

DETERMINAÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE DE CERÂMICAS À BASE DE NITRETO DE SILÍCIO.

Izabel R. Ruiz (bilica@usp.br); Hidetoshi Takiishi (takiishi@net.ipen.br); Luiz Felipe C.P. de Lima (lfilipe@net.ipen.br); José Carlos Bressiani (jbressia@baitaca.ipen.br)

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

RESUMO:

Neste trabalho determinou-se o módulo de elasticidade, pelo método dinâmico-mecânico em flexão à frequência de 1 Hz, de cerâmicas de β -Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x} com 5 % em massa de um concentrado de terras raras. Os resultados são discutidos em função dos valores de x variando-se de 0,38 a 1,28 e da porosidade residual das amostras. Visando a diminuição da porosidade, algumas amostras foram prensadas isostaticamente a quente. Os valores de módulo de elasticidade obtidos variaram de 257 a 312 GPa.

ABSTRACT:

In the present work the elastic modulus of β -Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x} ceramics with 5 wt% of rare earth additives was studied by a dynamic mechanical flexural method. The obtained results are discussed in terms of the coefficient x values, with in this case varied from 0.38 to 1.28, as well as in terms of residual porosity of the sintered samples. In order to follow up the influence of the latter parameter several samples were subjected to post-sintering HIP treatment yielding fully dense material. Elastic modulus for the investigated materials varied from 257 to 312 GPa.

Palavras Chave: Módulo de Elasticidade, Nitreto de Silício, SiAlON.

INTRODUÇÃO:

O módulo de elasticidade (E) é a constante de proporcionalidade entre a tensão aplicada e a deformação elástica e, pode ser também definido, como a quantidade de tensão necessária para produzir uma determinada unidade de deformação.

O valor do módulo de elasticidade é determinado pela força de ligação química do material, assim, materiais que possuem maior força de ligação química necessitam de maior tensão para aumentar os espaçamentos interatômicos. Cerâmicas com elevado caráter iônico têm relativamente baixos valores de E, ao passo que as cerâmicas com elevado caráter covalente em suas ligações químicas têm altos valores de E^[1].

O módulo de elasticidade varia em função das diferentes direções cristalográficas devido à variação das intensidades das forças de ligações interatômicas. Para os materiais cerâmicos policristalinos, supondo-se que as orientações cristalográficas tenham distribuição verdadeiramente aleatória, o valor do módulo de elasticidade do material será uma média dos valores das diferentes direções cristalográficas.

Bodur^[2] estudou a variação de E de cerâmicas de nitreto de silício dopado com ítria e alumina, pelo método de ressonância. As amostras foram sinterizadas por prensagem a quente, e o valor de E obtido à temperatura ambiente foi de aproximadamente 309 GPa.

Klemm e Pezzotti^[3] determinaram o comportamento de E em função da adição de pequenas quantidades de Y₂O₃ e Yb₂O₃ ao Si₃N₄ e, verificaram que, o aumento de aditivos causa um aumento da quantidade de fase amorfa no contorno de grão e, conseqüentemente, um decréscimo do módulo de elasticidade. Os valores de E obtidos por estes autores, em materiais obtidos por prensagem isostática a quente entre 1800 e 1950°C, variaram de 287 a 312 GPa, dependendo do dopante utilizado e de sua quantidade.

Outros autores^[4] estudaram a variação do módulo de elasticidade em função da quantidade de fases α e β presentes no nitreto de silício dopado com Y₂O₃, Al₂O₃ e MgO, obtidos por prensagem uniaxial a quente a temperaturas de 1570 a 1800°C por uma hora e verificaram que os valores de E diminuem com o aumento da quantidade de fase β presente. Isto foi atribuído ao fato do módulo de elasticidade do α -Si₃N₄ ser de aproximadamente 340 GPa ao passo que o do β -Si₃N₄ é de 312 GPa.

Outra característica importante dos materiais que afeta o módulo de elasticidade é a porosidade. A presença de poros causa um decréscimo dos valores de E, isto porque os poros não apresentam forças que impeçam a deformação causada pela aplicação de tensões. Os valores de E para um material poroso podem ser corrigidos pela seguinte expressão:

$$E = E_0 (1 - 1,9P + 0,9P^2)$$

Sendo E_0 o módulo de elasticidade do material não poroso e P o valor da fração volumétrica de poros. Esta relação é válida para materiais contendo até aproximadamente 50 % de porosidade e razão de Poisson em torno de 0,3^[1,5].

Choi et al^[6] estudaram o comportamento do módulo de elasticidade em função da densidade de nitreto de silício com 4 % em massa de Sc_2O_3 . Seus resultados mostram que, com o aumento da densidade, E também aumenta e seus valores variam de 292 a 314 MPa para densidades variando de 3,10 a 3,17 g/cm³, respectivamente. Este comportamento está de acordo com o obtido por Fate^[7].

MATERIAIS E MÉTODOS:

Para determinação do módulo de elasticidade (E), foram preparados amostras de β - $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$ com 5, 10, 15 e 20 % em equivalentes de alumínio ($x = 0,39; 0,77; 1,15$ e 1,50, respectivamente) e 5 % em massa de concentrado de terras raras (amostras $\beta 5$ -C5, $\beta 10$ -C5, $\beta 15$ -C5 e $\beta 20$ -C5, respectivamente). Os corpos de prova foram obtidos por prensagem uniaxial em matriz metálica com formato retangular e posterior prensagem isostática a frio, sinterizadas a 1700 °C por uma hora em forno Nukem-GMBH645 sob atmosfera de N_2 . As dimensões finais dos corpos de prova foram obtidas retificando-se com rebolo de diamante Winter D25-C76, com 1 μ m por passo.

Para verificar o efeito da porosidade do material no módulo de elasticidade, as amostras foram prensadas isostaticamente a quente, após a sinterização ("postHIP") por 15 minutos a 1750 °C, com pressão de N_2 de 150 MPa.

O módulo de elasticidade foi medido utilizando-se um analisador dinâmico-mecânico DMA 242 da NETZSCH. Este método permite obter vários parâmetros, entre eles, o módulo de elasticidade do material aplicando-se uma força oscilante à amostra e medindo-se a amplitude de vibrações. O esquema de funcionamento do equipamento está representado na Figura 1.

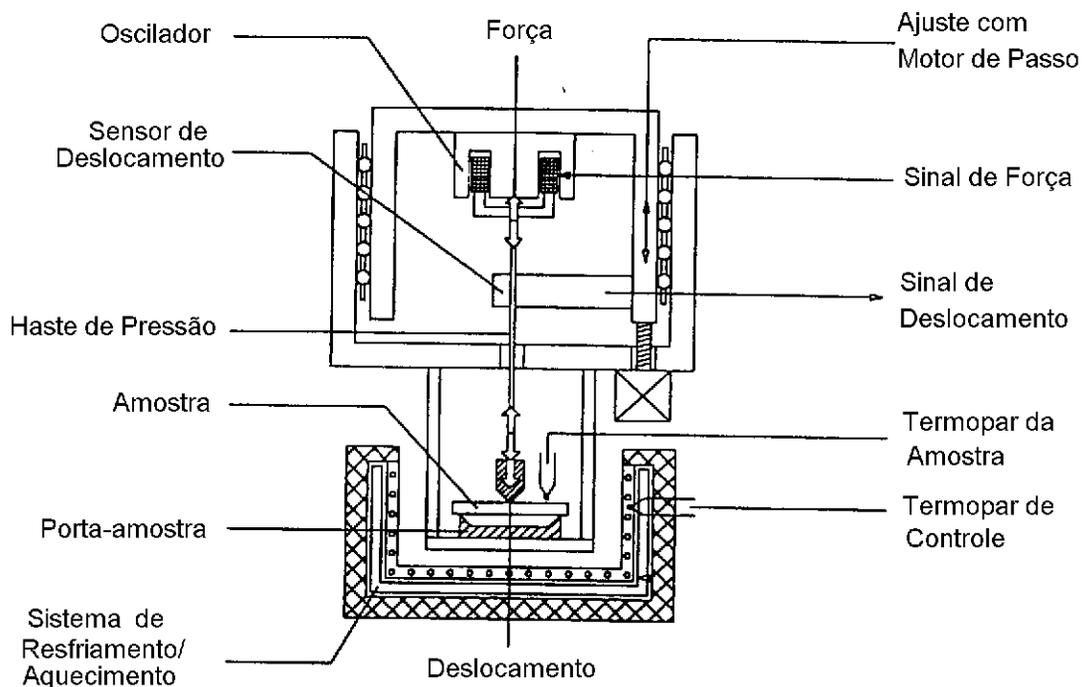


Figura 1– Esquema representando o aparelho utilizado para a determinação do módulo de elasticidade, DMA 242^[8].

Neste teste, o oscilador (com frequência variável de 0,01 a 100 Hz) converte um sinal elétrico em mecânico, que é aplicado à amostra através da haste. A posição da haste é registrada pelo transdutor de deslocamento, que mede a deformação (de 7,5 a 240 µm de amplitude).

Para testes de flexão em três pontos, como ilustrado na Figura 1, o módulo de elasticidade é obtido pela seguinte fórmula:

$$E = \frac{l^3}{4bh} \times \frac{F}{a}$$

onde: l é o comprimento entre os pontos de apoio (suporte) da amostra; b a largura da amostra; h a espessura da amostra; F a força aplicada e, a é a amplitude de oscilação.

O manual de instruções do equipamento sugere que para testes de flexão em três pontos em materiais cujo $E > 1 \times 10^5$ MPa e com comprimento entre os pontos de apoio (l) de 40 mm, a largura da amostra (b), deve variar de 4 a 12 mm e a altura (h) de 1 a 2 mm. Inicialmente, então, preparou-se amostras para determinar as geometrias que apresentassem os melhores

valores da correlação: amplitude de vibração (a) em função da força aplicada (F). Os corpos de prova que apresentaram melhores correlações entre a e F foram aqueles com 45 mm de comprimento, $4 \pm 0,2$ mm de largura e $1,4 \pm 0,2$ mm de espessura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Para determinação do módulo de elasticidade (E) das amostras preparadas com 5, 10, 15 e 20 % em equivalentes de alumínio e 5 % em massa de concentrado de terras raras, inicialmente, utilizou-se corpos de prova com dimensões aproximadas de 4x1,4x45 mm, sinterizadas a 1700 °C por 1 hora, sob atmosfera de N₂, sem aplicação de pressão. Após esta etapa, uma amostra de cada composição foi submetida a prensagem isostática a quente a 1750 °C por 15 minutos a 150 MPa de pressão, com o intuito de eliminar a porosidade residual. Os resultados obtidos de E, a porcentagem da densidade teórica (%d_T), a porosidade residual (% poros) e os valores do módulo de elasticidade corrigidos em relação à porosidade (E₀), são apresentados na Tabela I.

Tabela I - Valores da porcentagem da densidade teórica, % de poros, E e E₀ das amostras de SiAlON.

Amostra	%d _T	%Poros	E(GPa)	E ₀ (GPa)	%d _T HIP	%poros HIP	E(GPa) HIP	E ₀ (GPa) HIP
β5-C5	92.5	7.5	273±6	317±4	97.3	2.7	312	328
β10-C5	95.8	4.2	276±3	300±5	97.9	2.1	289	301
β15-C5	97.1	2.9	272±3	287±4	99.1	0.9	288	293
β20-C5	96.2	3.8	257±4	276±4	99.4	0.6	286	289

Nas Figuras 2 e 3 são mostrados graficamente os valores do módulo de elasticidade medidos e corrigidos em relação à porosidade, em função da concentração de alumínio. Pode-se observar na Figura 2 que a porosidade exerce influência significativa no módulo de elasticidade destes materiais, uma vez que os comportamentos das curvas de E e E₀ são bastante diferentes, isto é, os valores de E₀ são superiores e diminuem linearmente com o aumento da concentração de alumínio.

Considerando-se os valores de E₀, com o aumento do teor de alumínio adicionado, o módulo de elasticidade diminui, apesar de ocorrer aumento na densidade relativa das amostras. Os fatores que influenciam este comportamento são: o aumento de substituições de

Si^{+4} e N^{-3} por Al^{+3} e O^{-2} para formar o $\beta\text{-Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$, que aumenta o caráter iônico do composto e a maior quantidade de fase amorfa, influenciando de forma significativa os valores de E.

Após a prensagem isostática a quente, as amostras apresentaram porosidade residual relativamente baixa e os comportamentos de E e E_0 são bastante semelhantes (Figura 3).

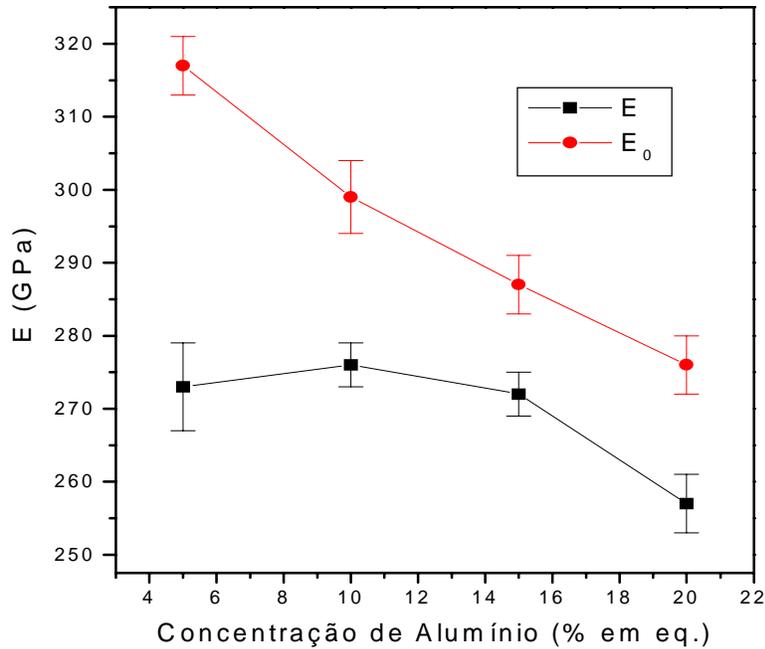


Figura 2 - Módulo de elasticidade medido (E) e corrigido em relação à porosidade (E_0), em função da concentração de Al das amostras obtidas por sinterização sem aplicação de pressão

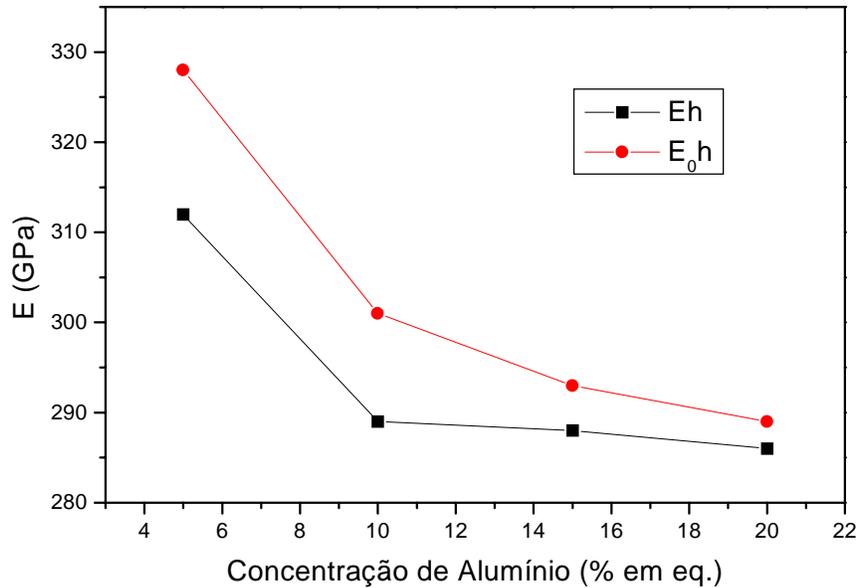


Figura 3 - Módulo de elasticidade obtido (E_h) e corrigido com relação à porosidade (E_{0h}), em função da concentração de Al das amostras obtidas por sinterização normal, seguido de HIP.

CONCLUSÕES:

O aumento do teor de alumínio causa uma diminuição no módulo de elasticidade do β -SiAlON.

A diminuição da porosidade, como era esperado, aumenta o módulo de elasticidade do material.

A prensagem isostática a quente apresenta valores de módulo de elasticidade superiores àqueles obtidos por sinterização sem pressão, comparando-se as curvas corrigidas em relação à porosidade residual. Esta diferença deve estar relacionada a aspectos microestruturais ainda não totalmente definidos.

A técnica utilizada mostrou-se adequada para determinação do módulo de elasticidade destes materiais.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP, PRONEX/FINEP e CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1 – RICHERSON, D. W.. “Modern Ceramic Engineering – Properties, Processing and Use in Disign”. Second Edition (1992).
- 2 - BODUR, C.T. R-curves of an yttria- and alumina-doped hot-pressed silicon nitride ceramic at 1200 °C and room temperature. *J. Mat. Sci.*, v. 30, p. 980-988, 1995.
- 3 - KLEMM, H.; PEZZOTTI, G. Fracture toughness and time-dependent strength behavior of low-doped silicon nitrides for applications at 1400°C. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 77, n. 2, p. 553-561, 1994.
- 4 - LEE, S.K.; LEE, K.S.; LAWN, B.R.; KIM, D.K. Effect of starting powder on damage resistance of silicon nitrides. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 81, n. 8, p. 2061-2070, 1998.
- 5 – KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K. and HILLMAN, D. H.. “Introduction to Ceramics.” Second Edition. John Wiley & Sons, N. York, (1976).
- 6 - CHOI, S.R.; SANDERS, W.A.; SALEM, J.A.; TIKARE, V. Young's modulus, strength and fracture toughness as a function of density of in situ toughened silicon nitride with 4 wt% scandia. *J. Mat. Sci. Let.*, v. 14, p. 276-278, 1995.
- 7 - FATE, W.A. High-temperature elastic moduli of polycrystalline silicon nitride. *J. Appl. Phys.*, v. 46, n. 6, p. 2375-2377, 1975.
- 8 – Dynamic Mechanical Analyser – DMA 242 – Instruction Manual.