

INTERAÇÕES QUÍMICAS DO COMPÓSITO $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$

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

RESUMO

O Si_3N_4 é um material que possui grande interesse comercial e por isso vem sendo exhaustivamente estudado por diversos pesquisadores. O desenvolvimento de compósitos à base de Si_3N_4 procura obter materiais com melhor conjunto de propriedades mecânicas. O compósito $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ é usado comercialmente, mas as interações químicas que podem ocorrer entre os constituintes deste sistema, durante a sinterização, são pouco estudadas. O objetivo deste trabalho é estudar as interações químicas e a microestrutura de compósitos à base de Si_3N_4 com adição de TiC , utilizando diferentes atmosferas de sinterização (N_2 e Ar) e tratamentos térmicos (1400°C a 1850°C). Foram observadas reações químicas entre os constituintes deste sistema e a formação da fase TiCN , que deve se formar devido às reações entre o TiC e o N_2 , proveniente da atmosfera de tratamento térmico ou da decomposição do Si_3N_4 .

Palavras-Chaves: Sinterização, nitreto de silício, compósito, TiC , interações químicas

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de cerâmicas e compósitos à base de Si_3N_4 , com melhores propriedades mecânicas, é alvo de estudo de diversos pesquisadores⁽¹⁻⁵⁾. Indústrias como a NGK/NTK, Ceradyne e Morgan Advanced Ceramics⁽⁶⁻⁸⁾ produzem e comercializam ferramentas de corte e peças automotivas à base de Si_3N_4 .

O que torna o Si_3N_4 um material tão atraente para tais aplicações é o seu conjunto de propriedades. O Si_3N_4 apresenta boa resistência ao choque térmico, alta resistência à corrosão, boa estabilidade química, alta dureza, boa resistência à

abrasão, baixo coeficiente de expansão térmica, etc, tornando-se adequado para aplicações em condições extremas de temperatura e solicitações mecânicas⁽⁹⁻¹⁰⁾.

A adição de reforços ao Si_3N_4 , formando compósitos, tem como objetivo aumentar a confiabilidade deste material assim como melhorar sua tenacidade à fratura⁽¹⁰⁾.

O principal objetivo das pesquisas de compósitos à base de Si_3N_4 é obter materiais com elevada dureza associada à boa tenacidade à fratura⁽¹¹⁻¹²⁾, mas poucas delas estudam as possíveis interações entre os constituintes do compósito. Durante a sinterização do compósito podem ocorrer interações químicas entre o Si_3N_4 , os aditivos de sinterização e a segunda fase, ou mesmo modificações na cinética de sinterização e densificação que podem produzir um efeito contrário ao desejado em relação às propriedades mecânicas finais do compósito⁽¹²⁾.

A sinterização do Si_3N_4 é bastante complexa, devido às fortes ligações covalentes entre os átomos de Si e N. Para que a sinterização ocorra é necessário o uso de aditivos de sinterização que formem um líquido adequado e promovam a sinterização via fase líquida. Os aditivos de sinterização são normalmente óxidos, como o MgO e Al_2O_3 , ou óxidos de terras raras⁽¹³⁻¹⁴⁾.

Em alta temperatura, a sílica, que está sempre presente na superfície das partículas de Si_3N_4 , reage com os aditivos óxidos formando um líquido. Com o aumento da temperatura inicia-se o processo de solução das partículas de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e a reprecipitação de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ⁽¹⁴⁾.

A presença de partículas de segunda fase pode provocar alterações na sinterização do Si_3N_4 , dificultar o transporte de massa e reagir quimicamente com os constituintes do sistema⁽¹⁵⁾.

Poucos trabalhos foram publicados envolvendo as interações químicas entre o Si_3N_4 e o TiC. Izhevsky et al⁽¹⁶⁾ estudaram as interações químicas entre o Si_3N_4 e o TiC e o equilíbrio termodinâmico entre as fases. Os autores propuseram um diagrama de estabilidade dos compósitos deste sistema. A pressão parcial de N durante a sinterização influencia a termodinâmica de formação das fases, como o TiCN e o SiC. Vleugels et al⁽¹⁷⁾ observaram que em compósitos SiAlON-TiC ocorrem reações semelhantes às observadas no compósito com Si_3N_4 ⁽¹⁶⁾, formando TiCN e SiC.

Este trabalho tem como objetivo estudar as interações químicas e transformação da microestrutura de compósitos à base de Si_3N_4 com adição de TiC,

utilizando diferentes temperaturas de tratamento térmicos (1400°C/1h, 1500°C/1h, 1600°C, 1700°C/1h, 1750°C/1h e 1750°C/1h+1850°C/1h) e atmosfera de sinterização N₂ e Ar

MATERIAIS E MÉTODOS

Pós comerciais de α -Si₃N₄ (M11 H.C. Starck – Alemanha, com 92,7% de α -Si₃N₄), TiC (HV 90 H.C. Starck – Alemanha), Al₂O₃ (A16/SG – Alcoa – EUA) e Y₂O₃ (Aldrich Chemical – EUA), foram utilizados como matérias primas para a preparação dos compósitos Si₃N₄/TiC. A Tabela 1 apresenta as características das matérias primas utilizadas.

Tabela 1 – Tamanho médio e área de superfície específica das matérias primas

Matérias Primas	Tamanho Médio de Partículas (μ m)	Área de Superfície Específica (m ² /g)
α -Si ₃ N ₄	0,6	14,5
TiC	1,6	4,3
Al ₂ O ₃	0,6	9,0
Y ₂ O ₃	0,7	15,0

Os compósitos foram preparados pela rota tradicional de preparação de pós. Uma composição base (CB) foi preparada contendo 90% em massa de α -Si₃N₄, 6% em massa de Y₂O₃ e 4% em massa de Al₂O₃. Os pós foram misturados em moinho de alta energia (attritor) por 4h, 300 rpm e meio líquido álcool isopropílico. Após a moagem, a suspensão foi seca em rotoevaporador e os pós de CB e TiC foram pesados de acordo com a quantidade necessária para obter a composição 20% em volume de TiC. Para a preparação dos compósitos foi utilizada a mesma rota de preparação de pós. A densidade teórica do compósito foi calculada pela regra das misturas, utilizando a densidade teórica de cada matéria prima.

Os compósitos foram compactados em matriz cilíndrica, por prensagem uniaxial, com pressão de 50MPa e por prensagem isostática a frio, com 200 MPa de pressão.

Foram realizados tratamentos térmicos com patamares únicos de 1 hora a 1400, 1500, 1600, 1700°C e um tratamento térmico com dois patamares de 1 hora a 1750 e 1850°C. Todos os tratamentos foram realizados em forno de resistência de grafite (Astro, Thermo Technology – Santa Bárbara – USA), com cama protetora de CB e pressão positiva de N₂.

A influência da atmosfera de sinterização na formação das fases cristalinas foi avaliada utilizando-se atmosfera inerte de Ar em duas temperaturas de tratamento térmico, 1700°C/1h e 1800°C/1h.

As fases presentes foram determinadas por difração de raios X em equipamento Rigaku modelo DMAX 2000, nas amostras sinterizadas em forno de resistência de grafite e cortadas longitudinalmente, para obter resultados significativos do interior das amostras. As condições para análise foram: 2θ de 10 a 90°, passo de 0,02 e 1 segundo por passo.

Para a análise microestrutural, por microscopia eletrônica de varredura (Phillips, modelo XL 30) e de transmissão (Jeol JEM 200C), foram utilizadas as rotas de preparação padrão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para estudar as reações que ocorrem durante o processo de sinterização, foram realizados tratamentos térmicos em diferentes temperaturas (1400°C/1h, 1500°C/1h, 1600°C/1h, 1700°C/1h, 1750°C/1h, 1800°C/1h e 1750°C/1h+1850°C/1h) e, após cada tratamento térmico, as fases presentes foram determinadas por difração de raios X. O difratograma da mistura inicial indica a presença das fases α e β -Si₃N₄, a fase TiC e os aditivos de sinterização Al₂O₃ e Y₂O₃. Os difratogramas obtidos após os tratamentos térmicos a 1400°C/1h, 1500°C/1h, 1600°C/1h, 1700°C/1h e 1800°C/1h são apresentados na Figura 1.

Após o tratamento a 1400°C são observados picos de α -Si₃N₄ e β -Si₃N₄ e nenhum pico referente aos aditivos de sinterização, indicando que após este tratamento térmico já houve a reação dos aditivos e a formação da fase vítrea. A temperatura mínima de formação de fase líquida, para o sistema Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂ é, aproximadamente, 1300°C⁽¹⁸⁾. Os picos referentes à fase TiC apresentam alargamento em sua base (ênfatisados no difratograma da (Figura 1 (a)) indicando a formação de uma solução sólida.

Nos difratogramas referentes aos tratamentos a 1500°C e 1600°C, observa-se a presença do pico referente à fase TiC e à fase TiCN. Após os tratamentos a 1700°C, 1750°C/1h e 1800°C/1h a fase TiC não é mais observada, indicando que todo o TiC reagiu para formar a solução sólida TiCN. A fase SiC foi identificada após os

tratamentos em temperaturas igual ou superior a 1700°C e as fases presentes após tratamentos em temperaturas 1750°C ou superiores são as mesmas identificadas.

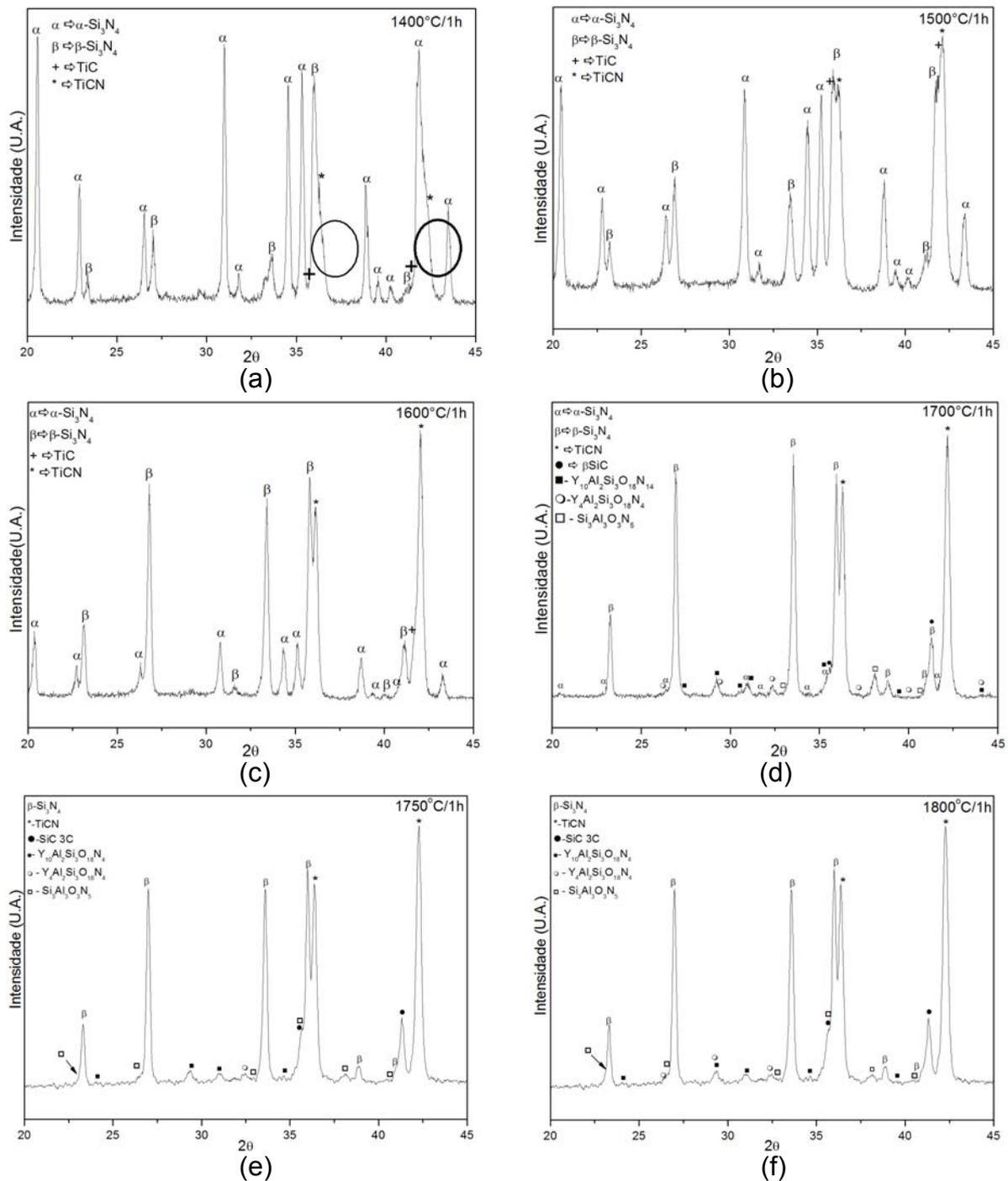
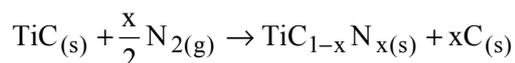


Figura 1 – Difratoogramas de raios X do composto contendo 20% vol. TiC, após tratamento a: (a) 1400°C/1h; (b) 1500°C/1h; (c) 1600°C/1h; (d) 1700°C/1h; (e) 1750°C/1h; e (f) 1800°C/1h.

Segundo a literatura, a fase TiCN é formada a partir de 1100°C, na presença de TiC e N⁽¹⁹⁾. Durante os tratamentos térmicos foi utilizada atmosfera de N₂ e a reação pode ocorrer por reação do nitrogênio da atmosfera com o TiC, ou com o

nitrogênio resultante da decomposição do Si_3N_4 , já que a formação de $\beta\text{-SiC}$ ocorre em temperatura superior a 1700°C .

O TiC é um composto não estequiométrico com estrutura cristalina do tipo NaCl, onde os átomos de Ti ocupam as posições octaédricas. A formação da fase TiCN envolve difusão em estado sólido, onde os átomos de C, da rede do TiC, são substituídos por átomos de N, formando carbonitreto de titânio, de acordo com a reação ⁽¹⁶⁾:



Yeh et al ⁽²²⁾ afirmam que a reação para formação de TiCN é controlada por difusão. Neste caso, a reação deve ter início na superfície das partículas de TiC, formando uma camada de produto - TiCN. Como a difusão é um processo ativado termicamente, quanto maior a temperatura do tratamento térmico maior deve ser a espessura da camada que se forma e, portanto quanto maior a temperatura do tratamento térmico maior a quantidade de TiCN formado.

Para analisar se a atmosfera de sinterização tem influência na formação das fases $\beta\text{-SiC}$ e TiCN ou se ocorre decomposição do Si_3N_4 , foram realizados dois tratamentos térmicos em atmosfera inerte de Ar. As temperaturas de patamar utilizadas foram $1700^\circ\text{C}/1\text{h}$ e $1800^\circ\text{C}/1\text{h}$. As fases presentes após os tratamentos térmicos em atmosfera inerte de Ar são apresentadas na Tabela 2 e a densidade e perda de massa são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 2 – Fases presentes nos compósitos com 20% vol. TiC sinterizados a $1700^\circ\text{C}/1\text{h}$ e a $1800^\circ\text{C}/1\text{h}$, em atmosfera de Ar.

	Sinterização	
	$1700^\circ\text{C}/1\text{h}$	$1800^\circ\text{C}/1\text{h}$
CB+20% vol. TiC	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, TiCN, TiC, SiC 3C, $\text{Y}_{10}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{18}\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, TiCN, SiC 3C, $\text{Y}_{10}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{18}\text{N}_4$

As fases presentes após os tratamentos térmicos em atmosfera de Ar indicam a formação da fase TiCN e SiC. Neste caso a única fonte de N e Si para a formação destas fases é a decomposição do Si_3N_4 . Segundo análises termodinâmicas realizadas por Grescovich et al ⁽²¹⁾, o nitreto de silício se decompõe em uma faixa de temperatura de 1600°C a 1900°C sob pressão de 0,1MPa de N_2 e em atmosfera de Ar, a partir de 1300°C .

O nitreto de silício se decompõe de acordo com a reação ⁽²⁰⁾:



$$\Delta G_T^\circ (\text{J.mol}^{-1}) = \Delta G_T^\circ (\text{Si}_3\text{N}_4)(\text{J.mol}^{-1}) = -RT \ln(P_{\text{N}_2}^2)$$

$$= 723,8 - 315T(\text{K})T(\text{K}) \geq 1685$$

$$= 874,5 - 405T(\text{K})T(\text{K}) \geq 1685$$

Durante os tratamentos térmicos a pressão utilizada foi de ~80psi (~0,5 MPa), permitindo a decomposição do Si₃N₄ e a formação de SiC.

Tabela 3 – Densidade do compósito 20% vol. TiC, sinterizado a 1700°C/1h e 1800°C/1h em atmosfera de Ar e N₂

Amostra	Dt (g/cm ³)	Sinterização			
		1700°C/1h		1800°C/1h	
		%Dt	Perda de massa (%)	%Dt	Perda de massa (%)
20%vol TiC	Ar	77	8,0	89	12,4
	N ₂	86	2,4	92	3,4

A densidade após a sinterização em atmosfera de Ar é menor do que a densidade observada após a sinterização em atmosfera de N₂ sendo a perda de massa maior. A diferença de densidade e perda de massa pode estar relacionada às reações que ocorrem durante a sinterização. A presença de TiC nas amostras sinterizadas em Ar indica que durante a sinterização em atmosfera de nitrogênio ocorre a decomposição do Si₃N₄ pois a atmosfera de nitrogênio é uma das fontes de nitrogênio para que ocorra a formação da solução sólida TiCN. Quando é usada atmosfera de Ar, a quantidade de nitrogênio disponível para a reação é menor e consequentemente a pressão parcial é menor, fazendo com que a perda de massa seja maior e a densidade menor.

Foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura, utilizando espectroscopia de energia dispersiva, nas superfícies polidas das amostras com 20% vol. TiC, após os tratamentos térmicos em temperatura superior a 1700°C/1h. A

Figura 2 apresenta uma micrografia representativa, onde se observa uma região em destaque.

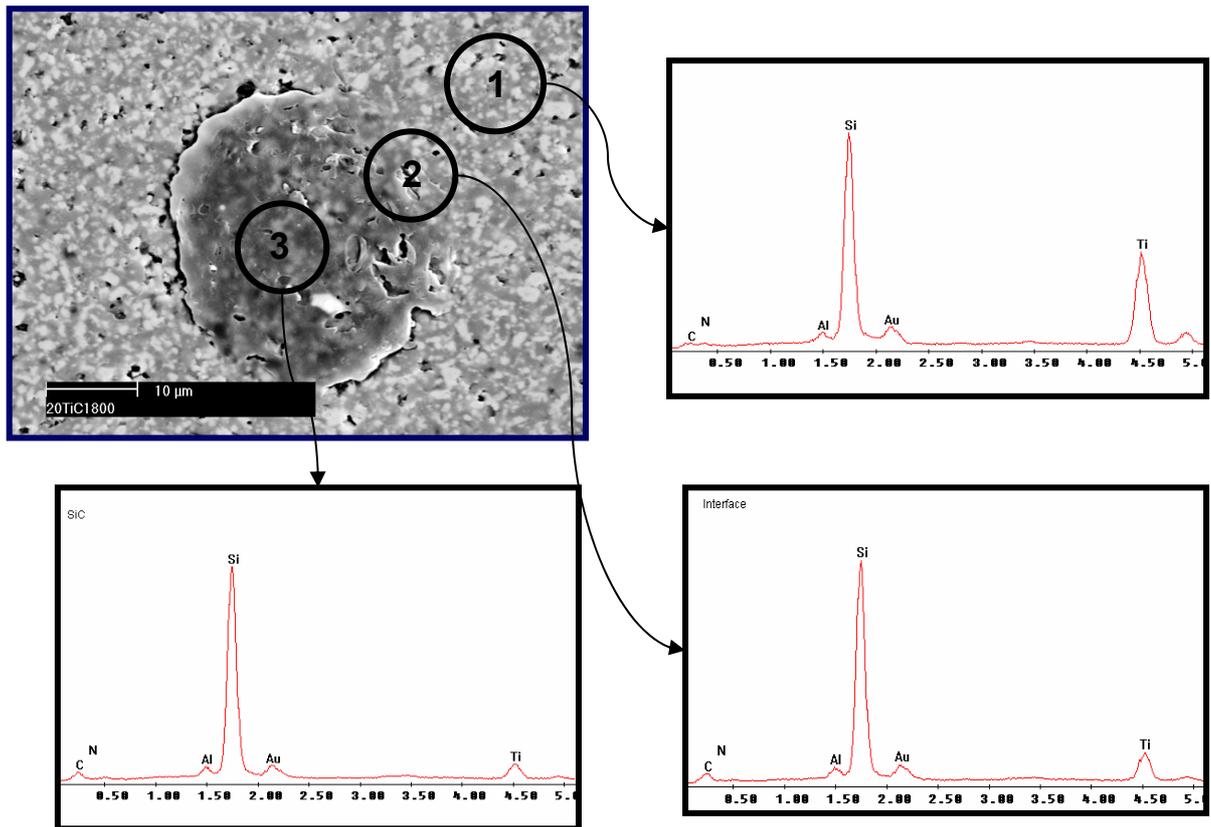


Figura 2 – Micrografia eletrônica de varredura da região contendo β -SiC, do compósito contendo 20%vol. TiC, sinterizada a 1800°C/1h e análise por espectroscopia de energia dispersiva nas regiões indicadas na figura.

A análise por EDS nas regiões destacadas na micrografia indica a presença de Si, C, N e Ti em todas as regiões. Os picos referentes ao elemento Au são devido ao recobrimento da amostra. As três regiões analisadas por EDS indicam diferentes concentrações dos elementos Si, C, N e TiC. Na região 1 observa-se dois picos com alta intensidade: Si e Ti. Esses picos devem estar relacionados à presença de Si_3N_4 e TiCN. O pico de C observado deve estar associado ao carbono presente na fase TiCN., excluindo a possibilidade da fase SiC estar presente nesta região. Na interface (região 2) observa-se a presença dos picos de Si e Ti, entretanto a intensidade deste último é menor, indicando que a quantidade de TiCN nesta região é menor. Nesta interface foi identificado um pico de C, possivelmente devido à presença da fase SiC. Na região 3, observa-se os picos referentes aos elementos Si, C e Ti. O pico de Ti tem menor intensidade, quando comparado com as regiões 1 e 2, indicando que nesta região a fase predominante é SiC.

Foi observado que as fases estão distribuídas heterogeneamente nas amostras. A fase SiC dever estar concentrada em algumas regiões, enquanto que as fases Si_3N_4 e TiCN estão homogeneamente distribuídas nas amostras.

As fases identificadas por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 3) são Si_3N_4 e TiCN. A fase SiC não foi identificada, possivelmente por não estar homogeneamente distribuído na amostra.

São observadas redes de discordâncias no grão de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ e no grão de TiCN. Essas irregularidades dão indícios de que estas fases são formadas durante a sinterização, ou seja, são fases resultantes de reações.

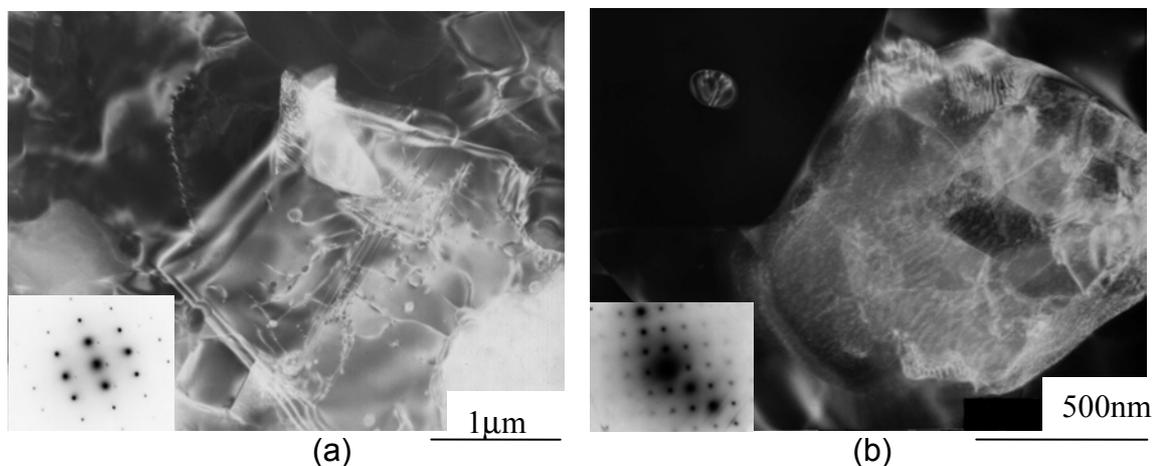


Figura 3 - Micrografias eletrônicas de transmissão do compósito contendo 20% vol. TiC, sinterizada com patamares a $1750^\circ\text{C}/1\text{h} + 1850^\circ\text{C}/1\text{h}$, em atmosfera de N_2 : (a) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (JCPDS 33-1160), campo claro; (b) TiCN (JCPDS 42-1488), campo claro.

CONCLUSÕES

As interações químicas entre os constituintes do compósito $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}20\%\text{vol. TiC}$ foram estudadas. Foi observado que durante os tratamentos térmicos o TiC reage quimicamente com o N_2 e forma a solução sólida TiCN, a partir de 1400°C . Após tratamentos térmicos em temperatura superior a $1700^\circ\text{C}/1\text{h}$ foi observada a fase SiC. A presença da fase SiC está associada à decomposição do Si_3N_4 . O Si_3N_4 se decompõe tanto em atmosfera de N_2 como em atmosfera inerte de Ar e fornece Si para a formação da fase SiC e N para a formação da solução sólida TiCN, em alta temperatura. Foram encontradas regiões onde os grãos de $\beta\text{-SiC}$ estão concentrados.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Fapesp e ao CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. H. Yamamoto, K. Akiyama, Y. Murakami; J. Euro. Ceram. Soc., 26, 6 (2006) 1059.
2. 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.
3. R.G.Duan, G.Roebben, J.Vleugels, O.Van de Biest, Scripta Materialia, 53, 6 (2005) 669.
4. Vučković, S. Bošković, B. Matović, M. Vlajic, V. Krstic, Ceram. Inter., 32, 3 (2006) 303.
5. Z. Tatli, D.P.Thompson, Mater. Lett. 59, 14-15 (2005) 1897.
6. NGK do Brasil. Apresenta a linha completa de produtos produzidos e comercializados no Brasil. Disponível em http://www.ngkntk.com.br/f_corte/default.html. Acesso em 13 de setembro de 2006.
7. Ceradyne. Apresenta todos os produtos à base de Si_3N_4 fabricados e comercializados. Disponível em <http://www.ceradyne.com/Products/Automotive.asp>. Acesso em 13 de setembro de 2006.
8. Morgan Advanced Ceramics. Apresenta produtos fabricados com diferentes materiais cerâmicos, dentre eles Si_3N_4 . Disponível em <http://www.morganadvancedceramics.com/materials/sn.htm>. Acesso em 13 de setembro de 2006.
9. M.J. Hoffmann, G. Petzow, Pure & Appl. Chem., 66, 9 (1994) 1807
10. Y. Tajima, Mat. Res. Soc. Symp., Proc. 287, (1993) 189.
11. G.S. Upadhyaya, Nature and Properties of Refractory Carbides, Nova Science Publishers, Inc, (1996) p.167.
12. Y. Gogotsi, J.Mater.Scie., **29** (1994) 2541.
13. P.F.Becher, J. Am. Ceram. Soc., 74 (1991) 255.
14. M. Kitayama, K. Hirao, S. Kanzaki, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 2612.
15. J.F.Yang, T.Ohji, T.Sekino, C.L.Li, K.Niihara, J.Euro.Ceram.Soc. **21**, 12 (2001) 2179.
16. V.A.Izhevskiy, L.A. Genova, J.C.Bressiani, Mater. Res. **2**, 4 (1999) 271.
17. J. Vleugels, D.T. Jiang, O.Van Der Biest, J.Mater.Scie. **39**, 7 (2004) 3375.
18. J. Shelby; "Rare Elements in Glasses", Key Engineering Materials, Trans Tech Publication, 94-95, 1994.
19. G.S. Upadhyaya, Nature and Properties of Refractory Carbides, Nova Science Publishers, Inc, (1996) p.167.
20. JANAF – Thermomechanical Tables, 2nd Edition; P.R.Stull, H. Prophet, Eds., Journal of Physical and Chemical Reference Data, Washington, DC., 1971.
21. C.Grescovich, S. Prochaska, "Stability of Si_3N_4 and liquid phase during sintering", J.Am.Ceram.Soc., 64, C96-C97, 1981.
22. C.H.Yeh, M.H. Hon., "Reaction Kinetics of Si_3N_4 TiC ceramics" J.Ceram.Soc.Japan. 102, 995-998, 1994.

CHEMICAL INTERACTIONS OF COMPOSITE $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$

ABSTRACT

Silicon nitride based material has been exhaustively studied for many researches and due to its excellent properties attracted great commercial interest. The development of silicon nitride based composites has as main purpose achieving better mechanical properties. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ composite has many commercial applications, but the chemical interaction between its constituent, during sintering, is little studied. The present study focuses on chemical interactions and present phases of Si_3N_4 based composite with addition of TiC as second phase, using different sintering atmosphere (Ar and N_2) and heat treatments (1400°C to 1850°C). It was observed chemical reactions between Si_3N_4 , TiC and atmosphere. The TiCN phase was identified after heat treatment higher than 1600°C. The formation of this phase must be related to the decomposition of Si_3N_4 .

Key-words: silicon nitride, TiC, composites, chemical interactions