

# EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-SINTERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE $\text{Si}_3\text{N}_4$ ADITIVADO COM AIN e CTR

Olivério Moreira Macedo Silva<sup>1,3</sup>, Sandro Aparecido Baldacim<sup>2</sup>,  
Carlos Alberto Alves Cairo<sup>1</sup>, Cosme Roberto Moreira da Silva<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CTA-IAE- Divisão de Materiais  
Pça. Marechal do Ar Eduardo Gomes, 50 – Vila das Acácias – São José dos Campos - SP  
Cep: 12228-904 - Tel: (0xx) 12 347-6405

<sup>2</sup> Depto. de Materiais Cerâmicos – IPEN

<sup>3</sup> SENAI “ FELIX GUISSARD ” – Taubaté - SP

## Resumo

A utilização de concentrado de terras raras (CTR) como aditivo de sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tem gerado intensas investigações e resultados promissores, tendo em vista o seu baixo custo de fabricação e processamento, quando comparado com os materiais usualmente utilizados, como por exemplo, o  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Este trabalho teve como objetivo estudar a variação das fases presentes e, conseqüentemente, da microestrutura e propriedades mecânicas em cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sinterizadas sob pressão atmosférica, submetidas a um posterior tratamento térmico em temperatura de 1400 °C, com patamar de 50 horas.

**Palavras-chaves:** Nitreto de silício, Concentrado de terras raras, Tratamento térmico

## Abstract

The use of rare earth concentrate as a sintering aid of the silicon nitride has generated new investigations and promising results, considering its low production cost, when compared with the materials traditionally used, as  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . The objective of this work was to study the variation of the present phases, microstructure development and mechanical properties in of silicon nitride based ceramics, when submitted to a thermal treatments of 1400 °C, during 50 hours, after the sintering stage under atmospheric pressure.

**Key words:** Silicon nitride, rare earth concentrate, thermal treatment

## 1 - Introdução

O nitreto de silício é um produto com particular interesse para as indústrias aeronáutica e espacial, em virtude da combinação única de propriedades como a manutenção da dureza e tenacidade à fratura em altas temperaturas (1500 °C), elevada resistência ao desgaste e a oxidação até 1350 °C e boa resistência ao choque térmico, como consequência da boa condutibilidade térmica e baixo coeficiente de expansão [1-4].

Apresenta-se à temperatura ambiente em duas formas alotrópicas, designadas de fases alfa ( $\alpha$ ) e beta ( $\beta$ ). Ambas possuem a mesma composição química e aproximadamente mesma massa específica ( $3,19 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ ) [5]. A temperatura de transição de  $\alpha \rightarrow \beta$  situa-se entre 1400 e 1500 °C, dependendo da técnica utilizada para a obtenção do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [6-7].

Os valores comparativamente elevados de dureza e tenacidade (principalmente a alta temperatura), resistência ao choque térmico e estabilidade química tornam o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  um dos materiais cerâmicos capazes de substituir as ligas metálicas ou o metal duro em aplicações estruturais e de resistência ao desgaste, como por exemplo, ferramentas de corte. Como ferramenta de corte, sua principal aplicação é na usinagem de ferro fundido cinzento a altas velocidades de corte, com boa estabilidade química por ausência de interdifusão e consequente alta resistência ao desgaste da ferramenta [8-11].

A grande vantagem dos cerâmicos covalentes, no que concerne às suas aplicações em temperaturas elevadas, diz respeito à sua resistência à fluência. As fortes ligações covalentes desses materiais mantêm a sua estabilidade estrutural em temperaturas muito elevadas [12].

Por outro lado, a dificuldade na sua densificação, via mecanismo de sinterização em fase sólida, pressupõe o uso de aditivos formadores de fase líquida geralmente óxidos metálicos, que reagindo com a sílica presente na superfície dos pós de nitreto de silício produzem um líquido à alta temperatura [13].

A fase líquida formada, um oxinitreto, permite a atuação do mecanismo de solução de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e subsequente reprecipitação de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , formando uma fase intergranular, que poderá ser vítrea ou parcialmente cristalina.

Normalmente, utilizam-se como aditivos de sinterização do nitreto de silício o  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , entre outros, para obtenção de alta densidade e respectiva melhoria das propriedades física e mecânicas. Outros aditivos tem sido pesquisados isoladamente ou em conjunto, buscando sempre melhores níveis de desempenho e redução de custos [14].

Uma das vantagens da utilização do CTR é que, sendo ele um sub-produto do processo de obtenção do óxido de ítrio puro, seu custo é aproximadamente 75% menor. Juntamente ao uso de aditivos alternativos, atenção especial tem sido dispensada na utilização de métodos de densificação associados à aplicação de pressão em auxílio à força motriz de sinterização, seja por prensagem uniaxial a quente ou por prensagem isostática a quente. Estes métodos constituem as principais técnicas utilizadas na fabricação de produtos de nitreto de silício para aplicações estruturais.

Com o objetivo de cristalizar a fase intergranular, que exerce um importante papel nas propriedades mecânicas do sinterizado, realizou-se, após o processo de sinterização sob pressão atmosférica, um tratamento térmico à 1400 °C durante 50 horas. Os corpos-de-prova foram caracterizados com respeito as fases presentes, análises microestruturais e dureza.

## **2 – Materiais e Métodos**

A composição estudada foi à base de nitreto de silício (H.C.Starck, grade M11), aditivado com nitreto de alumínio (H.C.Starck) e concentrado de terras raras (Nuclemon), nas proporções de 85%, 5% e 10% em peso, respectivamente.

Após a pesagem dos pós, em balança analítica, realizou-se o processo de moagem/mistura em moinhos de bolas, por 12 horas, utilizando-se bolas de alumina e álcool etílico como meio líquido.

A compactação dos pós foi realizada em duas etapas subseqüentes. A primeira, foi realizada por prensagem uniaxial a frio, com carga de 50 MPa, utilizando uma matriz de aço cilíndrica, com camisa flutuante. A segunda, visando melhorar as propriedades a verde dos corpos-de-prova, foi realizada por prensagem isostática a frio, com pressão de 300 MPa.

Visando evitar a perda do material por dissociação, durante a sinterização, os corpos-de-prova foram colocados em um cadinho de grafite, envolvidos por uma mistura composta de 70% de nitreto de silício e 30% de nitreto de boro.

O processo de sinterização sob pressão atmosférica, utilizando-se um forno com elemento resistivo de grafite, foi realizado em atmosfera de nitrogênio, adotando o procedimento descrito a seguir, visando volatilizar possíveis impurezas presentes no concentrado de terras raras:

- taxa de aquecimento de 15 °C/min até atingir a temperatura de 1350 °C, com patamar de 30 minutos
- taxa de aquecimento de 15 °C/min até atingir a temperatura de 1750 °C, com patamar de 30 minutos.

Após o processo de sinterização, realizou-se o tratamento térmico, ao ar, na temperatura de 1400 °C, durante 50 horas. Para determinar e analisar as variações com respeito as propriedades físicas (fases presentes e microestruturas) e mecânicas (microdureza), antes e após o tratamento térmico, foram realizadas as seguintes etapas de caracterização:

### 2.1 - Análise por difração de raios-X

As análises por difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Philips PW-1380/80, utilizando-se fichas compiladas pela International Centre for Diffraction Data, procurando identificar as fases cristalinas presentes.

### 2.2 - Análises por microscopia óptica e eletrônica de varredura

As análises microestruturais (aspecto e morfologia dos grãos) foram obtidas por microscopia óptica (marca Zeiss – SV11) e eletrônica de varredura (marca Zeiss – DSN/950). Para as análises microestruturais por MEV, os corpos-de-prova foram polidos e atacados termicamente com um reagente adequado (NaOH e KOH, 1:1, à 500 °C, 5 minutos).

### 2.3 - Microdureza Vickers

Os valores de microdureza foram obtidos pelo método de impressão Vickers, utilizando um microdurômetro digital com penetrador de diamante, tomando-se em média 10 impressões.

## 3 – Resultados e Discussões

### 3.1 – Difração de raios-X

As fases cristalinas presentes nos corpos-de-prova, antes e após o tratamento térmico, estão apresentadas nos difratogramas, mostrado por intermédio da figura 1.

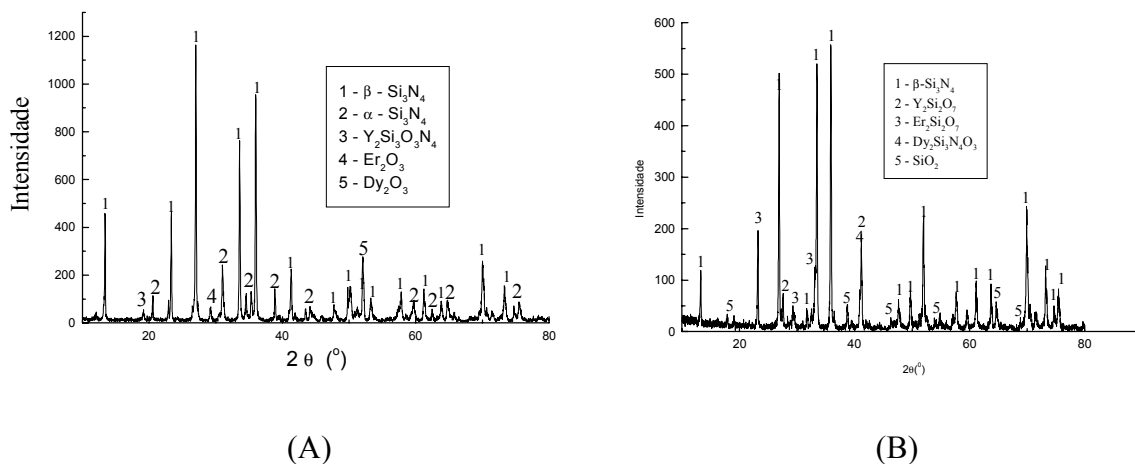


Figura 1 – Difratograma dos corpos-de-prova sinterizados sob pressão atmosférica.

(A) antes do tratamento térmico, (B) após o tratamento térmico

Antes do tratamento térmico, a presença das fases  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pode estar relacionada com os parâmetros utilizados no processo de sinterização, na qual o patamar de sinterização (30 min.) não foi suficiente para que o mecanismo operante de solução-reprecipitação permitisse a completa transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Observou-se, ainda, que os óxidos Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aparentemente não reagiram com o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, não originando novas fases cristalinas intergranulares, ao nível de resolução do equipamento utilizado. A não constatação por difração de raios-X dos outros óxidos que compõem o CTR, deve-se às quantidades envolvidas, que podem estar abaixo da resolução do equipamento ou em solução sólida.

O óxido principal do CTR utilizado neste trabalho é o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que reagiu com o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dando origem a fase Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. O surgimento desta fase ocorreu, provavelmente, durante o resfriamento, pois dependendo da taxa de resfriamento, a fase vítrea, decorrente da reação do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com os aditivos, podem cristalizar parcialmente ou não.

Após o tratamento térmico, observou-se que toda fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> transformou-se em  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> evidenciando e comprovando que o patamar de sinterização tem influência direta na cinética de transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Observou-se, também, que os óxidos Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que não reagiram quando sinterizados à temperatura de 1750 °C, deram origem a novas fases cristalinas (Er<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e Dy<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>).

Detectou-se, ainda, a fase SiO<sub>2</sub>, onde supõe-se que o nível de oxidação depende da quantidade e da distribuição das fases Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Melilita), presente antes do tratamento térmico.

### **3.2 – Microscopia óptica e eletrônica de varredura**

As fotomicrografias apresentadas pela figura 2, mostram o aspecto microestrutural das composições sinterizadas sob pressão atmosférica, obtidas por microscópio eletrônico de varredura, antes e após o tratamento térmico.

Observa-se que, antes do tratamento térmico, a microestrutura é composta basicamente de grãos  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, evidenciado pelo seu formato equiaxial, e grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> caracterizado pelo seu formato alongado. Após o tratamento térmico, observou-se uma microestrutura composta principalmente de fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, comprovando os resultados obtidos de difração de raios-X.

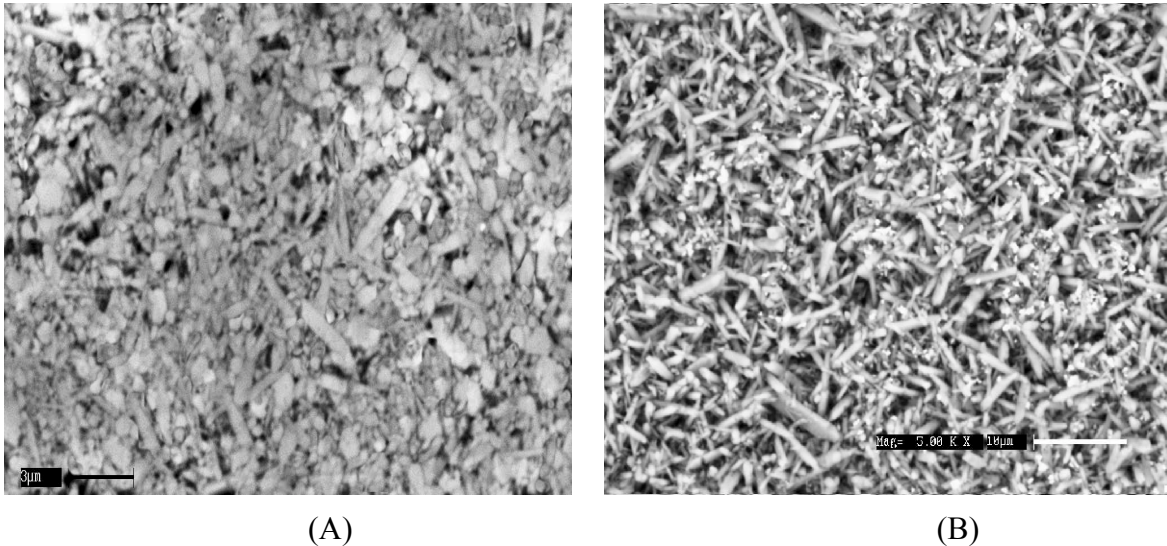


Figura 2 – Aspecto microestrutural da composição sinterizada sob pressão atmosférica, obtidas antes (A) e após (B) o tratamento térmico.

Do ponto vista tecnológico, esse é um aspecto interessante, pois podemos associar a maior dureza da fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , com a maior tenacidade da fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , em aplicações mecânicas a temperaturas abaixo de 1200 °C.

Após o tratamento térmico, utilizando-se um microscópio estereoscópio, observou-se que ocorreu a formação de uma rede de coloração mais clara (oxidação), envolvendo a matriz cerâmica (escura), conforme mostrado pela figura 3.

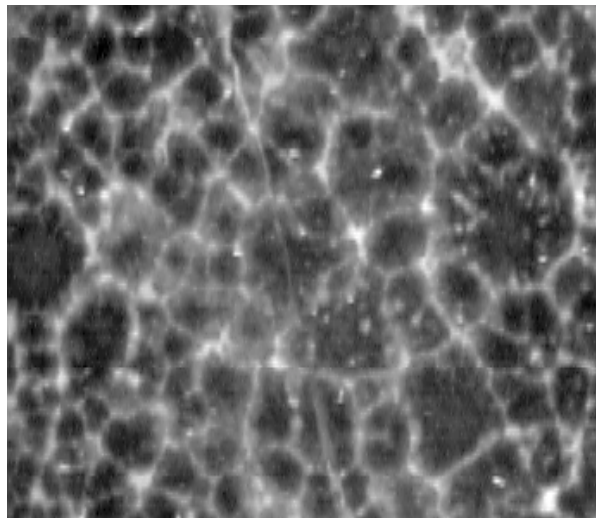


Figura 3 – Corpos-de-prova sinterizado sob pressão atmosférica, com posterior tratamento térmico à 1400 °C, onde observa-se uma rede de coloração mais clara (oxidação) envolvendo a matriz cerâmica de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

### 3.3 – Microdureza Vickers

As características microestruturais como porosidade, tamanho de grão, natureza, quantidade de fase intergranular e o grau de transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, influenciaram os valores de dureza do produto final.

Após o tratamento térmico, era de esperar, devido a nucleação de novas fases e melhor densificação, um aumento do valor de dureza. Entretanto, ocorreu um decréscimo de  $16,80 \pm 0,4$  para  $15,4 \pm 0,5$  GPa, provavelmente devido a oxidação do material. Outro fator que pode ter levado a esta redução foi a transformação da fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (mais dura) para a fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (menos dura, mas mais tenaz).

### 4 – Conclusões

O posterior tratamento térmico, em uma temperatura abaixo à da sinterização, promoveu a cristalização de fase intergranulares Er<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e Dy<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> no Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> aditivado com terra raras, além de permitir uma maior quantidade de transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, por meio do processo de solução-reprecipitação dos grãos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

O tratamento térmico, em atmosfera ambiente (ao ar), ocasionou o aparecimento da fase SiO<sub>2</sub>, provavelmente como produto da oxidação do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou da fase Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> presente nos corpos-de-prova antes do tratamento. Os valores de dureza sofreram uma redução devido a oxidação e a mudança de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ , podendo variar dependendo da quantidade de SiO<sub>2</sub> presentes nos corpos-de-prova.

Acreditamos que se conseguirmos evitar a oxidação, realizando o tratamento térmico em atmosfera controlada, poderemos obter um material com melhores propriedades mecânicas, no que diz respeito à tenacidade à fratura e dureza, em virtude da melhor densificação, cristalização de fases vítreas e transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### Agradecimentos

FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

AMR/IAE/CTA – Divisão de Materiais

IPEN – Depto. de Materiais Cerâmicos

### Referências

[1] Ziegler, G. ; Heinrich, J. ; Wotting, G. *Journal Materials Science*, v. 22, p. 3041, 1987.

- [2] Hasegawa, Y.T.; Hirota, K. ; Ofamura, F.P. ; Tanaka, H. Informativo INT, v. 20 , p.41, 1988.
- [3] Buljan, S.T. ; Wayne, S.F. Wear, v. 133, p. 309, 1989.
- [4] Casto, S.L. ; Valvo, E. ; Ruisi, V. ; Lucchini, E. Wear, v. 160, p. 227, 1993.
- [5] Drew, R. A. Cerâmica, v. 35, p. 129, 1989.
- [6] Suttor, D. ; Fischman, G.S. Journal of American Ceramic Society, v. 75, p. 1063, 1992.
- [7] McColm. I.J. Ceramics Science for Materials Technologists, Chapman and Hall, New York, 1983.
- [8] Doche, C. ; Thevenot, F. Key Engineering Materials, v. 89,, p. 449, 1994.
- [9] Doche, C. Journal Materials Science Letters, v. 14, p. 847, 1995.
- [10] Goto, Y. ; Thomas, G. Journal of Materials Science, v. 30, p. 2194, 1995.
- [11] Dorfel, W. ; Gesatzke, W. ; Osterle, W. ; Skopp, A. Key Engineering Materials, v. 89,, p. 737, 1994.
- [12] Devezas, T. ITA Engenharia, v. 6, p. 5, 1985.
- [13] Govila, R.K. ; Mangels, J.A. ; Baer, J.R. Journal of American Ceramic Society, v. 68, p. 413, 1985.
- [14] Terwilliger, G.R. ; Lange, F.F. Journal of American Ceramic Society, v. 5, p. 25, 1974.