1700°C x 2h without pressure under atmospheric conditions using Si₃N₄ bed-powder. Samples were characterized by XRD. The formation of SiON₂ was observed in the sintered material due to reaction between both nitride and carbide with Y-TZP matrix.

Key-words : Zirconia, Composite, Nitride, Carbide, Oxynitride

REFERÊNCIAS

1. SANTOS, C.; HAYAKAWA, M. 3Y-TZP/Si₂N₂O composite obtained by pressureless sintering. Anais do 43^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 2801-2815, 1999.
2. BROSSET, C.; IDRESTEDT, L. Crystal structure of silicon oxynitride, Si₂N₂O. **Nature**, v. 201, n. 4925, p.1211, 1964.
3. BILLY, M.; DUMAZEAU, C.; GLANDUS, J.C. e GOURSAT, P. Preparation and properties of new silicon oxynitride based ceramics. **Ceramics International**, v. 7, n. 1, p.13-18, 1981.
4. OHASHI, M.; KANZAKI, S.; TABATA, S. Processing, mechanical properties and oxidation behavior of silicon oxynitride ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 1, p. 109-114, 1991.
5. OHASHI, M.; KANZAKI, S.; TABATA, H. Effect of additives in some properties of silicon oxynitride ceramics. **Journal of Materials Science**. v. 26, p. 2608-14, 1991.
6. LARKER, R. . Reaction Sintering and Properties of Silicon Oxynitride Densified by Hot Isostatic Pressing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 1, p. 62-66, 1992.
7. MITOMO, M.; ONO, S.; ASAMI, T. e KANG, S.J.L. Effect of atmosphere on the reaction sintering of Si₂N₂O. **Ceramics International**, v. 15, p. 345-50, 1989.
8. B. BERGMAN, B. ; HEPING, H. The influence of different oxides on the formation of Si₂N₂O from SiO₂ and Si₃N₄. **Journal of European Ceramic Society**, v. 6, p. 3-8, 1990.
9. HUANG, Z. K.; GREIL, P.; PETZOW, G. Formation of silicon oxynitride from Si₃N₄ and SiO₂ in the presence of Al₂O₃. **Ceramics International**, v. 10, n. 1, 1984.
10. WANG, C.; EMOTO, H.; MAMORU, M. Nucleation and growth of silicon oxynitride grains in a fine-grained silicon nitride matrix. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 5, p. 1125-57, 1998.
11. SUEMATSU, H.; MITOMO, M. The α-β transformation in silicon nitride crystals. **Journal of the American Ceramic Society** v. 80, n. 3, p. 615-20, 1997.
12. OKAMOTO, Y.; HIROSAKI, N.; AKIMUNE, Y. e MITOMO, M. Influence of α to β phase transformation on grain growth rate of silicon nitride. **Journal of the Ceramic Society of Japan**. v. 105, n. 6, p. 476-78, 1997.
13. NIIHARA, K. New design concept of structural ceramics: ceramic nanocomposites. **The Centennial Memorial Issue of the Ceramic Society of Japan**, v. 99, n. 10, p. 974-82, 1991.
14. PAN, X.; MAYER, J.; RUHLE, M. e NIIHARA, K. Silicon nitride based ceramic nanocomposites, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 3, p. 585-90, 1996.
15. EMOTO, H.; MITOMO, M.; WANG, C.W.; HIROTURU, H. e INABA, T. Fabrication of silicon nitride - silicon oxynitride in-situ composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 527-33, 1998.
16. CHOLLON, G. Oxidation behaviour of ceramic fibres from the Si-C-N-O system and related sub-systems. **Journal of the European Ceramic Society** . v. 20, p.1959-74, 2000.

17. EKELUND, M. ; FORSLUND, B.; ERKSSON, G. Si-C-O-N high-pressure equilibria and ΔG°_f for $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 71, n.11, p. 956-960, 1988.
18. LEWIS, M. H.; REED; C. J.; BUTLER, N. D. Pressureless-sintered ceramics based on the compound $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. **Materials Science and Engineering**, v. 71, p. 87-94, 1985.
19. COHEN, J. B.; FABER, F.; MORINAGA, M. Phase equilibria in some zirconia systems: **Science and Technology of Zirconia**. The American Ceramic Society, USA, v.3, p.25 , 1981.
20. KRIVEN, W. M.; FRASER, W. L.; KENNEDY, S. W. . The martensite crystallography of tetragonal zirconia: **Science and Technology of Zirconia**. The American Ceramic Society, USA, v. 3, p.82, 1981.
21. Sawaguchi, A.; Toda, K.; NIIHARA, K. Mechanical and electrical properties of silicon nitride-silicon carbide nanocomposite material. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 5, p. 1142-44, 1991.
22. CLAUSSEN, N.; RUHLE, M. Design of transformation-toughened ceramics. **Science and Technology of Zirconia**. USA, The American Ceramic Society, v. 3, p. 137, 1981.