



**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

# **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DO PÓ DE NITRETO DE SILÍCIO SOBRE A SINTERABILIDADE E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO SINTERIZADO**

**JOSÉ CARLOS DA ROCHA**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear.**

**Orientador:  
Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani**

**São Paulo  
1995**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DO PÓ  
DE NITRETO DE SILÍCIO SOBRE A SINTERABILIDADE  
E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO SINTERIZADO**

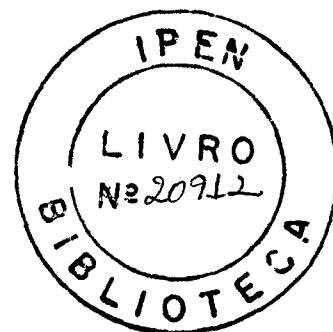
**JOSÉ CARLOS DA ROCHA**

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do  
Grau de “Doutor em Ciências”  
na Área de Tecnologia Nuclear.

**Orientadora: Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani**

**São Paulo**

**1995**



**Aos Meus Pais,  
Aos Meus Filhos  
e à minha companheira  
de jornadas**

## AGRADECIMENTOS

O autor agradece aos colegas da Divisão de Síntese e Processamento de Materiais - DSPM, da Coordenação Geral de Programas de Materiais, do Instituto Nacional de Tecnologia, pela colaboração prestada durante esta pesquisa. O autor agradece, em especial, à Mestre em Ciências Maria Conceição Greca, à Engenheira química Nilza Oliveira Moutinho, ao Químico Djalma Mathiesen Gonçalves e ao técnico Lilson Ferreira.

À Divisão de Caracterização de Materiais - DCPM/CTM, do INT, o autor agradece ao engenheiro Ibraim Abud Cerqueira e aos Técnicos Robson O. Centeno e Rafael Francisco S. Pereira pelo apoio prestado na revelação e cópia de filmes fotográficos.

Ao INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA, o autor agradece aos colegas da Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais - SE-4, pelo apoio no que se refere aos estudos efetuados por difração de raios X e microscopia eletrônica. O autor agradece, em especial, aos engenheiros Dagmilson e Leonardo pela colaboração prestada.

À PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA, o autor agradece, em especial, ao Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia- DCMM, pela amizade e valiosa colaboração prestada pela Mestre em Ciências Maria de Fátima S. Lopes, no que tange às análises por microscopia eletrônica.

A sua esposa, Mestre em Ciências Elza dos Santos Coelho, o autor agradece de forma especial pelo auxílio prestado no desenrolar da parte experimental da pesquisa e pelo afeto, paciência e carinho demonstrados durante a realização deste trabalho.

Aos colegas José Mauro F.Coelho, Roberto Alfredo Maia e Nivalde Francisca, nossos ex-bolsistas, o autor agradece o apoio prestado ao longo de todo o trabalho realizado.

À amiga Sílvia, nossa querida secretária da CTM/INT, agradeço especialmente o incentivo demonstrado em todos os momentos.

À sua orientadora, Prof. Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani, o autor agradece pela sugestão do Tema, pelo acompanhamento durante a pesquisa e pela assistência prestada na preparação deste escrito.

Ao Dr. Jamil Duailibi Filho, Coordenador da Área de Materiais e companheiro de tantas lutas pela consolidação da Área de Materiais Cerâmicos do Instituto Nacional de Tecnologia, o autor agradece de forma especial.

À Direção do INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA, o autor agradece a concessão do suporte financeiro que tornou possível a realização desta pesquisa.

# ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DO PÓ DE NITRETO DE SILÍCIO SOBRE A SINTERABILIDADE E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO SINTERIZADO

JOSÉ CARLOS DA ROCHA

## RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi o domínio da síntese do nitreto de silício pelo método da redução carbotérmica da sílica e nitretação e o estudo da influência das características físico-químicas dos pós obtidos na sinterabilidade e propriedades mecânicas do sinterizado.

O trabalho de investigação foi conduzido, primeiramente, pela avaliação do efeito das principais variáveis sobre a cinética de obtenção do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , pelo método da redução carbotérmica, de forma a identificar as variáveis de maior significância. O total de variáveis reais consideradas nesta primeira etapa da pesquisa foi de 12 (doze) e, de forma a sistematizar e viabilizar o trabalho em tempo hábil, utilizou-se como ferramental a abordagem estatística de Plackett-Burman. Como resultado desta etapa, as variáveis que apresentaram maior significância sobre a cinética de obtenção do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram temperatura, tempo, áreas específicas do carbono e da sílica e vazão de nitrogênio.

Identificadas as principais variáveis associadas à cinética de reação, foram realizados novos experimentos em que cada variável, anteriormente identificada como de maior significância, foi sistematicamente estudada. Assim, a temperatura de síntese considerada mais favorável à obtenção do  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  foi  $1475^\circ\text{C}$ , o tempo mais favorável foi

5 horas, a vazão crítica de nitrogênio foi de 2,5 NI/min e, uma variável não considerada no primeiro conjunto de experimentos, que foi a pureza química do carbono, foi a chave para o domínio da obtenção de pós, tanto  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  quanto  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

A avaliação do efeito das características físico-químicas dos pós obtidos com relação a sua sinterabilidade e o efeito sobre as propriedades mecânicas foi conduzido por prensagem a quente, utilizando-se como aditivos de sinterização ítria e alumina, em pós sintetizados em condições que permitiram obter diferentes equilíbrios de fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC e cristobalita. Os resultados obtidos foram cerâmicas com densidade igual ou superior a 99% da densidade teórica e o cruzamento entre as características do pó e as propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas obtidas permitiu concluir que a sinterabilidade do nitreto de silício não foi afetada pela presença de diferentes composições de fases do material inicial. Entretanto, a presença de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  e fases amorfas apresentaram forte impacto sobre a dureza do material e, no que concerne à tenacidade à fratura, o controlador da tenacidade é a característica morfológica e razão de aspecto da fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , superando mesmo o efeito da fração volumétrica que, no entanto, tem forte efeito sobre o módulo de ruptura do material densificado.

# EFFECT OF POWDER CHARACTERISTICS ON SINTERING AND MECHANICAL PROPERTIES OF $\text{Si}_3\text{N}_4$ CERAMICS

**JOSÉ CARLOS DA ROCHA**

## ABSTRACT

The development of silicon nitride ceramics, as one of the main materials used in high development structural applications, has been made possible through efforts directed to synthesis of higher quality powders as well as to the development of conformation and densification methods that permit obtaining competitive and reliable products. To what concerns the synthesis of powders, a variety of methods have been investigated, of which the direct nitridation of silicon method, the carbothermic reduction of silica and nitridation method and others methods involving reactions in gas phases and liquid phase of  $\text{SiCl}_4$  and  $\text{NH}_3$  showed the best results.

The object of this work was to study the influence of the main variables associated to synthesis of silicon nitride obtained by carbothermic reduction of silica and nitridation method on the sintering and mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aiming its use in high structural applications.

From the results of these studies, it can be concluded that it was possible to obtain silicon nitride powders with very good characteristics. Strict agreement among the

results obtained in the first and second conjunctions of experiments were also observed, where the variables identified as higher were systematically studied.

Densities as high as 99% of theoretical density was achieved by using 4 wt%  $Y_2O_3$  and 2 wt%  $Al_2O_3$  in hot pressing technique. Measured mechanical properties is more dependent on aspect ratio of  $\beta-Si_3N_4$  than the volumetric fraction of the same phase.

# SUMÁRIO

	Página
AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xiv
1-INTRODUÇÃO	01
2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1-Nitreto de Silício - Estrutura, Propriedades e Aplicações	04
2.1.1-Estrutura	04
2.1.2-Propriedades	04
2.1.3-Aplicações	05
2.2-Rotas de Preparação do Nitreto de Silício	06
2.2.1-Nitretação do Silício Metálico	06
2.2.2-Rota da Di-imida de Silício	07
2.2.3-Reações em Fase Líquida	08
2.2.4-Reações de Nitrogênio com Silício e Enxofre	09
2.2.5-Reações por Plasma	09
2.2.6-Reação Carbotérmica da Sílica e Nitretação	09

2.3-Sinterização e Comportamento Mecânico do Nitreto de Silício	15
2.3.1-Nitretação de Peças de Silício Pré-Conformadas	16
2.3.2-Sinterização Normal	19
2.3.3-Prensagem Com Aplicação Externa de Pressão	25
2.3.3.1-Prensagem à Quente	25
2.3.3.2-Prensagem Isostática à Quente	26
2.3.3.3-Prensagem Assistida por Pressões Moderadas de Gás	29
3-METODOLOGIA	30
3.1-Síntese do Pó de Nitreto de Silício	30
3.2-Densificação e Estudo do Comportamento Mecânico do Nitreto de Silício	34
4-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
4.1-Síntese de Pós de Nitreto de Silício	37
4.1.1-Characterização das Matérias Primas	37
4.1.2-Preparação da Mistura Silica/Carbono Para Reação	38
4.1.3-Characterização dos Produtos de Síntese	38
4.1.3.1-Análise por Difração de Raios X	38
4.1.3.2-Análise Granulométrica e de Área Específica dos Produtos de Reação	43
4.1.3.3.-Análise Morfológica	43
4.2-Densificação do Nitreto de Silício	45
4.2.1-Preparação e Prensagem à Quente dos Corpos de Prova	45

4.2.2- <b>Caracterização do Corpo de Prova Densificado</b>	46
4.2.2.1-Avaliação das Propriedades Físicas	46
4.2.2.2-Avaliação do Comportamento Mecânico	47
4.2.2.2.1-Módulo de Ruptura à Frio	47
4.2.2.2.2-Medidas de Dureza e da Tenacidade à Fratura	48
4.2.3-Avaliação Microestrutural	49
4.2.4- Avaliação de Fases Cristalinas	49
<b>5-RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>50</b>
<b>5.1-Síntese do Nitreto de Silício</b>	<b>50</b>
5.1.1-Estudo do Efeito das Principais Variáveis Sobre a Cinética de Reação	50
5.1.2-Obtenção dos Pós de Nitreto de Silício	60
5.1.2.1-Efeito da Temperatura Sobre a Cinética de Reação	61
5.1.2.2-Efeito do Tempo Sobre a Cinética de Reação	65
5.1.2.3- Efeito da Vazão de Gás Sobre a Cinética de Reação	67
5.1.2.4- Características Morfológicas	70
5.1.2.5- Produção dos Pós Para os Estudos de Densificação	71
<b>5.2-Densificação do Nitreto de Silício</b>	<b>73</b>
5.2.1-Identificação do Efeito das Principais Variáveis Sobre a Sinterabilidade do Nitreto de Silício Prensado à Quente	73
5.2.2-Densificação e Comportamento Mecânico do Nitreto de Silício	76
5.2.2.1-Definição da Composição e Parâmetros de Densificação	76
5.2.2.2-Densificação das Composições	77
5.2.2.2.1- <b>Caracterização das Matérias Primas</b>	<b>77</b>
5.2.2.2.2-Avaliação da Sinterabilidade	80

5.2.2.2.3-Avaliação das Propriedades Mecânicas	85
5.2.2.2.3.1-Avaliação do Módulo de Ruptura	85
5.2.2.2.3.2-Avaliação da Dureza e Tenacidade à Fratura	87
5.2.2.2.3.3-Análise Microestrutural	90
<b>6-CONCLUSÕES</b>	<b>93</b>
<b>7-SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>95</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>96</b>

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 2.1- Características do nitreto de silício comparativamente a outros materiais.	05
Tabela 2.2- Características dos pós de $\text{Si}_3\text{N}_4$ obtidos pelo método da nitretação do silício metálico.	07
Tabela 2.3- Características dos pós de nitreto de silício obtido pela rota da di-imida de silício.	08
Tabela 2.4- Características dos pós de nitreto de silício obtidos pelo método da redução carbotérmica da sílica e nitretação.	10
Tabela 2.5- Composições típicas de cerâmicas de nitreto de silício.	16
Tabela 2.6- Características de nitreto de silício densificado por diferentes métodos e após pós HIP.	29
Tabela 3.1- Valores (+) e (-) das variáveis escolhidas para o primeiro conjunto de experimentos Burman.	32
Tabela 3.2- Programa de experimentos da abordagem de Plackett-Burman.	32
Tabela 3.3- Valores (+) e (-) das variáveis escolhidas para os estudos de sinterabilidade do nitreto de silício.	34
Tabela 3.4- Programa de experimentos da abordagem de Plackett Burman para os estudos de sinterabilidade do nitreto de silício.	35
Tabela 4.1- Características das matérias primas utilizadas nos experimentos de síntese.	37
Tabela 5.1- Fases presentes nos produtos obtidos.	52
Tabela 5.2- Dados estatísticos da abordagem de Plackett-Burman.	53

Tabela 5.3- Dados estatísticos da abordagem de Plackett-Burman para as demais fases presentes nos produtos de reação.	57
Tabela 5.4- Efeito da temperatura sobre a cinética de reação: $t=5h$ , $C/SiO_2=8$ , $V_g=2,5NI/min$ , sílica tipo <b>B</b> , carvão tipo <b>B</b> .	61
Tabela 5.5- Efeito da temperatura sobre a cinética de reação: $t=5h$ , $C/SiO_2=8$ , $V_g=2,5NI/min$ , sílica tipo <b>A</b> , carvão tipo <b>P</b> .	62
Tabela 5.6- Efeito do tempo sobre a cinética de reação: $T=1475^\circ C$ , $C/SiO_2=8$ , $V_g=2,5NI/min$ e sílica tipo <b>B</b> .	65
Tabela 5.7- Efeito da vazão de nitrogênio sobre a cinética de reação: $T=1475^\circ C$ , $C/SiO_2=8$ , sílica tipo <b>B</b> .	67
Tabela 5.8- Composição de fases dos pós utilizados nos estudos de densificação do nitreto de silício	72
Tabela 5.9- Resultados da programação de experimentos de densificação do nitreto de silício.	73
Tabela 5.10- Efeitos e significância estatística para os experimentos realizados.	74
Tabela 5.11- Características das matérias primas utilizadas na densificação do nitreto de silício.	79
Tabela 5.12- Propriedades físicas e composição de fases do material densificado.	81
Tabela 5.13- Comparação da densidade calculada para as composições densificadas relativamente aos valores de <b>Meas</b> experimentais.	83
Tabela 5.14- Valores médios do módulo de ruptura para um nível de confiabilidade da média de 95%.	85

Tabela 5.15- Valores médios da dureza e da tenacidade à fratura das composições estudadas.	87
Tabela 5.16- Resultados da análise microestrutural das composições densificadas.	90

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1- Relações de fases na redução carbotérmica em função de PCO e PO <sub>2</sub> .	11
Figura 2.2- Variação, em peso, da fração de $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> com C/SiO <sub>2</sub> para diferentes formas de preparação de precursores.	12
Figura 2.3- Conversão para $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> em função da área específica do carbono.	14
Figura 2.4- Efeito da temperatura sobre a conversão a $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC.	14
Figura 2.5 Variação da taxa de conversão a $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> em função do tempo de reação.	15
Figura 2.6- Resistência mecânica do <b>RBSN</b> versus ganho de peso e densidade.	18
Figura 2.7 Relação entre tenacidade à fratura do nitreto de silício e teor de $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> no pó de partida.	20
Figura 2.8- Seção isotérmica a 1600°C dos sistemas Mg-Si- O- N e Y- Si-O- N.	21
Figura 2.9- Representação esquemática do mecanismo de solução reprecipitação durante densificação assistida por fase líquida em nitreto de silício.	22
Figura 2.10- Efeito da adição de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre a resistência mecânica e densidade do Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + 6%(peso)Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	24
Figura 2.11- Resistência mecânica do Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + 2%( peso) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com diferentes adições de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	24
Figura 2.12- Representação esquemática de variantes do método da prensagem isostática à quente.	27
Figura 3.1- Sistema reacional com gás passante ao suporte de reação.	31
Figura 3.2- Sistema reacional com gás insuflado sob o cadinho de reação.	33

- figura 4.1- Curvas de calibração utilizadas para a quantificação das fases do primeiro conjunto de experimentos: **a)** curva 1, **b)** curva 2, **c)** curva 3, **d)** curva 4, **e)** curva 5. 44
- Figura 5.1- Perda de massa por oxidação ao ar da mistura 50(%peso)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /50(%peso)C, para diferentes temperaturas, em função do tempo. 51
- Figura 5.2- Ganho de peso do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durante tratamento térmico ao ar, para diferentes temperaturas, em função do tempo. 51
- Figura 5.3- Difrátogramas dos experimentos de síntese do nitreto de silício: **a)** experimento nº 02, **b)** experimento nº 08, **c)** experimento nº 10, **d)** experimento nº 13. 55
- Figura 5.4- Experimentos de síntese do nitreto de silício: **a)** aspecto da partícula de carbono, **b)** aspecto do recobrimento da partícula de carbono pelas de sílica, **c)** partículas de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  nucleadas sobre uma partícula de carbono ( $T=1475^\circ\text{C}$ ,  $t=5\text{h}$ ,  $V_g=2,5\text{NI}/\text{min}$ , sílica tipo **B** e carvão tipo **P**). MEV. 59
- Figura 5.5- Micrografia dos pós de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtidos nos experimentos de síntese:  $T=1475^\circ\text{C}$ ,  $t=5\text{h}$ ,  $V_g=2,5\text{NI}/\text{min}$ , sílica tipo **B** e carvão tipo **P**. MEV. 60
- Figura 5.6- Difrátogramas do estudo do efeito da temperatura sobre a cinética de reação com a sílica tipo **B**: **a)**  $T=1425^\circ\text{C}$ , **b)**  $T=1475^\circ\text{C}$ , **c)**  $T=1500^\circ\text{C}$ , **d)**  $T=1550^\circ\text{C}$ . 63
- Figura 5.7- Difrátogramas do estudo do efeito da temperatura sobre a cinética de reação com a sílica tipo **A**: **a)**  $T=1450^\circ\text{C}$ , **b)**  $T=1475^\circ\text{C}$ , **c)**  $T=1500^\circ\text{C}$ , **d)**  $T=1525^\circ\text{C}$ . 64

- Figura 5.8- Difratoogramas do estudo do efeito do tempo sobre a cinética de reação: **a)**  $t=1h$ , **b)**  $t=2h$ , **c)**  $t=3h$ , **d)**  $t=4h$ , **e)**  $t=5h$ . 66
- Figura 5.9- Difratoogramas do estudo da variação do fluxo de gás sobre a cinética de reação: **a)**  $V_g=0,75\text{NI}/\text{min}$ , **b)**  $V_g=1,50\text{NI}/\text{min}$ , **c)**  $V_g=2,50\text{NI}/\text{min}$ , **d)**  $V_g=5,00\text{NI}/\text{min}$ . 69
- Figura 5.10- Micrografia das fases cristalinas presentes nos pós obtidos em sínteses com  $t=5h$  e  $V_g=2,50\text{NI}/\text{min}$ : **a)**  $T=1400^\circ\text{C}$ , sílica tipo **B**, carvão tipo **B**; **b)**  $T=1475^\circ\text{C}$ , sílica tipo **B**, carvão tipo **B**, **c)**  $T=1475^\circ\text{C}$ , carvão tipo **P**, sílica tipo **A**, **d)**  $T=1525^\circ\text{C}$ , sílica tipo **B**, carvão tipo **P**. MEV. 70
- Figura 5.11- Difratoogramas de alguns dos experimentos de avaliação do efeito das principais variáveis sobre a sinterabilidade do nitreto de silício. 75
- Figura 5.12- Micrografia da composição  $\text{Si}_3\text{N}_4+4(\%\text{peso})\text{Y}_2\text{O}_3+2(\%\text{peso})\text{Al}_2\text{O}_3$ , obtida por microscopia eletrônica de varredura por elétron retro-espalhado, antes do ataque químico para revelação da microestrutura. MEV. 77
- Figura 5.13- Difratoogramas de alguns dos pós utilizados nos estudos de sinterabilidade e comportamento mecânico do nitreto de silício: **a)** composição código 01, **b)** composição código 03. 80
- Figura 5.14- Difratoogramas de algumas das composições densificadas para o estudo do comportamento mecânico do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . 84
- Figura 5.15- Dependência da tenacidade à fratura das composições densificadas com a fração volumétrica de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . 89
- Figura 5.16- Dependência da dureza das composições densificadas com a fração volumétrica de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . 89

Figura 5.17- Micrografias das composições densificadas: **a)** composição código 01, **b)** composição código 02, **c)** composição código 03, **d)** composição código 04, **e)** composição código 05.

## LISTA DOS PRINCIPAIS SÍMBOLOS UTILIZADOS

**A** - Absorção de água

**CP** - Corpo de prova

**Cod** - Código

**E** - Módulo de elasticidade

**GPSSN** - Gas Pressuring Sintering Silicon Nitride

**H** - Dureza

**HP** - Hot Pressing

**m** - Parâmetro de qualidade da Teoria de Weibull

**Met.** - metálico

**Mea** - Massa específica aparente

**Meas** - Massa específica aparente da parte sólida

**Mi** - Massa imersa

**Mu** - Massa úmida

**Ms** - Massa seca

**MEV** - Microscopia eletrônica de varredura

**Mu** - Massa úmida

**Ms** - Massa seca

**NSSN** - Normal Sintering of Silicon Nitride

**RBSN** - Reaction Bonding Silicon Nitride

**Não-met** - não metálico

**Pa** - Porosidade aparente

**Po** - Pouco

**Pr** - Predominante

**Sig** - Significância estatística

**Tr** - traços

**T<sub>f</sub>** - Temperatura de fusão

**V<sub>a</sub>** - Volume aparente

**V<sub>as</sub>** - Volume aparente da parte sólida

**ρ<sub>t</sub>** - Densidade Teórica

**ρ** - Densidade

**σ<sub>f</sub>** - Módulo de ruptura médio

**σ<sub>0,5</sub>** - Módulo de ruptura para uma probabilidade de falha de 50%

**α<sub>t</sub>** - Coeficiente de expansão térmica

**κ** - Condutividade térmica

## INTRODUÇÃO

Cerâmicas estruturais de alto desempenho são materiais que possuem, em si, propriedades tais como, retenção da resistência mecânica até altas temperaturas, elevada dureza, estabilidade dimensional, boa resistência à corrosão e à erosão, baixo coeficiente de fricção, elevado módulo de elasticidade e baixa densidade. Cerâmicas estruturais são utilizadas como recobrimento, em compósitos e em peças monolíticas. As maiores aplicações destes materiais incluem as ferramentas de corte, componentes resistentes ao desgaste em uma variedade de meios abrasivos, bio-cerâmicas, componentes de motores; dentre outras.

Cerâmicas estruturais são feitas usualmente a partir de compostos óxidos, como a alumina e a zircônia parcialmente estabilizada, e de compostos com caráter predominantemente covalente, tais como o carbetto de silício e o nitreto de silício; além dos sialon's<sup>(1-9)</sup>.

As cerâmicas estruturais são, entretanto, materiais com severos requisitos de composição, pureza das matérias primas, controle microestrutural e processamento sofisticado, o que requer para o seu desenvolvimento o esforço de pesquisadores com formação multidisciplinar, de forma a tratar dos complexos problemas envolvidos na preparação das matérias primas, conformação, sinterização, união com outros materiais, além do atendimento aos requisitos de projeto relacionados com a fabricação e a utilização desejada.

Dentre as cerâmicas estruturais, aquelas à base de nitreto de silício tem se destacado e atraído a atenção para o seu desenvolvimento pelo fato deste material apresentar

uma combinação única de propriedades em relação às outras cerâmicas, tais como elevada resistência mecânica à flexão, tanto à temperatura ambiente quanto em altas temperaturas, boa tenacidade à fratura, boa estabilidade química, elevada resistência à erosão e elevada resistência ao choque térmico.

O desenvolvimento das cerâmicas de nitreto de silício tem se dado através de esforços direcionados, tanto para a síntese de pós de qualidade superior quanto para o desenvolvimento de métodos de conformação e densificação que permitam a obtenção de produtos confiáveis e de custo competitivo. Assim, uma variedade de novos métodos de preparação de pós de nitreto de silício tem sido investigados, destacando-se dentre eles o método de nitretação direta do silício, o método de redução carbotérmica da sílica e nitretação, além dos métodos envolvendo reações em fase gasosa e em fase líquida do tetracloreto de silício e amônia.

Quanto à questão da densificação, ao contrário das cerâmicas óxidas, o nitreto de silício e as demais cerâmicas covalentes, em função da limitada sinterabilidade por auto-difusão, requer, quando se deseja a obtenção de produtos de elevada densidade, o desenvolvimento de métodos alternativos assistidos por pressão externa e/ou empregando fases líquidas. Para o nitreto de silício, os processos de densificação que mais tem se destacado são o nitreto de silício ligado por reação (Reaction Bonding of Silicon Nitride-**RBSN**); a sinterização normal (Normal Sintering of Silicon Nitride-**NSSN**) que, embora seja um método convencional de sinterização, somente é viável com a adição ao nitreto de silício de aditivos formadores de fases líquidas; a prensagem à quente (Hot Pressing-**HP**); a prensagem isostática à quente (Hot Isostatic Pressing-**HIP**) e a prensagem isostática à quente à pressões moderadas de gás ( Gas Pressuring Sintering Silicon Nitride-**GPSSN**). Os principais

processos de densificação são à prensagem a quente, a prensagem isostática à quente e a prensagem isostática à quente à pressões moderadas de gás, no atual estado da arte, por permitirem a obtenção de corpos de maior densificação (99% a 100% da densidade teórica) e melhores propriedades mecânicas<sup>(10-14)</sup>.

O tema desta pesquisa, que tem por objetivo desenvolver a metodologia de obtenção de pós de nitreto de silício pelo método da redução carbotérmica da sílica e nitretação, com características que o torne aplicável à produção de componentes cerâmicos para aplicações estruturais de alto desempenho.

O nitreto de silício obtido durante a pesquisa será utilizado, então, para o estudo da influência das características do pó de nitreto de silício sobre a sinterabilidade e propriedades mecânicas do sinterizado.

O Tema da Tese foi definido com base na importância que tem o domínio tecnológico da obtenção do nitreto de silício, no contexto das pesquisas envolvendo a síntese e o processamento das cerâmicas covalentes, e com vistas à contribuição ao entendimento das interações entre as propriedades do insumo (pó) e as propriedades do produto sinterizado; tema este considerado de extrema relevância para o aperfeiçoamento do processamento cerâmico do nitreto de silício.

## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 - Nitreto de Silício - Estrutura, Propriedades e Aplicações

##### 2.1.1-Estrutura

$\text{Si}_3\text{N}_4$  ocorre em duas fases, designadas por  $\alpha$  e  $\beta$ , que estão geralmente presentes juntas no pó de nitreto de silício, dependendo das condições de síntese utilizadas. O  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  é uma estrutura do tipo defeituosa onde um átomo de nitrogênio em trinta é substituído por oxigênio.  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  é a forma estequiométrica e tem uma estrutura baseada na da fenacita ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ). Ambas as estruturas são hexagonais com parâmetros de rede, respectivamente,  $a=0,7748\text{nm}$   $c=0,5617\text{nm}$  para o  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  de densidade  $\rho_t=3,184\text{g/cm}^3$  e,  $a=0,7608\text{nm}$   $c=0,2911\text{nm}$  para o  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  de densidade  $\rho_t=3,187\text{g/cm}^3$ , apresentando, respectivamente, grupos espaciais  $P31c$  e  $P6_{3/m}$ . A conversão de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  para  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  é irreversível e ocorre, sob vácuo, ao redor de  $1500^\circ\text{C}^{(15-17)}$ .

##### 2.1.2-Propriedades

O nitreto de silício é um material duro que retém boa parte de sua resistência mecânica até altas temperaturas ( $1400^\circ\text{C}$ ). A expansão térmica do nitreto de silício é relativamente baixa e sua resistência ao choque térmico maior que a de outras cerâmicas, tais como a alumina, em função de seus menores módulo de elasticidade e densidade. O nitreto de

silício é muito bom isolante elétrico, com valores de resistividade à temperatura ambiente de  $1,6 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  e apresenta elevada inércia química, não sendo atacado por muitos metais fundidos e sendo particularmente estável em alumínio fundido. Algumas das características do nitreto de silício são apresentadas na Tabela 2.1, comparativamente a outras cerâmicas e alguns metais<sup>(16)</sup>.

Material	$T_f(^{\circ}\text{C})$	E(GPa)	$\sigma_f(\text{MPa})$	$\alpha_t(10^{-6})$	$\kappa(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Al	663	60	200	24	220
Fe	1530	197	400	12	75
W	3370	300	700	4,3	170
C(c)	4100	1035	2000	4	900
C(hex.)	4100	7	30	2	80
NaCl	801	44	20	23	6
MgO	2620	207	200	14	55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2060	380	500	7,4	33
ThO <sub>2</sub>	3300	300	300	12	12
SiC	2600	414	600	3,8	130
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2700	304	1000	1,9	35
B <sub>4</sub> C	2430	450	500	4	30
AlN	2500	350	400	5	35
SiO <sub>2</sub> (vítreo)	1750	69	200	0,5	1
BN(hex.)	3200	8	40	3	40
BN(c)	3500	680	700	3,5	-

### 2.1.3-Aplicações

As aplicações do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> estão relacionadas, principalmente, com a elevada resistência à fluência mas, outras propriedades extremamente favoráveis, já mencionadas, como a boa resistência ao choque térmico e a inércia química ampliam o leque de utilização deste material. A baixa densidade do nitreto de silício pode também ser um aspecto preponderante onde a limitação de peso é um fator importante<sup>(18)</sup>. As principais aplicações do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> incluem, respectivamente<sup>(19-20)</sup>:

- Componentes de motores (automobilístico, diesel, turbinas a gás),
- Componentes mecânicos (ferramentas de corte, selos mecânicos ),
- Componentes de instalações químicas (trocadores de calor, válvulas, tubos, cadinhos),
- Materiais elétricos e eletrônicos e,
- Alimentadores (tintas, resinas, metais, cerâmicos), dentre outras.

## 2.2. Rotas de Preparação do Nitreto de Silício

Na síntese do pó de nitreto de silício os esforços tem se concentrado nos métodos que permitem a obtenção de pós com tamanho de partícula, pureza química, morfologia e estado de agregação controlados, uma vez que estes parâmetros afetam a sinterabilidade e as propriedades mecânicas do sinterizado. Os principais métodos de síntese do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são apresentados a seguir<sup>(21-24)</sup>.

### 2.2.1-Nitretação do Silício Metálico

A reação de nitretação de um pó quimicamente puro de silício em atmosfera de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2/\text{H}_2$  ou  $\text{N}_2$ , segundo a equação (1), é exotérmica e ocorre entre  $1200^\circ\text{C}$  e  $1400^\circ\text{C}$ <sup>(25-26)</sup>.



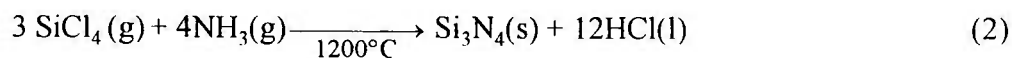
O silício deve estar sob a forma de um pó fino ( $< 10 \mu\text{m}$ ) para que a reação de nitretação ocorra de forma satisfatória. Agem como catalisadores da reação o Fe, Ni, Cr, Mn e Co<sup>(27)</sup>. A cinética da reação de nitretação é lenta, ocorrendo da superfície para o interior da

partícula de silício e depende de parâmetros como a pressão parcial de oxigênio, que mesmo sendo menor que 10 ppm pode retardar a velocidade e o grau de nitretação, pela formação de sílica envolvendo as partículas de silício<sup>(27)</sup>. A Tabela 2.2 apresenta as características médias típicas dos produtos obtidos pelo método que, em geral, requer uma etapa posterior de moagem para a cominuição granulométrica e aumento da área específica<sup>(21)</sup>.

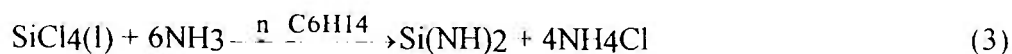
Tabela 2.2- Características dos pós de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> obtidos pelo método da nitretação do silício metálico						
Fabricante	Impurezas (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Área Espec. (m <sup>2</sup> /g)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Fases (%)	Tamanho de Partícula (μm)
H.C.Starck	0,1(met.) 1,7(não-met.)	2-4	9	0,64	92(α) 4(β)	0,1-3

### 2.2.2-Rota da Di-imida de Silício

O método envolve a reação de amonólise do SiCl<sub>4</sub> com NH<sub>3</sub>, segundo as equações (2) e (3)<sup>(21,22,27-33)</sup>:



ou,



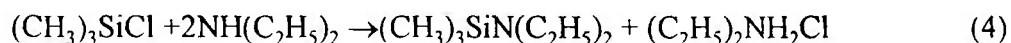
O n-hexano é eliminado através de destilação à temperatura ambiente à baixa pressão de oxigênio. O NH<sub>4</sub>Cl é sublimado à 360°C sob vácuo e o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é obtido por pirólise

à vácuo ou em atmosfera inerte, entre 1200°C e 1400°C. A rota permite a obtenção de pós de alta pureza e elevada área específica, com partícula de morfologia equiaxial. Entretanto, uma das desvantagens do método, quando a síntese é realizada via a equação (2), é a formação de HCl no ambiente reacional; que ainda pode afetar o comportamento mecânico do sinterizado. A Tabela 2.3 resume as características típicas do pó de nitreto de silício obtido por essa rota<sup>(21)</sup>.

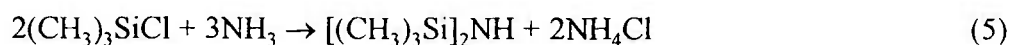
Tabela 2.3- Características do pó de nitreto de silício obtido pela rota da di-imida de silício.						
Fabricante	Impurezas (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Área espec. (m <sup>2</sup> /g)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Fases (%)	Tamanho de Partícula (µm)
Toyo Soda	0,0009(met.) 1,2(não-met.)	-	12	0,77	90(α) 10(β)	0,2-3

### 2.2.3-Reações em Fase Líquida

Além do método de reação do SiCl<sub>4</sub> com NH<sub>3</sub>, segundo as equações (2) e (3), a síntese em fase líquida da amônia com clorosilanos leva à formação de silício-aminas com aminas primárias ou secundárias, como por exemplo<sup>(21,32-37)</sup>:



ou com compostos contendo ligações Si-N-Si:



A estabilidade dos compostos de silício-aminas com respeito à formação dos silazanos aumenta com o tamanho do grupo funcional. Pós de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  sintetizados por pirólise de hexafenil ciclo trisilazano em nitrogênio a  $1400^\circ\text{C}$  e apresentam partículas de morfologia do tipo **whiskers**<sup>(21)</sup>.

#### **2.2.4-Reações de Nitrogênio com Silício e Enxofre**

Neste método de síntese utiliza-se a reação do pó de silício aquecido a  $900^\circ\text{C}$  com vapor 10%  $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$  para formar  $\text{SiS}_2$  que, por reação posterior com amônia entre  $1200^\circ\text{C}$  e  $1400^\circ\text{C}$ , permite a obtenção de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  com partícula de granulometria média de  $0,5\mu\text{m}$ <sup>(21)</sup>.

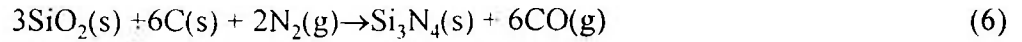
#### **2.2.5-Reações por Plasma**

Deposição de filmes de nitreto de silício a partir de vapores ativados por plasma é de interesse particular da indústria eletrônica. O método utiliza como reagente o silício ou silanos e caracteriza-se por baixa conversão, da ordem de 15%, resultando na formação de uma mistura de  $\alpha$  e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>(21)</sup>.

#### **2.2.6-Reação Carbotérmica da Sílica e Nitretação**

A redução carbotérmica e nitretação de uma mistura de pós de sílica e de carbono intimamente misturados permite a obtenção de nitreto de silício composto principalmente da fase alfa<sup>(21,38-45)</sup>. A reação característica do método ( equação (6) ) é complexa em virtude da ocorrência de reações intermediárias e da formação simultânea de

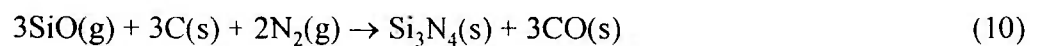
oxinitreto de silício e de carvão de silício. Frequentemente observa-se a presença de sílica residual e carbono no produto de reação.

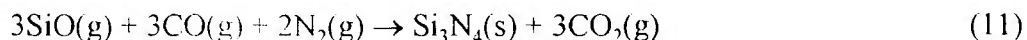


A Tabela 2.4 mostra as características típicas do pó de nitreto de silício obtido pelo método<sup>(21)</sup>.

Tabela 2.4- Características dos pós de nitreto de silício obtidos pelo método da redução carbotérmica da sílica e nitretação						
Fabricante	Impurezas (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Área espec. (m <sup>2</sup> /g)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Fases	Tamanho de Partícula (µm)
Toshiba	0,1(met.) 4,1(não-met.)	5-6	5	0,43	88(α) 5(β)	0,4 -1,5

A reação da equação (6) ocorre passando por reações intermediárias<sup>(46)</sup>, conforme as equações (7), (8), (9), (10) e (11).





Termodinamicamente, a reação da equação (10) é favorecida. Porém permanece em aberto a questão até que ponto a predominância da reação segundo a equação (10) em relação à reação segundo a equação (11) ocorre nos sistemas reais<sup>(47)</sup>.

Em função da natureza das reações intermediárias, a conversão para  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é dependente da pressão parcial de  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}$  no ambiente reacional, conforme mostrado na Figura 2.1. A coexistência das fases  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  e  $\beta\text{-SiC}$  é frequentemente observada em meios reacionais com teores de  $\text{O}_2 > 10$  ppm, seja pelas características das matérias primas empregadas, seja por não haver estanqueidade completa à penetração de oxigênio no ambiente reacional.

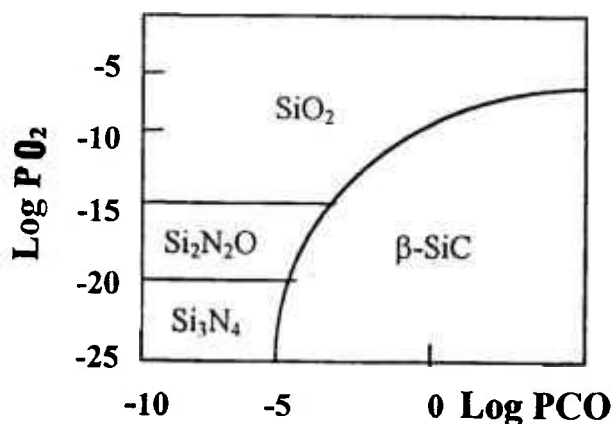


Figura 2.1- Relações de fases na redução carbotérmica em função de  $\text{PCO}$  e  $\text{PO}_2$ <sup>(47)</sup>.

Os principais parâmetros que afetam a cinética de reação são os que modificam as condições de equilíbrio do sistema Si-O-N-C, isto é, tempo, temperatura de

reação, pressões parciais de nitrogênio, monóxido de carbono e oxigênio, além das características da mistura reacional, como a pureza química e a área específica das matérias primas, a homogeneidade da mistura sílica/carbono, a relação C/SiO<sub>2</sub>, a influência de substratos e a utilização de **sementes** de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>(44-50)</sup>

Embora pela equação (6) a relação estequiométrica molar de carbono em relação à sílica seja de 2:1, na prática esta relação tem que ser maior de forma a se conseguir completa conversão para nitreto de silício<sup>(47)</sup>. A Figura 2.2 mostra como a conversão para nitreto de silício é função da relação C/SiO<sub>2</sub>.

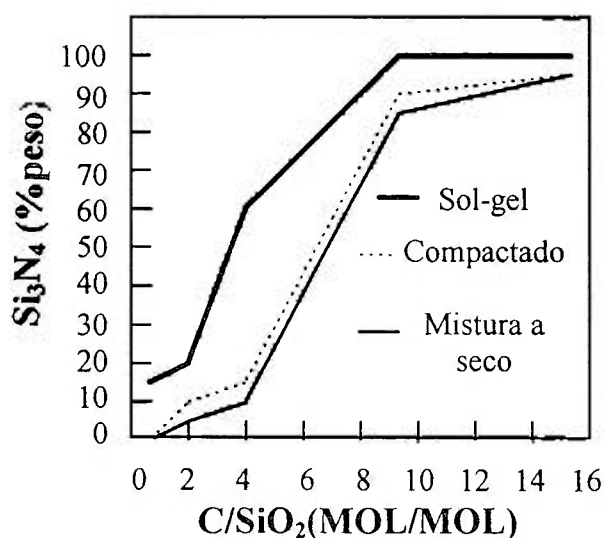


Figura 2.2- Variação, em peso, da fração de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com C/SiO<sub>2</sub> para diferentes formas de preparação de precursores, na temperatura de 1500°C<sup>(47)</sup>.

Conforme mostrado na Figura 2.2, para a mistura à seco dos pós a conversão para Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> só é favorecida quando a relação C/SiO<sub>2</sub> alcança valores >10; o que pode ser explicado pelo fato da mistura de pós à seco não resultar em mistura íntima do carbono com a

sílica, tornando insuficiente a produção de SiO para a conversão à Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, tanto se considerando a reação conforme a equação (10) quanto a reação conforme a equação (11)<sup>(47)</sup>. No caso da utilização de mistura de pós obtidos de insumos como ácido silícico e carvão ativo<sup>(47)</sup>, via processamento sol-gel, em isopropanol, por exemplo, o contato sílica-carbono é íntimo, com as partículas de sílica recobrando as partículas de carbono, o que faz com que para C/SiO<sub>2</sub> >4 a formação de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seja significativa (>60% em peso) (Figura 2.2). Para razões C/SiO<sub>2</sub><4 a sílica apresenta a tendência de se fundir, recristalizando-se na forma de cristobalita. Pelo aumento do teor de carbono, a sílica torna-se dispersa e ocorre somente fusão incipiente, com predominância da formação de SiO, o que favorece a cinética de conversão para Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Com relação à influência da área específica da sílica no processamento sol-gel, observa-se pela Figura 2.3 que esta variável tem efeito limitado sobre a cinética de reação. Entretanto, a conversão para Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é fortemente dependente da área específica do carbono, pelo fato das partículas de carbono serem recobertas com as de sílica. A morfologia do α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> neste caso tende a ser do tipo **bastonete**, de razão de aspecto dependente de variáveis como a utilização ou não de **sementes** de nitreto de silício junto ao pó de partida<sup>(44)</sup>.

As variáveis tempo e temperatura de reação são as mais importantes quando considerando-se o objetivo da completa conversão a nitreto de silício e de forma a evitar a formação das fases concorrentes Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O e SiC<sup>(47)</sup>. Com relação à presença do SiC no produto de reação, a Figura 2.4 mostra que existe uma temperatura limite acima da qual não é possível evitar a formação do SiC. A conversão a α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, conforme mostrado na Figura 2.4, situa-se entre 1500°C e 1550°C. Entretanto, deve ser lembrado que a faixa de temperatura

ótima é fortemente dependente do sistema reacional empregado e de outras variáveis de igual peso sobre a cinética de conversão, tal como a vazão do gás de reação.

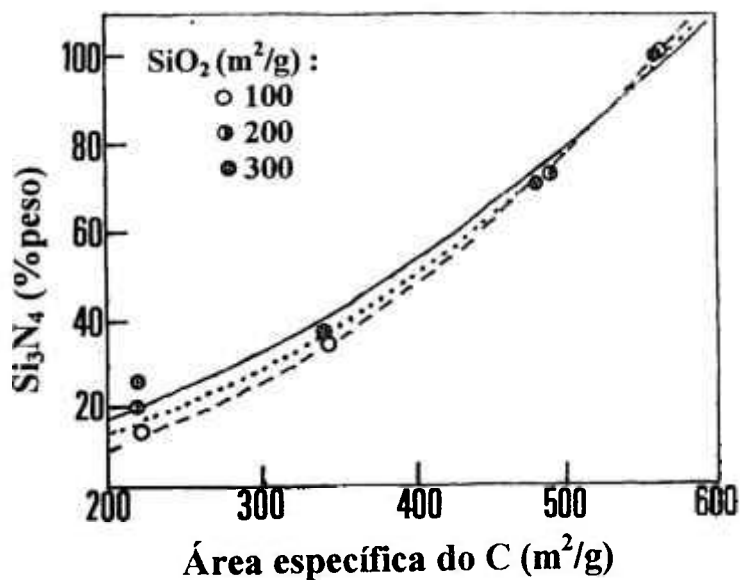


Figura 2.3- Conversão para  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  em função da área específica do carbono<sup>(47)</sup>.

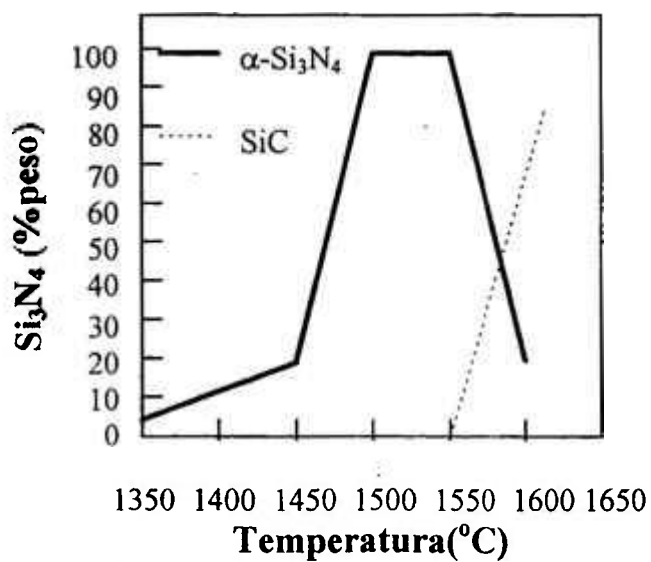


Figura 2.4 - Efeito da temperatura sobre a conversão a  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ <sup>(47)</sup>.

dificuldades, grandes progressos vem sendo feitos para a obtenção dos referidos materiais, seja através da otimização dos aditivos de sinterização, do desenvolvimento de rotas não convencionais de preparação de pós e precursores, de processos especiais de densificação e também dos esforços em desenvolver métodos de sinterização sem aplicação de pressão que resultem em materiais com densidade próxima da teórica<sup>(54-56)</sup>. A Tabela 2.5 mostra composições típicas de cerâmicas à base de nitreto de silício utilizadas em aplicações de engenharia.

Método de densificação	Composição	Método de densificação	Composição
Nitretação do silício	Si-N <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Si-N <sub>2</sub>	Prensagem à quente, prensagem isostática à quente e sob pressões moderadas de gás	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -MgO Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -BeO Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -AlN-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -AlN-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BeSiN <sub>2</sub>
Sinterização normal	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -MgO Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -MgO-CeO <sub>2</sub> -BeO Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -BeSiN <sub>2</sub>		

### 2.3.1. Nitretação de Peças de Silício Pré-Conformadas

Um dos primeiros métodos de densificação desenvolvidos para o nitreto de silício foi o da nitretação de compactos de silício (Reaction Bonding Silicon Nitride-RBSN)<sup>(56-69)</sup>, cuja reação química característica segue a equação (12):



Por este método, utiliza-se um dos processos habituais de conformação, tal como a prensagem isostática, colagem de barbotina ou moldagem por injeção de um pó fino de silício que, então, é nitretado por tempos de até 100 horas em temperaturas próximas de 1300°C, resultando na produção de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de morfologia colunar. Entretanto, desejando-se obter uma microestrutura composta por  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a temperatura utilizada é superior a 1300°C, de forma que o silício residual não nitretado para  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> possa fundir-se, em função da exotermia da reação de nitretação, e em contato com as partículas pré-formadas de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reagirem com N<sub>2</sub> resultando em  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Neste estágio, a força de ligação da estrutura pré-formada do  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> impede o colapso da peça pelo silício residual fundido<sup>(16,59)</sup>. Os fatores essenciais para a obtenção de produtos nitretados de adequadas propriedades são pureza do pó de silício, densidade à verde, temperatura, tempo de reação e composição do gás empregado<sup>(45)</sup>. A pureza do pó de silício deve ser da ordem de 99% ( as maiores impurezas presentes são, em geral, 0,6% a 0,8% de Fe; 0,2% de Al e 0,5% de O ) e tamanho de partícula abaixo de 10 $\mu$ m<sup>(45)</sup>.

As relações entre resistência mecânica, de peso ganho na nitretação e densidade são mostradas na Figura 2.6, aonde se observa dependência linear da resistência mecânica com o peso ganho durante a nitretação, com compactos de silício de maior densidade à verde apresentando maior resistência mecânica<sup>(16,59)</sup>.

A conversão do silício para nitreto de silício ocorre com aumento de volume de cerca de 23% mas, desde que a forma do corpo à verde tenha sido fixada pelo  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, o volume total mostra um aumento de somente 0,1%, o que é explicado pela elevada porosidade à verde do material, mesmo após completa nitretação. Em virtude dessa característica, o **RBSN** é utilizado na produção de peças de geometria complexa<sup>(53,59)</sup>, com

corpos verdes de espessura de até 20mm, de forma a viabilizar a difusão do  $N_2$  da superfície para o interior do volume da peça. A densidade do corpo à verde, em geral, se encontra na faixa de 40 e 50% da densidade teórica do silício<sup>(53)</sup> e, após a nitretação, a porosidade é da ordem de 17 a 20%.

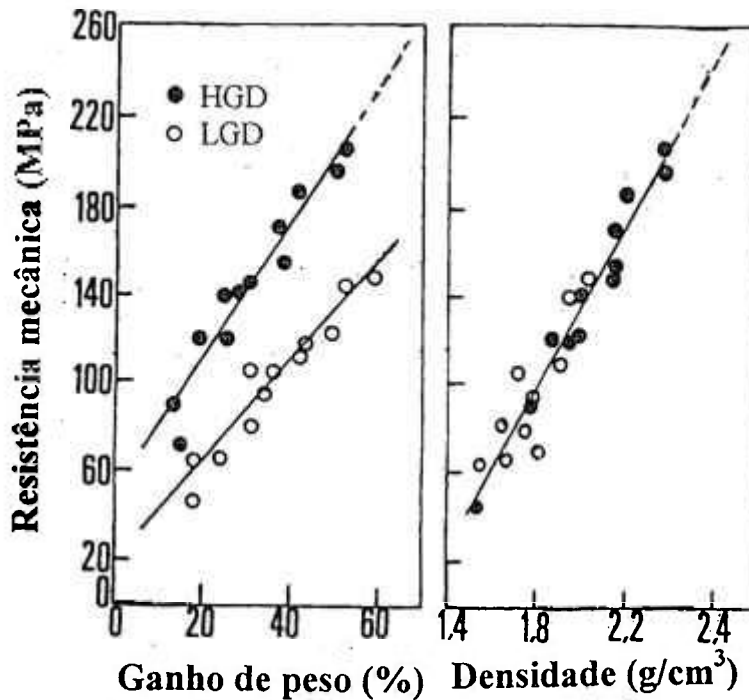


Figura 2.6 - Resistência mecânica do **RBSN** versus ganho de peso e densidade para compactos com alta densidade a verde (HGD) e baixa densidade a verde (LGD)<sup>(59)</sup>.

De forma a melhorar as propriedades mecânicas do **RBSN** o aumento da densidade à verde é importante e, para o qual, o procedimento usualmente empregado é o da sinterização do silício entre 1100°C e 1200°C em atmosfera de argônio. O efeito predominante é o da formação de SiO durante a sinterização, em função da presença de oxigênio na superfície das partículas de silício que, sob atmosfera de  $N_2$ , formam  $\alpha$ - $Si_3N_4$ . Entretanto, nem todo o SiO formado é convertido à  $Si_3N_4$ . Parte é perdida na forma de gás, o

que faz com que o peso das peças nitretadas apresente 90 a 95% do peso previsto pela equação (12). Outro fator a se destacar é que a diminuição da porosidade da peça à verde deve ser cuidadosamente avaliada de forma a se evitar que a difusão do nitrogênio da superfície para o interior da peça não seja prejudicada<sup>(59)</sup>, sob risco da ocorrência de silício residual no material densificado e queda da resistência mecânica.

### 2.3.2-Sinterização Normal

A sinterização normal permite a obtenção de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com densidade superior a  $99\% \rho_t$  desde que sejam utilizados aditivos adequados de sinterização<sup>(53,70-77)</sup>. A temperatura de sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  neste método de densificação está limitada a  $1800^\circ\text{C}$  à pressão atmosférica. Acima desta temperatura ocorre dissociação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , de forma que a utilização de temperaturas mais elevadas fica condicionada ao aumento da pressão de  $\text{N}_2$ <sup>(78,79)</sup>.

Na seleção das condições de sinterização visando a obtenção de sinterizados de elevadas propriedades mecânicas à quente, deve-se<sup>(75,77,78,80)</sup>:

- a) Utilizar pós de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de elevada reatividade (área específica  $>10\text{m}^2/\text{g}$ ),
- b) O pó de nitreto de silício de possuir percentual de fase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 >95\%$ , que resulta em uma microestrutura de grãos  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  fina e de boa tenacidade, conforme mostrado na Figura 2.7,
- c) Não utilizar aditivos em teores excessivos, preferindo-se os de maior ponto de fusão por propiciarem a formação de fase líquida de maior viscosidade e, portanto, resultando em materiais com maior resistência à fluência e,

d) Utilizar aditivos que formem com a sílica presente na superfície das partículas de nitreto de silício fases líquidas que, em tratamento térmico posterior, possam ser cristalizadas, o que pode aumentar a resistência à fluência do nitreto de silício.

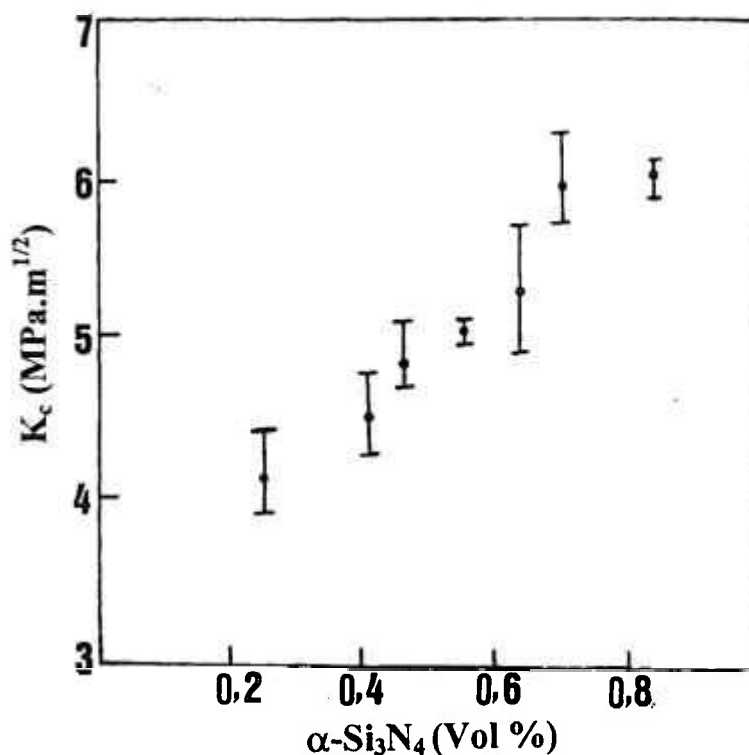


Figura 2.7- Relação entre tenacidade à fratura do nitreto de silício e teor de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  no pó de partida<sup>(75)</sup>.

A resistência mecânica do nitreto de silício densificado por sinterização normal, até a temperatura de 1000°C é elevada e não varia, uma vez que a fase vítrea presente nos contornos de grão do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é rígida, sendo a fratura do tipo transgranular. Entretanto, acima de 1100°C a resistência mecânica decresce rapidamente, em função do amolecimento da fase vítrea. A fratura passa a ser do tipo intergranular<sup>(78,80,81)</sup>.

As relações de fase do nitreto de silício quando a magnésia e a ítria são utilizados como aditivos de sinterização são apresentadas na Figura 2.8, que mostra a isoterma de 1600°C dos diagramas de fase do sistema Mg-Si-O-N e Y-Si-O-N. Sob condições de equilíbrio, o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sinterizado com 5 a 10% de MgO apresentaria composição de fases cristalinas  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  ou,  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO}$ . Porém, na prática, a fase cristalina obtida após o resfriamento do sinterizado é  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . O aditivo fica incorporado ao contorno de grão do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  como fase vítrea oxinitreto<sup>(16,82-88)</sup>. Para o sistema Y-Si-O-N, se o nitreto é densificado com 5 a 20% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , as fases resultantes após resfriamento serão  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{fases quaternárias} + \text{uma pequena quantidade de fase vítrea oxinitreto de silício presente também nos contornos de grão do nitreto densificado}$ <sup>(16)</sup>.

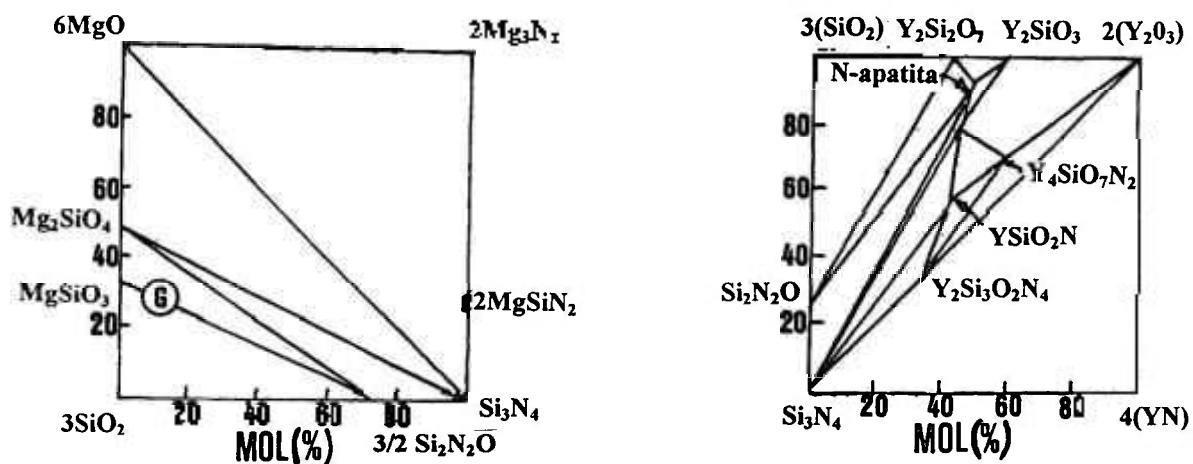


Figura 2.8- Seção isotérmica a 1600°C dos sistemas Mg-Si-O-N e Y-Si-O-N<sup>(16)</sup>.

Outros aditivos de sinterização utilizados na densificação do nitreto de silício são o  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ; além de aditivos covalentes como o AlN. Este, em combinação, por exemplo, com  $\text{CeO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  permite a formação de fases cristalinas  $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  e  $\text{SiAl}_2\text{O}_2\text{N}_2$ . Além dos aditivos citados, são ainda utilizados

como aditivos de densificação do nitreto de silício, nitretos metálicos, tais como  $\text{Be}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{NbN}$  e  $\text{YN}$ <sup>(80,85-97)</sup>.

No que concerne ao mecanismo de densificação, os aditivos ao se combinarem com a sílica presente na superfície das partículas de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  formam composições eutéticas que se fundem em alta temperatura, com a conseqüente formação de uma fase líquida, e, em virtude da qual ocorre rearranjo das partículas de nitreto de silício, dissolução do  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  na fase líquida formada e reprecipitação que, na temperatura de sinterização, gera a formação de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ <sup>(72,79,81)</sup>, conforme esquematicamente mostrado na Figura 2.9<sup>(24)</sup>.

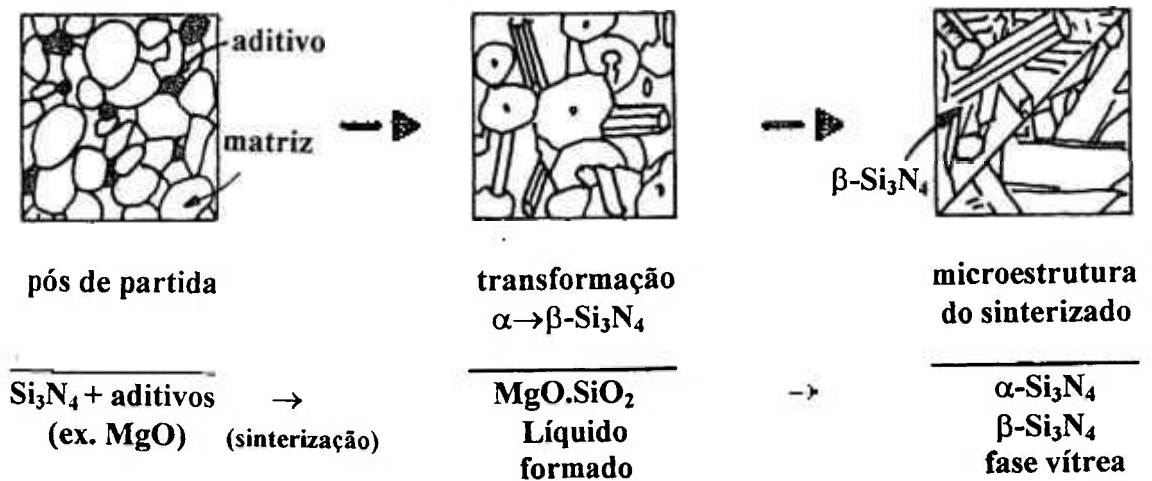


Figura 2.9-Representação esquemática do mecanismo de solução-reprecipitação durante densificação assistida por fase líquida em nitreto de silício<sup>(24)</sup>.

Com relação à aplicações tecnológicas,  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  constituem-se nos aditivos mais utilizados para a sinterização sem pressão do nitreto de silício<sup>(24,30,78,80,81,98)</sup>. Com estes aditivos, o nitreto de silício pode ser sinterizado a densidades superiores a  $99\% \rho_t$  e

com resistência mecânica à flexão de 700MPa à temperatura ambiente. Entretanto, assim como ocorre com outros aditivos, deve ser evitada a adição de grandes teores.

A Figura 2.10 mostra que a adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ao  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$  reduz a resistência à fluência<sup>(78,80)</sup> pelo abaixamento da temperatura de amolecimento da fase vítrea. Entretanto, tem efeito benéfico sobre a resistência mecânica à temperatura ambiente e sobre a densificação. A composição  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$  apresenta uma grande quantidade de fase altamente cristalina no contorno de grão do nitreto de silício ( $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) que favorece a resistência à fluência, mas que faz com que a composição tenha resistência mecânica da ordem de 80% daquela obtida com a adição de 2,5(%peso) $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>(78,80)</sup>.

Com relação ao efeito do  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sobre a resistência mecânica da composição  $\text{Si}_3\text{N}_4 + 2(\% \text{ peso})\text{Al}_2\text{O}_3$ , a Figura 2.11 mostra que mesmo adições elevadas, da ordem de 10(%peso) $\text{Y}_2\text{O}_3$ , não alteram as características da fase vítrea, traduzido pelo comportamento da resistência mecânica com a temperatura, o que mostra o forte efeito da alumina na não estabilização de fases cristalinas do sistema Y-Si-O-N<sup>(78,80)</sup>.

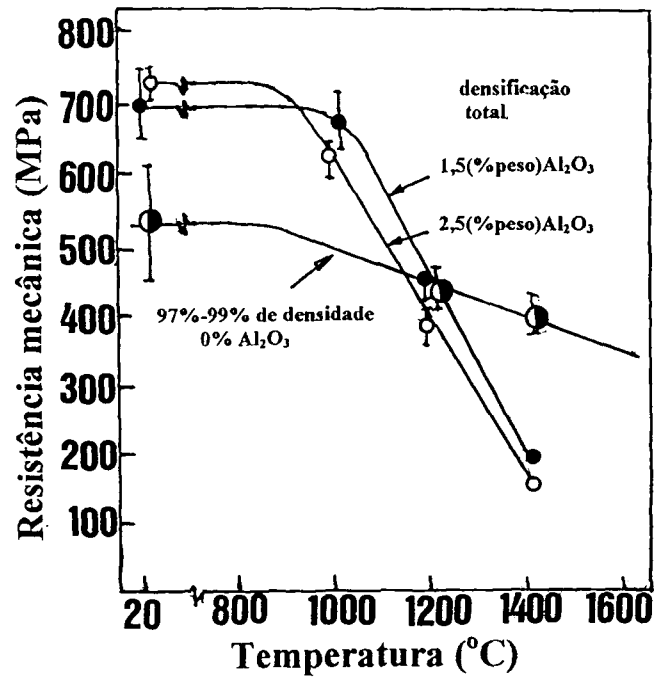


Figura 2.10-Efeito da adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a resistência mecânica e densidade do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 6%(peso)Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(78)</sup>.

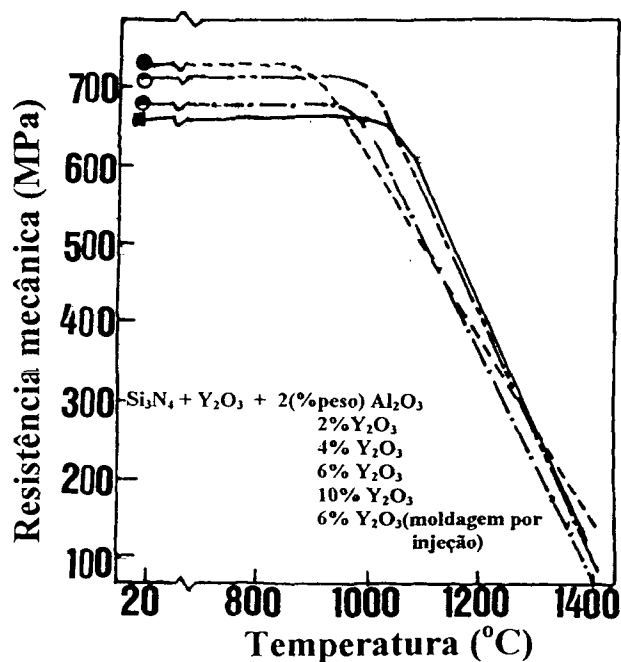


Figura 2.11-Resistência mecânica do  $\text{Si}_3\text{N}_4 + 2(\text{peso})\text{Al}_2\text{O}_3$  com diferentes adições de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ <sup>(78)</sup>.

### 2.3.3-Prensagem Com Aplicação Externa de Pressão

Conforme visto no item 2.3.2, aditivos formadores de fase líquida em alta temperatura permitem a densificação do nitreto de silício a aproximadamente 100% $\rho_t$ . No entanto, a fase vítrea nos contornos de grão do nitreto de silício tem influência negativa sobre a resistência mecânica à quente. Portanto, com o objetivo de se alcançar densificação igual a 100% deve ser levado em conta, também, a diminuição ou mesmo a eliminação da adição de aditivos de sinterização ao nitreto de silício, com vistas à maximização das propriedades à

quente do material. Neste caso, a sinterização com aplicação de pressão externa, tanto unidirecional quanto isostática, tem sido utilizada<sup>(53,54,70-72,78-81,99-106)</sup>.

### 2.3.3.1-Prensagem à Quente

No método de densificação em que uma carga mecânica é aplicada unidirecionalmente, denominado prensagem à quente ( Hot Pressing - **HP**), o grafite é usado como meio de atuação de carga sobre o pó a ser compactado, o que limita a pressão exercida a valores de até 40MPa<sup>(11)</sup>. Para a completa densificação do nitreto de silício o método requer o uso de temperaturas entre 1650°C e 1800°C bem como o uso de aditivos similares àqueles utilizados na sinterização normal<sup>(107-124)</sup>. Portanto, embora a aplicação de pressão externa aumente a força motriz, o mecanismo de sinterização continua sendo o da sinterização assistida por fase líquida em que, além das forças de capilaridade, concorre a pressão externa aplicada, transmitida através da área de contato entre as partículas.

A dinâmica do processo de prensagem à quente faz com que o pó que está sendo compactado experimentalmente, sob a aplicação da pressão, deformação dos pontos de contato que, em um primeiro momento é elástica mas, à medida que a pressão aumenta promove rearranjo de partículas, seguido por alguma fratura frágil e escoamento plástico, com transformação dos pontos de contato em áreas de contato. A combinação do efeito da aplicação de pressão com o surgimento das áreas de contato modificam as forças de capilaridade e auxiliam na dissolução/reprecipitação do  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na fase líquida.

A aplicação de pressão favorece, ainda, a diminuição da tendência à dissolução do nitreto de silício a temperaturas próximas de 1800°C e, embora o método da

prensagem à quente seja comercial, apresenta o inconveniente de somente permitir densificação de peças de geometria simples, aliado ao fato que as propriedades mecânicas são anisotrópicas, com a resistência mecânica sendo maior na direção da aplicação da carga.

### **2.3.3.2-Prensagem Isostática à Quente**

Os inconvenientes citados no método da prensagem à quente podem ser minimizados e mesmo superados através da prensagem isostática à quente (Hot Isostatic Pressing- **HIP**). Neste método, a pressão é aplicada isostaticamente sobre o material através de um gás, usualmente argônio. Como o nível de pressão é relativamente alto, entre 100MPa e 300MPa, a maioria dos materiais pode ser completamente densificada entre 50% e 70% da temperatura de fusão<sup>(125-132)</sup>. O mecanismo de densificação dominante é o de difusão pelo contorno de grão. A força motriz para a difusão é a diferença de energia livre entre a superfície livre das partículas e as áreas sob pressão, entre partículas adjacentes. O nitreto de silício tem sido densificado por este método em diversas condições, citando-se à pressões de 200MPa em temperaturas de 1750°C e 1850°C por 1 a 2 horas e à 1950°C por 2 horas sob pressão de 170MPa, sem a utilização de aditivos promotores da fase líquida<sup>(102,130)</sup>.

A prensagem isostática à quente pode ser realizada das formas apresentadas na Figura 2.12<sup>(99,100)</sup>.

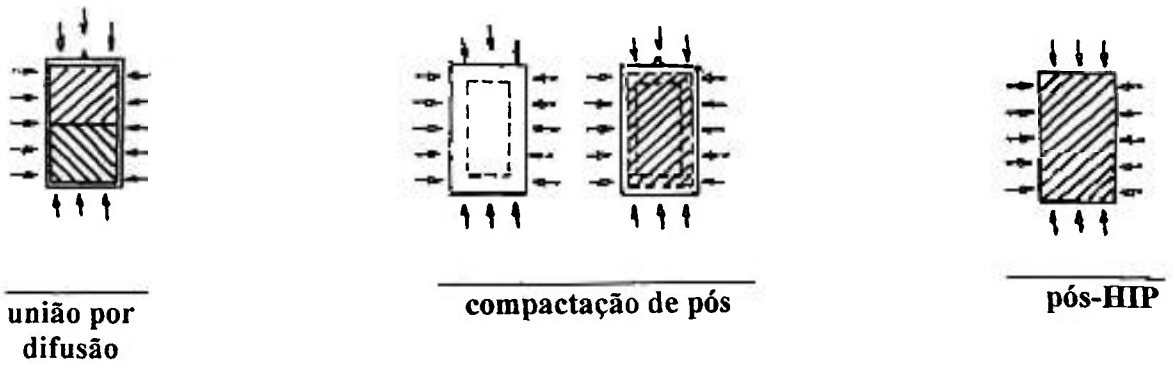


Figura 2.12- Representação esquemática de variantes do método da prensagem isostática à quente<sup>(99)</sup>.

### União por Difusão

Envolve a aplicação de pressão isostática à alta temperatura por **HIP**, sobre uma cápsula metálica, por exemplo de tântalo, titânio, ou quartzo de alta temperatura<sup>(99,100)</sup>, contendo em seu interior as superfícies em contato que se deseja unir. As superfícies a serem unidas devem ser cuidadosamente preparadas e, se necessário, deve ser utilizada camada de difusão como meio acoplante entre as superfícies.

### Compactação de Pós

Consiste na selagem à quente, sob vácuo, do pó a ser sinterizado em uma cápsula de forma pré-definida<sup>(99,100)</sup>. A cápsula pode ser feita de metal refratário ou de quartzo e a sua forma determina a forma do produto final. No caso da utilização de peças a verde (pré-conformadas), o método requer a utilização de uma cápsula que amoleça à alta

temperatura e não exerça forças de atrito sobre a peça. Cápsulas de quartzo tem sido empregadas neste caso que, entretanto, não permite densificar peças à verde de geometria complexa. Uma alternativa é a utilização de recobrimento da peça a sinterizar por um pó vítreo que, se sinterizado inicialmente utilizando-se baixas pressões, torna a superfície da peça impermeável, quando o ciclo de **HIP** é empregado. Após o resfriamento, o vidro remanescente pode ser removido por jateamento com material abrasivo.

### **Pós-HIP**

É o processo de prensagem isostática à quente no qual a peça sinterizada à densidade maior que  $95\% \rho_t$  é re-densificada por **HIP** para a eliminação da porosidade residual e de defeitos pré-existent<sup>(99)</sup>. O pós-HIP apresenta potencial substancialmente maior que as demais formas de **HIP** por não ser necessário encapsular o material a densificar. O requisito de peças densificadas a  $95\% \rho_t$  pode ser facilmente preenchido por **sinterização normal**. Por pós-HIP é possível se obter melhoria da resistência mecânica e aumento da densidade do sinterizado comparando-se os dados antes e após a realização da re-densificação, conforme mostrado na Tabela 2.6. Os menores valores apresentados na tabela para o argônio, comparativamente à utilização de nitrogênio como meio de transmissão de pressão, é explicado pela decomposição parcial do nitreto de silício<sup>(99)</sup>.

Tabela 2.6- Características de nitreto de silício densificado por diferentes métodos e após pós-HIP								
Cod.	composição (%peso)	Pré-HIP			Gás de HIP	Pós-HIP		
		$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Fases cristalinas(%)	$\sigma_t$ (MPa)		$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Fases cristalinas(%)	$\sigma_t$ (MPa)
HPSN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -92 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2	3,04	97	690	Ar	3,07	100	500
					N <sub>2</sub>	3,16	100	740
SSN-1	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -89 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2 MgO-3	3,15	57	500	Ar	3,20	75	820
					N <sub>2</sub>	3,23	75	820
SSN-2	-	3,21	100	500	Ar	3,24	100	520
					N <sub>2</sub>	3,29	100	550
RBSN		2,94	100	430	Ar	3,03	100	360
					N <sub>2</sub>	3,03	100	400

### 2.3.3.3-Prensagem Assistida Por Pressões Moderadas de Gás

Este método de densificação do nitreto de silício tem atraído o interesse para o seu desenvolvimento por viabilizar a densificação de componentes com forma complexa<sup>(132-134)</sup> que, pelo método **HIP** requereriam a utilização de técnicas de encapsulamento, com limitantes técnicos, conforme citado no item 2.3.3.2 e de custo de produção mais elevado. Assim, neste método a sinterização ocorre em duas etapas. Na primeira delas, uma composição de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com aditivos conforme mencionado no item 2.3.2 é densificada à aproximadamente 95% $\rho_t$ , sob pressão de gás o suficiente para evitar a decomposição do nitreto de silício,  $P_{N_2} = 0,1$  a 2MPa. Na segunda etapa, que ocorre no mesmo ciclo de tratamento térmico, o nível de pressão é aumentado para a faixa de  $P_{N_2} = 7$  a 10MPa, obtendo-se sinterizados com densidades próximas da teórica e que apresentam características, tanto microestruturais quanto ao comportamento mecânico, semelhantes às da **HP** e **HIP**.

## CAPÍTULO III

### METODOLOGIA

#### 3.1-Síntese do Pó de Nitreto de Silício

Nesta etapa do trabalho inicialmente procurou-se identificar, utilizando a abordagem estatística de Plackett-Burman<sup>(136-138)</sup>, quais variáveis efetivamente modificavam a cinética da reação. Após a identificação dessas variáveis definiu-se o programa de experimentos de síntese do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de tal forma que diferentes pós pudessem ser obtidos.

As matérias primas utilizadas foram duas sílicas coloidais de elevadas áreas específicas<sup>i</sup> e dois carvões ativos<sup>ii</sup> também de elevadas áreas específicas. A grafita, embora apresentasse como principal vantagem, frente aos carvões ativos, o fato de ser cristalina e permitir com facilidade a identificação da presença de carbono residual no produto de reação, não foi utilizada, uma vez que não foi possível a sua obtenção com área específica  $>10\text{m}^2/\text{g}$ , o que inviabilizaria a síntese do nitreto de silício, pelo método escolhido.

Para a realização do primeiro conjunto de experimentos se utilizou o sistema reacional mostrado na Figura 3.1, com fluxo de gás passante ao suporte de reação.

---

<sup>i</sup> Aerosil 200 e 380 Degussa

<sup>ii</sup> Carvão ativo Pró Análise

A Tabela 3.1 apresenta os níveis + (valor da variável mais favorável) e - (valor da variável menos favorável) consideradas no planejamento dos experimentos utilizando-se a abordagem de Plackett-Burman. O produto de reação, após a retirada do carbono residual, foi caracterizado por difração de raios X para identificação das fases cristalinas presentes e por microscopia eletrônica de varredura para a realização do estudo morfológico. O quadro de experimentos associados é apresentado na Tabela 3.2.

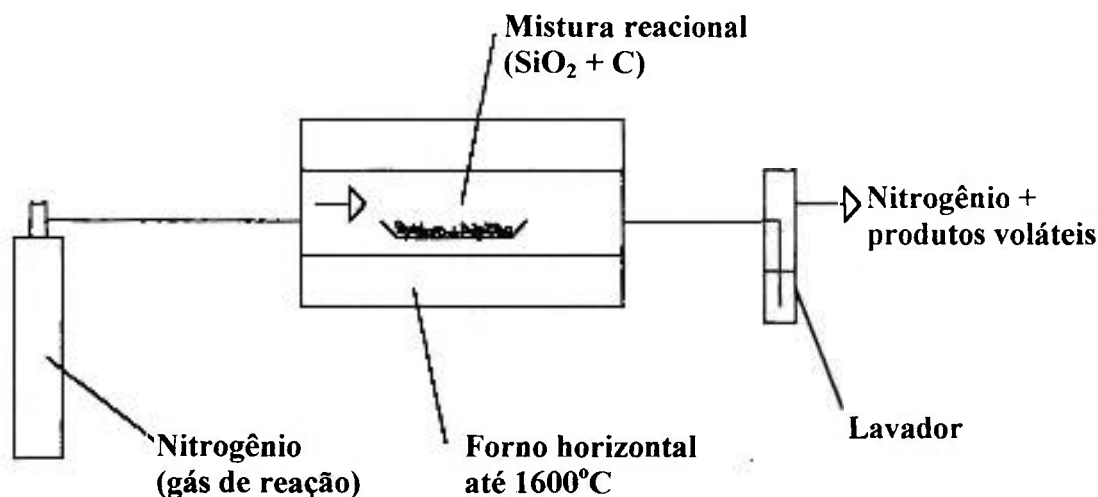


Figura 3.1- Sistema reacional com gás passante ao suporte de reação.

Tabela 3.1 - Valores (+) e (-) das variáveis escolhidas para o primeiro conjunto de experimentos			
Ordem	Variável	Nível	
		+	-
A	Tempo(h)	5	3
B	Temperatura(°C)	1525	1475
C	Fictícia 1	0	0
D	Razão C/SiO <sub>2</sub> (mol/mol)	7	2
E	Tipo de suporte	grafite	alumina
F	Área específica da sílica (m <sup>2</sup> /g)	380	200
G	Fictícia 4	0	0
H	Fração granulométrica do pó(mesh)	400	200
I	Uso de semente(%)	1	0
J	Fictícia 2	0	0
K	Fictícia 3	0	0
L	Fictícia 5	0	0
M	Vazão de N <sub>2</sub> (NI/min)	1,25	0,25
N	Forma de mistura	úmida	sêco
O	Área específica do carvão(m <sup>2</sup> /g)	639	415

Tabela 3.2- Programa de experimentos da abordagem de Plackett-Burman															
Experimento (n°)	Variável														
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-
2	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+
3	+	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+
4	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+
5	-	+	-	+	+	-	-	+	-	+	-	+	+	+	+
6	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	-
7	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	+	-
8	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	-	+	-
9	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	-	+	-	+
10	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	-	+	-	+	+
11	-	+	-	-	-	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-
12	+	-	-	-	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-
13	-	-	-	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-	+
14	-	-	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-
15	-	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Após a identificação das variáveis que significativamente influenciavam a cinética de reação foi realizado um segundo conjunto de experimentos em um sistema de reator vertical - de maior eficiência - e com gás insuflado sob o cadinho de reação (Figura 3.2), com o objetivo de se estudar o efeito de cada variável isoladamente e produzir os pós de nitreto de silício para os estudos de densificação e comportamento mecânico.

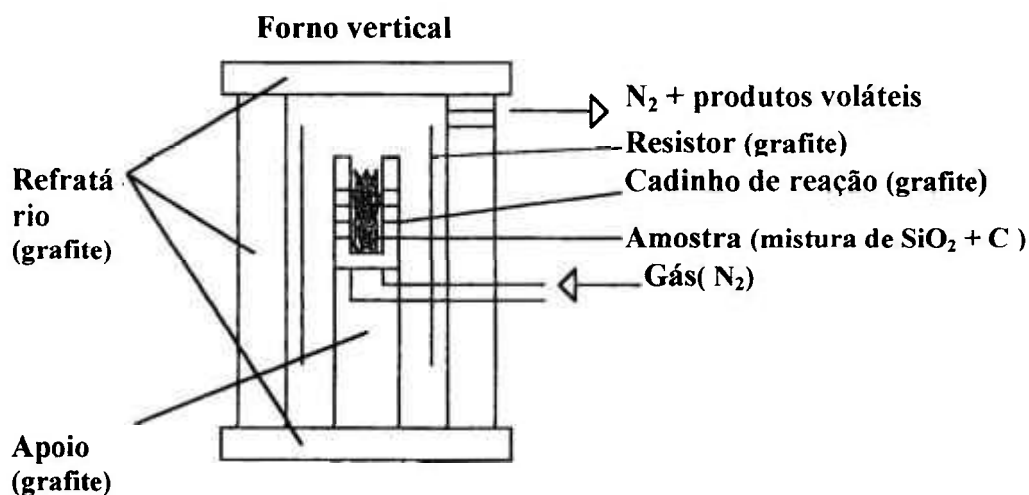


Figura 3.2-Sistema reacional com gás insuflado sob o cadinho de reação.

Nesta fase do trabalho as matérias primas utilizadas foram as sílicas citadas e o carvão no estado como recebido e após purificação a  $2100^\circ\text{C}$ . O nitrogênio tinha pureza maior que 99,99% e o cadinho de reação foi de grafite grau nuclear e previamente tratado termicamente a  $2100^\circ\text{C}$  para eliminação de impurezas porventura existentes.

### 3.2-Densificação e Estudo do Comportamento Mecânico do Nitreto de Silício

Nesta etapa da pesquisa inicialmente foram identificadas as variáveis que apresentavam maior influência sobre a sinterabilidade do nitreto de silício densificado com

adição de ítria e alumina, por prensagem à quente. Para tal, foi utilizado um programa de experimentos similar ao utilizado na etapa de síntese dos pós de nitreto de silício, utilizando-se a abordagem de Plackett-Burman. As variáveis consideradas e os valores dos níveis utilizados são apresentados na Tabela 3.3. As matérias primas empregadas foram um nitreto de silício de elevada reatividade<sup>iii</sup>, um óxido de ítrio de elevada pureza<sup>iv</sup> e uma alumina também bastante reativa e pura<sup>v</sup>. A densificação foi realizada sob atmosfera de N<sub>2</sub> em uma prensa à quente<sup>vi</sup> com temperatura máxima de trabalho de 2500°C. A avaliação da sinterabilidade foi realizada através das medidas da porosidade aparente, da dureza e da transformação de fase do nitreto de silício.

Tabela 3.3- Valores (+) e (-) das variáveis escolhidas para os estudos de sinterabilidade do nitreto de silício			
Ordem	Variável	Nível	
		+	-
A	Temperatura(°C)	1700	1400
B	Fictícia	0	0
C	Alumina(%peso)	2,5	0
D	Tempo(h)	1,0	0,5
E	Pressão de prensagem(MPa)	30	10
F	Taxa de aquecimento/resfriamento(°C/min)	20	4
G	Ítria(%peso)	10	0

O quadro de experimentos associados é mostrado na Tabela 3.4.

<sup>iii</sup> Starck LC-12S

<sup>iv</sup> Starck 99,5%

<sup>v</sup> Alcoa A16-SG

<sup>vi</sup> Thermal Technology

Tabela 3.4- Programa de experimentos da abordagem de Plackett-Burman para os estudos de sinterabilidade do nitreto de silício							
Experimento (n°)	Variável						
	D	B	E	C	F	G	A
01	+	+	+	-	+	-	-
02	+	+	-	+	-	-	+
03	+	-	+	-	-	+	+
04	-	+	-	-	+	+	+
05	+	-	-	+	+	+	-
06	-	-	+	+	+	-	+
07	-	+	+	+	-	+	-
08	-	-	-	-	-	-	-

Após a identificação das variáveis que apresentavam maior significância sobre a sinterabilidade, foi realizado um estudo visando definir as condições de obtenção de sinterizados de densidade maior que 99% $\rho_t$ , tanto no que se refere à densificação quanto com relação aos níveis de dopagem dos aditivos utilizados. Definidas estas condições e escolhida a composição de trabalho, diferentes pós sintetizados pelo método da redução carbotérmica foram sinterizados, juntamente com uma composição utilizando-se nitreto de silício comercial. Esses pós continham diferentes composições de fases de forma a se avaliar o efeito das suas características sobre a sinterabilidade e sobre as propriedades mecânicas.

A caracterização do material densificado incluiu, respectivamente:

- Avaliação da massa específica aparente(**Mea**), massa específica aparente da parte sólida(**Meas**), porosidade aparente(**Pa**), absorção de água(**A**),
- Análise das fases cristalinas por difração de raios X,
- Medida do módulo de ruptura à frio,
- Dureza ,

-Tenacidade à fratura e,

-Análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura.

## CAPÍTULO IV

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 4.1-Síntese dos Pós de Nitreto de Silício

##### 4.1.1.-Caracterização das Matérias Primas

As características das matérias primas utilizadas nos experimentos de síntese são mostradas na Tabela 4.1.

Característica	Sílica A	Sílica B	Carvão A	Carvão B	Carvão P	Nitrogênio
Tamanho de partícula	30nm	20nm	1-50 $\mu$ m	1-50 $\mu$ m	1-50 $\mu$ m	-
Área específica	200m <sup>2</sup> /g	380m <sup>2</sup> /g	400m <sup>2</sup> /g	640m <sup>2</sup> /g	520m <sup>2</sup> /g	-
Pureza química - predominante - pouco -traços	Si - Mg	Si - Mg	C Ca,Mg, Si,Fe Al,Ti, Mn,Cu	C Ca,Mg, Si,Fe,Al, Mn,Cu	C Si Mg	-
Análise química	-	-	Fe=0,53%	Fe=0,08%	-	H <sub>2</sub> O <2ppm O <sub>2</sub> <1ppm
Fases presentes	amorfo	amorfo	cristalização do C	cristalização incipiente do C	cristalização incipiente do C	-

#### **4.1.2 - Preparação da Mistura Sílica/Carbono Para Reação**

A mistura da sílica e do carbono foi realizada empregando-se tanto a via úmida quanto a via seca, conforme previsto no programa de experimentos apresentado no item 3.1. A mistura por via úmida foi feita utilizando-se álcool etílico P.A. em um misturador mecânico convectivo, durante uma hora, na razão de 100g pó para 1000ml de álcool. A mistura por via seca foi preparada em um moinho de bolas revestido com material polimérico, utilizando-se como elementos de desagregação, miniesferas de alumina de diâmetro 4mm, também, durante uma hora. Ambas as misturas, após secagem durante 24 horas em estufa a 110°C foram desagregadas e passadas em peneira com malha polimérica equivalente aproximadamente à abertura Tyler 100mesh, antes da utilização.

A mistura de pós era colocada em navículas de grafite grau pureza nuclear ou de alumina >99% e estas em um reator contínuo de alumina acoplado a um forno tubular horizontal, com temperatura máxima de trabalho de 1600°C, onde era passado o fluxo de nitrogênio e realizada a reação.

#### **4.1.3 - Caracterização dos Produtos de Síntese**

##### **4.1.3.1-Análise por Difração de Raios X**

A análise por difração de raios X dos produtos de reação foi realizada após retirada do excesso de carbono por pirólise, ao ar, em um forno de câmara. A temperatura e tempo ótimos de retirada do excesso de carbono foram avaliados experimentalmente, utilizando-se como método o efeito combinado da determinação da perda de massa de uma

mistura da alumina com carvão tipo **B**, na proporção de 1g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/1g C - preparada utilizando-se o mesmo procedimento experimental descrito no item 4.1.2 e, da tendência à incorporação de oxigênio do nitreto de silício comercial, submetido às mesmas condições de ensaio da mistura alumina/carbono.

A análise quantitativa de misturas de materiais policristalinos, por difração de raios X, é difícil de ser realizada por causa das várias variáveis envolvidas na determinação da quantidade de cada fase. Dentre elas, os coeficientes de absorção, fatores de estrutura, tamanho de partícula e a identificação e resolução dos picos dos difratogramas<sup>(139)</sup>. No entanto, considerando-se que para o tratamento dos dados do primeiro conjunto de experimentos era imprescindível realizar a quantificação das fases, em função da metodologia requerida de análise dos dados, foi realizada uma análise quantitativa das fases presentes nos produtos de reação, a partir do levantamento experimental de curvas de calibração representativas das fases presentes nos produtos de reação. Essas curvas envolveram, respectivamente:

- **Curva 1 (Figura 4.1a) - Fases:  $\alpha$ - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ $\beta$ - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

Curva de calibração reportada em literatura<sup>(139)</sup> e reproduzida neste trabalho.

- **Curva 2 (Figura 4.1b) - Fases: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(96% $\alpha$ /4% $\beta$ )-SiO<sub>2</sub>(cr.)-Si**

Curva de calibração levantada utilizando-se misturas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> comercial ( cujos percentuais de fase  $\alpha$  /  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foram avaliados experimentalmente pela curva da Figura 4.1a ) / SiO<sub>2</sub>(cr.) - sintetizada a partir da sílica tipo **B** tratada a 1500°C/1h, em forno

de câmara, ao ar / silício metálico (Si) - de granulometria  $< 33\mu\text{m}$ , preparadas por via úmida em misturador convexivo acoplado a ultrassom, por 15 minutos e, após secagem, moídas a seco em moinho por vibração de alta frequência<sup>vii</sup> de alumina 99% pura. Os pontos da curva 2 foram levantados a partir de análises de raios X realizadas em um difratômetro automático dotado de sistema de aquisição de dados<sup>viii</sup>. para as concentrações, em fração volumétrica, respectivamente de:

- a) 90,0%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-10,0%Si,
- b)22,5%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-67,5%SiO<sub>2</sub>(cr.)-10,0%Si,
- c)45,0%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-45,0%SiO<sub>2</sub>(cr.)-10,0%Si,
- d)67,5%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-22,5%SiO<sub>2</sub>(cr.)-10%Si,
- e)90%SiO<sub>2</sub>(cr.)-10,0%Si.

- **Curva 3 (Figura 4.1c)- Fases: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>( $\alpha/\beta$ )-SiO<sub>2</sub>(cr.)-Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O-Si**

Para o levantamento desta curva de calibração foi sintetizado um pó predominantemente Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O / pouca sílica (cristobalita) que, para a obtenção de pureza de fase Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, foi tratado com ácido fluorídrico 40% por 24 horas; lavado, seco e tratado termicamente a 800°C para eliminação de HF residual, antes da utilização. A metodologia de preparação das amostras foi conforme relatado para a **Curva 2** e, as concentrações, em fração volumétrica, foram:

- a) 90,0%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-10,0%Si,

---

<sup>vii</sup> Moinho de moagem a seco FRITSH

<sup>viii</sup> Difratômetro Phillips modelo PW 1840

- b) 22,5%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-67,5%(1SiO<sub>2</sub>(cr.)-1Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O)-10,0%Si,
- c)45,0%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-67,5%(1SiO<sub>2</sub>(cr.)-1Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O)-10,0%Si,
- d)67,5%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-22,5%(1SiO<sub>2</sub>(cr.)-1Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O)-10,0%Si,
- e)90%(1SiO<sub>2</sub>(cr.)-1Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O)-10,0%Si.

- **Curva 4 (Figura 4.1.d)- Fases: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(α/β)-β-SiC-Si**

Para esta curva de calibração foi utilizado o silício e nitreto de silício comercial já mencionados e um carvão de silício 99% fase β<sup>ix</sup>. As concentrações, em fração volumétrica, são mostradas a seguir:

- a) 90,0%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-10,0%Si,
- b)22,5%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-67,5%β-SiC-10,0%Si,
- c)45,0%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-45,0%β-SiC-10,0%Si,
- d)67,5%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-22,5%β-SiC-10,0%Si,
- e)90,0%β-SiC-10,0%Si.

- **Curva 5 (Figura 4.1e)-Fases:C(amorfo)-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(α/β)-Si**

Curva de calibração levantada com o propósito de estimar o percentual de fase amorfa presente nos produtos de reação. O carvão utilizado foi do tipo **B**, sendo as demais matérias primas as mesmas já mencionadas. As concentrações, em fração volumétrica, foram respectivamente de:

---

\* β-SiC UBE 99%

- a) 90,0%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-10,0%Si,
- b) 22,5%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-67,5%C-10,0%Si,
- c) 45,0%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-45,0%C-10,0%Si,
- d) 67,5%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-22,5%C-10,0%Si,
- e) 90,0%C-10,0%Si.

O caráter amorfo de cada ponto experimental foi determinado pela medida da área do **background** do difratograma. Neste trabalho, pelo fato de não se possuir um integrador de áreas, esta avaliação foi realizada pesando-se o recorte da região do **background** compreendida entre 15 e 45 graus do difratograma da composição.

Com relação aos demais difratogramas, tanto envolvendo pós quanto produtos sinterizados, à exceção daqueles compostos somente pelas  $\alpha$  e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, foi realizada uma análise, classificando-se os percentuais de fase presentes em:

- **Predominante (Pr)**: situação em que o percentual da fase é estimado em mais de 20%,
- **Pouco (Po)**: situação em que o percentual da fase é estimado como situado entre 5% e 20%,
- **Traços (Tr)**: situação em que o percentual da fase é estimado entre 1% e 5%.

O percentual das fases cristalinas presentes ( $F_i$ %), estimado em **predominante**, **pouco** e **traços**, foi determinado utilizando-se a seguinte expressão<sup>(139,140)</sup>:

$$F_i\% = \frac{H_i}{\sum_1^j H_{ij}} \times 100 \quad (13)$$

onde,  $H_i$  é a altura das raia de difração mais intensa da fase em questão e  $\sum_1^j H_{ij}$  é o somatório das alturas da raia mais intensa em questão e das demais fases cristalinas presentes.

#### 4.1.3.2.- Análise Granulométrica e de Área Específica dos Produtos de Reação

Os produtos de reação que apresentaram resultados mais promissores quanto à composição de fases tiveram suas distribuições granulométricas avaliadas utilizando-se um equipamento de análise contínua e automático<sup>x</sup> e a área específica foi medida pelo método BET<sup>xi</sup>.

#### 4.1.3.3.-Análise Morfológica

A morfologia de todos os produtos de reação foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura em amostras representativas dos produtos sintetizados. As amostras foram preparadas por via úmida na proporção de 0,01g de pó para cada 100ml de água bidestilada, em pH igual a 4, de máxima defloculação do nitreto de silício. A condição de defloculação foi definida experimentalmente utilizando-se um reômetro com sistema de aquisição de dados<sup>xii</sup>.

<sup>x</sup> Coulter Laser LS 230

<sup>xi</sup> Micromeritics ASAP 2000

<sup>xii</sup> Rehometro Brookfield LVT III

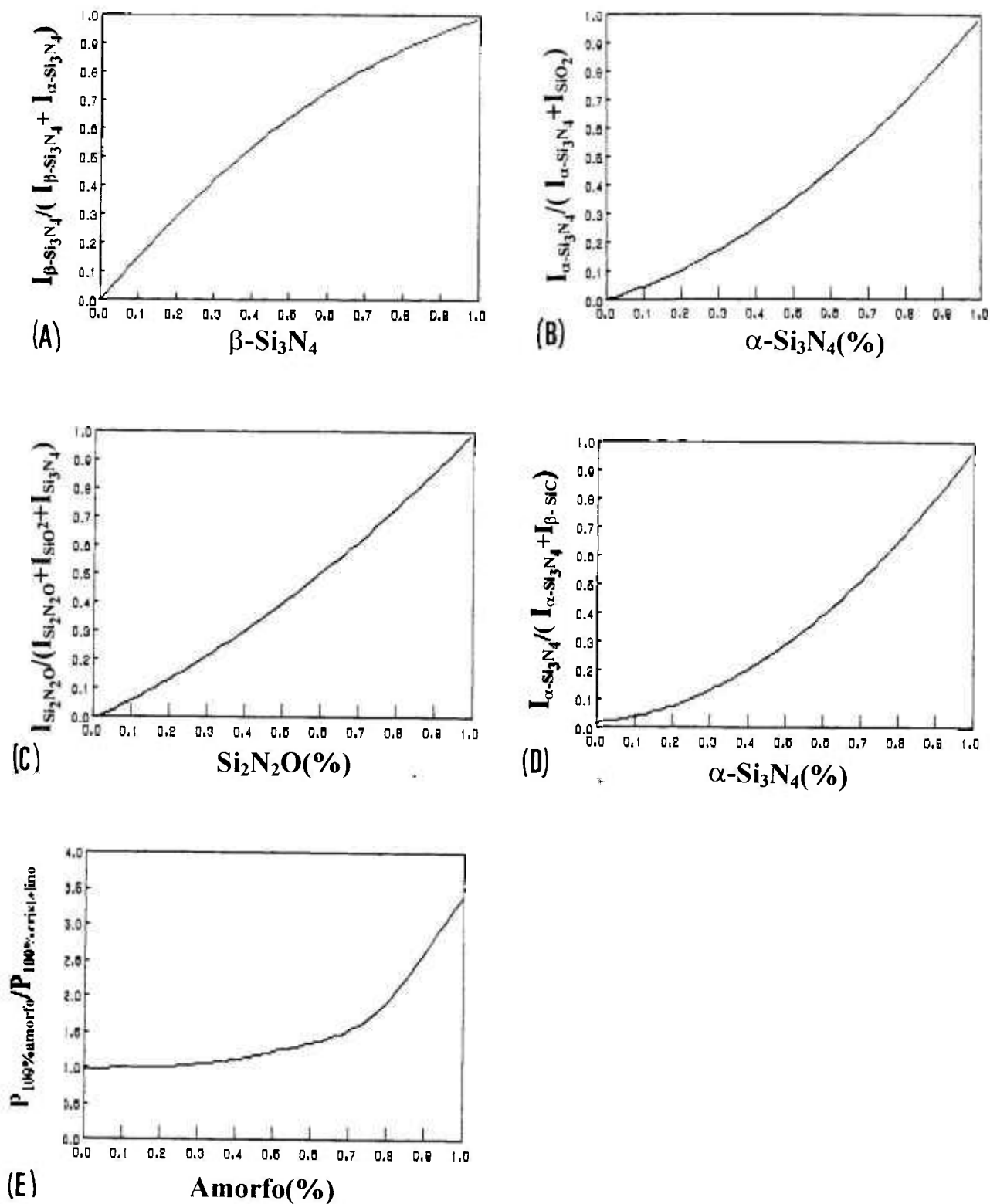


Figura 4.1- Curvas de calibração utilizadas para a quantificação das fases do primeiro conjunto de experimentos: a) Curva 1, b) Curva 2, c) Curva 3, d) Curva 4, e) Curva 5.

## 4.2-Densificação do Nitreto de Silício

### 4.2.1- Preparação e Prensagem à Quente dos Corpos de Prova

Para o estudo de densificação foi adicionado ao nitreto de silício 2(% peso) de alumina e 4(% peso) de ítria. A composição foi preparada por moagem do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mais aditivos em um moinho atritor<sup>xiii</sup>. A moagem foi realizada em álcool por 120 minutos. A relação elementos de moagem/material a moer foi de 10. O pote de moagem foi revestido com um material polimérico e os elementos de moagem foram esferas de nitreto de silício de 1mm de diâmetro. Após a moagem, o pó foi seco durante 24 horas em estufa a 110°C, desagregado e peneirado em peneira com malha polimérica equivalente aproximadamente a abertura Tyler 100mesh. Análise de perda de peso mostrou que os elementos de moagem apresentaram desgaste durante a moagem equivalente a uma contaminação média da composição moída de 0,5% em peso.

Os corpos de prova foram densificados por prensagem à quente, sob uma pressão de  $\text{N}_2$  de 0,1MPa em uma matriz cilíndrica de grafite dotada de cilindros de sacrifício de 19mm de diâmetro e revestida por nitreto de boro. A razão altura/diâmetro do corpo de prova densificado foi mantida constante e igual a  $\frac{1}{4}$  a fim de se minimizar o surgimento de gradientes de densidade no corpo de prova densificado. Os parâmetros de prensagem para todas as composições, à exceção de uma, foi temperatura de 1700°C, tempo de patamar de 60 minutos, pressão de prensagem de 20MPa, taxa de aquecimento linear de 100°C/min e taxa de resfriamento linear de 20°C/min. Para uma das composições que apresentou sinterabilidade menor que  $99\% \rho_t$  nas condições citadas, a temperatura foi elevada para 1750°C, mantidos os

<sup>xiii</sup> Union Process- 750cc

demais parâmetros de prensagem utilizados para as outras composições. Após o término do ciclo de prensagem e, antes de ser efetuada qualquer caracterização dos corpos de prova, esses foram retificados nas faces planas utilizando-se disco adiamantado de 325 mesh para retirada da película de BN e de defeitos superficiais e, na sua circunferência os corpos de prova foram lixados manualmente com lixa abrasiva de carbetto de silício.

#### 4.2.2- Caracterização do Corpo de Prova Densificado

##### 4.2.2.1- Avaliação das Propriedades Físicas

Os ensaios de determinação das propriedades físicas avaliaram a massa específica aparente (**Mea**), massa específica aparente da parte sólida (**Meas**), absorção de água (**A**) e porosidade aparente (**Pa**). Pelo método de ensaio empregado, todas as medidas foram realizadas com precisão de  $\pm 0,0001\text{g}$ . As expressões para o cálculo das propriedades mencionadas são apresentadas a seguir:

$$\text{Massa específica aparente:} \quad \text{Mea} = \text{Ms}/\text{Va} \quad (14)$$

$$\text{onde, } \text{Va} = (\text{Mu} - \text{Mi}) / \rho_{\text{H}_2\text{O}}(\text{T}) \quad (15)$$

$$\text{Massa específica aparente da parte sólida:} \quad \text{Meas} = \text{Ms}/\text{Vas} \quad (16)$$

$$\text{Onde, } \text{Vas} = (\text{Ms} - \text{Mi}) / \rho_{\text{H}_2\text{O}}(\text{T}) \quad (19)$$

$$\text{Absorção de água:} \quad \text{A} = (\text{Mu} - \text{Ms}) / \text{Ms} \quad (17)$$

Porosidade aparente:

$$P_a = (M_u - M_s) / (V_a \rho_{H_2O}(T)) \quad (18)$$

#### 4.2.2.2- Avaliação do Comportamento Mecânico

##### 4.2.2.2.1-Módulo de Ruptura à Frio

O módulo de ruptura à frio<sup>(75,134)</sup> das composições densificadas foi avaliado por ensaios de flexão em 3 pontos, com distância entre os apoios de 9mm. Os corpos de prova tinham a forma de paralelepípedos de dimensões 10x4x2(mmxmmxmm) e foram retirados das pastilhas densificadas por corte com disco diamantado. O ensaio foi realizado para a medida da resistência inerte, isto é, protegendo-se o corpo de prova na fase tracionada por uma película de óleo, de forma a evitar o efeito da degradação da resistência mecânica pela umidade, e realizado na direção de aplicação da carga de prensagem. O módulo de ruptura( $\sigma_f$ ) foi avaliado em um total de 15 corpos de prova, para cada composição estudada, empregando-se a equação (19).

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \left( \frac{P \cdot l}{b \cdot x \cdot h^2} \right) \quad (19)$$

onde  $\sigma_f$  é o valor do módulo de ruptura, **P** a carga aplicada, **b** e **h**, respectivamente, largura e altura do corpo de prova e **l** a distância entre os apoios.

#### 4.2.2.2-Medidas de Dureza e Tenacidade à Fratura

Para a realização das medidas de dureza e tenacidade à fratura<sup>(124,141-150)</sup> foi utilizado o método da indentação Vickers<sup>xiv</sup>. Para tal, foram preparadas amostras ceramográficas, polidas com pasta de diamante até a granulometria de 1µm. As indentações foram realizadas nas superfícies previamente recobertas com uma fina camada de óleo mineral de forma a minimizar a interação entre a trinca nucleada e a umidade. Na avaliação do comportamento mecânico das composições densificadas a carga utilizada foi de 100N, tendo sido aplicada durante 15 segundos. Para um das composições que apresentava tendência ao trincamento exagerado sob a carga mencionada, a carga foi reduzida para 50N. No caso do estudo do efeito das principais variáveis sobre a densificação do nitreto de silício, a carga utilizada foi de 200N e o tempo de aplicação de carga de 30 segundos. A fim de validar as medidas sob o aspecto estatístico, os ensaios foram realizados considerando-se a obtenção do equivalente a um total de 15 indentações válidas, cada uma delas com 4 trincas perfeitas saindo do vértice da pirâmide de indentação e sem interação com imperfeições de polimento ou desvios de trajetória da trinca nucleada. A avaliação dos resultados de dureza foi realizada empregando-se a equação (20)<sup>(148)</sup>. A tenacidade à fratura ( $K_c$ ) foi calculada pela equação (21)<sup>(148)</sup>, uma vez que não foi viável a utilização da expressão proposta por Antis<sup>(147)</sup>, uma vez que não foi viável a medição dos módulos de elasticidade, em virtude das reduzidas dimensões dos corpos de prova.

$$H=0,47x\frac{P}{a^2} \quad (20)$$

$$K_c \phi / H \sqrt{a} = 0.15 \kappa (c/a)^{3/2} \quad (21)$$

onde, **H** é a dureza vickers (GPa),  $\phi$  um fator de restrição e igual  $\approx 3$ ,  $\kappa$  um fator de correção em função da presença de defeitos superficiais e igual a 3,2; **a** a semidiagonal da impressão Vickers e, **c** o somatório do comprimento da trinca mais o comprimento da semidiagonal. A validade da equação (21) se aplica a materiais com dureza na faixa de 1 a 70GPa e tenacidade à fratura na faixa de 0,9 a 16MPa.m<sup>1/2</sup>(148).

#### 4.2.3-Avaliação Microestrutural

A avaliação microestrutural dos corpos de prova foi realizada em seções ceramográficas polidas com pasta de diamante até 1 $\mu$ m e atacadas quimicamente para revelação da microestrutura com NaOH fundido, à 450°C, por 3,5min. A análise microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura.

#### 4.2.4- Avaliação de Fases Cristalinas

As fases cristalinas presentes nas composições densificadas foram identificadas por difração de raios x, utilizando uma radiação de CuK $_{\alpha 1}$  de  $\lambda = 1,5405\text{\AA}$ , tensão de 40KV, corrente de 55mA, sem o uso de monocromador, em ensaios realizados na superfície retificada dos corpos de prova antes de serem seccionados para a preparação das amostras utilizadas na avaliação do módulo de ruptura.

## CAPÍTULO V

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1.-Síntese do Nitreto de Silício

##### 5.1.1.-Estudo do Efeito das Principais Variáveis Sobre a Cinética de Reação

Após a realização dos experimentos de síntese e previamente à realização da caracterização dos produtos de reação, associados ao programa de experimentos descrito no item 3.1, foram avaliadas experimentalmente as melhores condições de tempo e temperatura necessárias à retirada do carbono residual nos produtos de reação, conforme descrito no item 4.1.3.1. As temperaturas selecionadas para o estudo foram 750°C, 800°C e 850°C. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2.

Nota-se da Figura 5.1 que para a temperatura de 750°C, 100% de queima do carbono residual ocorre em um tempo de 24 horas, para a temperatura de 800°C em um tempo de 5 horas e, para a temperatura de 850°C, em um tempo de 2 horas.

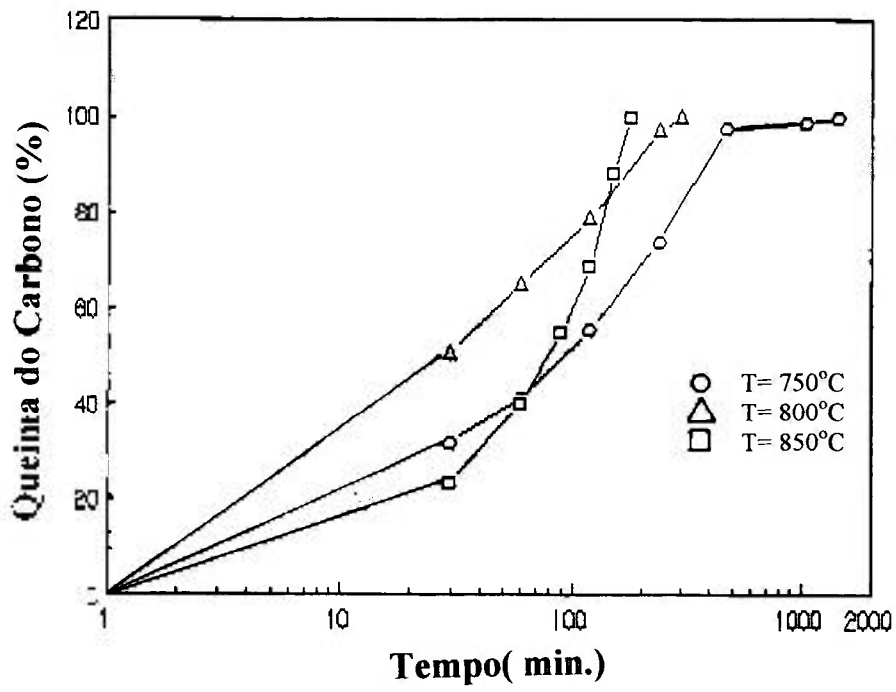


Figura 5.1- Perda de massa por oxidação ao ar da mistura 50(%peso)  $Al_2O_3$ /50(%peso)C, para diferentes temperaturas, em função do tempo.

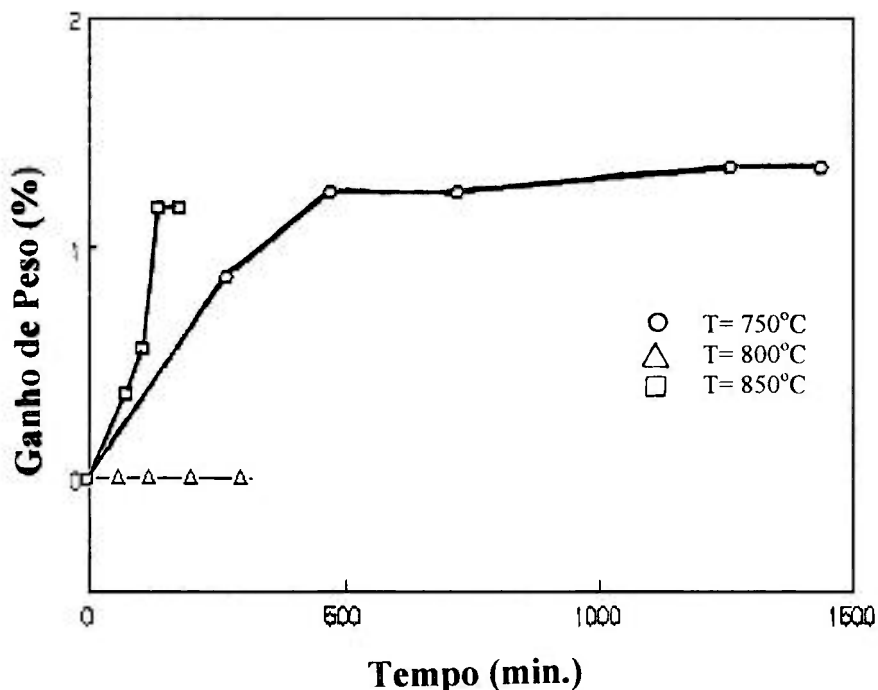


Figura 5.2- Ganho de peso do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durante tratamento térmico ao ar, para diferentes temperaturas, em função do tempo.

Da Figura 5.2, observa-se que não houve ganho de peso do nitreto de silício na temperatura de 800°C, o que parece contraditório quando comparado ao ganho de peso observado na temperatura de 750°C. Essa sequência de experimentos foi realizada em triplicata, sempre com os mesmos resultados, o que afasta a hipótese da ocorrência de erro experimental. Uma possível explicação para os resultados observados talvez esteja relacionada à afinidade por absorção de vapores de água naquelas temperaturas.

Com base nos resultados apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2, as condições fixadas para o tratamento de pirólise do excesso de carbono presente nos produtos de reação foram temperatura igual a 800°C e tempo de 5 horas.

Os difratogramas representativos dos produtos de reação de alguns dos experimentos desta fase do trabalho são mostrados na Figura 5.3 e foram analisados conforme descrito no item 4.1.3.1. A Tabela 5.1 resume os resultados encontrados.

Tabela 5.1- Fases presentes nos produtos obtidos							
Exp.	Fases presentes (%)						
	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	$\beta$ -SiC	$\alpha$ -SiC	Amorfa
01	-	-	-	-	-	-	100
02	77	7	-	-	-	-	16
03	67	-	4	-	-	-	29
04	16	-	74	10	-	-	-
05	61	-	-	-	-	-	39
06	-	-	70	-	-	-	30
07	-	-	-	-	-	-	42
08	57	8	12	-	-	-	23
09	-	-	-	-	-	-	100
10	62	-	-	-	38	-	-
11	-	-	74	-	-	-	26
12	7	4	89	-	-	-	-
13	-	-	-	-	-	-	100
14	-	-	-	-	-	76	24
15	-	-	-	-	-	68	32
16	-	-	100	-	-	-	-

Os efeitos das variáveis e as significâncias relativas são apresentados na Tabela 5.2, considerando-se como variável de controle o  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Dos resultados apresentados na Tabela 5.2, se verifica que a abordagem estatística de Plackett-Burman permitiu identificar com precisão as variáveis de maior significância sobre a síntese do nitreto de silício. As variáveis identificadas como significativas são consistentes com os observados por outros autores<sup>(16,44-46,50)</sup>.

Tabela 5.2- Dados estatísticos da abordagem de Plackett-Burman			
Variável	Efeito	t (sig.estatística)	Significância relativa(%)
Tempo	+12,63	1,78	95
Fictícia 1	-4,63	0,65	*
Temperatura	+22,13	3,12	99
C/SiO <sub>2</sub>	-11,35	1,60	91
Suporte	+11,13	1,57	91
Fictícia 4	+10,00	1,39	*
Area específica da SiO <sub>2</sub>	-20,88	2,94	98
Fr. Gran. pó	+8,38	1,18	*
Fictícia 2	+4,88	0,69	*
Semente	-9,63	1,36	*
Vazão N <sub>2</sub>	+22,38	3,16	99
Fictícia 3	-9,88	1,39	*
Fictícia 5	+3,38	0,48	*
Forma da mistura	+22,38	3,16	99
Area específica do carvão	+27,38	3,86	>99,5

\* Os valores de significância estatística são mostrados para níveis maiores que 90%.

A significância apresentada pelas variáveis **tempo** e **temperatura** é explicável pelo fato do processo de síntese ser termicamente ativado.

A significância da razão **C/SiO<sub>2</sub>** era esperada de ocorrer, uma vez que a redução carbotérmica da sílica e nitretação é função direta da fração volumétrica de sítios ativos C/Si, com as partículas de sílica recobrindo as de carbono.

A significância apresentada pelas variáveis **tempo** e **temperatura** é explicável pelo fato do processo de síntese ser termicamente ativado.

Com relação à significância apresentada pelo **tipo de suporte**, este resultado corrobora observações anteriores de outros autores<sup>(16)</sup>, que observaram ser o grafite melhor suporte reacional que a alumina na obtenção do nitreto de silício.

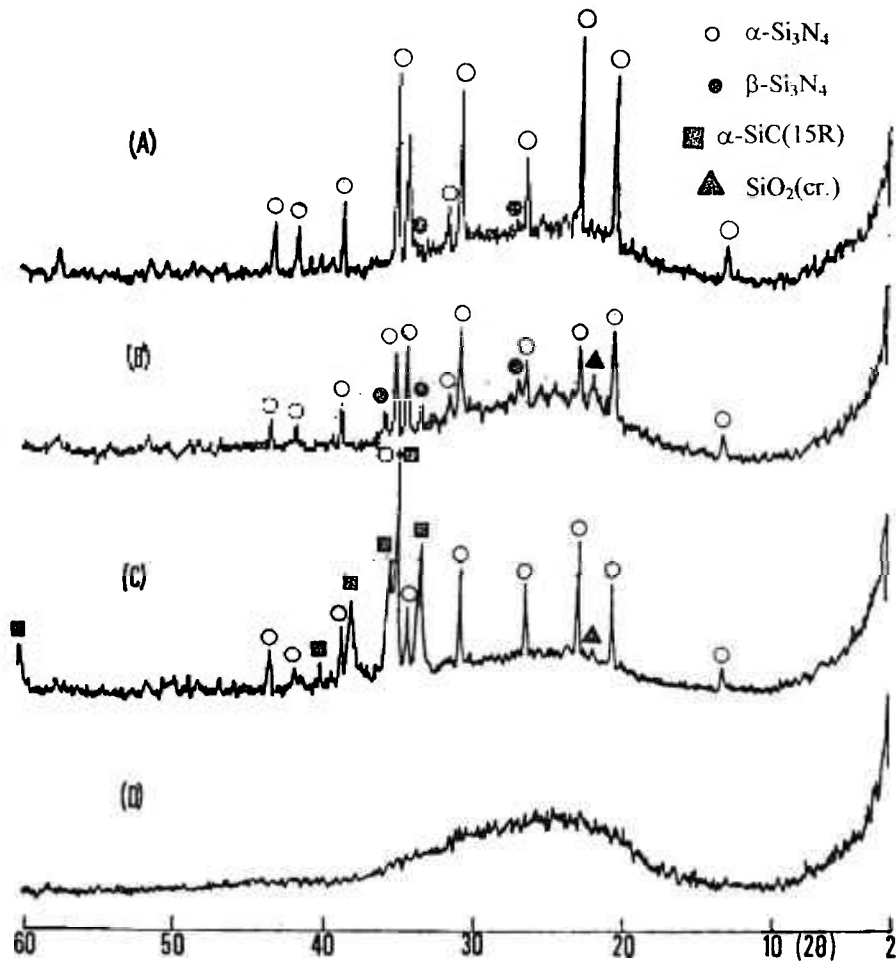


Figura 5.3- Difratogramas dos experimentos de síntese do nitreto de silício: **a)** experimento nº 02, **b)** experimento nº 08, **c)** experimento nº 10, **d)** experimento nº 13.

A significância da **vazão do gás** se justifica uma vez que, além de atuar como elemento de reação, o nitrogênio atua como gás de arraste dos sub-produtos voláteis formados,  $\text{SiO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , o que altera as condições de equilíbrio do sistema Si-O-N-C.

A influência da **forma da mistura** e das **áreas específicas da sílica e do carvão** são explicáveis pelo fato destas variáveis alterarem o número de sítios ativos de

reação Si/C e conseqüentemente o equilíbrio de fases. Assim, misturas à sêco tendem a promover uma deficiente cobertura das partículas de carbono pelas partículas de sílica, o que não acontece quando o processo é do tipo coloidal. Entretanto, neste caso, a escolha do meio de mistura utilizado é importante. Neste trabalho, experimentos de sedimentação utilizando água e álcool como meios de mistura, mostraram que a estabilidade do sistema C/Si/álcool foi maior que 336 horas ( 2 semanas ), sem sedimentação aparente, ao passo que para o sistema C/Si/água, sedimentação e separação das fases C/Si ocorre já nos primeiros 15 minutos.

Um dado interessante a ser comentado é o da adição de semente de nitreto de silício sobre a cinética de reação. Esperava-se que pelo fato do reator utilizado -horizontal- ser de baixa conversão, a prévia existência de sítios nucleados de nitreto de silício favorecesse o aumento da conversão, o que não ocorreu. Portanto, a adição de semente mostrou não ser, nas condições e com as matérias primas utilizadas neste trabalho, uma variável importante na obtenção do nitreto de silício pelo método da redução carbotérmica.

Embora considerando-se que os níveis das variáveis tivessem sido escolhidos visando a obtenção da fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, realizou-se a mesma análise estatística para as demais fases presentes nos produtos de reação. Os resultados são apresentados na Tabela 5.3, onde se verifica para o  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, que a maioria das variáveis consideradas como significativas na síntese do  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> aparecem também como significativas na formação do  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a exceção da área específica do carbono e da mistura, o que parece estar associado, em primeiro lugar, à transformação  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>  $\xrightarrow{\text{catalisador}}$   $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, na qual o catalisador seria as impurezas presentes no carbono. Esta hipótese foi confirmada quando se observou que, para a reação a 1475°C por 5 horas, quando o carvão B era utilizado, a composição de fases era predominantemente  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ao passo que, quando o carvão era do tipo P, a predominância

era do  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A reação de formação do nitreto de silício seria via SiO reagindo com C, na presença de  $\text{N}_2$ , de acordo com a equação (10).

A predominância da formação do nitreto de silício de acordo com a reação da equação (10) sobre a reação de acordo com a equação (11) é evidenciada ao se analisar a morfologia da Figura (5.4), representativa de uma partícula de carbono totalmente decomposta pela formação do  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  mas, guardando o arcabouço de sua forma original, o que é forte indicativo que a reação ocorre no sítio sólido de C. Na mesma figura são ainda mostradas a morfologia das partículas de carbono e o aspecto de uma partícula de carbono recoberta pelas partículas de sílica, previamente à etapa de reação.

Para respaldar a hipótese da predominância da equação (10) foi necessário confirmar a formação do SiO. Na ausência de um cromatógrafo para análise de fase gasosa, aquela confirmação foi realizada de forma indireta pela análise, por difração de raios X, de um sub-produto de síntese depositado na parte superior do cadinho de reação que, de amorfo, quando tratado à  $1475^\circ\text{C}$  por 3 horas, em forno de câmara, ao ar, passou a ser 100% cristobalita, confirmando, conseqüentemente, a formação de sílica amorfa a partir de uma fase gasosa depositada na região mais fria do cadinho, após reação com oxigênio/umidade presentes em equilíbrio termodinâmico no sistema reacional.

O efeito do **tempo** e da **temperatura** de síntese, quando olhado isoladamente, seria o de favorecer a cinética de transformação do  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , considerando-se que as temperaturas de síntese utilizadas situavam-se na faixa da temperatura de transição de fases do nitreto de silício.

Tabela 5.3- Dados estatísticos da abordagem de Plackett-Burman para as demais fases presentes nos produtos de reação.			
Fase	Variável	t (sig. estatística)	Significância relativa(%)
$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	tempo	2,94	98
	temperatura	1,70	92
	C/SiO <sub>2</sub>	-2,94	98
	suporte	+2,94	98
	área espec. da sílica	+1,70	92
	vazão de gás	-1,70	92
$\beta$ -SiC	*	*	*
$\alpha$ -SiC	*	*	*
Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	*	*	*
SiO <sub>2</sub> (cr)	temperatura	+1,88	93
	C/SiO <sub>2</sub>	-2,13	95
	área espec. do C	+2,07	95

\* Os valores de significância estatística são mostrados para níveis maiores que 90%.

A respeito da cristobalita (SiO<sub>2</sub>(cr.)), a significância das variáveis **C/SiO<sub>2</sub>** e **área específica do carvão** era esperada, considerando-se que ambas as variáveis tem efeito direto sobre o número de sítios ativos de reação Si/C. Como nos sistemas reais ocorre recobrimento das partículas de carbono pelas de sílica (Figura 5.4-b), um excesso de carbono (C/SiO<sub>2</sub> > 2) e/ou uma fonte de carbono com adequada área específica é necessário para que haja adequado recobrimento do carbono pela sílica. Com relação à **temperatura**, a significância observada deve-se à questões termodinâmicas envolvendo as temperaturas limites de viabilização da nucleação da fase nitreto de silício.

Sobre a morfologia do  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, o estudo por microscopia eletrônica de varredura identificou uma morfologia tipo **bastonete** de razão de aspecto < 2, com o maior tamanho de partícula < 2 $\mu$ m, conforme mostrado na Figura (5.5). Essa morfologia é a mesma reportada por outros autores<sup>(16,44-46,50)</sup> que desenvolvem nitreto de silício pelo método de síntese via redução carbotérmica.

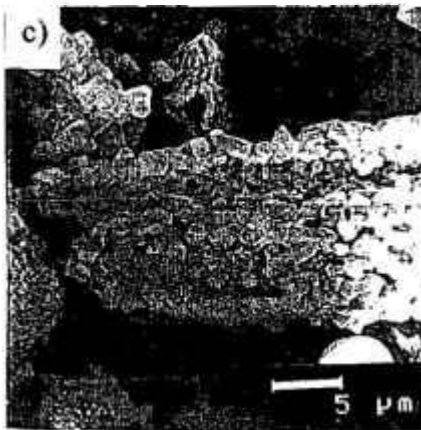
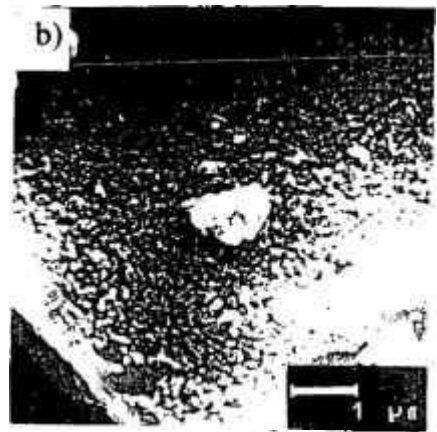


Figura 5.4- Experimentos de síntese do nitreto de silício: **a)** Aspecto da partícula de carbono tipo **B**, **b)** Aspecto do recobrimento da partícula de carbono pelas de sílica, **c)** Partículas de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  nucleadas sobre uma partícula de carbono. ( $T=1475^\circ\text{C}$ ,  $t=5\text{h}$ ,  $V_g=2,5\text{NI}/\text{min}$ , sílica tipo **B** e carbono tipo **P**). MEV.

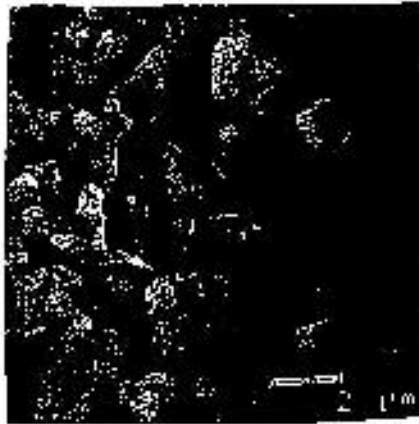


Figura 5.5- Fotomicrografia dos pós de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtidos nos experimentos de síntese:  $T=1475^\circ\text{C}$ ,  $t=5\text{h}$ ,  $V_g=2,5\text{Nl/min}$ , sílica tipo **B** e carbono tipo **P**. MEV.

### 5.1.2-Obtenção dos Pós de Nitreto de Silício

Como já mencionado no item 3.1, pelo fato do sistema reacional apresentado na figura 3.1 ser intrinsecamente de baixa conversão, utilizou-se nesta fase do trabalho um sistema composto por um reator vertical, com gás insuflado sob o cadinho de reação, conforme mostrado na Figura 3.2.

As variáveis estudadas foram a **temperatura**, o **tempo de reação**, a **área específica da sílica**, a **vazão de gás** e a **pureza química da fonte de carbono**. Os resultados foram avaliados da mesma forma que a utilizada no primeiro conjunto de experimentos.

### 5.1.2.1-Efeito da Temperatura Sobre a Cinética de Reação

Os resultados da caracterização por difração de raios x, conforme descrito no item 4.1.3.1, do estudo do efeito da temperatura sobre a cinética de reação é apresentado na Tabela 5.4 para o carvão utilizado no estado como recebido (carvão **B**) e após purificação (carvão **P**). Nesta série de experimentos o tempo foi de 5 horas,  $C/SiO_2=8$ , vazão de gás de 2,5 NI/min e a sílica foi a tipo **B**.

Tabela 5.4- Efeito da temperatura sobre a cinética de reação. t=5h, C/SiO <sub>2</sub> =8, V <sub>g</sub> =2,5NI/min, sílica tipo <b>B</b> , carvão tipo <b>B</b> e tipo <b>P</b> .					
T (°C)	Fases	T (°C)	Fases (%)	T (°C)	Fases (%)
<b>CARVÃO ORIGINAL</b>			<b>CARVÃO PURIFICADO</b>		
1550	β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Tr SiC -Pr	1450	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O - Pr β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Tr SiO <sub>2</sub> (cr.) - Po	1525	β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Tr α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Pr SiC - Po
1525	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Po β- Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Po SiC - Pr	1425	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O - Pr SiO <sub>2</sub> (cr.) - Pr	1500	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Pr β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Tr SiC - Po
1500	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Po β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Pr SiC-Tr	1400	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O - Pr SiO <sub>2</sub> (cr.) - Pr	1475	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Pr(96%) β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Tr(4%)
1475	β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Pr(78%) α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Pr(22%)			1450	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Pr SiO <sub>2</sub> (cr.) - Pr

De forma similar à citada, estudou-se o efeito da temperatura sobre a cinética de reação utilizando-se a sílica tipo **A**, mantendo-se constantes as variáveis citadas à exceção do carvão que foi do tipo **P**. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5- Efeito da temperatura sobre a cinética de reação: t=5h, C/SiO <sub>2</sub> =8, V <sub>g</sub> =2,5Nl/min, sílica tipo A, carvão tipo P	
T (°C)	Fases (%)
1525	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Pr α-SiC - Pr
1500	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Pr α-SiC - Pr
1475	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Pr(96) β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Tr(4)
1450	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Pr SiO <sub>2</sub> (cr.)-Tr β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Tr

Pode ser observado dos resultados da Tabela 5.4 que, utilizando como matéria prima o carvão **B**, o efeito da temperatura sobre o α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é de tal ordem que inibe tanto a nucleação da fase à temperaturas menores que 1475°C quanto limita o seu crescimento pelo favorecimento de fases concorrentes como o Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, o β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e o SiC que é extremamente favorecido. Por outro lado, a síntese com a utilização do carvão **P** favorece sobremaneira o α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, inibindo completamente a formação de fases como o Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O e limitando o crescimento da fase β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e SiC. A temperatura de máximo favorecimento da fase α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi 1475°C. A Figura 5.6 apresenta alguns dos difratogramas dos experimentos realizados com a sílica tipo **B**.

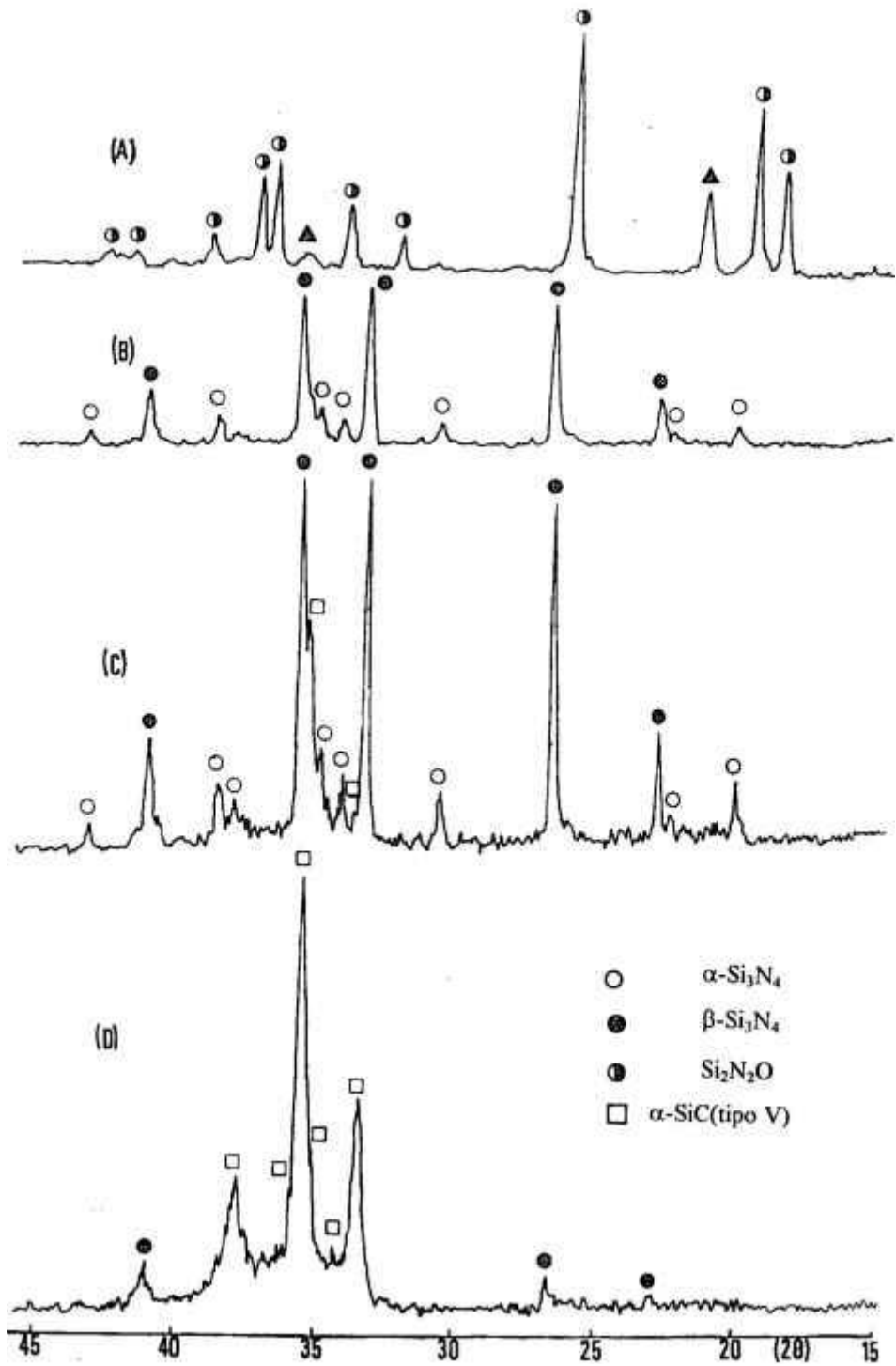


Figura 5.6- Difratoogramas do estudo do efeito da temperatura sobre a cinética de reação com a sílica tipo B: a)  $T=1425^\circ\text{C}$ , b)  $T=1475^\circ\text{C}$ , c)  $T=1500^\circ\text{C}$ , d)  $T=1550^\circ\text{C}$ .

Com a utilização da sílica tipo A, conforme mostrado na Tabela 5.5, foi possível conseguir um produto 96%  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  a 1475°C, inibindo-se quase que completamente a formação da cristobalita em toda a faixa de temperatura estudada. A Figura 5.7 apresenta os difratogramas dos estudos realizados com a sílica tipo A.

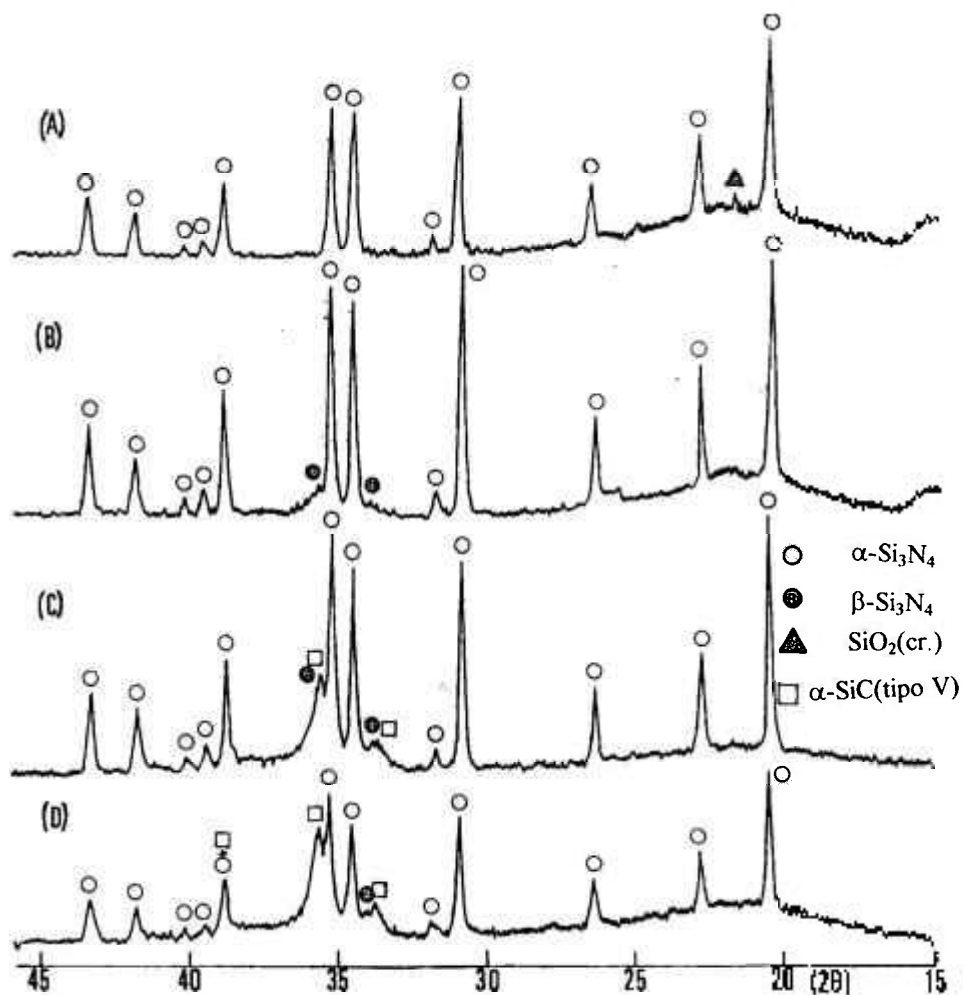


Figura 5.7-Difratogramas do estudo do efeito da temperatura sobre a cinética de reação com a sílica tipo A: **a)**  $T=1450^\circ\text{C}$ , **b)**  $T=1475^\circ\text{C}$ , **c)**  $T=1500^\circ\text{C}$ , **d)**  $T=1525^\circ\text{C}$ .

### 5.1.2.2.-Efeito do Tempo de Reação

O efeito do tempo sobre a cinética de reação foi estudado na temperatura de 1475°C, C/SiO<sub>2</sub>=8, vazão de gás de 2,5 NI/min, sílica tipo **B** e carvão tipo **P**. Os resultados da caracterização por difração de raios X, conforme descrito no item 4.1.3.1, são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6-Efeito do tempo sobre a cinética de reação: T= 1475°C, C/SiO <sub>2</sub> =8, Vg= 2,5 NI/min, sílica.tipo <b>B</b> e carvão tipo <b>P</b>					
Fases(%)	Tempo (h)				
	1	2	3	4	5
$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Po	Po	Pr	Pr(93%)	Pr(96%)
$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Tr	Tr	Tr	Po(6%)	Tr(4%)
SiC	Tr	Tr	-	-	-
SiO <sub>2</sub> (crist.)	Po	Po	Po	-	-
amorfa	Pr	Pr	Po	-	-

Os resultados da Tabela 5.6 confirmam que a variável tempo apresenta elevada influência sobre a cinética de reação, conforme apresentado e discutido no item 5.1.1. A máxima conversão a  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> acontece para tempos superiores a 4 horas.

A cristobalita decresce com o aumento do tempo de reação em função da maior conversão a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, o que era esperado, o mesmo ocorrendo para a fase amorfa. Os difratogramas são apresentados na Figura 5.8.

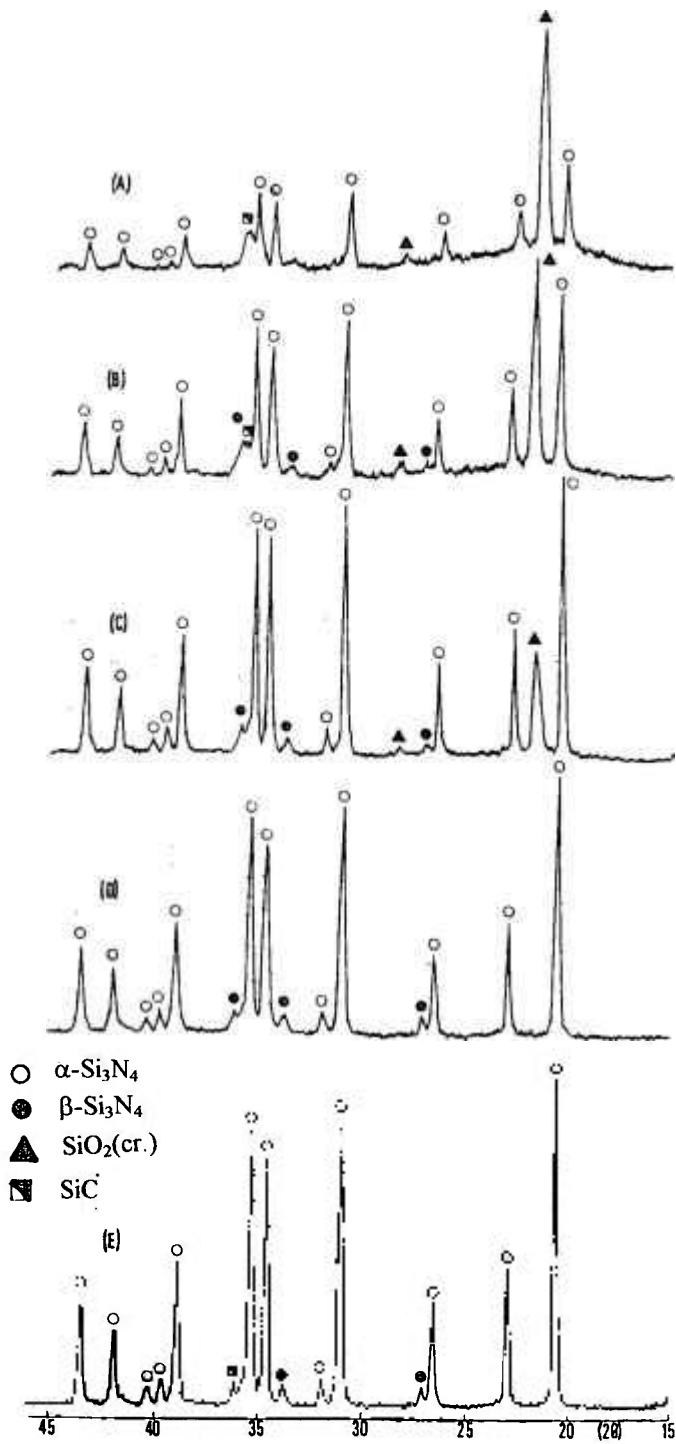


Figura 5.8- Difratoogramas do estudo do efeito do tempo sobre a cinética de reação: a)  $t=1\text{h}$ ,  
 b)  $t= 2\text{h}$ , c)  $t=3\text{h}$ , d)  $t=4\text{h}$ , e)  $t=5\text{h}$ .

### 5.1.2.3.- Efeito da Vazão de Gás Sobre a Cinética de Reação

O estudo do efeito da variação da vazão de nitrogênio sobre a cinética de reação foi realizado em temperatura igual a 1475°C, tempo de 5 horas, C/SiO<sub>2</sub>= 8, sílica tipo **B** e carvão tipo **P**. A Tabela 5.7 mostra os resultados das análises de difração de raios X, conforme já citado anteriormente.

Tabela 5.7- Efeito da vazão de nitrogênio sobre a cinética de reação: T=1475°C, C/SiO <sub>2</sub> =8, sílica tipo <b>B</b> e carvão tipo <b>P</b>				
Fases(%)	Vazão de N <sub>2</sub> (NI/min)			
	0,75	1,50	2,50	5,00
$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Pr	Pr	Pr(96%)	Pr(96%)
$\beta$ - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Tr	Tr	Tr(4%)	Tr(4%)
$\alpha$ -SiC	Tr	Tr	-	-
SiO <sub>2</sub> (cr)	Pr	Pr	-	-
amorfa	Po	Po	-	-

Os resultados da Tabela 5.7 indicam que há uma vazão crítica acima da qual ocorre a inibição da formação da cristobalita e o conseqüente favorecimento à  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Para vazões superiores a 2,50NI/min não ocorreu, entretanto, aumento na conversão à  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, o que é um indicio de máxima conversão para esta vazão de gás. Com relação ao SiC, vazões inferiores a 1,5NI/min levam à formação da fase, o que é creditado a um aumento localizado da P<sub>CO</sub>, deslocando o equilíbrio do sistema Si-C-N-O para o SiC (Figura 1.1).

Uma análise dos difratogramas apresentados na Figura 5.9 mostra que ocorre aumento da cristalinidade com o aumento da vazão de gás. Essa cristalinidade é maior para os produtos obtidos com vazão de 5,00NI/min. A este respeito, investigou-se um possível impacto sobre a morfologia ou a distribuição granulométrica do  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtido,

comparativamente ao produto obtido utilizando-se vazão de 2,50NI/min, de igual composição de fases, tendo sido verificado que não houve diferença nem de morfologia e nem de tamanho médio de partícula.

Outra característica observada nessa série de experimentos foi a acentuada formação do sub-produto de reação amorfo citado no item 5.1.1, à medida que a vazão de N<sub>2</sub> era aumentada, característico de perda de SiO por arraste pelo N<sub>2</sub>.

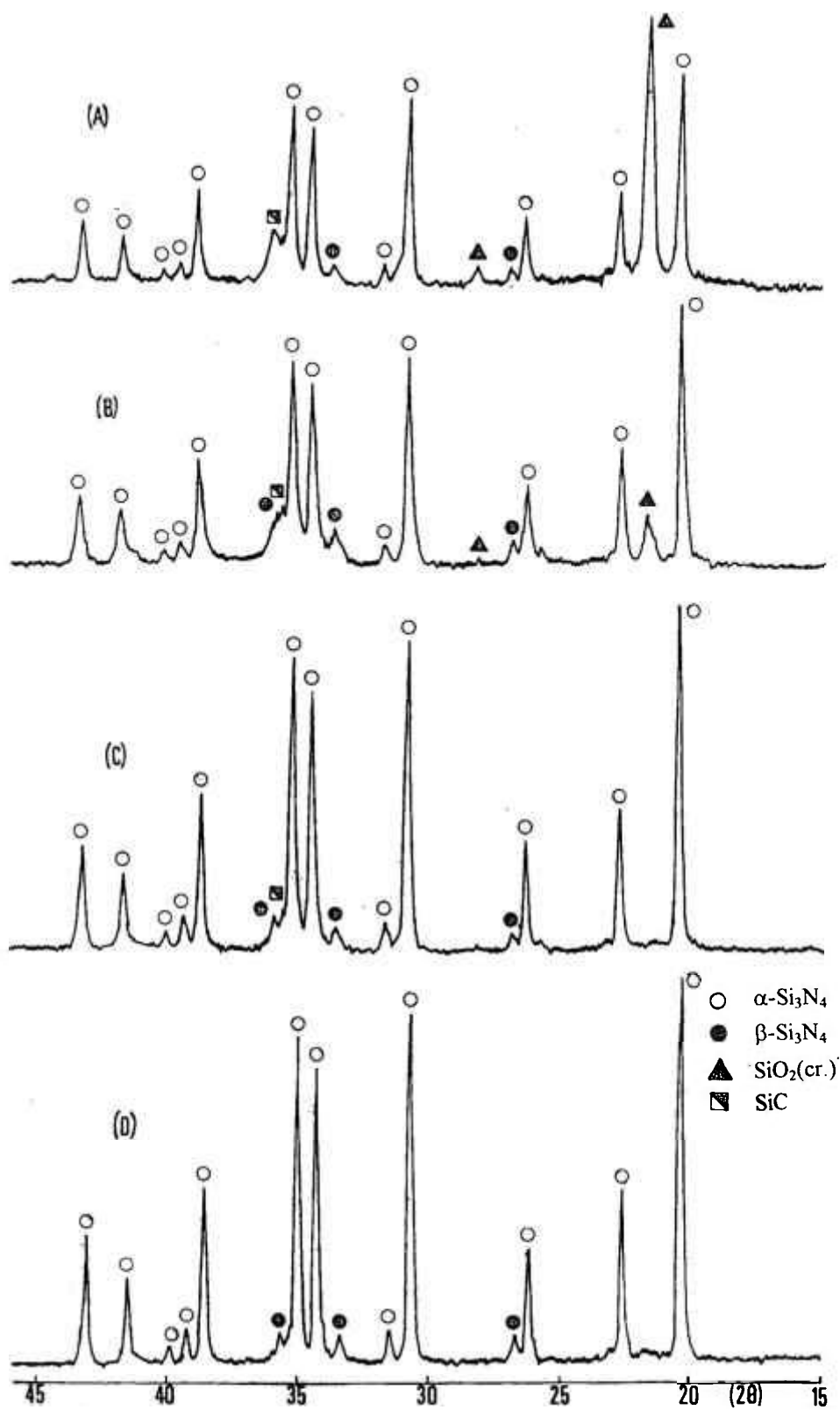


Figura 5.9- Difractogramas do estudo da variação do fluxo de gás sobre a cinética de reação: a)  $V_g=0,75\text{NL/min}$ , b)  $V_g=1,50\text{NL/min}$ , c)  $V_g=2,50\text{NL/min}$ , d)  $V_g=5,00\text{NL/min}$ .

#### 5.1.2.4.- Características morfológicas

A morfologia de todos os produtos dos experimentos descritos nos itens 5.1.2.1, 5.1.2.2 e 5.1.2.3 foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. O resultado obtido indica que não houve alterações morfológicas significativas entre aqueles produtos, citando-se ainda que a morfologia do  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  também não variou em relação ao descrito no item 5.1. O  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  foi do tipo **bastonete**, com o maior tamanho médio de partícula  $< 2\mu\text{m}$ , conforme pode ser visto na figura 5.10. Com relação à morfologia das demais fases, a Figura 5.10 mostra que o  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  apresenta morfologia desfavorável à compactação de pós, a fase SiC apresenta morfologia acicular retorcida, a cristobalita apresenta partículas aproximadamente esféricas, característica da sinterização de nano partículas de  $\text{SiO}_2$  que não reagiram para formar nitreto de silício, enquanto o  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  apresenta morfologia similar à do  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

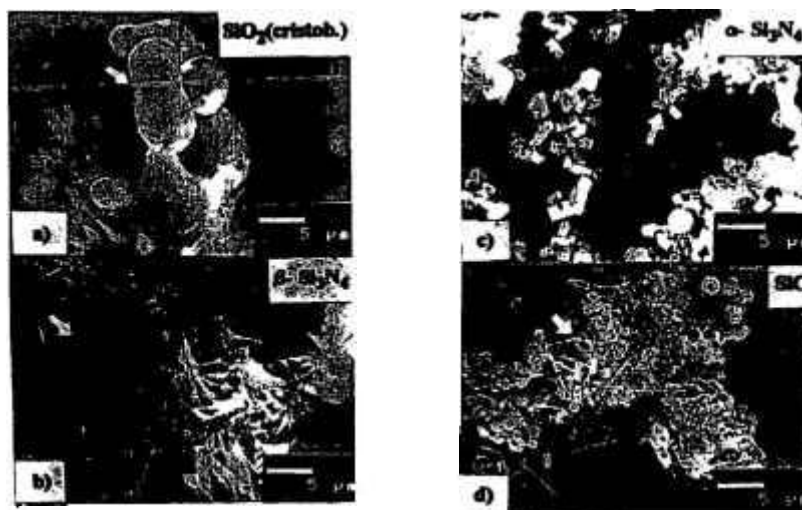


Figura 5.10- Micrografia das fases cristalinas presentes nos pós obtidos em sínteses com  $t= 5\text{h}$  e  $V_g=2,5\text{NI}/\text{min}$ : a ) $T=1400^\circ\text{C}$ , sílica tipo **B**, carvão tipo **B**; b) $T=1475^\circ\text{C}$ , sílica tipo **B**, carvão tipo **B**, c)  $T=1475^\circ\text{C}$ , carvão tipo **P**, sílica tipo **A**, d)  $T=1525^\circ\text{C}$ , sílica tipo **B**, carvão tipo **P**. MEV.

### 5.1.2.5. Produção dos Pós Para os Estudos de Densificação

Até esta fase da pesquisa, os pós eram sintetizados em quantidades que não ultrapassavam 2g. Entretanto, visando a produção de uma quantidade de pós aproximada de 15g de pós em uma única reação, para o estudo de densificação por prensagem à quente, o cadinho de reação foi modificado em suas dimensões, até o limite permitido pelo forno em que as reações eram realizadas.

Considerando-se que a sinterabilidade e as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos são características intrínsecas da composição de fases do material de partida e que, no caso do nitreto de silício, a sinterabilidade e as propriedades mecânicas são fortemente dependentes das características da fase vítrea, da fração volumétrica de  $\alpha$  e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e de contaminantes da pureza de fase, como o SiC, procurou-se sintetizar pós de partida com as seguintes características:

- Elevada fração volumétrica de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e baixa fração volumétrica de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ;
- moderada fração volumétrica de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e moderada fração volumétrica de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ;
- elevada fração volumétrica de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e baixa fração volumétrica de SiC.

A produção dos pós citados foi realizada empregando-se as condições de síntese conforme os resultados previamente obtidos. Entretanto, houve severa dificuldade de reprodução dos resultados de síntese anteriormente obtidos. Ocorreu formação, mesmo na temperatura de 1475°C, de expressiva fração volumétrica de SiC, quando seria esperada a predominância de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e traços de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , quando carbono tipo **P** era utilizado. Em virtude de tal fato e, considerando-se que a formação de SiC estaria associada ao aumento da

$P_{CO}$  no ambiente reacional, a vazão de gás utilizada (2,5NI/min) foi alterada para (5NI/min), com a intenção de diminuir a concentração de CO. Como resultado, verificou-se que o sistema respondeu com a formação de caminhos preferenciais de fluxo de  $N_2$ , o que, além de não eliminar a influência da elevada  $P_{CO}$ , contribuiu para a formação de cristobalita residual. Tais observações experimentais mostraram que a obtenção em escala ampliada de nitreto de silício pelo método estudado requer a otimização do sistema reator/mistura reacional/altura da coluna reacional/fluxo de gás, o que foge ao escopo desta pesquisa. Desta forma, a obtenção de pós predominantemente  $\alpha$ - $Si_3N_4$  e predominantemente  $\beta$ - $Si_3N_4$ , a fim de viabilizar a densificação, foi feita em inúmeros experimentos. Os demais pós considerados, embora apresentasse ou uma maior fração de SiC ou cristobalita, do que as inicialmente desejadas, foram utilizados visando avaliar o efeito de tais variáveis sobre a sinterabilidade e comportamento mecânico. A Tabela 5.8 mostra a composição de fases dos pós utilizados nos estudos de densificação.

Tabela 5.8- Composição de fases dos pós utilizados nos estudos de densificação do nitreto de silício	
Condição de síntese	Fases(%)
T=1475°C, sílica <b>B</b> , carvão <b>B</b> Vg=2,5NI/min t=5h	$\alpha$ - $Si_3N_4$ -21 $\beta$ - $Si_3N_4$ -79
T=1525°C, sílica <b>B</b> , carvão <b>P</b> , Vg=2,5NI/min t=5h	$\alpha$ - $Si_3N_4$ -Pr SiC-Pr SiO <sub>2</sub> (cr)-Po amorfo-Po
T=1475°C, sílica <b>A</b> , carvão <b>P</b> , Vg=2,5NI/min, t=5h	$\alpha$ - $Si_3N_4$ -Pr(96) $\beta$ - $Si_3N_4$ -Tr(4)
T=1475°C, sílica <b>B</b> , Vg=2,5NI/min, t=5h (síntese com mistura de carvões <b>B</b> e <b>P</b> )	$\alpha$ - $Si_3N_4$ -Pr $\beta$ - $Si_3N_4$ -Pr SiO <sub>2</sub> (cr)-Po amorfo-Po

## 5.2.-Densificação do Nitreto de Silício

### 5.2.1.-Identificação do Efeito das Principais Variáveis Sobre a Sinterabilidade do Nitreto de Silício Prensado à Quente

O método de preparação das misturas de pós  $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$  e o procedimento de prensagem foram realizados conforme descrito no item 4.2.1. Os resultados obtidos com os estudos das principais variáveis associadas a sinterabilidade do nitreto de silício, segundo a abordagem estatística de Plackett-Burman, são apresentados na Tabela 5.9. A caracterização do material densificado foi realizada da forma descrita no capítulo IV e os resultados são apresentados na tabela para um nível de confiabilidade de 95%. Os difratogramas de alguns dos experimentos são mostrados na Figura 5.11.

Tabela 5.9- Resultados da programação de experimentos de densificação do nitreto de silício					
Exp. (nº)	Pa (%)	H (GPa)	Fases presentes		
			$\text{Si}_3\text{N}_4$		outras
			$\alpha$	$\beta$	
01	45,88±0,32	0,34±0,04	Pr(96%)	Tr(4%)	-
02	19,98±0,17	6,88±0,25	-	Pr	Po
03	0,34±0,06	19,84±1,43	-	Pr	Pr
04	2,20±0,09	9,75±0,35	-	Pr	-
05	24,02±0,09	4,93±0,61	Pr	Po	Po
06	1,18±0,06	12,80±0,84	Po	Pr	Tr
07	3,78±0,09	8,34±0,20	Pr(73%)	Po(27%)	-
08	50,30±0,40	0,07±0,03	Pr(91%)	Po(9%)	-

Os efeitos e significâncias relativas maiores que 90 para as variáveis de controle porosidade aparente e dureza são mostrados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10-Efeitos e significâncias estatísticas para os experimentos realizados				
Variável	Pa		H	
	Ef.	Sig.	Ef.	Sig.
A	-25	98	+8,91	90
B	-1	-	-3,06	-
C	-12	97	+0,75	-
D	+8	96	+0,28	-
E	-11	95	+4,94	-
F	0	-	-1,81	-
G	22	98	+5,71	-

Os resultados da Tabela 5.10 mostram que as variáveis de maior influência sobre a sinterabilidade, avaliada através da porosidade aparente, foram, respectivamente, o tempo (variável D) e a temperatura de prensagem (variável A) pelo fato do processo de densificação ser termicamente ativado e, conseqüentemente, dependente do tempo e da temperatura. A significância apresentada pela pressão de prensagem (variável E), somente corrobora os dados de literatura, e a significância das adições de ítria (variável G) e alumina (variável C) era esperada considerando-se que a densificação ocorre por formação de fase líquida, em que estes aditivos são imprescindíveis. A taxa de aquecimento/resfriamento (variável F) apresentou baixa significância pelo fato da densificação do nitrato de silício não ser por auto-difusão e sim por sinterização assistida por fase líquida.

A respeito da dureza, somente a temperatura de densificação mostrou significância estatística no nível considerado, o que se credita ao fato da forte dependência da dureza com a densidade do material e desta com a temperatura de densificação.

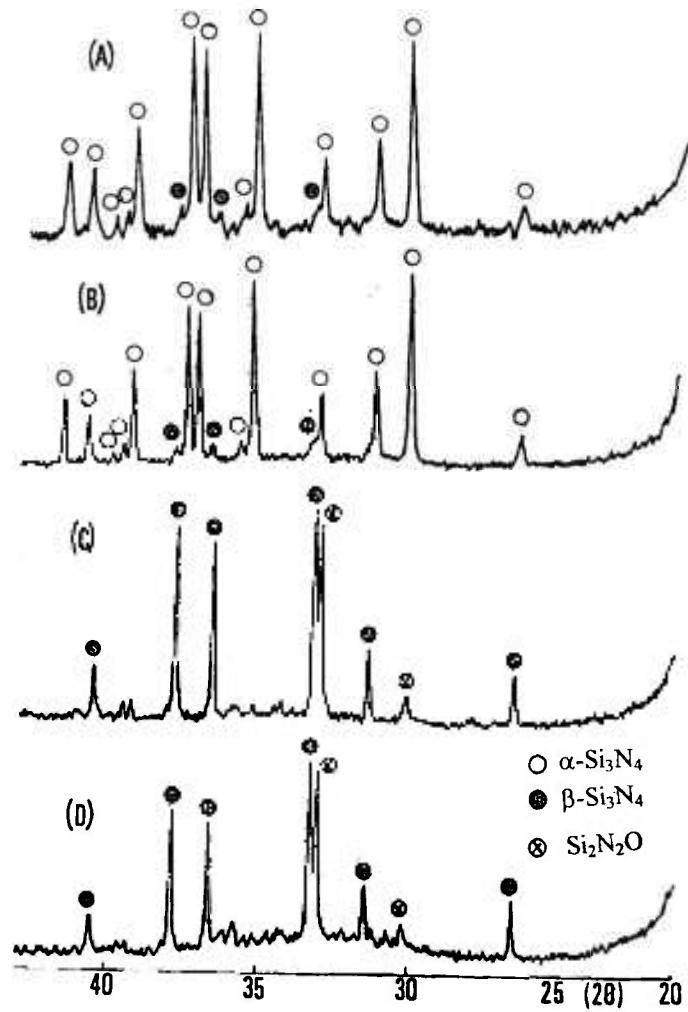


Figura 5.11-Difratogramas de alguns dos experimentos de avaliação do efeito das principais variáveis sobre a sinterabilidade do nitreto de silício: **a)** experimento 01, **b)** experimento 08, **c)** experimento 03, **d)** experimento 04.

## 5.2.2-Densificação e Comportamento Mecânico do Nitreto de Silício

### 5.2.2.1-Definição da Composição e Parâmetros de Densificação

A densificação do nitreto de silício e o estudo do comportamento mecânico foi realizado a partir de diferentes pós sintetizados neste trabalho, comparativamente ao nitreto comercial. A composição escolhida para esta fase da pesquisa foi definida a partir de um estudo preliminar de densificação do nitreto de silício padrão, tomando-se como referencial densidade  $>99\% \rho_t$ . Inicialmente, com temperatura e tempo de densificação fixados em  $1700^\circ\text{C}$  e 60min, a composição  $\text{Si}_3\text{N}_4+6(\% \text{peso})\text{Y}_2\text{O}_3+2(\% \text{peso})\text{Al}_2\text{O}_3$ , foi densificada à 30MPa e 20MPa, respectivamente, resultando, em ambos os casos, em densidades, avaliadas através da medida da porosidade aparente,  $> 99\% \rho_t$ . A seguir, com mesma temperatura e tempo e, agora, sob uma pressão de prensagem de 20MPa, variou-se o percentual de ítria adicionado à composição  $\text{Si}_3\text{N}_4+ x(\% \text{peso})\text{Y}_2\text{O}_3+2(\% \text{peso})$ , onde  $x=6,4,2$ ; e estudou-se a sinterabilidade. Como resultado, verificou-se que somente a composição com  $x=2$ , apresentava densidade de  $98,2\% \rho_t$ , apresentando as composições com  $x=6$  e 4, densidade  $>99\% \rho_t$ . Desta forma, para a densificação dos pós sintetizados neste trabalho, as condições foram fixadas em  $T=1700^\circ\text{C}$ ,  $t=60\text{min}$ , com adição ao  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de  $4(\% \text{peso})\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $2(\% \text{peso})\text{Al}_2\text{O}_3$ . A Figura 5.12 mostra, utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura por eletron retroespalhado, uma secção ceramográfica da composição  $\text{Si}_3\text{N}_4 + 4(\% \text{peso})\text{Y}_2\text{O}_3 + 2(\% \text{peso})\text{Al}_2\text{O}_3$ , polida até a granulometria de  $1\mu\text{m}$ , antes do ataque químico para revelação da microestrutura. As regiões mais claras da Figura são a ítria distribuída pela matriz de nitreto de silício. Observa-se ainda da Figura a quase não existência de porosidade residual ( $P_a=0,18\%$ ).

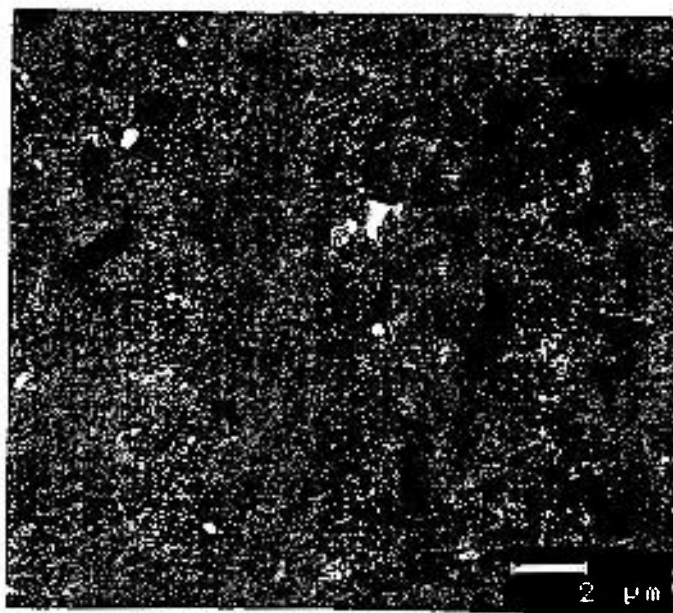


Figura 5.12- Micrografia da composição  $\text{Si}_3\text{N}_4 + 4(\% \text{peso})\text{Y}_2\text{O}_3 + 2(\% \text{peso})\text{Al}_2\text{O}_3$ , obtida por microscopia eletrônica de varredura por eletron retro-espalhado, antes do ataque químico para revelação da microestrutura. MEV.

## 5.2.2.2-Densificação das Composições

### 5.2.2.2.1-Caracterização das Matérias Primas

Os pós produzidos conforme o item 5.1.2.5, mais o nitreto de silício comercial foram densificados com a adição de 2(%peso) $\text{Al}_2\text{O}_3$ +4(%peso) $\text{Y}_2\text{O}_3$ , conforme descrito no item 4.2.1. As composições foram sinterizadas à 1700°C por 60min utilizando-se pressão de 20MPa, à exceção da composição código 03 (Tabela 5.11) que foi sinterizada à 1750°C por 60min, sob mesma pressão, por apresentar, quando sinterizada em 1700°C por 60min, densidade < 99% $\rho_t$ .

As principais características das matérias primas utilizadas nos estudos de densificação são mostradas na Tabela 5.11 e alguns dos difratogramas correspondentes na Figura 5.13.

Dos dados apresentados na Tabela 5.11 verifica-se que, em termos de reatividade, o pó de nitreto de silício comercial apresenta área específica aproximadamente 2 vezes maior que a dos pós sintetizados. Ainda realizando-se uma análise comparativa, verifica-se que a pureza química, medida através de espectroscopia ótica de emissão foi aproximadamente equivalente entre o pó comercial e os pós sintetizados, à exceção do pó código 02 que apresentou uma contaminação maior de Ca e Fe. A análise morfológica dos pós realizada por microscopia eletrônica de varredura mostrou que não houve alterações morfológicas relativamente àquelas apresentadas na Figura 5.10.

Tabela 5.11- Características das matérias primas utilizadas na densificação do nitreto de silício					
Cod.	Condição de síntese/ matéria prima	Tamanho médio de partícula (µm)	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Fases (%)	Pureza química
01	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Starck LC 12S	0,3 <sup>xv</sup>	13	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -94 β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -6	Predominante-Si Traços- Ca,Fe,Al,Mg,Na
-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ALCOA A-16SG	0,12	7,20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100	Predominante-Al Traços- Na,Mg,Si,Ca,Fe
-	íttria Starck, 99%	0,14	8,10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100	Predominante-Y Traços-Al,Ca,Fe, Na,Mg,Pb
02	T=1475°C, sílica <b>B</b> , carvão <b>B</b> Vg=2,5NI/min t=5h	0,33 <sup>xvi</sup>	6,50	β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -79 α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -21	Predominante-Si Pouco-Ca,Fe Traços-Mg,Al
03	T=1525°C, sílica <b>B</b> , carvão <b>P</b> , Vg=2,5NI/min t=5h	0,27	8,62	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Pr SiC-Pr SiO <sub>2</sub> (cr)-Po amorfo-Po	Predominante-Si Traços- Ca,Fe,Mg,Al,
04	T=1475°C, sílica <b>B</b> , Vg=2,5NI/min, t=5h (síntese com mistura de carvões <b>B</b> e <b>P</b> )	0,38	6,77	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Pr β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Pr SiO <sub>2</sub> (cr)-Po amorfo-Po	Predominante-Si Traços- Ca,Fe,Mg,Al
05	T=1475°C, sílica <b>A</b> , carvão <b>P</b> , Vg=2,5NI/min, t=5h	0,42 <sup>xvi</sup>	4,83	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -96 β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -4	Predominante-Si Traços- Ca,Fe,Mg,Al

<sup>xv</sup> Dados do fabricante

<sup>xvi</sup> Tamanho médio de partícula medido por ceramografia quantitativa

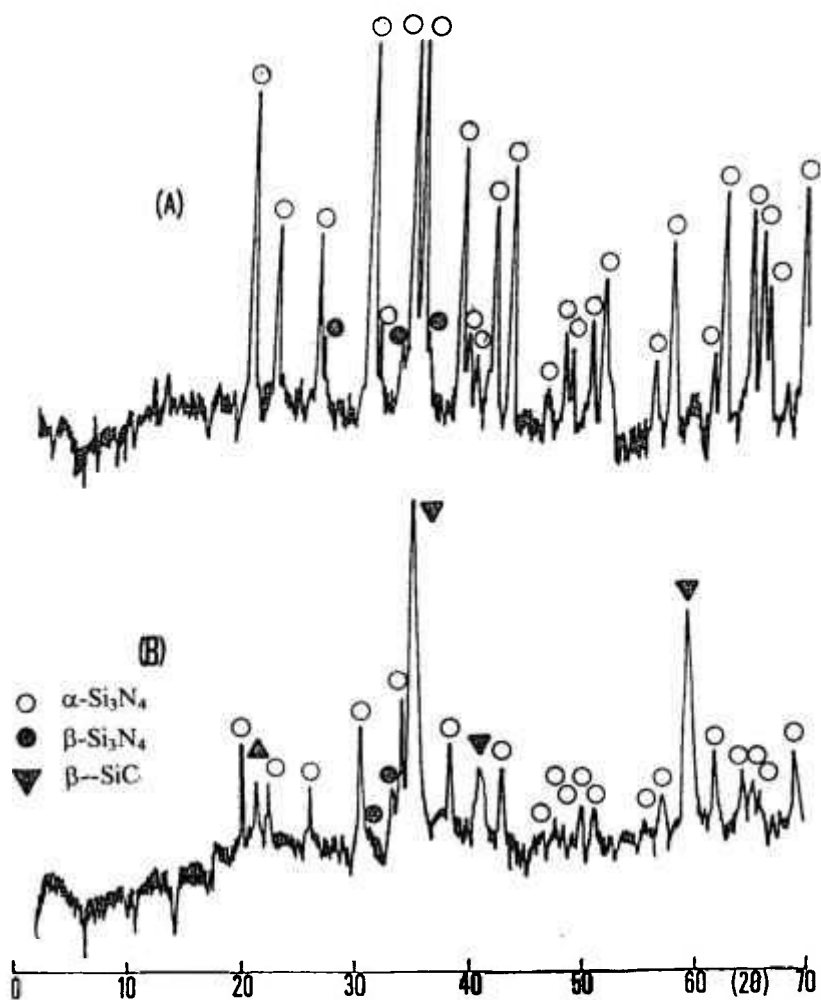


Figura 5.13-Difratogramas de alguns dos pós utilizados nos estudos de sinterabilidade e comportamento mecânico do nitreto de silício: a) composição código 01, b) composição código 03

#### 5.2.2.2-Avaliação da Sinterabilidade

As propriedades físicas do material densificado, avaliadas conforme descrito no item 4.2.2.1, bem como os resultados de análise por difração de raios X são resumidos na

Tabela 5.12. Os difratogramas de algumas das composições densificadas são apresentados na Figura 5.14.

Tabela 5.12- Propriedades físicas e composição de fases do material densificado.					
Cod.	Mea (g/cm <sup>3</sup> )	Meas (g/cm <sup>3</sup> )	A (%)	Pa (%)	Fases (%)
01	3,205	3,211	0,06	0,18	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -100
02	3,034	3,064	0,31	0,98	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ≈100
03	3,128	3,147	0,13	0,42	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O-Pr; $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Po; SiC-Pr; amorfo-Po
04	2,923	2,932	0,10	0,28	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O-Po; $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Pr; amorfo-Po
05	3,132	3,139	0,06	0,21	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ≈100

Dos resultados apresentados na Tabela 5.12 verifica-se que a adição de ítria e alumina nos teores de dopagem selecionados foram adequados à densificação de todas as composições estudadas à níveis >99% $\rho_t$ , mesmo considerando-se as diferenças de composição de fases conforme mostrado na Tabela 5.11, com a presença em uma das composições de elevada fração volumétrica de carbeto de silício, de morfologia não favorável à densificação. Deve ser lembrado que para a composição de sinterabilidade mais desfavorável, contendo predominância de SiC ( composição código 03 ) foi necessário aumentar a temperatura de sinterização para 1750°C.

Verifica-se, ainda, ao se comparar as composições de fases dos pós de partida (Tabela 5.11) com as do material sinterizado (Tabela 5.12), que a sílica presente juntamente ao  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> não inibiu a densificação e a sua presença no sistema Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> confirmou ser termodinamicamente favorável à formação de fase Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O. Mesmo considerando-se a composição 03, com elevado teor de SiC, a sinterabilidade não foi afetada, muito provavelmente em função de ocorrência de sinterização viscosa assistida pelo excesso de sílica presente. Entretanto, para a mesma composição, observa-se que houve uma inibição da

transformação da fase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . A este respeito foi reportado na literatura<sup>(132)</sup> que sílica em excesso junto ao  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  pode inibir a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ . Entretanto, a hipótese mais provável neste caso é que tenha ocorrido oxidação  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , conforme proposto por Linus<sup>(151)</sup>. Este fato está caracterizado quando se compara a composição de fases do pó de partida da composição 03 (Tabela 5.11), com a composição de fases do material densificado (Tabela 5.12), onde a formação de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  é baixa. Entretanto, para a composição 05, a inibição da transformação  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  não ocorreu de forma significativa. A formação de fases quaternárias com a ítria não era previsível de ocorrer, considerando-se o baixo teor de ítria presente na composição, conforme a isoterma do diagrama de equilíbrio de fases Y-Al-O-N mostrado na Figura 2.8.

No que se refere à **Meas**, as composições sinterizadas com os pós desenvolvidos no decorrer desta pesquisa não apresentaram os resultados da composição densificada com o nitreto de silício padrão (Tabela 5.13). Para as composições códigos 03 e 04, explica-se tal fato pela composição de fases dos materiais densificados. Entretanto, mesmo para a composição código 02 e 05,  $\cong 100\%$   $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , a **Meas** foi, respectivamente, 5% e 2% menor que a composição código 01, indicando a existência de resíduos de fase. Uma comparação dos valores de densidade calculados a partir de dados da literatura<sup>(152)</sup>, considerando-se a composição de fases da Tabela 5.12, relativamente aos valores de **Meas**, assumindo ser a densidade da fase amorfa equivalente à da sílica amorfa, é apresentada na Tabela 5.13, onde pode ser observado que os valores dos desvios são aceitáveis, se consideradas as imprecisões contidas na avaliação dos percentuais de fases por análise de difração de raios x.

Tabela 5.13-Comparação da densidade calculada para as  
composições densificadas relativamente  
aos valores de **Meas** experimentais

Cod.	$\rho_t$ (g/cm <sup>3</sup> )	Meas (g/cm <sup>3</sup> )	Desvio ( $\rho_t$ /Meas) (%)
01	3,19	3,211	+0,6
02	3,19	3,060	-4,0
03	2,98	3,147	+5,4
05	2,98	2,932	+1,7
06	3,19	3,132	-1,8

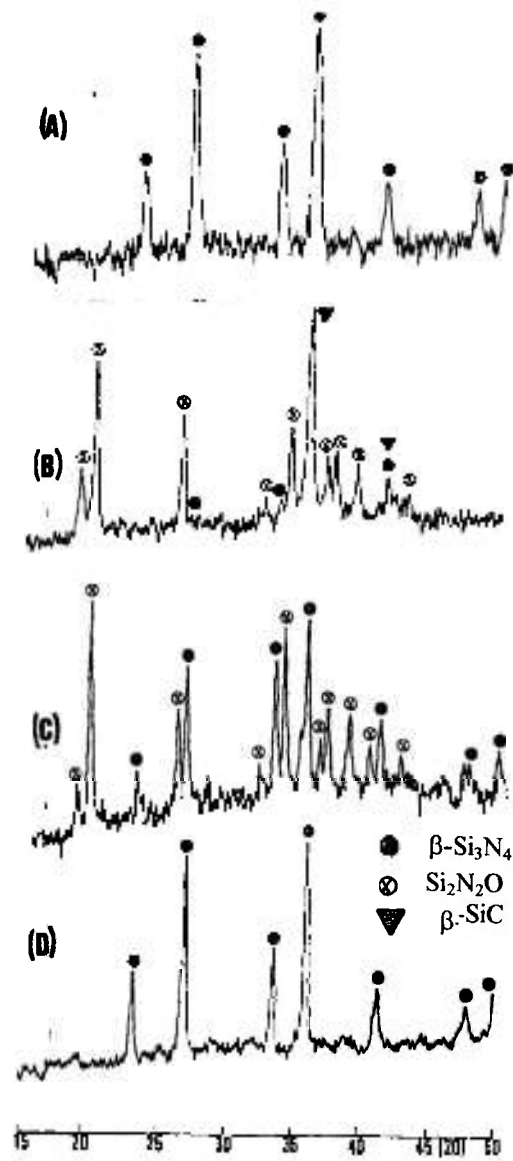


Figura 5.14-Difratogramas de algumas das composições densificadas para o estudo do comportamento mecânico do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : a) Composição 01, b) Composição 03, C) Composição 04, d) Composição 05.

### 5.2.2.2.3-Avaliação das Propriedades Mecânicas

#### 5.2.2.2.3.1-Avaliação do Módulo de Ruptura

O módulo de ruptura à frio das composições densificadas foi avaliado de acordo com o procedimento descrito no item 4.2.2.2.1. Os resultados obtidos são resumidos na Tabela 4.14, onde é mostrado o valor médio ( $\sigma_f$ ), para um nível de confiabilidade da média de 95%. Os resultados do módulo de ruptura não foram analisados conforme a Teoria de Weibull<sup>(153)</sup> pelo limitado número de corpos de prova disponíveis. Entretanto, os valores médios reportados são característicos do módulo de ruptura para uma probabilidade de falha de 50% ( $\sigma_{0,5}$ ) prevista por aquela Teoria, uma vez que o tamanho da população de CP's tem influência mais significativa sobre o parâmetro de qualidade ( $m$ ) e não sobre  $\sigma_{0,5}$ .

Cod.	$\sigma_f$ (MPa)	CP's(n <sup>o</sup> )
01	1314±184	16
02	870±48	15
03	594±64	16
04	800±85	15
05	930±74	15

Verifica-se dos resultados apresentados, que os valores médios do módulo de ruptura apresentam grande variação entre as composições, mostrando a forte influência das características microestruturais sobre o módulo de ruptura a frio. Neste ponto do trabalho já é possível perceber, analisando-se a composição de fases da Tabela 5.12 que, nem elevadas frações volumétricas de Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O e nem elevadas frações de fases amorfas degradaram substancialmente o módulo de ruptura, uma vez que a composição 04 apresentou módulo de

ruptura 8% menor que a composição 02 e 14% menor que a composição 05. Esse resultado indica que não houve uma acentuada degradação da resistência mecânica do nitreto de silício quando presentes o  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  e fases amorfas, provavelmente em virtude da elevada densificação destas composições. Este fato, por si só, não pode ser atribuído a fatores, como por exemplo, a elevada densidade dos materiais, mas sim às características morfológicas das fases presentes, principalmente a  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

A respeito da composição código 03, o módulo de ruptura foi o de menor valor dentre as composições densificadas, provavelmente devido ao elevado percentual de SiC presente ( Tabela 5.14 ).

Comparativamente à composição 01, o melhor resultado de módulo de ruptura obtido neste trabalho - composição 05 - é 30% menor que o daquela composição e, se comparado à composição 02, 34% menor, o que será oportunamente discutido.

Uma análise comparativa dos módulos de ruptura de cerâmicas de nitreto de silício comerciais, densificadas por prensagem à quente<sup>(110)</sup>, com os melhores valores encontrados para os módulos de ruptura nesta pesquisa - composições 02 e 05 - mostrou que foi possível obter-se cerâmicas de elevada resistência mecânica, evidenciando a potencialidade dos pós de nitreto de silício produzidos, com vista a sua utilização como insumo na produção de componentes cerâmicos estruturais avançados.

### 5.2.2.2.3.2-Avaliação da Dureza e Tenacidade à Fratura

A avaliação da dureza e da tenacidade à fratura das composições sinterizadas foi realizada conforme descrito no item 4.2.2.2.2. Para a tenacidade à fratura, em função das características anisotrópicas do método da prensagem à quente, a tenacidade foi medida na direção transversal à da direção de prensagem ( $K_{c\perp}$ ) e na direção paralela à da direção de prensagem ( $K_{c\parallel}$ ), os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.15, para um nível de confiabilidade da média de 95%.

Cod.	H (GPa)	$K_{c\parallel}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$K_{c\perp}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
01	15,41±0,12	4,50±0,22	6,01±0,32
02	14.10±0,08	3,31±0,11	3,68±0,13
03	7,89±0,07	1,07±0,06	1,33±0,11
04	11,40±0,06	3,46±0,12	3,56±0,12
05	14.54±0,08	3,81±0,08	4,01±0,06

Verifica-se, ao se analisar os valores de tenacidade das composições preparadas com os pós sintetizados neste trabalho, que existe uma clara correlação entre a tenacidade à fratura e a fração volumétrica de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, conforme mostrado na Figura 5.15, aonde se observa que acima da fração volumétrica de 70% não ocorre aumento significativo nos valores de tenacidade, o que possivelmente está ligado às características morfológicas da fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. O fato da tenacidade à fratura da composição 01 ser aproximadamente 50% maior que o da composição 05 será a seguir discutido.

Com relação à dureza, a Figura 5.16 mostra que há clara correlação entre a dureza e a fração volumétrica de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Quanto maior a fração de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tanto maior será o valor da dureza, o que é uma evidência de que o nitreto densificado pelo método empregado nesta pesquisa se comporta como um compósito, em que o **reforço da matriz** é a fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

O valor de **H** da composição código 01 coincide com os valores reportados em literatura<sup>(149,150)</sup>, o que mostra que foi possível a obtenção com o pó comercial, de uma cerâmica de excelente qualidade.

Como as composições densificadas com os pós preparados nesta pesquisa apresentaram sinterabilidade > 99% $\rho_t$ , não se pode atribuir os valores relativamente baixos de dureza, relativamente à composição código 01, o efeito de porosidade residual, mas sim às características globais das composições de fases.

Com relação ao SiC, o efeito mais significativo refere-se não à tenacidade, mas sim ao módulo de ruptura, como discutido no item 5.2.2.2.3.1, em que a composição código 03 apresenta módulo de ruptura de  $\sigma_f=594\text{MPa}$  e  $K_{c\perp}=1,33\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

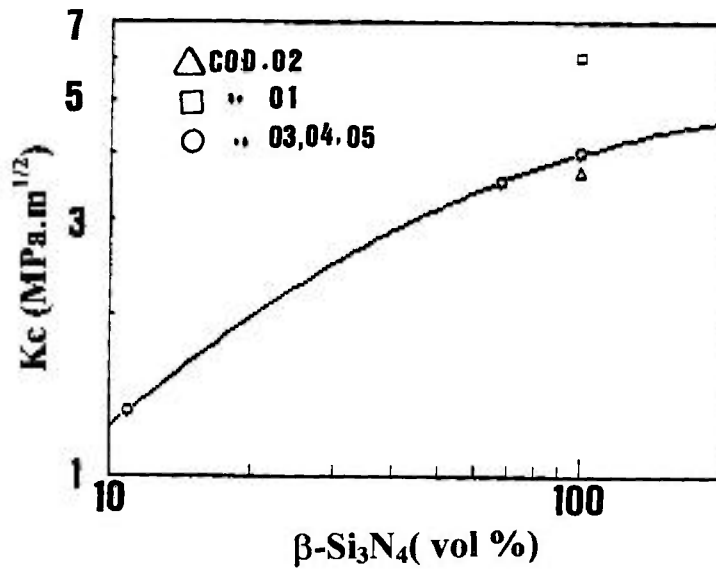


Figura 5.15- Dependência da tenacidade à fratura das composições densificadas com a fração volumétrica de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

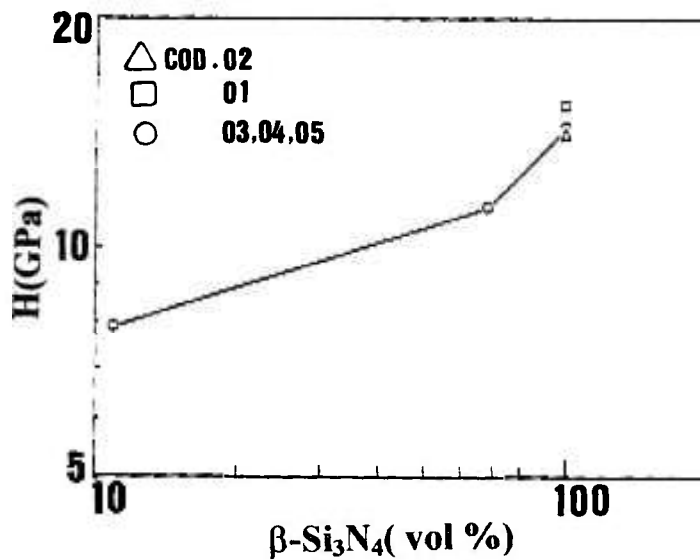


Figura 5.16- Dependência da dureza das composições densificadas com a fração volumétrica de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

### 5.2.2.2.3.3-Análise Microestrutural

A análise microestrutural das composições densificadas foi realizada utilizando-se como ferramenta a microscopia eletrônica de varredura, conforme descrito no item 4.2.3. Os resultados da análise são mostrados na sequência de fotomicrografias da Figura 5.17 e compilados nos valores da Tabela 5.16, que apresentam o valor do tamanho médio de partícula ( $\bar{G}$ ), os valores médios de partícula do  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (lxd) e o valor da razão de aspecto(R). Todos os dados da tabela referem-se a um nível de confiabilidade da média de 95%.

cod.	$\bar{G}$ ( $\mu\text{m}$ )	lxd( $\mu\text{m}\times\mu\text{m}$ )	R
01	0,34 $\pm$ 0,03	1,44 $\pm$ 0,18 0,39 $\pm$ 0,06	3,7
02	0,23 $\pm$ 0,02	0,80 $\pm$ 0,37 0,22 $\pm$ 0,06	4,0
03	0,08 $\pm$ 0,005	*	*
04	0,34 $\pm$ 0,03	1,14 $\pm$ 0,25 0,30 $\pm$ 0,05	3,8
05	0,35 $\pm$ 0,02	0,98 $\pm$ 0,17 0,40 $\pm$ 0,06	2,5

Verifica-se dos valores apresentados na Tabela 5.17 que todas as composições caracterizam-se por microestruturas bastante finas, não ultrapassando em nenhuma das composições o tamanho médio do grão 0,4 $\mu\text{m}$ . Verifica-se ainda, comparativamente aos resultados de composição de fases da Tabela 5.12, que a composição código 03 apresenta o menor tamanho médio de partícula ( $\bar{G}_{\text{cod.03}}=0,08\mu\text{m}$ ), em função do significativo efeito do SiC, de granulometria extremamente fina, como pode ser visto na Figura 5.17.

Da Tabela 5.16 e das fotomicrografias da Figura 5.17 nota-se ainda que a morfologia tipo **bastonete** da fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> apresentou características diversas para as composições estudadas.

Uma análise comparativa das composições códigos 01, 02 e 05, de composição de fase equivalente, mostra que o comprimento médio de **bastonete**  $l_{\text{cód.01}}=1,44\mu\text{m}$  foi 80% maior que  $l_{\text{cód.02}}=0,80\mu\text{m}$  e 47% maior que  $l_{\text{cód.05}}=0,98\mu\text{m}$ . Com relação a razão de aspecto  $R_{\text{cód.01}}=3,7$  foi aproximadamente igual a  $R_{\text{cód.02}}=4,0$  e 48% maior que  $R_{\text{cód.05}}=2,5$ .

Comparando-se os valores de tenacidade das composições 01 e 05, conclui-se que a razão  $(Kc_{\text{cod.01}}/Kc_{\text{cod.05}}) = (l_{\text{cod.01}}/l_{\text{cod.05}}) = (R_{\text{cod.01}}/R_{\text{cod.05}}) \approx 1$ , o que parece justificar as diferenças de tenacidade entre as composições.

Comparando-se os valores de tenacidade das composições 01 e 02, a correlação anteriormente mencionada para as composições 01 e 05 não se aplica. Neste caso, o fator preponderante é o comprimento do **bastonete** de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mais do que a razão de aspecto.

Com relação aos valores de tenacidade das composições 02 e 05, verifica-se que também neste caso o fator preponderante é o comprimento do **bastonete** de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mais do que a razão de aspecto. e que a cerâmica obtida pela maior transformação volumétrica  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (código 05) apresentou tenacidade melhor que a composição com menor transformação volumétrica  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (código 02).

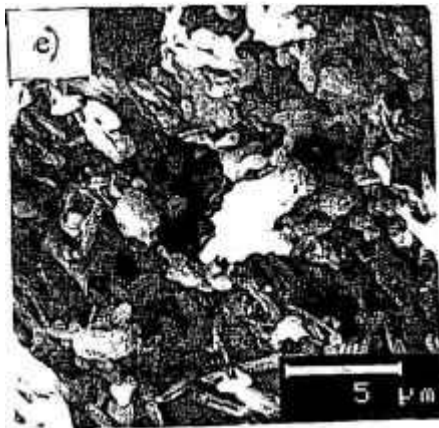
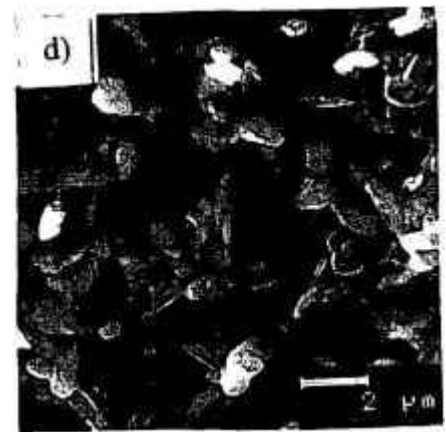
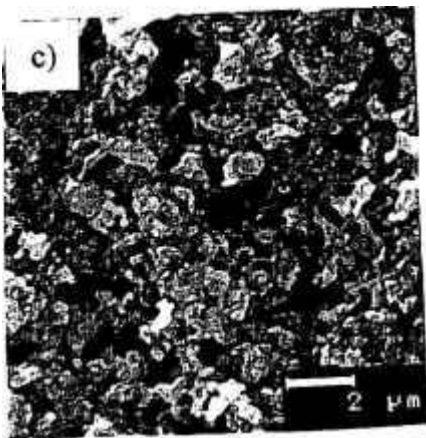
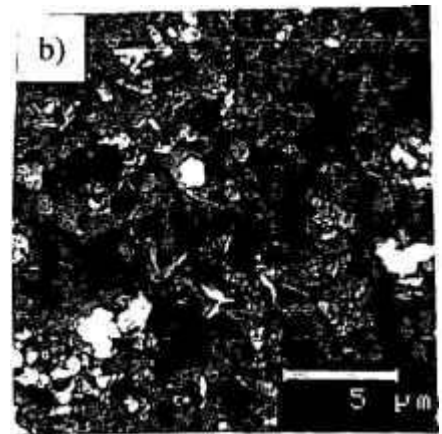
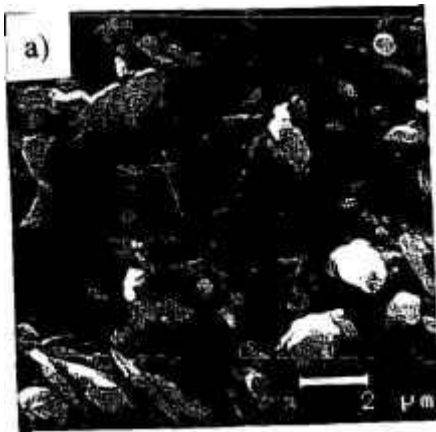


Figura 5.17-Fotomicrografias das composições densificadas. a) composição código 01, b) composição código 02, c) composição código 03, d) composição código 04. e) composição código 05.

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSÕES

Os resultados de síntese do pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , desta pesquisa, apontam para o domínio tecnológico da obtenção deste insumo cerâmico pelo método de redução carbotérmica da sílica e nitretação, em escala de laboratório, com possibilidades de obtenção de produtos de diferentes características e composições de fases, envolvendo tanto a obtenção de pós com elevada fração de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  quanto de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

Os pós sintetizados apresentaram boa reatividade e adequadas propriedades mecânicas. Entretanto, a otimização do processo de síntese, à nível de produção em escala maior que a laboratorial não foi viável, em função da limitação imposta pelo sistema reacional e por fugir do escopo desta pesquisa a otimização de método, tarefa esta muito mais de cunho industrial.

Com relação ao cruzamento das características do pó de partida com as propriedades mecânicas, verificou-se que o fator de maior influência sobre a tenacidade e sobre a resistência mecânica do nitreto de silício está associado às características morfológicas e à fração volumétrica da fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , com o cerâmico covalente se comportando como um composto em que o reforço é o  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  em uma matriz vítrea.

A pesquisa permitiu a obtenção de cerâmicas densas pelo método da prensagem à quente, com adições de ítria e alumina em teores menores que os

convencionalmente utilizados na sinterização do nitreto de silício pelo método de densificação empregado, o que potencialmente traz vantagens a tais cerâmicas no tocante às aplicações em altas temperaturas.

Com o nitreto de silício comercial foi possível obter cerâmicas tenazes e extremamente resistentes, embora análises comparativas com dados de literatura, com relação ao módulo de ruptura sejam difíceis de serem realizadas face às diferentes geometrias de ensaio, acabamento superficial e demais variáveis deste tipo de avaliação. No entanto, os melhores valores médios para o nitreto de silício situam-se em  $K_{Ic} = 6 \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  e  $\sigma_f = 1000 \text{MPa}$ , o que foi alcançado.

A respeito dos pós produzidos neste trabalho, e ressaltando-se que tais pós foram utilizados sem qualquer trabalho de beneficiamento ou purificação por que passam os pós industriais, conseguiu-se obter cerâmicas de boa resistência mecânica ( $\sigma_f = 930 \text{MPa}$ ) e boa tenacidade ( $K_{Ic} = 4 \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ).

Com relação a sinterabilidade e propriedades mecânicas das composições predominantemente  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e predominantemente  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , os resultados desta pesquisa permitiram concluir que a cerâmica densificada a partir do pó predominantemente  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , apresentou melhores características microestruturais, o que se refletiu em melhores propriedades mecânicas, embora a sinterabilidade entre ambas as composições fossem equivalentes.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com vistas ao prosseguimento desta pesquisa, torna-se importante a obtenção de pós com maior pureza de fases, o que poderá ser viável otimizando-se as características do sistema reacional. Assim, a partir do pó produzido seria importante avaliar-se o comportamento mecânico à quente, de forma a se verificar a aplicabilidade do material às principais aplicações nicho do nitreto de silício.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) K. KOMEYA. Fabrication and properties of silicon nitride ceramics. p.p. 175-76 In: *Fine Ceramics*. Edited by ShinroKu Saito, 1985.
- (2) K.M. PREWO. Fiber-reinforced ceramics: new opportunities for composite materials. *Ceram.Bull.* 68[2], 395-400 (1989).
- (3) M.J. HOFFMAN et alii. Slip casting of SiC-whiskers-reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 72[5], 765-69 (1989).
- (4) J.J. MECHOLSKY JR. Engineering research needs of advanced ceramics and ceramic-matrix composites. *Ceram.Bull.*, 68[2], 367-75 (1989).
- (5) M.A. HEPWORTH. Nonoxide engineering ceramics. *Advanced Materials Technology International*, 35-8 (1992).
- (6) L. MINJOLLE. Nouvelles céramiques et utilisations nouvelles. *Matériaux et Techniques*, avril-mai, 149-53 (1985).
- (7) P. BOCH. Matériaux céramiques a vocations thermomécaniques. *Matériaux et Techniques*, avril-mai, 155-62 (1985).
- (8) M.S. SHEPPARD. Strong growth predict for several ceramics markets. *Ceram.Bull.*, 67[12], 1888-89 (1988).
- (9) T. ABRAHAM. Current U.S. markets for advanced ceramics and projection for future growth. *Industrial Ceramics*, 13[2], 82-5 (1993).
- (10) C. GRESKOVICH. A gas pressure sintering process for producing dense silicon nitride. pp. 283-92 In: *Progress in Nitrogen Ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983
- (11) O. KAMIGAITO. Application of hot pressing. pp. 53-62 In: *Fine Ceramics*. Edited by ShinroKu Saito, 1985.

- (12) K. SUGIYAMA. Coating of hard refractory materials by chemical vapor deposition (CVD). pp. 63-71 In: *Fine Ceramics*, Edited by ShinroKu Saito, 1985.
- (13) H.T. LARKER, L. HERMANSSON and J. ADLERBORN. Hot isostatic pressing and its applicability to silicon carbide and boron carbide. *Industrial Ceramics*, 8[1], 17-20 (1988).
- (14) R.N. KATZ and R.B. SCULZ. U.S. national programmes in ceramics for energy conversion. pp. 727-36 In: *Progress in Nitrogen Ceramics*. In: *Progress in Nitrogen Ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
- (15) P. POPPER, and S.N. RUDDLESLEN. The preparation and structure of silicon nitride. *Transactions of The British Ceramic Society*, september, 604-25 (1961).
- (16) R.A.L. DREW. Silicon nitride and sialon ceramics- a review. *Canadian Metallurgical Quaterly*, 27[1], 59-64 (1988).
- (17) E. KOKMEIJER et al. The influence of process parameters and starting composition on the carbothermal production of sialon. *J.Mater.Sci.*, 25, 1261-67 (1990).
- (18) Y.C. ZOUX et al. Microstructure of alpha-silicon nitride whiskers. *J.Mater.Sci.*, 26, 3914-16 (1991).
- (19) E.J. KUBEL. Structural ceramics:materials for future gas turbines. *Advanced Materials Science and Progress in Metal Progress*, 8[88], 25-33 (1988).
- (20) R.H. JEAL. Ceramics file flight plan for future gas turbines. *Ceramics Industry*, march, 21-23 (1989).
- (21) D.L. SEGAL. A review of preparative routes on silicon nitride powders. *Proc. Ceram. Trans.*, 85[6], 184-87 (1986).
- (22) K.S. MAZDIYASNI and C.M. COOKE. Synthesis, characterization and consolidation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtained from ammonolysis of  $\text{SiCl}_4$ . *J. Amer. Ceram. Soc.*, 56[12], 628-33 (1973).

- (23) T. HIRAI. CVD of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and its composites. In: *Emergent process methods for high technology ceramics*. Edited by Robert F. Davis, Hayne Palmour III and Richard L. Porter, Plenum Press, 1984.
- (24) G. WOTTING and G. ZIEGLER. Powder characteristics and sintering behaviour of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -powders part I: powder characteristics. *Interceram*, 2, 32-5 (1986).
- (25) F.L. RILEY. Silicon nitridation. pp. 121-24 In: *Progress in Nitrogen Ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
- (26) G.SCHWIER. On the preparation of fine silicon nitride powders. pp. 157-68 In: *Progress in Nitrogen Ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
- (27) K. KOMEYA. Development of nitrogen ceramics. *Ceram.Bull.*, 63[9], 1158-59 (1983).
- (28) S.G. WINSLOW. Silicon nitride powder. *Amer.Ceram.Soc.Bull*, 72[4], 99-103 (1993).
- (29) T. YAMADA. Preparation and evaluation of sinterable silicon nitride powder by imide decomposition method. *Amer.Ceram.Soc.Bull.*, 72[5], 99-106 (1993).
- (30) D.E. WITTMER et al. Continuous and batch sintering of silicon nitride. *Amer.Ceram.Soc.Bull.*, 72[6], 129-37 (1993).
- (31) W.M. SHEN and C.F.CHANG. Fine  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and SiC powder prepared by vapor-phase pyrolysis. pp. 193-202 In: *Ceramic Powder Science-Advances in Ceramics*. Edited by G.L.Messing and others. Proceedings of the Ceramic Powder Science and Technology Synthesis, Processing and Characterization Conference, Boston, vol. 21, 1986.
- (32) G. SCHWIER, G. NIETFELD and G. FRANZ. Production and characterization of silicon nitride powders. *Materials Science Forum*, 47, 1-20 (1989).
- (33) V. REIS et al. Síntese de nitreto de silício por amonólise do tetracloreto de silício em fase líquida - 1ª parte. pp. 279-86 In: *Anais do 36º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Caxambu, 1992.

- (34) W.R. SCHMIDT et al. Silicon nitride derived from a organometallic polymeric precursor: preparation and characterization. *J. Amer.Ceram.Soc.*, 73[8], 2412-18 (1990).
- (35) K.S. MAZDIYASNI. Powder synthesis from metal-organic precursors. *Ceramic International*, 8[2], 42-56 (1982).
- (36) T. YAMADA, T., KAWAHITO and IWAI. Crystallization of amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  by thermal decomposition of  $\text{Si}(\text{NH})_2$ . *Journal of the Materials Science Letture*, 2[6], 275-8 (1983).
- (37) K. ODA, T. YOSHIO and K. OKA. Formation of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  coatings by chemical vapor deposition. *Communications of the American Ceramic Society*, january, c-8-c-9 (1983).
- (38) D.H. FILSINGER and D.B. BOURRIE. Silica to silicon: key carbothermic reactions and kinetics. *J. Amer.Ceram.Soc.*, 73[6], 1726-32 (1990).
- (39) R.V. GIRIDHAR and K. ROSE. Conditions for thermal nitridation of Si in  $\text{N}_2\text{-O}_2$  mixtures. pp. 158-67 In: *Silicon Nitride and Silicon Dioxide*. Edited by V.J. Kapoor e K.T. Hankis. Proceedings of The Symposium on Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films, 1987.
- (40) H. WADA. Effect of gas composition on  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  formation in the Si-C-N-O system. *J.Mater.Sci.*, 26, 2590-94 (1991).
- (41) S.J.P. DURHAN, K. SHANKER and R.A.L. DREW. Carbothermal synthesis of silicon nitride: effect of reactions conditions. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 74[1], 31-7 (1991).
- (42) M. EKELUND and B. FORSLUND. Carbothermal preparation of silicon nitride: influence of starting material and synthesis parameters. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 75[3], 532-39 (1992).

- (43) M. EKELUND et al. Si-C-O-N high-pressure equilibria and  $\Delta G^{\circ}_f$  for  $\text{Si}_2\text{ON}_2$ . *J.Amer.Ceram.Soc.*, 71[11], 956-60 (1988).
- (44) H. INOUE, K. KOMEYA and A.TSUGE. Synthesis of silicon nitride powders from silica reduction. *Communications of the American Ceramic Society*, december, c-205 (1982).
- (45) K. KOMEYA and H. INOUE. Synthesis of the  $\alpha$  form of silicon nitride from silica. *J. Mater. Sci.*, 10[7], 1246-49 (1975).
- (46) M. MORI et al. Preparation of silicon nitride powder from silica. pp. 149-56 In: *Progress in Nitrogen Ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
- (47) S.J.P. DURHAN, K. SHANKER and R.A.L. DREW. Process parameters for the production of silicon nitride by carbothermal reduction. In: *Production and Processing of the Fine Particles*. Proceedings of The International Symposium on The Production and Processing of The Fine Particles. Edited by A. J. Plumpton, Quebec, 1988.
- (48) M. KOCH and K.M. NAIR. Preparation and characterization of ultra fine powders of refractory nitrides:  $\text{AlN}$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *Ceram. Bull.*, 58[2], 187-90 (1979).
- (49) M. EKELUND et al. Si-C-O-N high-pressure equilibria and  $G_{of}$  for  $\text{Si}_2\text{ON}_2$ . *J.Amer. Ceram. Soc.*, 71[11], 956-60 (1988).
- (50) S.C. ZHANG and W.R. CANNON. Preparation of silicon nitride from silica. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 67[10], 691-5 (1984).
- (51) J.J. BIERNACKI and G.P. WOTZAK. Stoichiometry of the  $\text{C}+\text{SiO}_2$  reactions. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 72[1], 122-9 (1989).
- (52) S.A. IDDIQI and A. HENDRY. The influence of iron on the preparation of silicon nitride from silica. *J.Mater,Sci.*, 20, 3230 (1985).
- (53) T. DEVEZAS. Cerâmicas especiais estruturais- 2a parte: cerâmicas covalentes. *ITA Engenharia*, 6[4], 5-14 (1985).

- (54) N. HIROSAKI, A. OKAA and K. MATOBA. Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with the addition of rare-earth oxides. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 71[3], c-144-c-147 (1988).
- (55) S. DUTTA. Microstructure and property characterization of sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC, and Sialon. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 68[5], C-2-C-3 (1982).
- (56) T.M. SHAW and B.A. PETHICA. Preparation and sintering of homogeneous silicon nitride green compacts. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 69[2], 88-93 (1986).
- (57) M. HOCH and K.N. NAIR. Preparation and characterization of ultra fine powders of refractory nitrides. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 58[2], 187-90 (1979).
- (58) S. BAIK, S and R. RAY. Liquid-phase bonding of silicon nitride ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 70[5], c-105-c-107 (1985).
- (59) B.F. JONES and M;W. LINDLEY. Strength/density relations in partially nitrated silicon compacts- their use in reaction sintered silicon nitride research and technology. *Science of Ceramics*, 8, 123-32 (1976).
- (60) R.T. BHATT. Oxidation effects on the mechanical properties of a SiC-fiber-reinforced reaction-bonded  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix composite. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 75[2], 406-412 (1992).
- (61) R.K. GOVILA, J.A. MANGELS and J.R. BAER. Fracture of yttria-doped, sintered reaction-bonded silicon nitride. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 68[7], 413-8 (1985).
- (62) J.A. MANGELS. Effect of rate-controlled nitriding and nitriding atmospheres on the formation of reaction-bonded  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *Ceram. Bull.*, 60[6], 613-7 (1981).
- (63) K.S. MAZDIYASNI, R. WEST and L.D. DAVID. Characterization of organosilicon-infiltrated porous reaction-sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *J. Amer. Ceram. Soc.*, 61[11/12], 504-8 (1978).
- (64) J. MUKERJI and S.K. KISWAS. Effect of iron, titanium, and hafnium on second-stage nitriding of silicon. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 64[9], 549-52 (1981).

- (65) B.F. JONES and M.W. LINDLEY. Strength/density relationships in partially nitrated silicon compacts-their use in reaction sintered silicon nitride research and technology. pp. 123-32 In: *Science of Ceramics*. Edited by British Ceramic Society, London, Vol.8, 1976.
- (66) F.L. RILEY. Silicon nitridation. pp. 121-34 In: *Progress in Nitrogen Ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
- (67) A.J. MOULSON. Reaction-bonded silicon nitride: its formation and properties - A review. *J.Mater.Sci.*, 14[5], 1017-51 (1979).
- (68) J.A. MANGELS. The effect of silicon particle size on the nitridation behaviour of reaction bonded silicon nitride compacts. pp. 135-40 In: *Progress in Nitrogen Ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
- (69) J.A. MANGELS. Sintering of reaction bonded silicon nitride. pp. 231-6 In: *Progress in Nitrogen Ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
- (70) R.L. BROWN et al. Advances in the technology of silicon nitride ceramics. pp. 345-9 In: *British Ceramic Research Association Proceedings of The Fifth Symposium on Special Ceramic*. Edited by B.C.R.A. Association, London, 1972.
- (71) J.T. SMITH and C.L. QUACKENBUSH. A study of sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  compositions with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  densification additives. *International Symposium of Factors in Densification and Sintering of Oxides and Non-oxides Ceramics*, Japan, 1978.
- (72) R. TEGMAN. Hot isostatic pressing of silicon nitride. *Interceram*, 1, 22-8 (1985).
- (73) S. THOMAS and C.L. QUACKENBUSH. Phase effects in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  containing  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$ . *Ceram. Bull.*, 59[5], 529-33 (1980).
- (74) G. WOTTING and G. ZIEGLER. Powder characteristics and sintering behaviour of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powders. *Advanced Ceramics*, 5, 25-32 (1986).

- (75) J.T. NEIL et al. Fabrication of turbine components and properties of sintered silicon nitride. *ASME*, 82-GT-252, 1-6 (1981).
- (76) J. MUKERJI, P. GREIL and G. PETZOW. Sintering of silicon nitride with a nitrogen rich liquid phase. *Science of Sintering*, 15[1], 43-52 (1983).
- (77) C.L. QUACKENBUSH, C.L. J.T. SMITH and K.W. FRENCH. Sintering properties and fabrication of  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$  based ceramics. pp. 669-82 In: *Progress in Nitrogen Ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
- (78) L. MUKERJI et al. Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with liquid in the system  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$ . *Ceramics International*, 13, 215-21 (1987).
- (79) N. UCHIDA and M. KOIZUMI. Fabrication of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics with metal nitride additives by isostatic hot-pressing. *J.Amer. Ceram.Soc.*, 68[2], c-38-c-40 (1985).
- (80) M. SHIMADA, N. OGAWA and M. KOIZUMI. Crystallization and sintering of amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  under pressure. *Ceram. Bull.*, 58(5), 519-21 (1979).
- (81) M. MASUDA et al. Cyclic fatigue of sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , *Ceram. Eng. Sci..Proc.*, 9[9/10], 1371-82 (1988).
- (83) T.Y. TIEN. Phase equilibrium studies in silicon nitride- metal oxides systems. pp. 80-100 In: *Progress in Nitrogen Ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
- (84) J. WEISS, H.L. LUKAS and G. PETZOW. Calculation of phase equilibria in systems based on silicon nitride. pp. 77-88 In: *Progress in Nitrogen Ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
- (85) T. EKSTROM. Sialon ceramics sintered with different metal oxide additives. *Solid State Phenomena*, 8/9, 471-8 (1989).
- (86) T. SHEU. Microstructure and mechanical properties of the in situ  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\alpha'\text{-sialon}$  composite. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 77[9], 2345-53 (1994).

- (87) F.F. LANGE, S.C. SINGHAL and R.C. KUZNICKI. Phase relations and stability studies in the  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  pseudoternary system. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 60[5/6], 249-52 (1977).
- (88) D.R. CLARKE and G. THOMAS. Grain boundary phases in a hot-pressed MgO fluxed silicon nitride. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 60[11/12], 491-5 (1977).
- (89) S. KANG, K. KIM and D.N. YOON. Densification and shrinkage during liquid-phase sintering. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 74[2], 425-7 (1991).
- (90) D. LEE et al. Effect of  $\alpha$  to  $\beta(\beta')$  phase transition on the sintering of silicon nitride ceramics. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 73[3], 767-9 (1990).
- (91) H. DU, B. GALLOIS and K.E. GONSALVES. Low-temperature metal-organic chemical vapor deposition of silicon nitride. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 73[3], 764-6 (1990).
- (92) K. KOMEYA, Y. HARUNA and T. MEGURO. Oxidation behaviour of the sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  system. *J.Mater.Sci.*, 27, 5727-34 (1992).
- (93) D.M. MIESKOWSKI and W.A. SANDERS. Oxidation of silicon nitride sintered with rare-earth oxide additions. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 68[7], c-160-c-163 (1985).
- (94) K.H. JACK, K.H. and W.I. WILSON. Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems. *Nature Physical Science*, 238, 28-9 (1972).
- (95) O. ABE. Sintering of silicon nitride with alkaline-earth nitrides. *Ceramic International*, 16, 53-60 (1990).
- (96) M.K. CINIBULK and G. THOMAS. Fabrication and secondary-phase crystallization of rare-earth disilicate-silicon nitride ceramics. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 75[8], 2037-43 (1992).
- (97) N. HIROSAKI, A. OKADA and K. MATOBA. Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with the addition of rare-earth oxides. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 71[3], c-144-c-147 (1988).

- (98) G. WOTTING and G. ZIEGLER. Powder characteristics and sintering behaviour of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -powders part II: sintering behaviour. *Ceramic International*, 3, 57-60 (1986).
- (99) K. HUNOLD. Hot isostatic pressing of high temperature ceramics. *Interceram*, 2, 38-43 (1985).
- (100) K. HUNOLD. Hot isostatic pressing in ceramics. *DKG Annual Convention in Munich*. DECC 327/E7, 182-9 (1983).
- (101) M. MIEKOWSKI and A. SANDERS. Microstructure of reaction-bonded silicon nitride consolidated by hot-pressing. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 68[8], c-217-c-218 (1985).
- (102) C. YEH and P.F. SIKODA. Consolidation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  by hot isostatic pressing. *Ceram. Bull.*, 58[4], 444-7 (1979).
- (103) L.J. BOWEN, L.J., T.G. CARRUTHERS and R.Y. BROOK. Hot pressing of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Li}_2\text{O}$  as additives. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 61[7/8], 335-9 (1978).
- (104) H.P. KIRCHNER and E.D. ISACSON. Residual stresses in hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$  grooved by single-point grinding. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 65[1], 55-60 (1982).
- (105) R.K. GOVILA. Uniaxial tensile and flexural stress rupture strength of hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *J. Amer. Ceram. Soc.*, 65[1], 15-21 (1982).
- (106) H.T. LARKER, L. HERMASSON and J. ADLERBORN. Hot isostatic pressing and its applicability to silicon carbide and boron carbide. *Industrial Ceramics*, 8[1], 17-20 (1988).
- (107) R. KOSSOLSKY. The microstructure of hot-pressed silicon nitride. *J. Mater. Sci.*, 8, 1603 (1973).
- (108) G.R. TERWILLIGER and F.F. LANGE. Hot pressing behavior of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *J. Amer. Ceram. Soc.*, 5[1], 25 - 9 (1974).
- (109) D.R. CLARKE. High-temperature microstructure of a hot-pressed silicon nitride. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 72[9], 604-9 (1989).

- (110) F.F. LANGE. High-temperature strength behaviour of hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : evidence for subcritical crack growth. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 57[2], 84-7 (1974).
- (111) J.W. HOLMES. Tensile creep behaviour of a fibre-reinforced  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$  composite. *J.Mater.Sci.*, 26, 1808-14 (1991).
- (112) W. KAI et al. Effect of sintering additives on the behaviour of  $\text{SiC}$  whisker-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  composites. *J.Mater.Sci.*, 27, 3706-18 (1992).
- (113) L.J. BOWEN, T.G. CARRUTHERS and R.J. BROOK. Hot-pressing of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{LiO}_2$  as additives. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 61[7/8], 335-9 (1978).
- (114) D.R. CLARKE and G. THOMAS. Microstructure of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  fluxed hot-pressed silicon nitride. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 61[3/4], 114-8 (1978).
- (115) K. JAKUS, J.E. RITTER and W.P. ROGERS. Strength of hot-pressed silicon nitride after high-temperature exposure. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 67[8], 471-5 (1984).
- (116) A. TSUGE, K. NISHIDA and M. KOMATSU. Effect of crystallizing the grain-boundary glass phase on the high-temperature strength of hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$  containing  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . *J.Amer.Ceram.Soc.*, 58[7/8], 323-6 (1975).
- (117) O.L. KRIVANEK, T.M. SHAW and G. THOMAS. The microstructure and distribution of impurities in hot-pressed and sintered silicon nitrides. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 62[11/12], 585-90 (1979).
- (118) R.E. LOEHMAN and D.J. ROWCLIFFE. Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *J.Amer.Ceram.Soc.*, 63[3/4], 144-8 (1980).
- (119) G. HINSOLT et al. Mechanical properties of hot-pressed silicon nitride with different grain structures. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 62[1/2], 29-32 (1979).
- (120) J.J. PETROVICH. Mixed-mode fracture of hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *J.Amer.Ceram.Soc.*, 68[6], 348-55 (1985).

- (121) G. WOTTING and H. HAUSNER. Influence of powder properties and processing parameters on the sintering of silicon nitride. pp. 211-8 In: *Progress in Nitrogen Ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
- (122) A.J. PYZIK and D.R. BEAMAN. Microstructure and properties of the self-reinforced silicon nitride. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 76[11], 2337-44 (1993).
- (123) S. NATANSOHN, A.E. PASTO and W.J. ROURKE. Effect of powder surface modifications on the properties of silicon nitride ceramics. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 76[9], 2273-84 (1993).
- (124) H. MAKINO, N. KAMIYA and S. WADA. Effects on grain size of hot-pressed silicon nitride on contact damage morphology and residual strength. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 74[8], 2001-4 (1991).
- (125) G. PEZZOTTI, I. TANAKA and T. OKAMOTO. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-whisker composites without sintering aids:III, high-temperature behaviour. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 74[2], 326-32 (1991).
- (126) S.S. KIM and S. BAIK. Hot isostatic pressing of sintered silicon nitride. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 74[7], 1735-8 (1991).
- (127) R.C. CHOI and H. KIM. Effect of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-whisker addition on microstructural development and fracture toughness of hot-isostatically pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *J.Mater.Sci.Lett.*, 13, 1249-51 (1994).
- (128) N. UCHIDA and M. KOIZUMI. Fabrication of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics with metal nitride additives by isostatic hot-pressing. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 68[2], c-38-c-40 (1985).
- (129) H.C. YEH and P.F. SIKORA. Consolidation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by hot isostatic pressing. *Ceram.Bull.*, 58[4], 444-7 (1979).
- (130) I. TANAKA et al. Hot isostatic sintering and properties of silicon nitride without additives. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 72[9], 1656-60 (1989).

- (131) J. ZENG et al. Hot isostatic and high-temperature strength of silicon nitride-silica ceramics. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 73[4], 1095-7 (1990).
- (132) J. ZENG et al. Densification and microstructural development of silicon nitride-silica during hot-isostatic pressing. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 75[1], 148-52 (1992).
- (133) M. MITOMO and S. UENOSONO. Gas pressure sintering of  $\beta$ -silicon nitride. *J.Mater.Sci.*, 26, 3940-4 (1991).
- (134) M. MITOMO. Microstructural development during gas-pressure sintering of  $\alpha$ -silicon nitride. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 75[1], 103-8 (1992).
- (135) C. GRESKOVICH. A gas pressure sintering process for producing dense silicon nitride. pp. 283-92 In: *Progress in Nitrogen Ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
- (136) J.C.S. CASSA. Seleção de variáveis de processo e programação de experimentos pela abordagem estatística de Plackett-Burman. Edited by Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, U.F.B.A., 1976.
- (137) R.L. PLACKETT and J.P. BURMAN. The design of optimum multifactorial experiments. *Biometrika*, 33, 305-25 (1946).
- (138) S.J. ESCALERA and J.E. GRACIOSO. Programação de experimentos de flutuação pela abordagem estatística de Plackett-Burman. pp. 89-100 In: *Anais do III Encontro Nacional de Tratamento dos Minérios*, Belo Horizonte, 1975.
- (139) C.P. GAZZARA and D.R. MESSIER. Determination of phase content of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  by X-ray diffraction analysis. *Ceram. Bull.*, 56[9], 777-80 (1977).
- (140) B.D. CULLITY. Elements of X rays diffraction. Edited by Addison wesley, Mass., 389-91, 1956.

- (141) S.R. CHOI and J.A. SALEM, J.A. Strength, toughness and R-curve behaviour of SiC whisker-reinforced composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with reference to monolithic Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *J.Mater.Sci.*, 27, 1491-8 (1992).
- (142) T. KAWAKUBO and K. KOMEYA. Static and cyclic fatigue behaviour of a sintered silicon nitride at room temperature. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 70[6], 400-5 (1987).
- (143) T.R. STROHAECKER, M.C.S. NÓBREGA and H. HUBNER. Microestrutura e propriedades mecânicas de cerâmicas estruturais de nitreto de silício. pp. 25-34 In: *Anais do II ENOMAT*, Rio de Janeiro, 1989.
- (144) J.R. KELLY, M.E. COHEN and J.A. TESK. Error propagation biases in the calculation of indentation fracture toughness for ceramics. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 76[10], 2665-8 (1993).
- (145) P. CHANTIKUL et al. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness:II, strength method. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 64[9], 539-43 (1981).
- (146) D.B. MARSHALL. controlled flaws in ceramics: a comparison of knoop and vickers indentation. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 66[2], 127-31 (1983).
- (147) G.R. ANTIS et al. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness:I, direct crack measurements. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 64[9], 533-8 (1981).
- (148) A.G. EVANS and E.A. CHARLES. Fracture toughness determinations by indentation. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 59[7/8], 371-2 (1976).
- (149) A.K. MUKHOPADHYAY, S.K. DATTA and D. CHAKRABORTY. Hardness of silicon nitride and sialon. *Ceramics International*, 17, 121-7 (1991).
- (150) R. BERRICHE and R.T. HOLT. Effect of load on the hardness of hot isostatically pressed silicon nitride. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 76[6], 1602-4 (1993).
- (151) L.U.J.T. OGBUJI. Role of Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O in the passive oxidation of chemically-vapor-deposited Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 75[11], 2995-3000 (1992).

- (152) G.W. BRINDLEY. X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Edited by Mineralogical Society, London, 345, 1951.
- (153) W. WEIBULL. A statistical theory of the strenght of materials. *Ingeniorsvetenskapsakademiens, Handlingar* Nr 151, 1939.