



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO**

**ESTUDOS DE SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> TENDO COMO ADITIVOS Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**ANA CAROLINA DE SOUZA COUTINHO**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais**

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

**São Paulo  
2000**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**ESTUDOS DE SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  $Si_3N_4$  TENDO  
COMO ADITIVOS  $Nd_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$**

**ANA CAROLINA DE SOUZA COUTINHO**



Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de  
Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear-  
Materiais

Orientadora:

Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

**SÃO PAULO**

**2000**

Aos meus pais, Luiz Alberto e Irene, que tornaram possíveis todos os meus  
sonhos. Amo vocês!

À minha irmã Laura, por ser mais que uma irmã. É a super irmã! Te amo  
muito.

À minha família "ruiva", muito prestativa nos momentos de maior apreensão.

## AGRADECIMENTO

Gostaria de agradecer à minha família, em especial aos meus pais, Luiz Alberto e Irene, e minha irmã Laura pelo suporte oferecido e principalmente amor. Sem eles nada seria possível!

À Dr.<sup>a</sup> Ana Helena Bressiani pela valiosa orientação e lições de vida, transmitidas pelo contado diário. À ela toda minha gratidão.

Ao Dr.<sup>o</sup> José Carlos Bressiani pelo suporte e viabilização deste trabalho.

Ao Msc. Luis Gênova, pela oportunidade oferecida, orientação e principalmente amizade. Muito obrigada.

Ao Alexandre Rumbao por me mostrar que a vida pode ser mais bonita do que parece. Muito obrigada “Anderson” Alexandre!

Aos colegas da Divisão de Materiais Cerâmicos do IPEN.

Aos técnicos Celso V. Morais e Rene pelas análises de MEV.

Ao Laboratório LACAM do CTM – SP, em especial ao Carlos, pelos ensaios de dureza Vickers.

À Divisão de Insumos Especiais, em especial ao Fredner Leitão.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos, Pronex e PADCT-novos materiais, pelo suporte financeiro.

Ao Laboratório de Difração de raios X do IPEN, em especial à Marilene, pelas análises e discussões durante o trabalho.

Ao Laboratório de Metalografia, em especial ao Glauson.

A todos os técnicos e bolsistas do MMC pela amizade e companherismo.

Ana Carolina

## ESTUDOS DE SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{Si}_3\text{N}_4$ TENDO COMO ADITIVOS $\text{Nd}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

### Resumo

Ana Carolina de Souza Coutinho

Cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são materiais promissores para aplicações estruturais. Suas excelentes propriedades térmicas e mecânicas, assim como sua inércia química, fazem deste material ideal para uso em condições extremas. Neste trabalho estudou-se a sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  usando como aditivos  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A quantidade de aditivos foi mantida constante em uma proporção 9:1 em massa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e aditivos. A cinética de sinterização foi avaliada por dilatometria. Foram observados dois picos referentes a processos de densificação, o primeiro devido ao rearranjo dos grãos e o segundo, mais intenso, ao processo de solução-reprecipitação. As amostras sinterizadas em forno de resistência de grafite a  $1750^\circ\text{C}/1\text{h}$  e atmosfera de  $\text{N}_2$  apresentam densidades proporcionais à quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicionada. A transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  foi completa e observou-se traços de silicatos de terras raras resultantes da cristalização dos aditivos. A microestrutura apresenta boa homogeneidade na distribuição das fases com grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  dispersos em uma matriz contendo terras raras. Observou-se um aumento do tamanho de grão nas amostras com maior quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (6%). A tenacidade à fratura foi determinada pelo método de impressão Vickers, nas amostras que apresentaram melhor densificação ( $\geq 90\% \text{Dt}$ ), tendo-se que a dureza varia com a densidade da amostra. As amostras com 6% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentam os maiores valores dureza ( $\geq 14 \text{ GPa}$ ) e maiores valores de tenacidade à fratura ( $\sim 5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ), sendo o principal mecanismo tenacificante o de deflexão de trinca.

***Sintering and characterization of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  as additives.***

***Abstract***

***Ana Carolina de Souza Coutinho***

*Silicon nitride based ceramics are the most promising materials for structural applications, because of the excellent thermomechanical properties, such as high resistance to thermal shock, combined with chemical resistance. In this work, the sintering behavior of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  was studied with  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as sintering additives. The total amount of additives was kept constant at 10%wt. The kinetics of sintering was studied by means of dilatometry. The shrinkage rate versus time and temperature curves exhibit two well-defined peaks. The first peak refers to the particle rearrangement process and the second, more pronounced, refers to solution-reprecipitation process. It is quite clear that the presence and the amount of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition has strong effect on the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  densification. The  $\alpha \rightarrow \beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  transformation was complete after sintering, and a small amount of rare earth silicate was observed, as result of additives partial crystallization. The microstructure shows good homogeneity both in regard of grain size and secondary phase distribution. The samples with high  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content present an increase in grain size. On samples with high densities ( $\geq 90\% \text{TD}$ ), the fracture toughness was determined by Vickers indentation technique. The hardness has been shown to depend on density. Samples with 6% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  show hardness higher than 14GPa. The improved fracture toughness was observed in samples with 6% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\sim 5 \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), the predominant mechanism of materials toughening has been defined as crack deflection.*

## ÍNDICE

1. Introdução .....	vi
2. Revisão Bibliográfica .....	4
2.1. DESENVOLVIMENTO, APLICAÇÕES E PROPRIEDADES DE CERÂMICAS À BASE DE $Si_3N_4$ .....	4
2.2. ESTRUTURA CRISTALINA E PROPRIEDADES .....	7
2.3. SÍNTESE DE $Si_3N_4$ .....	11
<b>2.3.1. Nitretação do Silício Metálico</b> .....	12
<b>2.3.2. Rota da Di-imida de silício</b> .....	12
<b>2.3.3. Reações de Nitrogênio com silício e enxofre</b> .....	13
<b>2.3.4. Reações por plasma</b> .....	13
<b>2.3.5. Redução Carbotérmica da Sílica e Nitretação</b> .....	13
2.4. SINTERIZAÇÃO .....	14
<b>2.4.1. Sinterização por fase vapor</b> .....	15
<b>2.4.2. Sinterização via líquido reativo</b> .....	24
<b>2.4.3. Sinterização no estado sólido</b> .....	16
<b>2.4.4. Sinterização via fase líquida</b> .....	20
2.5. SINTERIZAÇÃO DO $Si_3N_4$ .....	25
<b>2.5.1. Aditivos</b> .....	25
<b>2.5.2. Sinterização</b> .....	29
<b>2.5.3. Microestrutura</b> .....	30
2.6. TÉCNICAS DE SINTERIZAÇÃO .....	31
<b>2.6.1. Sinterização Normal (“Sintered Silicon Nitride – SSN”)</b> .....	32
<b>2.6.2. Sinterização assistida por pressão de gás (Gas Pressure Sintering – GPS)</b> .....	32
<b>2.6.3. Prensagem a quente (“hot-pressed silicon nitride-HPSN”)</b> .....	33
<b>2.6.4. Prensagem Isostática a Quente ( Hot Isostatic Pressing – HIP)</b> .....	33
<b>2.6.5. Sinterização Reativa (“reaction bonded silicon nitride” – SRBSN)</b> .....	34
2.7. PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	35
<b>2.7.1. Dureza</b> .....	35
<b>2.7.2. Tenacidade à fratura</b> .....	37
<b>2.7.3. Tenacidade à fratura em <math>Si_3N_4</math></b> .....	42
3. Objetivo .....	45
4. Materiais e Métodos .....	46
4.1. MATERIAIS .....	46
4.2. MÉTODOS .....	48
<b>4.2.1. Metodologia</b> .....	48
<b>4.2.2. Processamento das Matérias Primas</b> .....	49
<b>4.2.3. Sinterização</b> .....	50
<b>4.2.4. Caracterização do material sinterizado</b> .....	50
<b>4.2.5. Fases Cristalinas</b> .....	51
<b>4.2.6. Microestrutura</b> .....	51
<b>4.2.7. Propriedades mecânicas a baixa temperatura</b> .....	52
5. Resultados e Discussão .....	55
5.1. COMPOSIÇÕES ESTUDADAS .....	55

5.2. SINTERIZAÇÃO .....	56
<b>5.2.1. Sinterização em Dilatômetro</b> .....	56
<b>5.2.2. Densidade em forno de resistência de grafite</b> .....	69
5.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	70
5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	73
5.5. PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	82
<b>5.5.1. Dureza</b> .....	82
<b>5.5.2. Tenacidade à fratura</b> .....	84
6. Conclusões .....	89
7. Referências Bibliográficas .....	91

“Recomeçar sempre! Melhorar sempre! Não ter paz enquanto cada dia não for um degrau a mais na escalada rumo a cumes sempre mais elevados”

“Por mais que na batalha se vença um ou mais inimigos, a vitória sobre si mesmo é a maior de todas as vitórias”

(Buda)

## 1.Introdução

Dentre as principais classes de materiais, os cerâmicos são, em muitos sentidos, os mais interessantes e desafiadores. São materiais frágeis e duros; opacos ou transparentes; isolantes, condutores ou supercondutores; com baixo ou alto ponto de fusão; diamagnético, paramagnético ou ferromagnético; policristalino ou compósito; cristalino ou vítreo; poroso ou denso; enfim, possuem muitas características não encontradas em nenhuma outra classe de materiais. A experiência mostra que esta variedade e complexidade pode ser aprendida concentrando-se principalmente na estrutura<sup>[1]</sup>.

Há registros históricos da existência de materiais cerâmicos na China antiga e no Egito, datando tais artefatos de mais de 5000 anos. Entretanto, o uso de materiais cerâmicos manufacturados iniciou-se em torno de 5000 aC<sup>[1,2]</sup>.

Segundo Kingery et al.<sup>[2]</sup>, cerâmica pode ser definida como a “arte e a ciência de fazer e usar artigos sólidos formados pela ação da temperatura e que possuem como componente essencial materiais inorgânicos e não metálicos”.

Atualmente o uso da cerâmica é muito mais vasto do que seu uso clássico na fabricação de tijolos, telhas, pisos, azulejos e porcelanas. Em 1974, nos EUA, a indústria cerâmica movimentava 20 bilhões de dólares anuais, o que a torna um ramo industrial de extrema importância<sup>[3]</sup>. Este resultado foi obtido não só pela base da indústria cerâmica tradicional, isto é, fabricação de pisos e azulejos, mas principalmente pelo fornecimento de materiais básicos para outras indústrias, como refratários, para a indústria siderúrgica, abrasivos, para máquinas de corte e para a indústria automobilística, óxido de urânio, para a indústria nuclear, assim como várias cerâmicas elétricas e magnéticas, essenciais para computadores e muitos outros dispositivos eletrônicos<sup>[4]</sup>.

Do ponto de vista histórico as cerâmicas podem ser divididas em tradicionais e avançadas, no que tange à matéria prima, métodos de fabricação, granulometria, microestrutura e outros aspectos relevantes [4].

As cerâmicas tradicionais são aquelas que compreendem as indústria de silicatos, argilas, cermets e vidros silicatos. Usam como matérias primas argilas e silicatos retirados da própria natureza. Pode-se destacar telhas, tijolos, pisos e azulejos, como principais exemplos de cerâmicas tradicionais.

Já as cerâmicas avançadas são de grande interesse para aplicações tecnológicas, devido as suas propriedades únicas. Foram desenvolvidas para atender uma determinada necessidade, ou descobertas praticamente por acidente, tornando-se essenciais para o uso na indústria. Ao contrário das cerâmicas tradicionais, usam-se matérias primas elaboradas, com controle de granulometria e pureza [1,2,4]. A figura 1.1 apresenta uma comparação de cerâmicas avançadas e tradicionais.

Ainda que a fabricação de pisos, azulejos, telhas e tijolos continue a ser a espinha dorsal da indústria cerâmica, nos últimos 50 anos as pesquisas em torno de materiais cerâmicos com boas propriedades mecânicas, elétricas, refratárias e resistência química obtiveram um grande impulso, alcançando êxitos em muitos casos. Destes materiais destaca-se o **Nitreto de Silício** –  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

O nitreto de silício é o primeiro material da família dos nitretos desenvolvidos para aplicações de engenharia. Foi observado inicialmente em 1857, por Deville e Wölher e depois, em 1910, por Weiss e Engelhardt [5]. Após o aquecimento de silício metálico a  $1320^\circ\text{C}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$ , observou-se uma camada acinzentada sobre o silício. A fórmula química deste composto foi determinada como  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Estudos nesta época mostraram que este novo composto não se fundia, mas sim se decompunha a  $1877^\circ\text{C}$ . Somente após um século de sua descoberta é que novas pesquisas foram realizadas e G.G. Delley e seus colaboradores obtiveram nitreto de silício denso por prensagem à quente com magnésia, alumina e berília como aditivos [5,6].

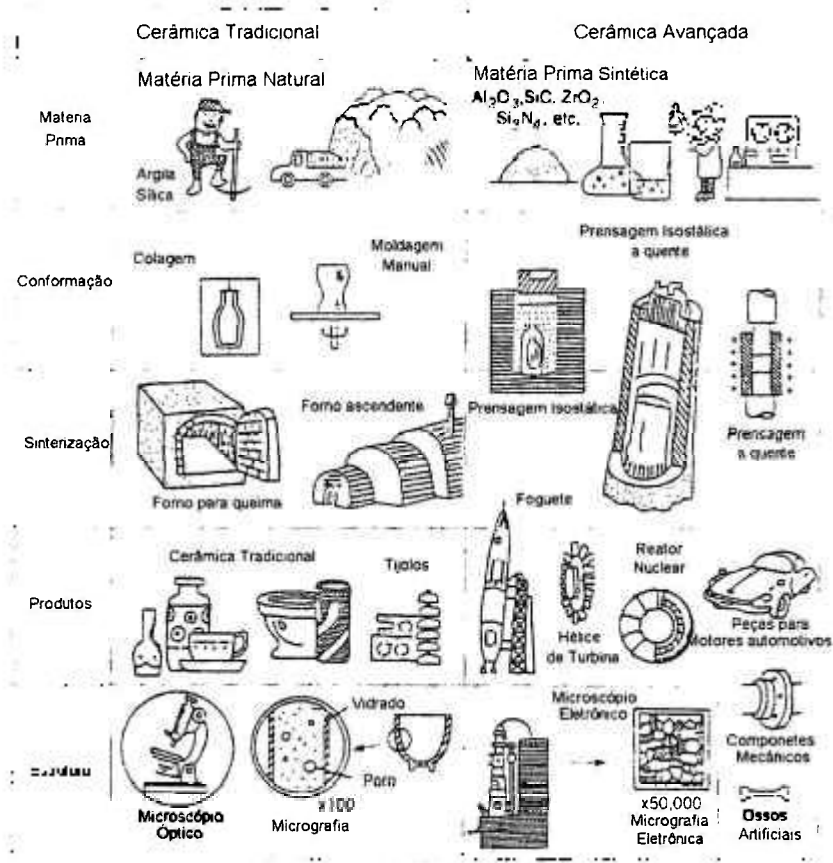


Figura 1.1 - Comparativo entre as cerâmicas avançadas e tradicionais [4]

Um dos primeiros usos do Nitreto de Silício foi como tijolos refratários para altos fornos nos anos 50. Nessa época também foi usado em termopares, cadinhos para metais fundidos e bocais de foguete [5].

Na década de 60 foi crescente o interesse por esse material (principalmente na Inglaterra), devido ao uso potencial em turbinas a gás. Desde então vários estudos de densificação do  $Si_3N_4$  foram desenvolvidos, envolvendo novas rotas de processamento, aditivos de sinterização, desenvolvimento microestrutural e propriedades [7,8].

A partir dos anos 70, vários programas para o desenvolvimento do nitreto de silício, com suporte financeiro governamental foram criados na Alemanha, no Japão, nos Estados Unidos e na Suécia [7].

## 2.Revisão Bibliográfica

### 2.1. Desenvolvimento, aplicações e propriedades de cerâmicas à base de $Si_3N_4$

O nitreto de silício possui várias propriedades interessantes para aplicações como material de engenharia [9,10]. O bom comportamento quanto ao choque térmico e a resistência mecânica em altas temperaturas o tornam um excelente material para uso em turbinas a gás, como aletas, anéis de vedação e rotores. Sua baixa densidade e alta resistência mecânica em altas temperatura viabiliza seu uso em componentes para motores automotivos [7,9,10].

Comparando-o com outros materiais cerâmicos avançados, como o carbeto de silício, a zircônia e alumina, o nitreto de silício apresenta excelente combinação de propriedades [8]; a Tab. 2.1 apresenta uma comparação do Nitreto de Silício com outras cerâmicas avançadas.

**Tabela 2.1- Comparação entre as propriedades de diferentes materiais cerâmicos avançados [10,11]**

Propriedade	$Si_3N_4$	SiC	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,18	3,21	5,5-6,1	3,98
Temperatura de fusão/decomposição (°C)	1900	2700	2715	2073
Dureza Vickers (GPa)	8-19	20-30	10-15	18-23
Tenacidade à Fratura (MPa.m <sup>1/2</sup> )	2-7,5	2-8	5-18	2,7-4,2
Módulo de Young (GPa)	300-330	414	140-200	380

As principais propriedades que as pesquisas tem se concentrado para melhorar são tenacidade à fratura e resistência mecânica. Como consequência, avanços significativos foram alcançados na última década. Simultaneamente tornou-se uma meta efetivar melhorias, combinando altas tenacidade a fratura, resistência mecânica e resistência ao calor. Atualmente as cerâmicas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  usadas comercialmente não apresentam tais relações [10].

A Fig. 2.2 apresenta a localização, em termos de resistência a flexão e tenacidade à fratura, dos materiais à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em uso e em desenvolvimento.

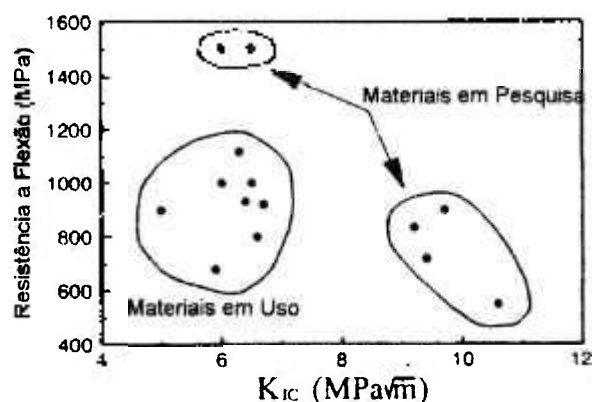


Figura 2.2 – Localização dos materiais a base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em uso e em pesquisa, quanto a tenacidade à fratura e a resistência a flexão [10].

No momento, as aplicações para o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são as mais variadas. Desde componentes mecânicos até implantes e próteses. Apesar disso, pode-se afirmar que seu uso mais amplo seja em ferramentas de corte, sendo utilizada desde o início dos anos 80. Devido as suas propriedades é possível aumentar a velocidade de corte e tornar o processo ininterrupto, sendo ideal para o uso em ferros fundidos, aços e ligas de Ni. O uso de uma cobertura de diamante confere maior resistência ao desgaste, prolongando a vida útil da ferramenta [12-14].

Na Fig. 2.3 é apresentado um diagrama comparativo entre os vários materiais utilizados em ferramentas de corte, ordenados de acordo com a dureza e tenacidade. Esta figura também reflete, de alguma forma, a área de

aplicação, já que a velocidade de corte aumenta da direita para a esquerda. Os materiais cerâmicos representados nesta figura são em grande maioria Nitreto de Silício e Alumina [12].

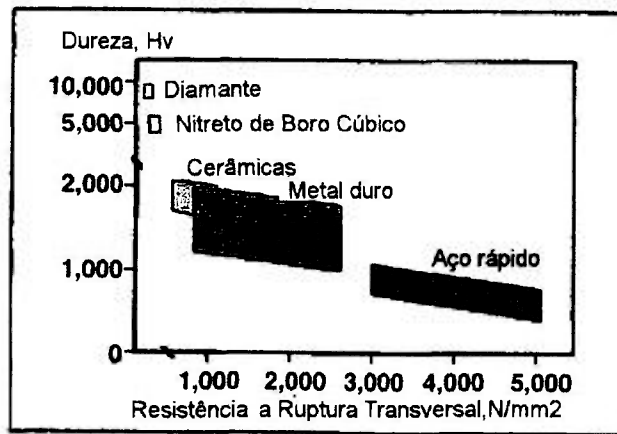


Figura 2.3 – Comparação dos materiais no mercado, quanto a eficiência, para uso como ferramenta de corte [12]

O Nitreto de Silício também é um isolante elétrico, usado, por exemplo para proteger condutores elétricos, como uma cobertura. Outro uso em potencial é como uma fina camada protetora para supercondutores de alta temperatura. Um candidato para tal aplicação é o RBSN (*Reaction Bonded Silicon Nitride*), que apresenta muitos atrativos para este uso [7].

Em fibras óticas, um fino filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com espessura de aproximadamente 300 Å faz a proteção contra a umidade ou outros contaminantes prejudiciais [7].

A mais nova e promissora aplicação é em sensores e em “optronics”, em geral como finos filmes, derivada da tecnologia dos semicondutores [7].

O uso em peças automotivas também é um campo bastante promissor. Devido a baixa densidade é possível diminuir o peso total de motores, sem comprometer seu funcionamento. Suas excelentes propriedades mecânicas o tornam um forte candidato para esta aplicação [10].

## 2.2. Estrutura Cristalina e propriedades

O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é formado por átomos de Si e N que se ligam por fortes ligações covalentes (~70%) em tetraedros, onde cada átomo de silício ocupa a posição central do tetraedro e os quatro vértices são ocupados por átomos de N. A Fig. 2.4 apresenta o tetraedro formado <sup>[15]</sup>.

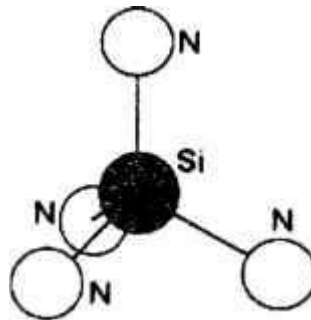


Figura 2.4 – Tetraedro básico de nitreto de silício formado por átomos de Si e N <sup>[15]</sup>.

O tetraedro se liga de tal forma com outros tetraedros que cada átomo de N é comum a 3 deles. Cada átomo de Si possui 4 átomos de N como vizinho mais próximo e conseqüentemente cada átomo de N tem 3 átomos de Si como vizinho mais próximo <sup>[15]</sup>.

O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  apresenta duas formas alotrópicas designadas de  $\alpha$  e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sendo que a fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  possui estrutura trigonal e a fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , estrutura hexagonal. A célula unitária da estrutura  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  possui longos canais, paralelos ao eixo c, com diâmetro de aproximadamente 0,15nm, que permitem a difusão de átomos no interior da estrutura <sup>[15,16]</sup>. A Fig. 2.5 apresenta as duas fases alotrópicas <sup>[16]</sup>.

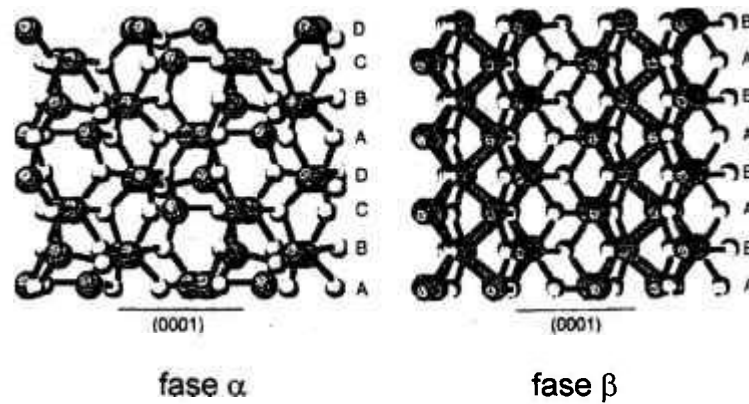


Figura 2.5 – Estruturas tridimensionais alotrópicas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[16]</sup>

A fase  $\alpha$  é descrita pelo empacotamento de 4 planos atômicos A, B, C, D na seqüência ...ABCDABCD... . A fase  $\beta$  é descrita pelo empacotamento de 2 planos atômicos A e B na seqüência ...ABAB.... . Os planos A e B são os mesmos para as duas estruturas e os planos C e D ocorrem apenas na fase  $\alpha$ , sendo relacionadas às camadas A e B como rotacionadas em relação ao eixo c. A Fig. 2.6 apresenta uma representação do empacotamento atômico do nitreto de silício<sup>[15]</sup>.

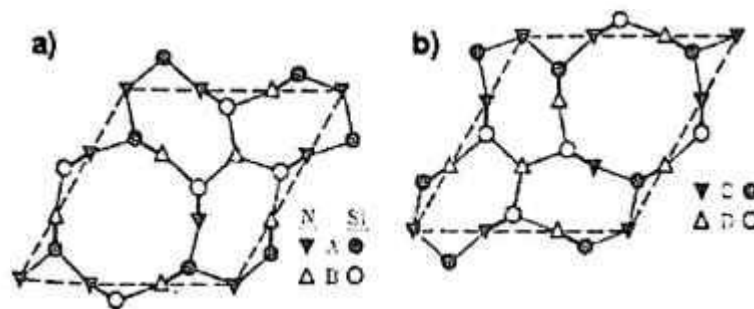


Figura 2.6 – Representação do empacotamento atômico do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[15]</sup>

A estrutura conceitual da fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  possui simetria trigonal com grupo espacial  $P31c$ , onde em cada célula unitária existem quatro unidades de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Já a estrutura da fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  possui estrutura com simetria hexagonal e grupo espacial  $P63/m$  e em cada célula unitária existem duas unidades  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[15]</sup>.

Quanto a estrutura  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , pode-se afirmar que é bem conhecida, sendo o único ponto de dúvida em relação ao grupo espacial: se é

centrosimétrico, P63/m, ou não-centrosimétrico, P63. Se for aceito que o grupo espacial é centrosimétrico, isso significa que os átomos de Si e N ocupam posições em planos espelhos ( $z=1/4$  e  $3/4$ ), normais ao eixo  $c$ . Entretanto, várias pesquisas, onde se considera os átomos como esferas, mostram que na realidade essa não é a estrutura espacial verdadeira. Além do mais, os cálculos de energia do reticulado apresentam diferenças nos valores entre as estruturas centrosimétricas e as não-centrosimétricas, concluindo que a energeticamente mais favorável é a não-centrosimétrica. Portanto acredita-se que o grupo espacial mais coerente para a estrutura  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seja P63. Em relação às dimensões da célula unitária e densidade não há divergência<sup>[15]</sup>.

A estrutura  $\alpha$ , no entanto, apresenta grande variação nas medidas dos parâmetros de rede<sup>[15]</sup>. Essa grande variação nas dimensões não pode ser atribuída exclusivamente a erros experimentais. Mesmo quando se compara os valores obtidos por pesquisadores que usaram rotas de processamento dos pós diferentes, mas o mesmo método para determinar os parâmetros de rede da fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, observa-se grande variação.

Para explicar as relações entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, foram propostas algumas hipóteses, resumidas por Mitomo<sup>[17]</sup>. Primeiramente foi proposto que  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> era uma fase de baixa temperatura e  $\beta$  uma fase de alta temperatura devido a duas observações: (i) quanto menor a temperatura de síntese do pó de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, maior a quantidade de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no pó resultante e (ii) a transformação  $\beta \rightarrow \alpha$  Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nunca foi observada.

Na segunda hipótese foi proposto que somente a fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> era uma fase estável e  $\alpha$  era uma fase instável, a qualquer temperatura. Esta hipótese foi baseada no fato de que a transformação  $\beta \rightarrow \alpha$  nunca havia sido observada<sup>[5,17]</sup>.

Uma terceira hipótese foi proposta, onde a estabilidade de  $\alpha$  é mais afetada pela quantidade de oxigênio na estrutura do que pela temperatura e  $\alpha$  na verdade é um oxinitreto<sup>[17]</sup>.

A quarta hipótese, baseada em experimentos termodinâmicos, está em contraponto entre a segunda e a terceira hipótese. É proposto que a fase alfa é estável em baixa temperatura e possui quantidades variáveis de oxigênio em sua estrutura. A fase beta seria estável em qualquer temperatura<sup>[11,17]</sup>.

A Tab. 2.2 apresenta resumidamente estas hipóteses.

**Tabela 2.2 – Teorias sobre a relação entre as estruturas  $\alpha$  e  $\beta$ <sup>[17]</sup>**

Hipótese	Estrutura $\alpha$	Estrutura $\beta$
1	fase de baixa temperatura	fase de alta temperatura
2	instável a qualquer temperatura	Estável a qualquer temperatura
3	alta quantidade de oxigênio	baixa quantidade de oxigênio
4	estável a baixa temperatura com quantidades variáveis de oxigênio	Estável a qualquer temperatura

Após várias pesquisas chegou-se a conclusão de que esta variação de medidas em relação ao parâmetros de rede poderia estar relacionada com a composição do pó de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, especialmente quanto a quantidade de oxigênio presente no pó<sup>[15]</sup>.

O papel do oxigênio na estrutura  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, compatível com todas as observações, é que a estrutura  $\alpha$  é um oxinitreto estabilizado com oxigênio com uma variedade de composições entre Si<sub>11,4</sub>N<sub>15</sub>O<sub>0,3</sub> e Si<sub>11,5</sub>N<sub>15</sub>O<sub>0,5</sub> e quantidade de oxigênio variando de 0,9 até 1,48% em peso dependendo do método de obtenção do pó. Portanto, a variação observada na densidade e nas

dimensões da célula unitária, podem ser atribuídas ao oxigênio presente na estrutura de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[17,18]</sup>.

Algumas propriedades para as duas estruturas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são apresentadas na Tab. 2.3.

**Tabela 2.3 – Propriedades das estruturas  $\alpha$  e  $\beta$**  <sup>[14,17]</sup>.

Propriedade	Estrutura $\alpha$	Estrutura $\beta$
a (nm)	0,775-0,777	0,759-0,761
c (nm)	0,516-0,569	0,271-0,292
<i>c/a</i>	~0,70	~0,37
Simetria	P31c	P63/m ou P63
Estrutura cristalina	Trigonal	Hexagonal
Seqüência de empilhamento	...ABCDABCD...	...ABABAB...
Densidade teórica (g/cm <sup>3</sup> )	3,168-3,188	3,19-3,202

### 2.3. Síntese de $\text{Si}_3\text{N}_4$

O processo de síntese do pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  possui papel fundamental para o controle das propriedades do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sinterizado. O tamanho e morfologia das partículas, as impurezas presentes no pó, a quantidade de oxigênio e carbono e relação das fases  $\alpha$  e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  são muito importantes para o controle da sinterabilidade e propriedades do material após a sinterização <sup>[19,20]</sup>.

Os principais métodos para a síntese de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são: Nitretação do Silício Metálico, Rota da Di-Ímida de silício, Reação de Nitrogênio com Silício e Enxofre, Reações por plasma, Redução Carbotérmica da Sílica e Nitretação <sup>[5]</sup>.

A seguir serão apresentados resumidamente os processos acima citados.

### 2.3.1. Nitretação do Silício Metálico

Este é o método mais comum de produção de pós desde os primeiros estágios da pesquisa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . O processo consiste na nitretação do silício metálico em atmosfera de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2/\text{H}_2$  segundo a reação:

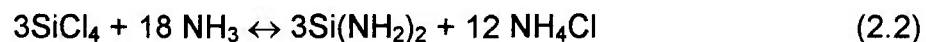


A reação é exotérmica e ocorre entre 1200 e 1400°C, o que torna difícil o controle da quantidade de  $\alpha$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , pois nesta temperatura, em presença de fase líquida, há o início da transformação  $\alpha \rightarrow \beta$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Desta forma, o controle de temperatura neste método assume função de extrema importância.

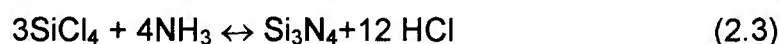
O silício metálico deve estar na forma de pó, com granulometria muito fina ( $<10\mu\text{m}$ ), pois a reação é muito lenta e ocorre da superfície para o interior da partícula dependendo de alguns parâmetros como a pressão parcial de oxigênio, que mesmo baixa, pode desacelerar o processo devido a formação de sílica sobre as partículas de silício. A principal impureza observada nos pós de nitreto obtidos por este método de processamento é o Fe <sup>[21,22]</sup>.

### 2.3.2. Rota da Di-imida de silício

Este método envolve a reação de aminólise do  $\text{SiCl}_4$  com  $\text{NH}_3$ , segundo as reações:



ou,



A grande vantagem deste método reside na possibilidade de obtenção de pós com alta pureza, elevada área específica e partículas equiaxiais. Uma grande desvantagem do método é a produção de HCl no ambiente reacional quando é utilizada a reação 2.3 para a produção de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . O HCl é uma impureza que pode até influir no comportamento mecânico do produto produzido com este pó<sup>[23,24]</sup>.

### 2.3.3.Reações de Nitrogênio com silício e enxofre

Este método consiste em fazer a reação do pó de silício aquecido a  $900^\circ\text{C}$  com vapor 10%  $\text{H}_2\text{S}/\text{ar}$  formando  $\text{SiS}_2$ .

Posteriormente, o  $\alpha$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é produzido pela reação de  $\text{SiS}_2$  com amônia em uma temperatura que varia de  $1200 - 1400^\circ\text{C}$ , obtendo-se pós com granulometria média de  $0,5\mu\text{m}$ <sup>[22]</sup>.

### 2.3.4.Reações por plasma

A reação por plasma produz pós com granulometria ultrafina e morfologia hexagonal.

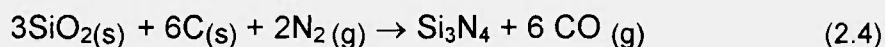
O método consiste em introduzir  $\text{SiCl}_4$  em vapores ativados por plasma, provocando uma decomposição térmica, fazendo com o Si reaja com  $\text{NH}_3$ . Quando exposto a um rápido resfriamento, produz pós ultrafinos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

É caracterizado por baixa conversão (aproximadamente 15%) e formação de pós com misturas de  $\alpha$  e  $\beta$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[25]</sup>.

### 2.3.5.Redução Carbotérmica da Sílica e Nitretação

A redução carbotérmica envolve reações um pouco mais complexas do que os outros métodos. Para a produção de  $\alpha$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são misturados pós finos

de SiO<sub>2</sub> e carbono, que sob fluxo de N<sub>2</sub> reagem de acordo com a reação global [26].



## 2.4. Sinterização

A densificação de materiais cerâmicos compactados é tecnicamente denominada *sinterização* [20]. Essencialmente, sinterização é um tratamento térmico com finalidade de unir as partículas em uma estrutura coerente e predominantemente sólida por meio de transporte de massa que sempre ocorre em escala atômica. Essa união provoca aumento de resistência mecânica e diminuição de energia do sistema [1,20].

Para que o processo de sinterização ocorra é essencial que: (i) haja mecanismos de transporte de massa e, (ii) uma fonte de energia para ativar e manter esses mecanismos [20]. Os mecanismos de transporte são descritos na Tab. 2.4. Cada um deles pode agir sozinho ou combinado com outros. Alguns são densificantes, outros não.

**Tabela 2.4 – Mecanismos de sinterização [20].**

Mecanismo	Mecanismo de transporte de massa	Força Motriz
Fase vapor	Evaporação – Condensação	Diferença de pressão de vapor
Líquido reativo	Fluxo viscoso	Pressão capilar
	Difusão	Tensão superficial
Estado sólido	Difusão	Diferença na energia livre ou potencial químico
Fase líquida	Fluxo viscoso, Solução – precipitação	Diferença na energia livre

### 2.4.1. Sinterização por fase vapor

A força motriz para este processo é a diferença de pressão de vapor em função da curvatura da superfície das partículas. O transporte de matéria se dá da superfície das partículas, que possuem raio de curvatura positivo e altas pressões de vapor, para a região de contato entre as duas partículas, pescoço. A Fig. 2.7 apresenta os caminhos de transporte de massa neste tipo de sinterização. O tamanho de partícula influencia muito o processo, já que quanto menor a partícula, maior será o raio de curvatura positivo e portanto maior a força motriz para o transporte por fase vapor <sup>[19,20]</sup>.

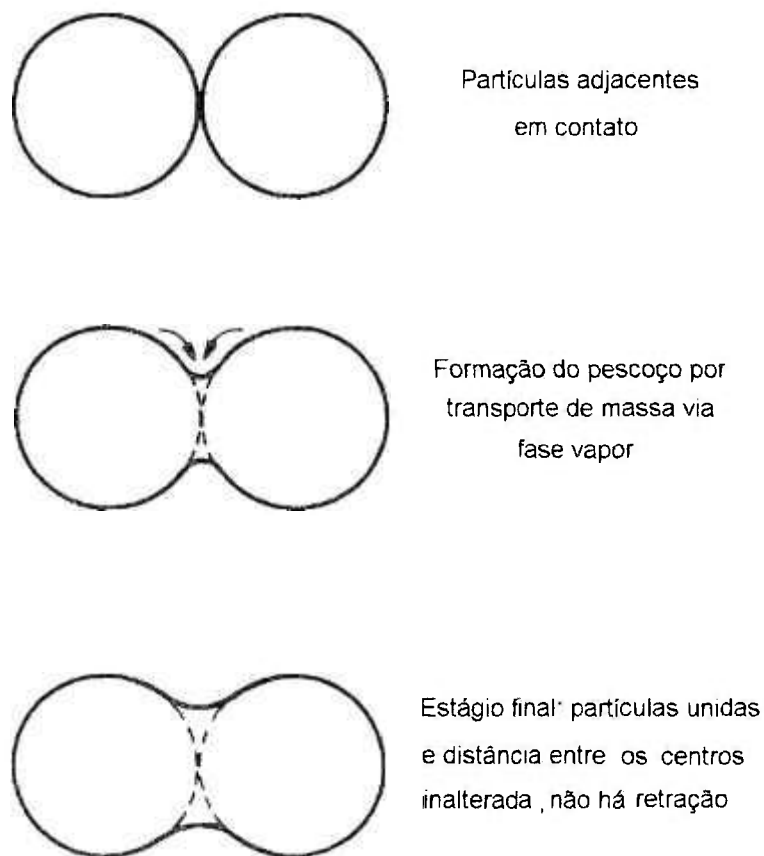


Figura 2.7. Transporte de massa durante os estágios de sinterização por fase vapor <sup>[20]</sup>

O transporte por fase vapor altera o formato dos poros e permite a ligação entre as partículas adjacentes.

Este processo não resulta em densificação, ele deve ser acompanhado por outros mecanismos que façam o transporte de massa do interior da partícula para o pescoço ou transporte de poros para a região superficial externa para que ocorra a densificação <sup>[20,27]</sup>.

#### **2.4.2.Sinterização no estado sólido**

Quando aquecida, as partículas que constituem um corpo compacto, tendem a se unir, aumentando a densificação do material, através da formação de um pescoço no ponto de contato entre duas partículas e a diminuição da distância entre os centros das partículas. A diferença de energia livre ou potencial químico entre a superfície e a região do pescoço é a força motriz para o processo de transporte de massa para a região de contato. Esse processo envolve o transporte de massa por difusão no volume, superficial e pelos contornos de grão <sup>[19,20]</sup>.

A difusão consiste no transporte de massa pela superfície, contorno de grão ou volume do material. A difusão pela superfície não resulta em densificação. A difusão de massa, originada no volume, é a única que propicia densificação. Como é mostrado na Fig. 2.8 e na Tab. 2.5, o transporte de massa pode ocorrer por difusão de átomos ou vacâncias da superfície ou interior da partícula, através dos contornos de grãos, da superfície ou do volume <sup>[1,20]</sup>.

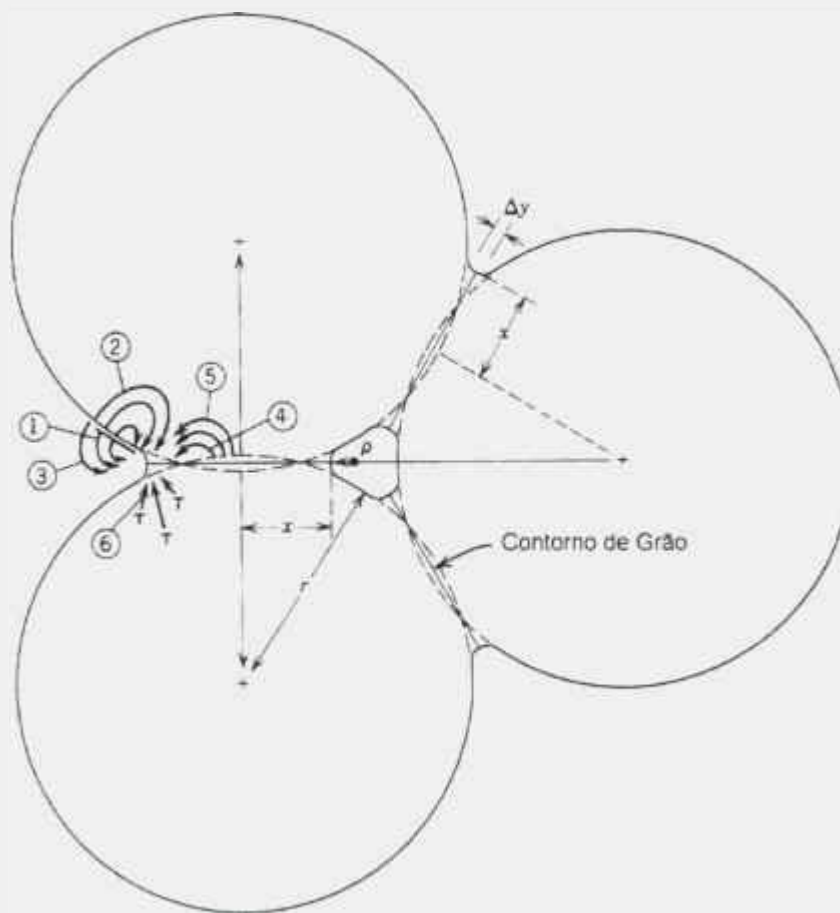


Figura 2.8 – Caminhos para o transporte de massa durante o estágio inicial da sinterização <sup>[1]</sup>.

**Tabela 2.5 – Caminhos possíveis para o transporte de massa <sup>[1]</sup>.**

Mecanismo	Meio de transporte	<i>Origem</i>	Destino
1	Difusão superficial	Superfície	Pescoço
2	Difusão no volume	Superfície	Pescoço
3	Transporte por fase vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão nos contornos de grão	Contorno de grão	Pescoço
5	Difusão no volume	Contorno de grão	Pescoço
6	Difusão no volume	Defeitos	Pescoço

Cada um desses processos contribui significativamente para a sinterização, desde que diminuam a energia livre do sistema <sup>[1]</sup>. Existe uma diferença significante entre cada um destes mecanismos: o transporte de massa da superfície para o pesçoço através da superfície, assim como o

transporte por fase vapor, não contribuem para a diminuição de distância entre os centros das partículas, ou seja, esses processos não resultam em densificação ou redução da porosidade, apenas contribuem para o crescimento do pescoço entre duas partículas <sup>[20]</sup>. Somente o transporte de massa pelo volume resulta em densificação e eliminação de poros <sup>[1]</sup>.

A sinterização no estado sólido pode ser dividida em 3 estágios: inicial, intermediário e final, ilustrada na Fig. 2.9 <sup>[19,27]</sup>.

Durante o estágio inicial, as partículas formam ligações nos pontos de contato. Conforme o processo se desenvolve, novos pontos de contato se formam. Desta forma há variação no grau de sinterização de uma região para outra devido ao atraso de formação desses contatos. A aderência entre as partículas ocorre devido as fracas forças de atração, incluindo a de Van der Waals. Quanto mais próximas as partículas, maior é a força de ligação. Neste estágio, o tamanho do pescoço é suficientemente pequeno para que todos cresçam independentemente. Com o progresso da sinterização a estrutura de poros tende a diminuir, levando ao estágio intermediário <sup>[20,27,28]</sup>.

No estágio intermediário a densificação atinge sua maior taxa. A estrutura é muito sensível à morfologia dos poros e contornos de grãos. Este é o estágio mais importante para a densificação e determinação das propriedades do compacto sinterizado. É caracterizado pela tendência dos poros de se tornarem esféricos, densificação e crescimento de grão <sup>[28]</sup>. A força motriz é a eliminação da energia superficial remanescente, desde que a curvatura da região do pescoço tenha sido fortemente suavizada antes do início deste estágio <sup>[18,19,27]</sup>.

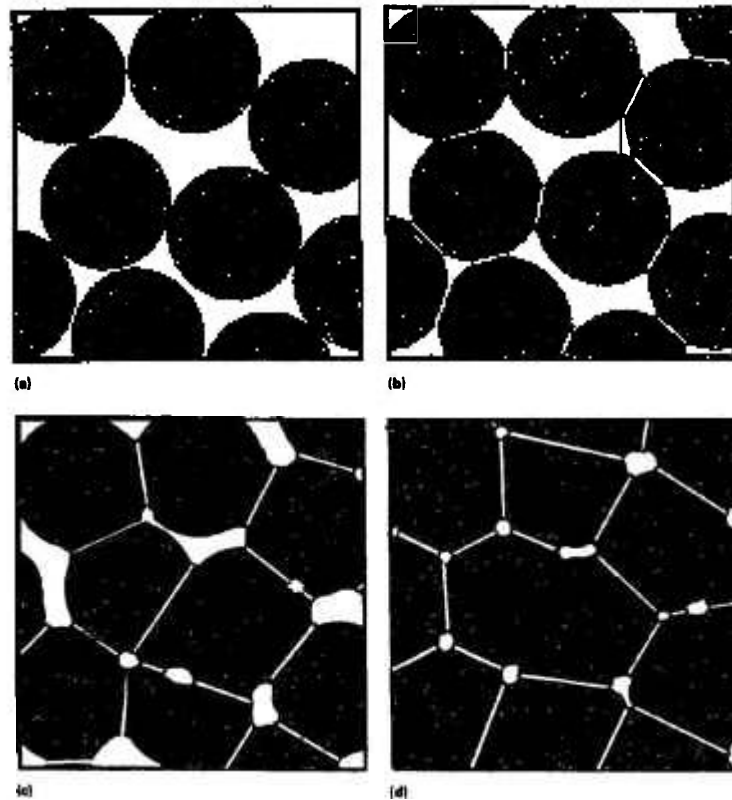


Figura 2.9 – Estágios da sinterização no estado sólido: a) partículas de um corpo compactado, início da união; b) estágio inicial da sinterização, formação do pescoço e início da redução dos poros; c) estágio intermediário, formação de contorno de grãos nos pontos de contato entre as partícula; d) estágio final, eliminação dos poros <sup>[18]</sup>

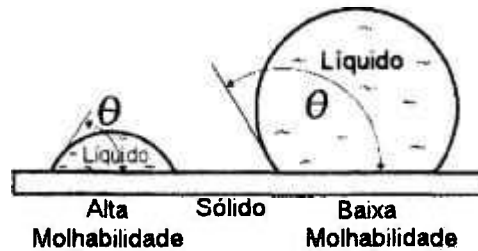
O último estágio do processo corresponde ao término da sinterização. É a etapa onde há a eliminação final de porosidade. A porosidade é removida pela difusão de vacâncias pelos contornos de grão. Os poros devem estar perto da região do contorno de grão, caso contrário serão aprisionado dentro do grão, que neste estágio está em crescimento. A velocidade de crescimento dos grãos é fator primordial para a eliminação dos poros. Se o crescimento for muito rápido, os contornos de grãos se movimentam mais rápido que o poro, fazendo com que ele fique aprisionado dentro do grão. Portanto o controle da velocidade de crescimento do grão é importante para que possa haver total eliminação de poros. <sup>[20,27]</sup>

#### 2.4.4. Sinterização via fase líquida

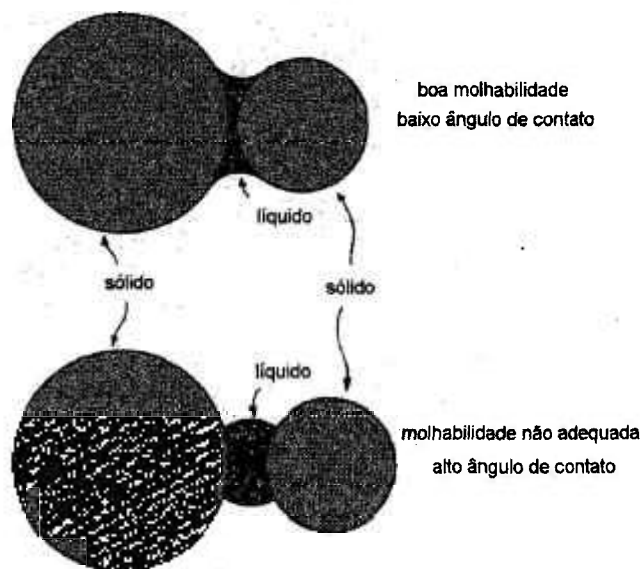
A sinterização via fase líquida é uma forma importante de produzir peças cerâmicas densas a partir de corpos compactados. Muitas peças cerâmicas importantes, como velas de ignição de carbeto de silício, componentes estruturais de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , capacitores de  $\text{BaTiO}_3$ , componentes piezoelétricos e compósitos são produzidos por esse tipo de sinterização<sup>[1,19,20]</sup>. A principal vantagem deste processo é o aumento da velocidade de sinterização devido a formação de uma fase líquida durante a sinterização<sup>[19,20]</sup>. As desvantagens são em relação à dificuldade de controle dos parâmetros de sinterização, já que as peças são suscetíveis a distorções em formato. Existem três exigências básicas para este tipo de sinterização: (i) haver líquido na temperatura de sinterização; (ii) haver boa molhabilidade do líquido no sólido (baixo ângulo de contato – Fig. 2.10); (iii) boa solubilidade do sólido no líquido<sup>[1,19,27]</sup>.

Três fatores controlam a taxa de sinterização via fase líquida: tamanho de partícula, viscosidade e a tensão superficial do líquido. A viscosidade e a tensão superficial são duramente afetadas pela composição do líquido e temperatura<sup>[20]</sup>.

Neste processo o pó compactado é aquecido a uma temperatura onde o líquido se forma. Normalmente o líquido é proveniente de uma composição eutética<sup>[1]</sup>. Durante o aquecimento, antes da formação do primeiro líquido, há transporte de massa no estado sólido, em parte devido à diferença de gradiente de concentração química no material. Em muitos casos a difusão no estado sólido produz uma densificação considerável antes da formação do líquido. O grau de sinterização até o final do processo dependerá da quantidade de fase líquida presente e da molhabilidade do líquido no sólido<sup>[20,27]</sup>.



(a)



(b)

Figura 2.10 – Molhabilidade das partículas pelo líquido: a) ângulos formados pelo líquido e sólido. Quanto maior o ângulo  $\theta$ , menor a capacidade do líquido molhar o sólido; b) molhabilidade entre partículas durante o processo de sinterização <sup>[20]</sup>.

O processo de sinterização via fase líquida pode ser dividido em três estágios distintos, com diferentes taxas de densificação. São: rearranjo, solução precipitação e coalescência <sup>[20,27]</sup>. Este processo está descrito esquematicamente na Fig. 2.11.

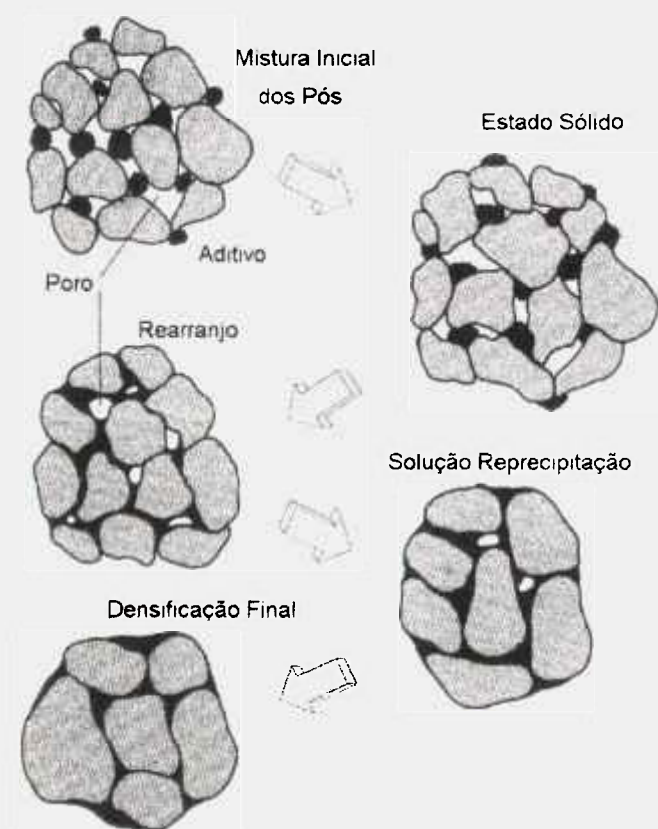


Figura 2.11 – Estágios da sinterização via fase líquida <sup>[20]</sup>.

Cada estágio em particular contribui para a densificação do material. A Fig. 2.12 apresenta a variação de densidade de acordo com o estágio do processo. Durante o aquecimento, o compacto densifica, a partir da densidade a verde, por difusão no estado sólido. No momento onde há formação de líquido, observa-se um aumento na densificação por rearranjo, seguida pelo processo de solução – reprecipitação, com crescimento de grão, simultaneamente <sup>[20]</sup>.

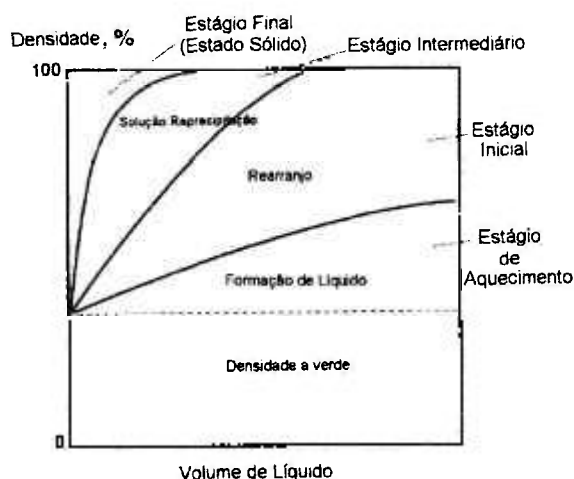


Figura 2.12 – Variação da densidade em função da quantidade de líquido, mostrando os estágios da sinterização<sup>[20]</sup>

No estágio inicial da sinterização vários processos ocorrem simultaneamente e consecutivamente. Tanto o sólido como o líquido são submetidos a um rearranjo e conseqüentemente um rápido aumento da densidade ocorre, devido às forças capilares exercidas pelo líquido no sólido. O líquido entre as partículas age como um lubrificante para o rearranjo, de modo a auxiliar os grãos a se empacotarem em densidades mais elevadas. O rearranjo das partículas progride com o intuito de reduzir a porosidade. Se existir líquido suficiente no sistema e este apresentar boa molhabilidade em relação ao sólido, pode-se alcançar altas densidades durante o rearranjo<sup>[19,27]</sup>. O líquido concentrado nos pontos de contato entre as partículas equivale ao pescoço formado na sinterização no estado sólido<sup>[1]</sup>.

Para líquidos com alta molhabilidade, a energia superficial do sólido-líquido é menor que a energia sólido-vapor, resultando em uma redução de energia do sistema<sup>[20]</sup>.

O rearranjo só é inibido pelo contato entre as partículas, formado durante a compactação ou no estágio inicial da sinterização, durante o aquecimento<sup>[20]</sup>.

A força motriz para o rearranjo provém das pressões capilares desbalanceadas devido: (i) distribuição de tamanho de partícula; (ii) formato irregular das partículas; (iii) oscilação da densidade no corpo de prova a verde; e (iv) anisotropia das propriedades <sup>[19]</sup>.

Quando o processo de rearranjo não produz mais densificação, inicia-se outro processo para o aumento da densidade, a solução –reprecipitação <sup>[19,20]</sup>. Esta etapa corresponde a dissolução dos pontos de contato entre as partículas com o objetivo de aproximar seus centros. A solubilidade das partículas envoltas pelo líquido varia inversamente ao seu tamanho. Partículas pequenas possuem altas energia e sua solubilidade é maior quando comparada com as partículas maiores. A diferença de solubilidade estabelece um gradiente de concentração no líquido. O transporte de massa se dá dos grãos menores para os maiores por difusão através do líquido. O resultado é um crescimento progressivo dos grãos maiores em detrimento dos menores. A solução - reprecipitação não só contribui para o arranjo dos grãos, como também para a densificação pela acomodação dos grãos em função do formato, permitindo um melhor preenchimento dos espaços <sup>[18,20]</sup>.

O estágio final da sinterização é controlado pela densificação da estrutura sólida. A densificação neste estágio é lenta devido ao rígido esqueleto sólido formado pelas regiões de contato entre os grãos. <sup>[19,27]</sup>

Em casos onde há pouco líquido, a densificação é inibida pela porção sólida, sendo necessária a participação da solução - precipitação, onde o transporte de massa através do líquido controla a densificação. A porosidade residual final é eliminada por sinterização no estado sólido. O caso extremo, sem a presença de líquido é a sinterização no estado sólido <sup>[18,20]</sup>.

#### **2.4.4.Sinterização via líquido reativo**

Também denominado como sinterização via líquido transiente. Um líquido neste caso está presente, como na sinterização via fase líquida, proporcionando a mesma força motriz para a densificação, mas ao contrário da

sinterização por fase líquida, o líquido é consumido durante o processo de sinterização [20].

O material resultante pode possuir excelentes propriedades a alta temperatura ou mesmo em temperaturas superiores a temperatura de sinterização, já que a fase líquida é consumida no processo e não existirá uma fase secundária resultante do resfriamento do líquido [19].

## **2.5.Sinterização do $Si_3N_4$**

Devido a natureza covalente das ligações químicas do  $Si_3N_4$ , este possui um coeficiente de auto-difusão muito baixo e portanto não pode ser densificado pelo processo de sinterização no estado sólido [16,29]. A densificação ocorre pelo processo de sinterização via fase líquida, onde são necessários óxidos (em geral de terras raras e elementos de transição) como aditivos de sinterização [15,30]. Desta forma para obter corpos densos de  $Si_3N_4$  é necessário: (i) o uso de pós ultra-finos; (ii) pressão positiva durante a sinterização; (iii) alta temperatura de sinterização; (iv) a estabilização das pressões parciais de equilíbrio dos componentes de Si e N usando uma camada protetora de  $Si_3N_4$ , exceto em sinterização por prensagem isostática à quente e prensagem à quente, e; (v) o uso de aditivos de sinterização para formação de fase líquida durante a sinterização [16-19].

O mais importante para uma boa densificação é a utilização de aditivos de sinterização que formem um líquido apropriado para a sinterização do  $Si_3N_4$  [16,29].

### **2.5.1.Aditivos**

A escolha do aditivo de sinterização é um processo bastante importante para a obtenção de corpos densos de  $Si_3N_4$ . É essencial que o líquido não provoque a decomposição do  $Si_3N_4$  e para que o líquido seja efetivo deve apresentar: (i) estabilidade a altas temperaturas; (ii) formação de líquido, em temperatura adequada, no sistema  $Si_3N_4 - SiO_2 -$  óxido aditivo; (iii) solubilidade do  $Si_3N_4$  no líquido formado [16,18].



Os primeiros aditivos usados para a sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  [16,33].

Os aditivos de sinterização permanecem nos contornos de grãos e pontos triplos como uma fase secundária (amorfa ou cristalina). O uso de óxidos de terras raras como aditivo iniciou-se com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , desde que a fase intergranular formada pelos aditivos em uso deterioram as propriedades do material em altas temperaturas [34,35].

Todos os óxidos de terras raras apresentam comportamento bastante semelhante, em relação à formação de fase líquida, quando são misturados à  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . A vantagem do uso desses óxidos é que após a sinterização pode haver a formação, nos contornos de grãos, de filmes de oxinitretos de silício e terra rara com maior refratariedade [36].

O comportamento quanto à formação de líquido por estes óxidos e a solubilidade máxima de nitrogênio nestes líquidos foi estudada por Sun et al [37]. Concluiu-se que a solubilidade de nitrogênio é em torno de 50 eq.%. Esse resultado é importante para a compreensão da efetividade dos líquidos formado por óxidos de terras raras durante o processo de sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Para haver boa solubilidade de Si e N no líquido é necessário que a composição do aditivo esteja dentro da região formadora de vidro [38]. A Fig. 2.14 apresenta a região formadora de vidro para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

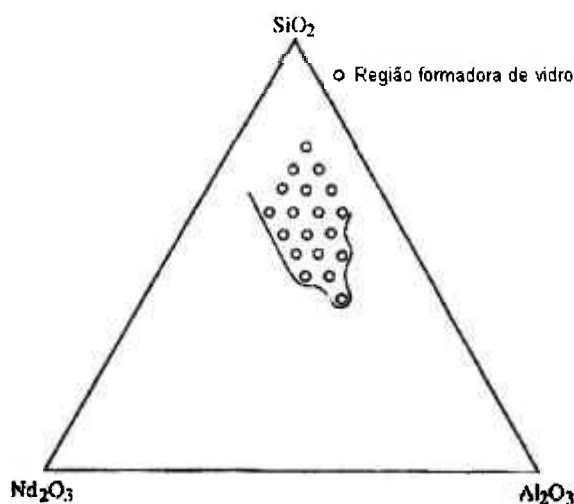


Figura 2.14 – Região formadora de vidro para o sistema  $\text{SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  [38].

Hirozaki et al [33] estudou a influência de diferentes óxidos de terras raras e misturas de óxidos, na sinterização de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Foi observado que em sistemas onde só tenha a adição de um aditivo,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ln}_2\text{O}_3$  (onde Ln= Ce, Nd, La, Sm e Y), a temperatura de formação de líquido é dependente da temperatura de fusão do cátion do óxido de terra rara em questão. Quanto menor a temperatura de fusão do cátion, menor a temperatura de formação de líquido durante a sinterização. Quando se adiciona dois óxidos, sendo um deles  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , observou-se que a temperatura para formar líquido durante a sinterização é inferior, quando comparada com a adição somente de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . A variação na temperatura de formação do líquido durante o processo de sinterização foi atribuída por Hirozaki à diferença entre o raio iônico do cátion do óxido de terra rara ( $\text{Ln}^{3+}$ ) e ao cátion  $\text{Y}^{3+}$ . Quanto maior a diferença entre os raios iônicos, menor a temperatura de formação de líquido e conseqüentemente diminui a temperatura de sinterização do material.

A influência do raio iônico da terra rara, na fase líquida formada durante a sinterização e no corpo já sinterizado, também foi estudada Wang et al. [39]. Observou-se que com o aumento do raio iônico da terra rara há um aumento na razão de aspecto dos grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . A espessura do filme intergranular também é influenciado pelo raio iônico da terra rara [8,39].

A Fig. 2.15 apresenta a espessura do filme intergranular para algumas terras raras.

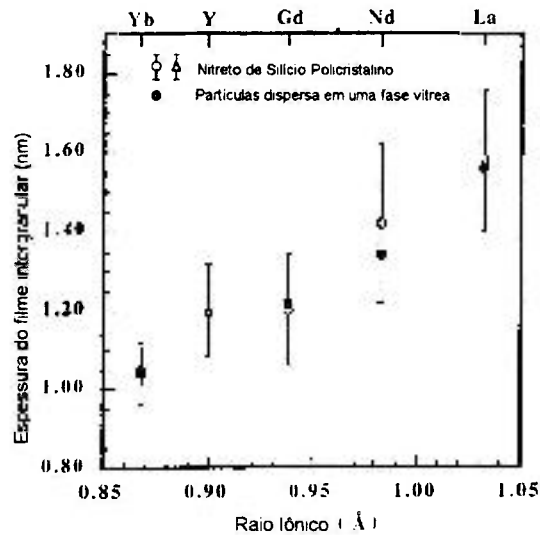


Figura 2.15 – Variação da espessura do filme intergranular em  $\text{Si}_3\text{N}_4$  policristalino em função do raio iônico do terra rara<sup>[39]</sup>.

### 2.5.2.Sinterização

Se a fase líquida satisfizer as condições de boa molhabilidade e solubilidade do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , a sinterização pode ser descrita de acordo com o mecanismo de sinterização via fase líquida descrita por Kingery<sup>[1]</sup>: rearranjo, solução-difusão-precipitação, e coalescência. Assim o mecanismo pode ser descrito por esses 3 estágios, ilustrados na Fig.2.16.

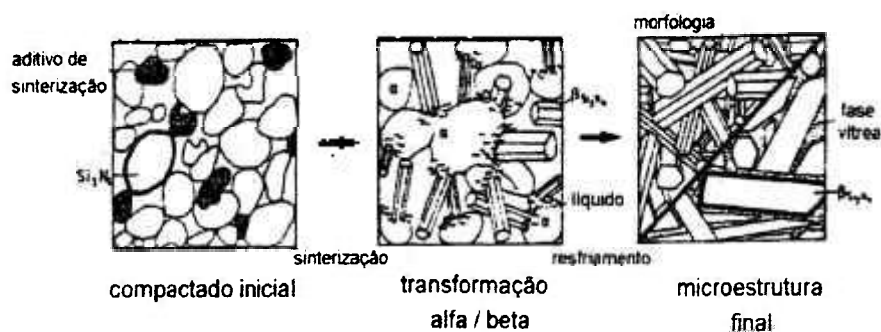


Figura 2.16 - Modelo de solução reprecipitação para a sinterização via fase líquida do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[18]</sup>

Os aditivos de sinterização reagem com a fase contendo oxigênio,  $\text{SiO}_2$  ou oxinitreto, que sempre está presente nas superfícies das partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  comerciais, para formar a fase líquida. As impurezas no pó de partida também

são incorporadas neste fundido de silicato. Se a quantidade de líquido for suficiente e a sua viscosidade, na temperatura de sinterização, for adequada e suficientemente baixa, o processo de rearranjo irá ocorrer induzido por forças capilares. O grau de densificação neste primeiro estágio é dependente do tamanho e forma das partículas e da quantidade e viscosidade da fase líquida.

Com o aumento da temperatura, tem o início o processo de solução-reprecipitação. A força motriz neste segundo estágio é a alta solubilidade nos pontos de contato das partículas e a diferença no potencial químico entre as partículas grandes e pequenas, que levam a um aumento da solução das partículas pequenas. Como resultado a difusão é acelerada no  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (a difusão aumenta em cerca de 10x) e a taxa de densificação também aumenta. Para sinterização sem pressão é comum o uso de pós com alta quantidade de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , já que esta fase se torna instável em temperaturas acima de  $1400^\circ\text{C}$  e se transforma em  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dissolvido começa então a precipitar em uma forma muito próximas das condições de equilíbrio de tal forma que a energia superficial seja minimizada, havendo densificação.

O terceiro estágio deste processo é a coalescência, que quase não contribui para a densificação. Neste estágio o crescimento dos grãos se torna predominante, o que, devido ao esforço para minimizar a energia superficial, em muitos casos é acompanhado de uma mudança desfavorável da morfologia idiomórfica, ou seja, grãos com forma alongada, para uma estrutura de grãos mais equiaxiais. O líquido se solidifica durante o resfriamento principalmente como uma fase amorfa ou parcialmente cristalina, nos contornos de grão e nos pontos triplos.

### 2.5.3. Microestrutura

Como resultado do processo de sinterização via fase líquida, a microestrutura de corpos densos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  apresenta principalmente duas fases cristalinas,  $\alpha$  e  $\beta$  e uma fase secundária (de silicatos ou oxinitretos), amorfa ou cristalina<sup>[40,41]</sup>.

A fase secundária fica disposta entre os grãos e concentradas principalmente nos pontos triplos<sup>[34]</sup>. A espessura da fase intergranular depende do tipo de aditivo e não da quantidade de fase líquida presente durante a sinterização<sup>[39]</sup>. Todas as impurezas e aditivos concentram-se na fase intergranular, com exceção daqueles que são capazes de formar solução sólida com  $\text{Si}_3\text{N}_4$  <sup>[14,39]</sup>.

Lee et al <sup>[42]</sup> estudou a influência da quantidade de aditivo no tamanho de grão e propriedades mecânicas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Foi observado que quanto maior a quantidade de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  adicionado, maiores são os grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . O aumento da quantidade de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  também levou a variações nas composições das fases cristalinas, formadas no material sinterizado.

A estrutura alongada dos grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  e a composição da fase secundária possuem forte influência nas propriedades do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[43]</sup>.

Melhorias na tenacidade à fratura podem aumentar a confiabilidade mecânica necessária para aplicações estruturais, desde que o aumento da tenacidade à fratura em  $\text{Si}_3\text{N}_4$  provém de mecanismos microestruturais como deflexão de trinca<sup>[44]</sup>.

## **2.6. Técnicas de Sinterização**

Para se obter corpos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com altas resistência mecânica e dureza é necessário o seu processamento por rotas não típicas para outros materiais. A auto difusão no  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é bastante lenta e a mobilidade só se torna suficiente em temperaturas próximas à de decomposição ( $\geq 1850^\circ\text{C}$ ). Para contornar esta dificuldade, técnicas diferentes das tradicionais foram utilizadas para criar condições de sinterização via fase líquida<sup>[33]</sup>. As técnicas utilizadas para a sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são: sinterização sem pressão ou sinterização normal (*"Sintered Silicon Nitride – SSN"*), sinterização sob pressão de gás (*"gas pressure sintering" – GPSSN*), prensagem a quente (*"hot-pressed silicon nitride-HPSN"*), prensagem isostática a quente (*"hot isostatic sintering" – HIPSN*) e sinterização reativa (*"reaction bonded silicon nitride" – SRBSN*).

### 2.6.1. Sinterização Normal (“Sintered Silicon Nitride – SSN”)

A sinterização normal é uma técnica bastante eficiente e econômica de produzir peças com formas complexas. O processo envolve a sinterização em temperaturas em torno de 1750°C sob atmosfera de nitrogênio. Neste processo os aditivos encontram condições adequadas para a sinterização via fase líquida, entretanto a baixa pressão faz com que a força motriz dominante no processo seja a redução de energia superficial, fazendo com que o uso de pós com alta área superficial seja necessário.

Como não há aplicação de pressão, a dissociação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em temperaturas elevadas torna-se um problema a ser considerado. Foi mostrado por Tewilliger e Lange (1975) que a densidade começa a diminuir quando o material é mantido por longos períodos em temperatura superiores a 1700°C. Para minimizar a perda de massa, o material é, em geral, sinterizado com cama protetora do próprio pó ou misturado com pó inerte de BN, criando um equilíbrio de pressão de vapor durante a sinterização [5].

### 2.6.2. Sinterização assistida por pressão de gás (*Gas Pressure Sintering – GPS*)

A sinterização assistida por pressão de gás é atualmente muito usada para produzir corpos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com formas complexas, devido às suas vantagens econômicas, quando comparado com a sinterização isostática a quente, e quanto as propriedades mecânicas, quando comparada com a sinterização normal.

Na sinterização por pressão de gás, a pressão de  $\text{N}_2$  usada age como uma barreira para a decomposição térmica do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e permite o uso de altas temperaturas de sinterização. Além disso é possível reduzir a quantidade de aditivos empregada ou o uso de aditivos mais refratários que os usados na sinterização normal, que melhoram as propriedades em alta temperatura.

Os produtos apresentam alta densidade e excelente tenacidade à fratura

[5]

### 2.6.3. Prensagem a quente (“hot-pressed silicon nitride-HPSN”)

A prensagem a quente envolve a aplicação de pressão uniaxial e temperatura, simultaneamente, sobre o pó de nitreto de silício. O processo ocorre, em geral, em forno de resistência de grafite com temperaturas que variam de 1650-1850°C por 1 a 4 horas e pressões de 15 a 30 MPa.

Esta técnica possui algumas limitações, como: aplicação somente para peças com geometria simples, alta retração do material devido a baixa densidade do corpo antes de sinterizado, além de ser um processo muito caro para produção em grande escala.

Os produtos prensados a quente normalmente apresentam textura. A orientação preferencial dos grãos alongados  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se dá na direção perpendicular à aplicação da pressão, conferindo anisotropia ao material<sup>[5]</sup>.

### 2.6.4. Prensagem Isostática a Quente ( *Hot Isostatic Pressing – HIP* )

A prensagem isostática a quente, embora seja um método caro, é muito eficiente para obter corpos com densidades extremamente altas.

O método consiste na aplicação de pressão, através de um gás a alta temperatura, no material encapsulado ou pré-sinterizado<sup>[45]</sup>.

Esta técnica foi originalmente desenvolvida para o processamento de metais, especialmente ligas e metais duros.

Os métodos usados para obter Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com alta densidade por HIP incluem:

1. Tratamento na HIP do material pré-sinterizado, com todos os poros fechados e densidade relativa de pelo menos 95%T;
2. Sinterização em HIP de corpos compactados encapsulados a vácuo;
3. Sinterização e HIP, onde o material é pré-sinterizado e seguido de sinterização sob pressão no mesmo forno <sup>[46]</sup>.

A prensagem isostática a quente apresenta a vantagem de se obter peças com densidades muito altas (~100% Dt) com quantidade reduzida de aditivos ou mesmo sem nenhum aditivo. A desvantagem é que este método possui custo muito elevado<sup>[5,46]</sup>.

#### **2.6.5. Sinterização Reativa (“reaction bonded silicon nitride” – SRBSN)**

Nesta técnica, o material de partida é pó de silício consolidado no formato desejado por prensagem isostática, injeção em molde ou colagem. Antes da nitretação para converter o pó em  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , é realizada uma pré-sinterização em uma atmosfera inerte para conferir ao material certa resistência. O processo de nitretação ocorre sob pressão de  $\text{N}_2$  em temperaturas em torno de  $1420^\circ\text{C}$ .

Esta técnica é eficiente para a produção de corpos com formas mais complexas sem a necessidade de uma usinagem posterior, além de ser um processo barato que se adapta muito bem para produções em massa. A principal desvantagem deste método é a alta porosidade apresentada pelo material. O seu uso principal é como refratário<sup>[5]</sup>.

A Tab. 2.6 apresenta uma comparação entre a sinterização normal, a prensagem a quente e prensagem isostática a quente.

**Tabela 2.6 – Comparação das técnicas de sinterização [40].**

	SSN	GPS	HIP
Atmosfera	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> , Ar, etc
Pressão	~0,1 MPa	0,2-10 MPa	100-200MPa
Temperatura	alta	alta	baixa ou alta
Pré-tratamento	Desnecessário	Desnecessário	Encapsulamento ou pré sinterização
Contribuinte principal para a densificação	Alta temperatura	Alta temperatura	Alta pressão
Papel da pressão de gás	-	Evitar a decomposição	Densificar
Características			
✓ Quantidade de aditivos	Suficiente para formar fase líquida	Pode ser bastante reduzida	Pode ser reduzida ou eliminada
✓ Microestrutura	Dependente do aditivo	Crescimento de grão é promovido	Crescimento pode ser minimizado

## 2.7. Propriedades Mecânicas

### 2.7.1. Dureza

A dureza de um material não é uma propriedade única, mas uma medida da reação elástica do material ao tipo de força imposta a ele. Desta forma, a dureza é função do método de teste e da natureza dinâmica da avaliação do processo de acordo com as diferentes cargas. Uma grande variedade de testes de dureza foram desenvolvidos: teste do risco, Ploughing Teste, Cutting Teste, Teste de Abrasão, Teste de erosão, Damping Teste, Rebound Teste e Teste Estático de indentação [47]. Com esta gama de testes é impossível obter uma unidade padrão para a dureza de materiais.

Para materiais frágeis, a dureza pode ser obtida por testes simples como impressão Vickers, Knoop, Berkovich e Rockwell. Dentre todos, a impressão

Vickers é a maneira mais simples de determinar a dureza e a tenacidade a fratura de materiais cerâmicos <sup>[47]</sup>.

O ensaio para a determinação da dureza Vickers consiste no uso de uma pirâmide de diamante de base quadrada com ângulo de  $136^\circ$  que é forçada sobre a superfície polida da amostra com carga previamente determinada. A dureza é determinada através dos valores das diagonais da impressão segundo equações propostas na literatura <sup>[48]</sup>.

A dureza de um material é sempre caracterizada por um único valor numérico, entretanto, em materiais cerâmicos, o uso de cargas muito baixas leva a valores extremamente altos de dureza, o que não reflete a dureza real do material. Com o aumento da carga, a dureza tende a diminuir até atingir um valor constante independente da carga aplicada. A carga, a partir da qual a dureza se torna constante, é denominada carga crítica. A Fig. 2.17 apresenta a variação da dureza em função da carga aplicada em materiais frágeis <sup>[47,49]</sup>.

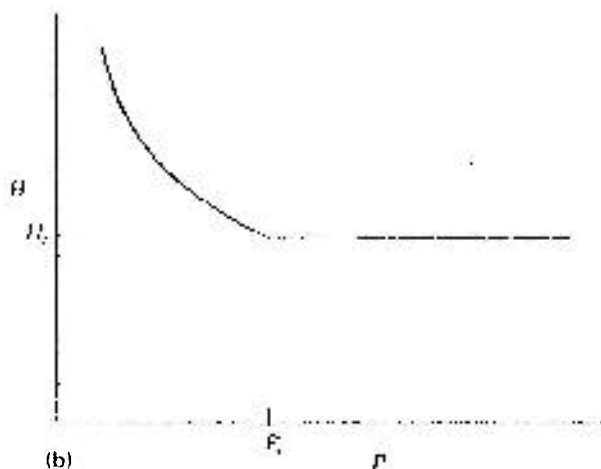


Figura 2.17 - Variação da dureza em função da carga aplicada. (P é carga aplicada, P<sub>c</sub> é carga crítica, H é dureza Vickers e H<sub>c</sub> é dureza crítica) <sup>[49]</sup>

Um exame desta curva sugere que um ponto discreto de transição pode existir onde a dureza deixa de ser dependente da carga e torna-se constante. A dependência da carga pode ser considerada um efeito global dos processos ativos: deformação e fratura. Com cargas baixas, a deformação é o processo

que caracteriza a impressão e com cargas altas, a fratura torna-se predominante <sup>[49]</sup>.

Um balanço de energia do processo de impressão Vickers foi formulado por Quinn et al <sup>[49]</sup>, onde a carga aplicada pelo indentador é consumida pelo volume nos processos de deformação e fratura do material.

Alguns parâmetros influenciam no teste de dureza: (a) tamanho de grão: quanto menor o tamanho de grão mais duro é o material; (b) carga aplicada: com cargas muito baixas a impressão é muito superficial; (c) temperatura: com o aumento da temperatura, há um amolecimento do material; (d) pureza do material: impurezas podem causar o endurecimento do material, ou ao contrário, uma fase secundária vítrea pode ocasionar a diminuição da dureza; (e) superfície: a superfície deve estar polida e plana; (f) porosidade: uma amostra com alta porosidade possui dureza muito reduzida. A densidade é fator primordial <sup>[47]</sup>.

A dureza e a microdureza de materiais à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  variam muito dependendo do método de densificação, porosidade, composição química, orientação cristalográfica e outros fatores <sup>[50]</sup>.

As pesquisas em torno da dureza de cerâmicos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  podem ser divididas em dois grandes grupos: materiais policristalinos e monocristais de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A importância nesta divisão está no fato de que cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  apresentam fase secundária, cristalina ou não, que influencia na dureza do material. Os monocristais de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  apresentam propriedades mecânicas muito melhores que os materiais policristalinos, logo a necessidade de controlar as propriedades da fase secundária é de extrema importância <sup>[50,51]</sup>.

### 2.7.2. Tenacidade à fratura

A impressão Vickers em superfícies polidas é acompanhada pela formação de trincas em cada vértice da impressão. Primeiramente foi

considerado que as trincas eram devido à medida de dureza. A primeira hipótese de que essas trincas pudessem dar uma indicação da tenacidade do material foi proposta por Palmqvist em 1957, enquanto trabalhava com cermets [52,53]

A determinação da tenacidade à fratura, em materiais cerâmicos, pela medida do comprimento das trincas é largamente utilizada [54].

Uma diversidade de trincas pode ser gerada nos materiais frágeis pelo contato de um indentador. Estudos revelam que existem 5 tipos principais de trincas, ilustrados na Fig. 2.18 [55].

- ✓ Trinca Cônica: normalmente gerada por tensão elástica de indentadores esféricos ou pontiagudos. Ela se propaga da superfície para o interior com um ângulo característico em relação ao eixo de aplicação da carga, após a nucleação de uma trinca circular na periferia do contato;
- ✓ Trinca Radial: é formada, em geral, pelo uso de indentadores agudos (como Vickers e Knoop) ou por carga excessiva de indentadores esféricos. Este perfil conduz a formação de uma zona elásto-plástico de onde se formam as trincas, paralelas ao eixo de aplicação de carga;
- ✓ Trincas Medianas: também se propagam paralelamente ao eixo de aplicação da carga e podem ser geradas abaixo da zona de deformação plástica, em forma de círculos ou segmentos circulares truncados pelo contorno da zona de deformação ou superfície do material;
- ✓ Trincas Half-Penny: são trincas resultantes de indentadores Vickers. Durante o carregamento há a presença de uma componente elástica, responsável pelo crescimento da trinca e durante o descarregamento uma componente plástica responsável pelo propagação superficial da trinca;

- ✓ Trincas Laterais: são também geradas em baixo da zona de deformação. Correm paralelas à superfície ou muito próximas e tem formato circular.

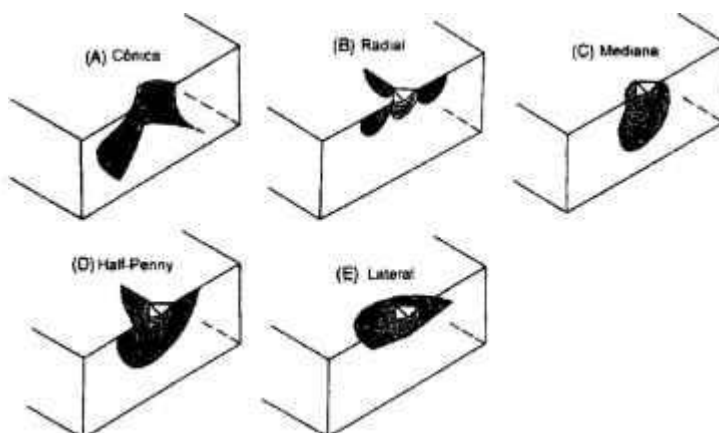


Figura 2.18 - Tipos de perfil de trinca possível para ensaio de dureza <sup>[55]</sup>

Quando se usa penetradores de contato agudo, como Vickers ou Knoop, o tipo de trinca formado pode ser: radial/mediana (ou half-penny) ou Radial (Palmqvist), onde há a formação de um campo elasto/plástico que governa as propriedades do material <sup>[48,56]</sup>.

As trincas produzidas por deformação elasto/plástico por impressão Vickers podem ser classificadas em dois sistemas principais: aqueles que se formam no plano mediano que contém o eixo de aplicação de carga e aqueles que se formam lateralmente em planos quase paralelos à superfície do material. No primeiro sistema estão as trincas do tipo radial/mediana e no segundo as trincas radiais (ou Palmqvist). A Fig. 2.19 apresenta a geometria das trincas formadas radial/mediana e Palmqvist formada por impressão Vickers <sup>[48]</sup>.

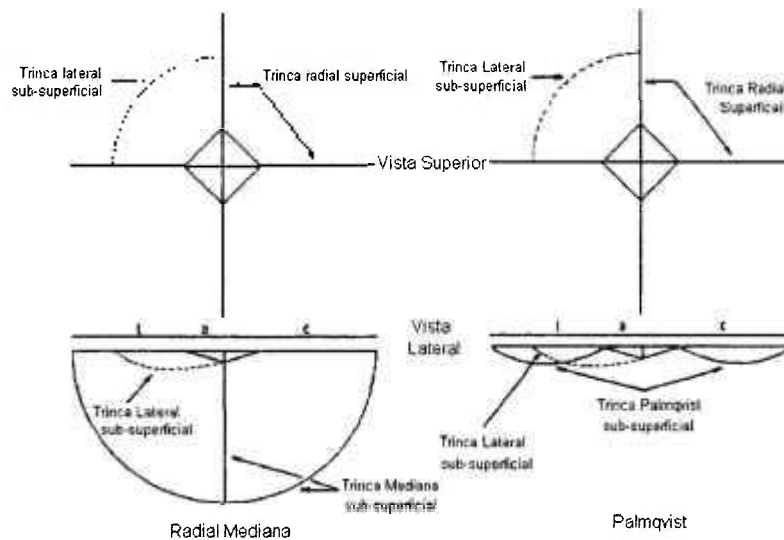


Figura 2.19 - Perfil das trincas formadas por impressão Vickers [48]

Um grande número de equações para determinar a tenacidade à fratura de materiais frágeis através de impressão Vickers é proposto pela literatura. Essa variedade dificulta a obtenção de valores confiáveis. Há uma divergência significativa nos resultados de tenacidade à fratura dependendo da escolha. De acordo com o tipo de trinca formada no material, há várias equações, para o cálculo da tenacidade a fratura que podem ser usadas, a Tab. 2.7 apresenta algumas.

Tabela 2.7 – Equações de  $K_{Ic}$  propostas na literatura para materiais cerâmicos [57]

Equação proposta $K_{Ic}$ ( $MPam^{1/2}$ )	Tipo de trinca
$(0,203(Ha^{1/2})(c/a)^{-1,5})/\phi$	half-penny
$0,129(Ha^{1/2})(E\phi/H)^{0,4}(c/a)^{-1,5}/\phi$	half-penny
$0,016(E/H)^{0,5}(P/c^{3/2})$	half-penny
$0,028(Ha^{1/2})(E/H)^{0,5}(c/a)^{-1,5}$	half-penny
$0,035(Ha^{1/2})(E\phi/H)^{0,4}(l/a)^{-0,3}/\phi$	Palmqvist
$0,010(E/H)^{2/3}P/c^{3/2}$	half-penny
$0,015(l/a)^{-1/2}(E/H)^{2/3}P/c^{3/2}$	Palmqvist

Onde: E é o módulo elástico; H é a dureza Vickers;  $\phi$  é o fator de contração (~3); P é a carga aplicada;  $\nu$  é a razão de Poisson, (0,24 para  $Si_3N_4$ ); a é a semidiagonal da impressão; c é o comprimento da trinca;  $l = a+c$ .

Antes da escolha da equação para o cálculo da tenacidade à fratura é necessário determinar o tipo de trinca formada no material em questão. Cook et al <sup>[52]</sup> propuseram algumas condições (Tab. 2.8) que devem ser satisfeitas para a determinação do tipo de trinca.

**Tabela 2.8 – Condições para determinação do tipo de trinca em materiais frágeis <sup>[52]</sup>.**

Palmqvist	Half-penny
P/l independente da carga	$P/c^{3/2}$ é independente da carga
LnP x ln l linear, com coeficiente angular entre 0,5 e 1.	ln P x ln c linear, com coeficiente angular entre 1 e 2.
$c/a < 3$	$c/a > 3$

Onde: P é a carga aplicada; c é o comprimento da trinca; a é a semidiagonal da impressão; l=a+c.

Em 1990, Fantozzi et al <sup>[57]</sup> propuseram uma equação universal (Eq. 2.5), válida para qualquer perfil de trinca, que obteve resultados bastantes coerentes com os obtidos por outras equações ou mesmo por outros métodos de determinação da tenacidade.

$$K_{Ic} = \frac{\left(\frac{c}{a}\right)^{(c/18a)-1,51}}{\left(\frac{\phi}{Hd^{1,72}}\right)\left(\frac{H}{E\phi}\right)^{0,4}} \alpha \quad (2.5)$$

$$\alpha = 14 \left[ 1 - 8 \left( \frac{4\nu - 0,5}{1 + \nu} \right)^{4,7} \right]$$

onde:

$K_{Ic}$  = tenacidade à fratura do material (MPa m<sup>1/2</sup>);

H= dureza Vickers (GPa);

$\phi$  = fator de constrição;

$\alpha$  = constante para o material, em função da razão de Poisson;

a = meia diagonal da impressão (m);

c = l+a, onde l é o comprimento da trinca (m).

A obtenção da tenacidade à fratura por impressão Vickers possui grandes vantagens, como: o uso de amostras de pequenas dimensões onde outros teste não seriam possíveis de serem realizados; a preparação é simples, sendo apenas necessária uma superfície plana e polida. A pirâmide de diamante para a impressão Vickers é a mesma usada para testes de dureza; a medida da trinca pode ser feita em microscópio óptico sem grandes dificuldades, além da rapidez e baixo custo.

Apesar dessas vantagens, existem várias desvantagens: a precisão com que a trinca é medida; todas as teorias propostas na literatura assumem que as trincas são formadas durante o ensaio de dureza, o que pode não ser verdadeiro para todos os materiais; a quantidade de equações propostas pela literatura e a discrepância de resultados obtidos a partir de impressões Vickers e por outros métodos convencionais <sup>[53]</sup>.

### 2.7.3. Tenacidade à fratura em $\text{Si}_3\text{N}_4$

Como todos os materiais cerâmicos, o nitreto de silício é frágil. Essa limitação levou a um crescente interesse na tenacificação deste material <sup>[58]</sup>.

Alguns fatores influenciam a tenacidade à fratura do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , como temperatura, fase secundária, razão de aspecto dos grãos, tensão residual, dentre outros <sup>[58]</sup>.

Becher et al <sup>[59]</sup> relatou que no final dos anos 70 a tenacidade à fratura do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  era dependente da quantidade de fases  $\alpha$  e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  presentes no pó de partida. Entretanto, verificou-se em  $\text{Si}_3\text{N}_4$  comerciais, que o valor da tenacidade à fratura era melhor no caso onde trincas se propagavam em planos paralelos ao eixo de aplicação da carga durante a sinterização por prensagem a quente. Isso sugeriu alguma dependência com a textura do material.

Mais tarde, nos meados de 80, foi introduzido o conceito de tenacificação a partir da introdução de whiskers, similares em formato aos grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Os resultados foram positivos; houve um aumento significativo na tenacidade do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [59].

A melhora no desempenho do material, quanto a tenacidade à fratura, é o objetivo de pesquisas atuais. O design microestrutural possui papel determinante para obtenção de melhores valores de tenacidade à fratura. O controle de parâmetros de sinterização e aditivos faz com que se obtenha corpos densos e com um melhor conjunto de propriedades mecânicas [59].

Os principais mecanismos de tenacificação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são o ponteamento, destacamento e deflexão das trincas [58].

A razão de aspecto dos grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tem papel fundamental na tenacidade à fratura do material. Quanto maior a razão de aspecto, maior a tenacidade à fratura, pois a deflexão da trinca consome mais energia [60]. A Fig. 2.20 ilustra a deflexão da trinca com duas razões de aspecto diferentes. A deflexão no primeiro caso é mais difícil. A presença de grãos alongados de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é fator determinante da tenacidade à fratura, embora não seja o único deles [1,61].

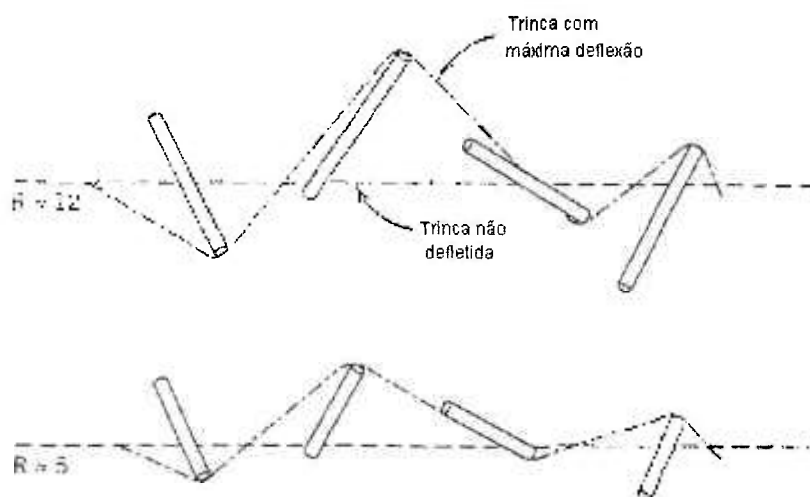


Figura 2.20 – Influência da razão de aspecto na deflexão da trinca [1]

A tensão residual provocada pela diferença de coeficiente de expansão térmica entre a matriz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e a fase secundária também determina o comportamento do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  quanto a tenacidade à fratura. A trinca pode se propagar pelos contornos de grãos ou através do grão dependendo da tensão associada ao material [62].

### 3. Objetivo

As boas propriedades dos materiais à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se deve em grande parte à microestrutura. O processamento e os aditivos utilizados possuem papel determinante para obtenção de corpos densos, com propriedades específicas.

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da adição de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na sinterização sem pressão do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

A cinética de sinterização é estudada para determinar a efetividade das diferentes combinações de aditivos. A microestrutura e as propriedades mecânicas (dureza e tenacidade à fratura) são estudadas para verificar a influência dos aditivos e fases presentes nas propriedades do material.

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1. Materiais

Para o estudo do sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  foram utilizadas as seguintes materiais primas :

- ✓  $\text{Si}_3\text{N}_4$  – M11 H.C.Starck – Alemanha, com 92,7% de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  , obtido por reação direta do silício metálico. A Tab. 4.1 apresenta o teor dos elementos existentes no pó , segundo o fornecedor.

**Tabela 4.1- Teor dos elementos presentes no pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$**

Elemento	Quantidade
N	38,99%
C	0,17%
O	1,14%
Fe	13ppm
Al	380ppm
Ca	35ppm

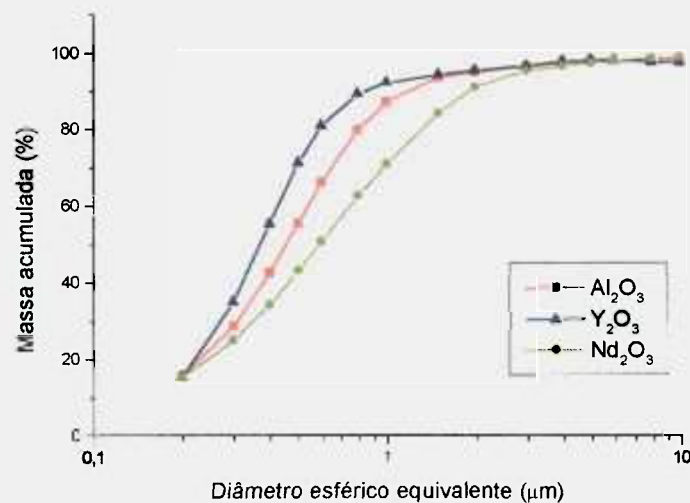
- ✓  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – Aldrich Chemical – Estados Unidos, com pureza superior que 99,99%.
- ✓  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Alupalux 39 – Alcoa, com menos de 200ppm de impurezas.
- ✓  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  – obtido a partir da calcinação do carbonato de neodímio, proveniente da extinta Nuclemon, a  $750^\circ\text{C}$  por 15 min. A temperatura de calcinação foi determinada por dados obtidos por Análise Térmica Diferencial (DTA), em equipamento NETZSCH, modelo STA 409C/7/E.

Para a determinação da superfície específica dos pós de partida, foi utilizada a técnica BET. O método consiste em determinar a quantidade de gás adsorvida em função da pressão parcial. O equipamento usado é da marca Micromeritics modelo ASAP 2010. A Tab. 4.2 apresenta as medidas de área de superfície específica para as materias primas utilizadas.

**Tabela 4.2. Área de superfície específica das matérias primas utilizadas**

Material	Área de Superfície Específica (m <sup>2</sup> /g)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	14,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,6
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,7
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,0

A distribuição granulométrica das matérias primas (Fig. 4.1) foi feita por análise de sedimentação. Utilizou-se o equipamento Sedigraph modelo 5100 versão 3.07.

**Figura 4.1 – Distribuição granulométrica dos aditivos**

Obteve-se uma distribuição bastante homogênea dos pós, com diâmetro médio de aproximadamente 0,50 µm.

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Metodologia

O fluxograma, Fig. 4.2, apresenta de forma sucinta os procedimentos adotados para a preparação e caracterização das amostras.

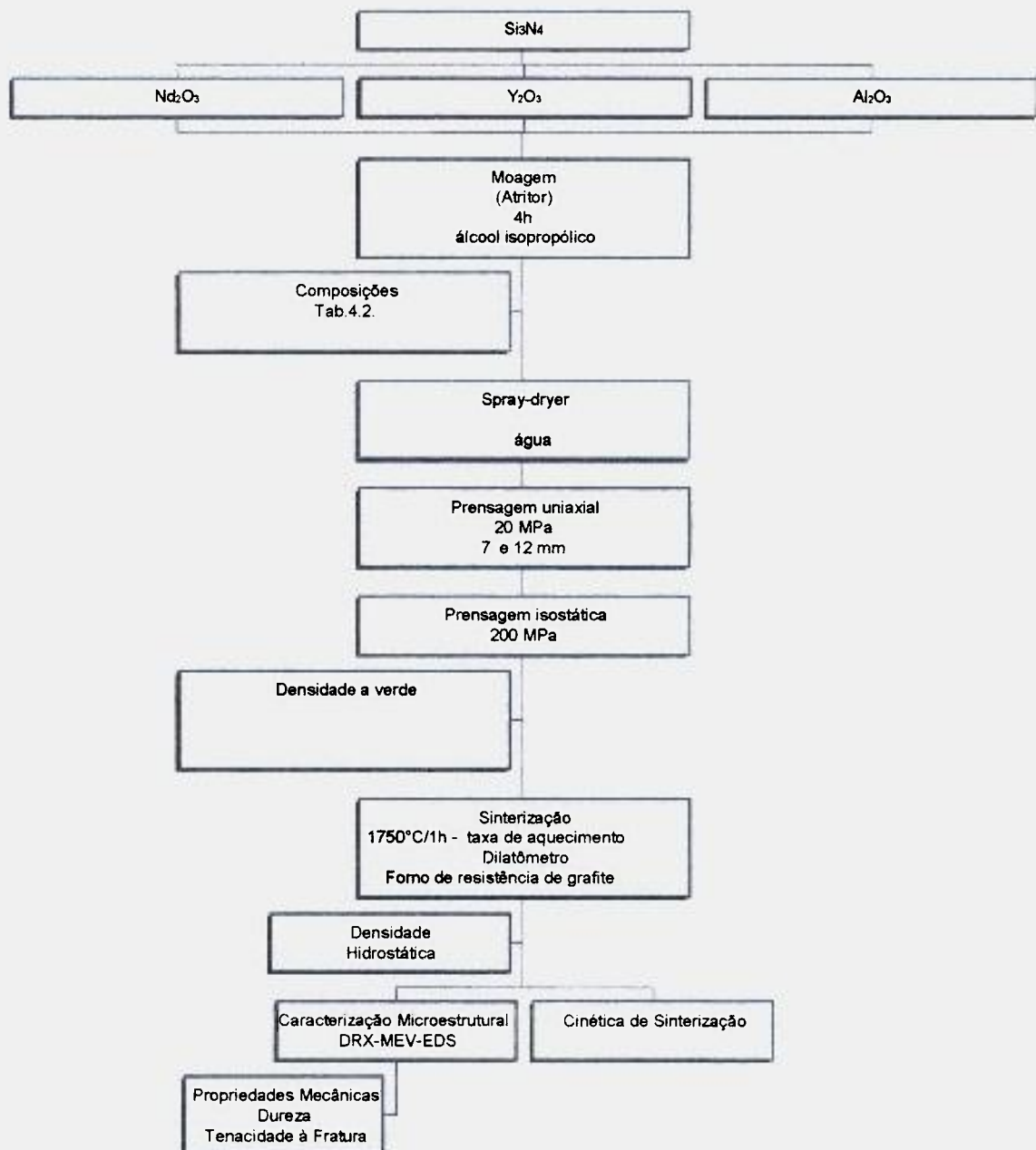


Figura 4.2 – Procedimentos adotado para preparação das amostras

#### 4.2.2. Processamento das Matérias Primas

Foram preparadas várias composições, divididas em 4 séries, de acordo com a quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Em todas as composições manteve-se constante a razão 9:1 em massa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e aditivos.

As amostras das série 1 possuem 6% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e as amostras das séries 2, 4%. Com as amostras das séries 1 e 2 estudou-se as propriedades mecânicas do material.

As amostras da série 3 possui 2% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e as amostras da série 4 são as amostras sem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Todas as composições foram moídas em moinho de alta energia (Atritor) por 4 horas e rotação de 300 rpm, de acordo com estudos prévios. Utilizou-se vaso e esferas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e meio líquido para moagem álcool isopropílico.

Após a moagem, as composições foram secas em estufa a  $90^\circ\text{C}$  por 8 horas e foram preparadas soluções em água destilada do pó desaglomerado e seco em spray-dryer.

Os pós foram conformados como cilindros em matriz metálica de 15 ou 7mm uniaxialmente com cargas de 20MPa e com carga de 200MPa, isostaticamente.

Os corpos de prova foram medidos com auxílio de micrômetro e a densidade verde determinada pelo método geométrico.

### 4.2.3. Sinterização

A sinterização foi realizada por 2 processos, ambos sem aplicação de pressão.

A cinética de densificação foi estudada em dilatômetro marca NETZSCH modelo DIL 402 E/7. Foram usados tubo, porta amostra e haste de contato de grafite e fluxo de N<sub>2</sub>. As amostras foram aquecidas até 1750°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min em uma zona homogênea de temperatura, onde permaneceu por 1 hora. A variação de comprimento ( $\Delta L$ ) é medida por um sensor indutivo.

As amostras foram sinterizadas em forno de resistência de grafite (Astro) em atmosfera de N<sub>2</sub>, com taxa de aquecimento de 20°C/min, patamar de 1h a 1750°C e taxa de resfriamento de 30°C/min. O cadinho utilizado foi de grafite e as amostras foram colocadas sobre uma placa BN para evitar contato com outros elementos.

### 4.2.4. Caracterização do material sinterizado

A densidade aparente foi calculada pelo método de Archimedes, usando como meio líquido água destilada, de acordo com a Eq. 4.1. Ms, Mi, e Mu são massa seca, massa imersa e massa úmida, respectivamente e  $\rho$  é a densidade da água na temperatura do ensaio.

$$d = \frac{M_s}{(M_u - M_i)} \rho_{H_2O} \quad (4.1)$$

As massas foram obtidas em balança analítica, marca Metler, modelo H 315 com precisão 10<sup>-4</sup>g. Para o cálculo das densidades teóricas de cada composição foi utilizada a regra das misturas, Eq. 4.2, onde X é a propriedade desejada, no caso a densidade, p<sub>i</sub> é fração mássica e xi é a propriedade teórica

tabelada <sup>[19]</sup>. As densidades tabeladas para os materiais utilizados estão apresentadas na Tab.4.3.

$$\frac{1}{X} = \sum \frac{\%pi}{xi} \quad (4.2)$$

**Tabela 4.3 – Densidades teóricas dos materiais utilizados <sup>[19]</sup>**

	D <sub>teórica</sub> (g/cm <sup>3</sup> )
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,98
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,24
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,01

#### 4.2.5. Fases Cristalinas

Para a determinação das fases cristalinas presentes foram realizadas análises por difração de raios X. O equipamento utilizado é da marca Rigaku, modelo DMAX-2000. A radiação utilizada é Cu K<sub>α1</sub> e filtro de Ni.

Para a análise por difração de raios X, foram feitos cortes longitudinais nas amostras, de maneira a se obter resultados representativos do interior das amostras.

#### 4.2.6. Microestrutura

Para a análise microestrutural das amostras foi usada microscopia eletrônica de varredura; o equipamento utilizado é da marca Philips, modelo XL30.

A preparação das amostras para análise em microscópio eletrônico de varredura envolve várias etapas. Primeiro as amostras cilíndricas são cortadas longitudinalmente e embutidas em resina acrílica a frio. Para obter uma

superfície plana, as amostras sofrem um desbaste manual com SiC 600 mesh como abrasivo, sobre uma placa de vidro fosco. Com a superfície plana, inicia-se o polimento com pastas de diamante de diferentes granulometrias (de 15 $\mu$ m até 1 $\mu$ m). Durante o polimento, há um acompanhamento constante das amostras por microscópio óptica. O objetivo é controlar o comportamento das amostras quanto a riscos e arrancamentos.

Após a etapa de polimento as amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados, para verificar a homogeneidade de distribuição das fases. Para tanto, as amostras foram coladas em suporte apropriado e recobertas com carbono.

Para revelar a microestrutura foi feito ataque em equipamento de corrosão por plasma. O gás usado foi o SF<sub>6</sub> (hexafluoreto de enxofre) por 1 a 2 minutos, dependendo da composição. Novamente as amostras foram recobertas com carbono e observadas em MEV.

Foram obtidas micrografias de várias regiões para determinar a distribuição de tamanho de grão pelo *software* de análise de imagens, Quantikov.

#### 4.2.7. Propriedades mecânicas a temperatura ambiente

As propriedades foram avaliadas por ensaio de dureza Vickers.

A determinação da carga crítica foi realizada aplicando-se cargas de 10 a 100 N, por 15 segundos na superfície polida das amostras da série 2, por ser representativo das amostras de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com alta densidade.

Determinada a carga crítica, foram realizadas 10 impressões em cada amostra, mantendo uma distância de pelo menos 2 vezes e meia o tamanho das trincas. Logo após a realização das impressões, foram feitas as medidas

das diagonais e comprimentos de trincas em microscópio óptico Olympus ATM II usando o programa de análise de imagens LEICA Quantimet 600HR.

A dureza foi determinada segundo a Eq. 4.3.

$$H_v = \frac{P}{A} = \frac{2P \operatorname{sen}(136^\circ / 2)}{d^2}$$
$$H_v = \frac{1,8544P}{d^2} \quad (4.3)$$

onde:  $H_v$  = dureza Vickers (GPa)

$P$  = carga aplicada (N)

$A$  = área da impressão Vickers ( $\text{m}^2$ )

$d$  = diagonal da impressão Vickers (m)

Como apresentado no item 2.7.2, o cálculo da tenacidade a fratura por impressão Vickers, envolve um grande número de equações. Para a escolha da equação, foi determinado o tipo de trinca formado no material, experimentalmente. Para essa determinação, as amostras foram desbastadas com pasta de diamante de granulometria  $15\mu\text{m}$  e observadas em MEV. A Fig. 4.3 apresenta a impressão Vickers após o desbaste em pasta de diamante  $15\mu\text{m}$  onde fica claro a região de deformação que caracteriza o tipo de trinca como sendo radial-mediana (ou half-penny).

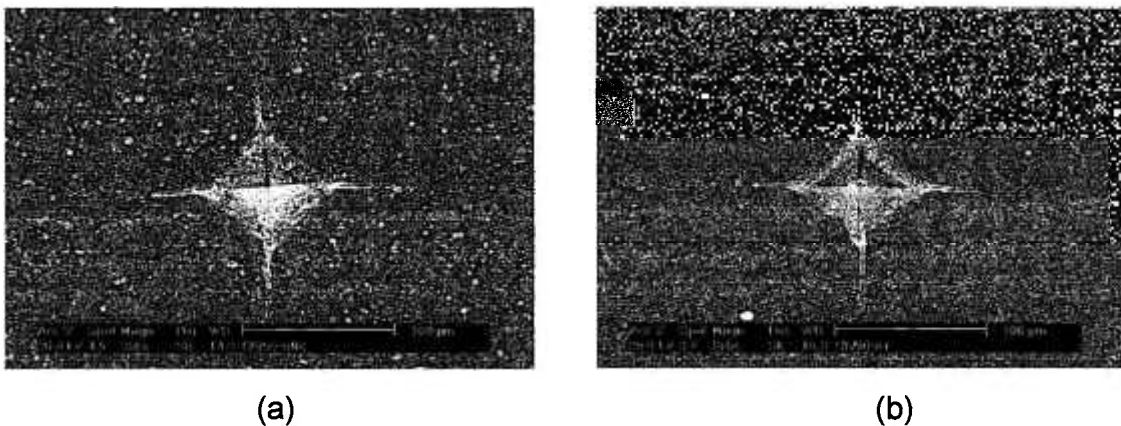


Figura 4.3 – Micrografias eletrônicas de varredura das impressões Vickers após desbaste em pasta de diamante  $15\mu\text{m}$ : (a) 90-6Nd e (b) 90-6Y

Para este tipo de trinca, usou-se a equação de Antis <sup>[63]</sup>.

$$K_{Ic} = 0,016 \left( \frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \left( \frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (4.4)$$

onde:  $K_{Ic}$  = tenacidade a fratura do material (MPa.m<sup>1/2</sup>)

$E$  = Módulo de Young do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (GPa)

$H_v$  = Dureza Vickers (GPa)

$P$  = carga aplicada (N)

$c = l+a$ , onde  $a$  é a diagonal da impressão Vickers e  $l$  é o comprimento da trinca (m).

Para efeito de comparação, foi calculada a tenacidade à fratura pela Eq. 2.5 , proposta por Fantozzi et al <sup>[57]</sup>. A vantagem é que esta equação é válida para qualquer perfil de trinca.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Composições Estudadas

As composições foram divididas de acordo com a quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e são apresentadas na Tab.5.1.

**Tabela 5.1. Composições estudadas**

Série	Amostra	$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$
1	90-2Y2Nd	90	6	2	2
1	90-3Y1Nd	90	6	3	1
1	90-1Y3Nd	90	6	1	3
1	90-4Y	90	6	-	4
1	90-4Nd	90	6	4	-
2	90-6Y	90	4	6	-
2	90-6Nd	90	4	-	6
2	90-3Y3Nd	90	4	3	3
3	90-8Y	90	2	8	-
3	90-8Nd	90	2	-	8
3	90-6Y2Nd	90	2	6	2
3	90-4Y4Nd	90	2	4	4
3	90-2Y6Nd	90	2	2	6
4	90-8Y2Nd	90	-	8	2
4	90-2Y8Nd	90	-	2	8
4	90-5Y5Nd	90	-	5	5

Foram compactadas amostras com diâmetro de 7 e 15mm, por prensagem uniaxial e isostática, com carga de 50 e 200MPa, respectivamente. A densidade a verde foi calculada pelo método geométrico. Os valores obtidos são apresentados na Tab.5.2, e são constantes para todas as amostras.

**Tabela 5.2-Densidades téorica e a verde das amostras com 7 e 15mm de diâmetro.**

Série	Amostra	Dt (g/cm <sup>3</sup> )	D <sub>verde</sub>	%Dt	D <sub>verde</sub>	%Dt
			φ7mm (g/cm <sup>3</sup> )	φ7mm	φ15mm (g/cm <sup>3</sup> )	φ15mm
1	90-2Y2Nd	3,30	1,82	55	1,82	55
1	90-3Y1Nd	3,30	1,89	57	1,86	56
1	90-1Y3Nd	3,31	1,84	56	1,88	57
1	90-4Y	3,29	1,86	57	1,85	56
1	90-4Nd	3,31	1,87	56	1,88	57
2	90-3Y3Nd	3,32	1,89	57	1,88	57
2	90-6Y	3,30	1,86	56	1,87	57
2	90-6Nd	3,34	1,87	56	1,86	56
3	90-4Y4Nd	3,34	1,83	55	1,83	55
3	90-8Y	3,31	1,89	57	1,85	56
3	90-8Nd	3,36	1,89	56	1,89	56
3	90-6Y2Nd	3,32	1,90	57	1,99	60
3	90-2Y6Nd	3,35	1,86	56	1,87	56
4	90-8Y2Nd	3,33	1,77	53	1,82	55
4	90-2Y8Nd	3,38	1,90	56	1,87	55
4	90-5Y5Nd	3,35	1,71	51	1,90	57

## 5.2. Sinterização

A seguir são apresentados os resultados referentes à etapa de sinterização.

### 5.2.1. Sinterização em Dilatômetro

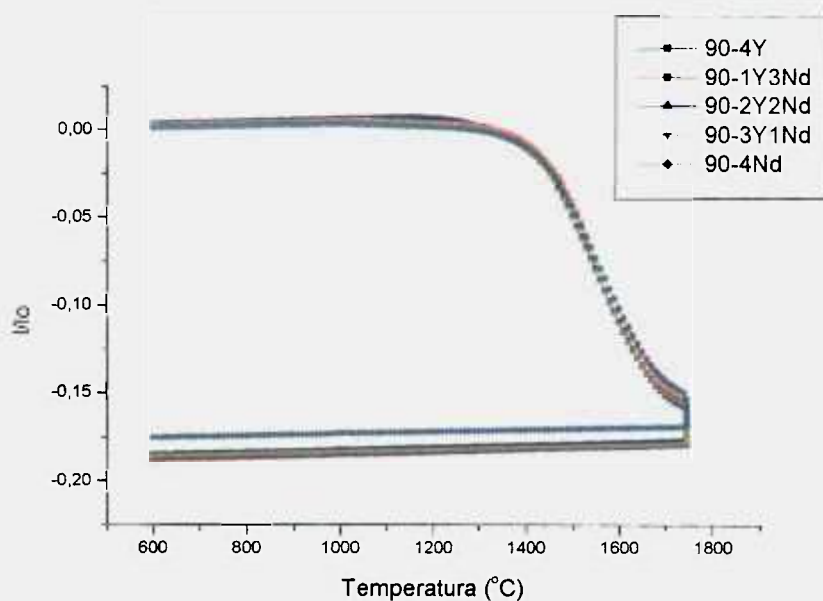
O tratamento térmico utilizado na sinterização em dilatômetro foi: taxa de aquecimento de 20°C/min até 1750°C, patamar de 1 hora e fluxo de N<sub>2</sub>. O resfriamento foi controlado até 500°C com taxa de 30°C/min. Com os dados obtidos durante este tratamento, foram traçadas curvas de: retração linear em

função da temperatura, taxa de retração em função do tempo e temperatura, e taxa de retração linear em função da densidade relativa.

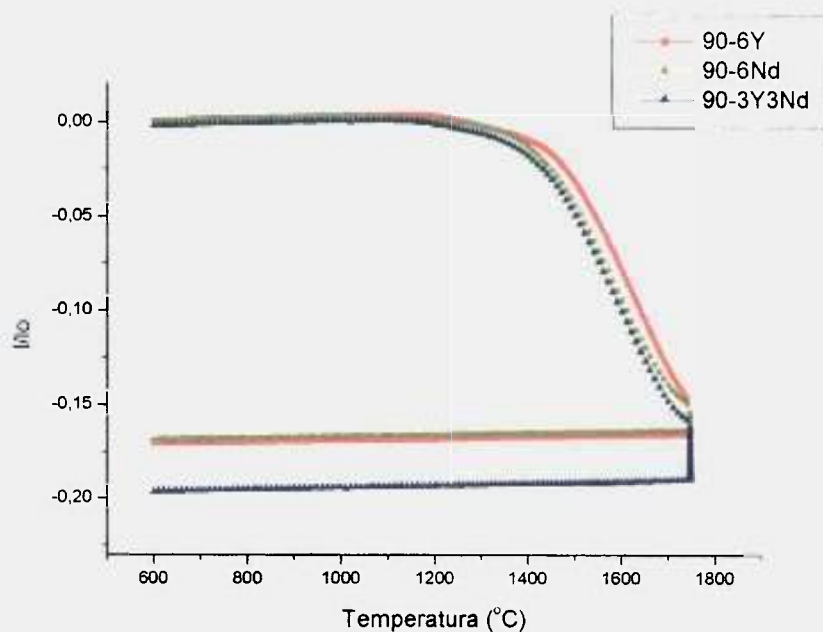
As curvas de retração linear em função da temperatura, Fig 5.1, apresentam comportamento bastante claro no que se refere a densificação em função da quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicionada. Existem três comportamentos: (i) as composições sem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com densificação muito pequena; (ii) as composições com 2% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possuem comportamento intermediário; e (iii) as composições com 4% ou 6% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com alta taxa de retração. Comparando as amostras contendo  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  com as contendo  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  observa-se que as amostras com  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  apresentam temperatura de início de retração inferiores às amostras com  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Tab.5.3). Esse comportamento é esperado, levando-se em consideração a temperatura mínima de formação de líquido para os sistemas binários  $\text{SiO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $1600^\circ\text{C}$  e  $\text{SiO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $1660^\circ\text{C}$ . Nas amostras onde há mistura dos dois óxidos a temperatura de início de retração é intermediária.

A análise das curvas de taxa de retração em função do tempo ( Fig. 5.2), permite observar que a retração ocorre devido a dois processos. O primeiro pico de retração, em menor temperatura, refere-se a formação de fase líquida e ao rearranjo das partículas. O segundo pico de retração, mais intenso e em temperatura mais elevada, refere-se ao processo de solução-reprecipitação, que é o principal mecanismo de densificação na sinterização via fase líquida.

A Tab. 5.3 apresenta as temperaturas de início de retração, de máxima retração devido ao rearranjo e ao processo de solução reprecipitação para todas as composições estudadas. As temperaturas foram obtidas a partir dos gráficos apresentados na Fig.5.2. Para as composições sem alumina, não foi possível identificar o pico de máxima retração devido ao rearranjo.

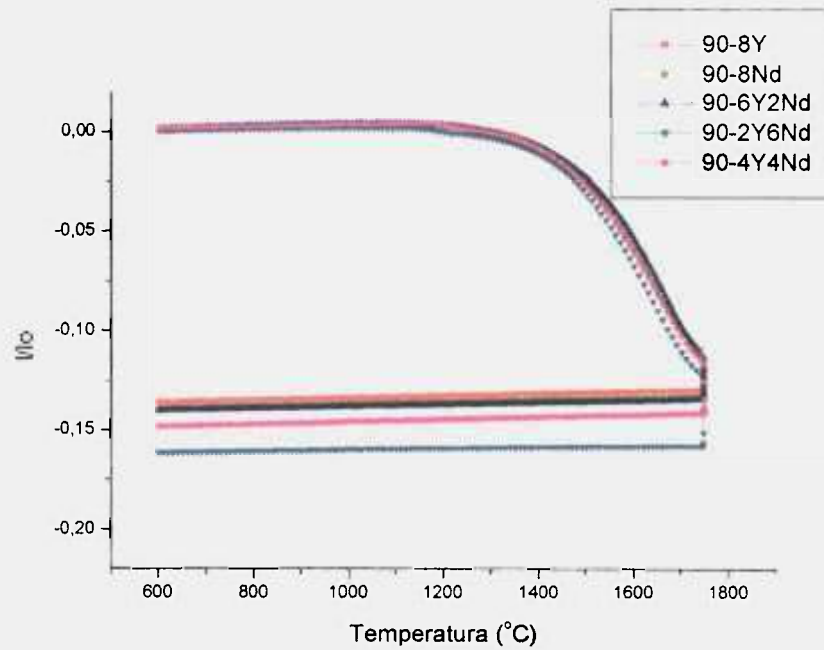


(a)

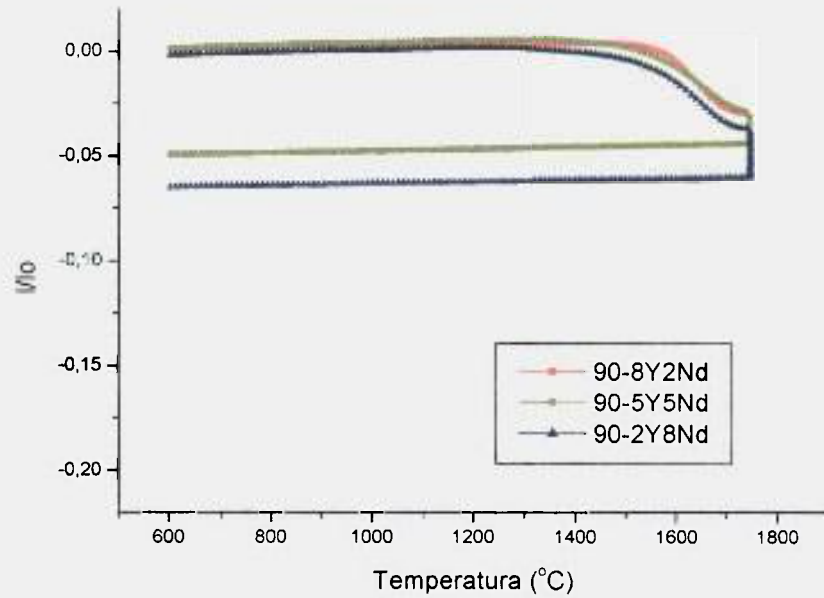


(b)

Figura 5.1 – Retração linear em função da temperatura de sintrização das amostras com: (a) 6% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b) 4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



(c)

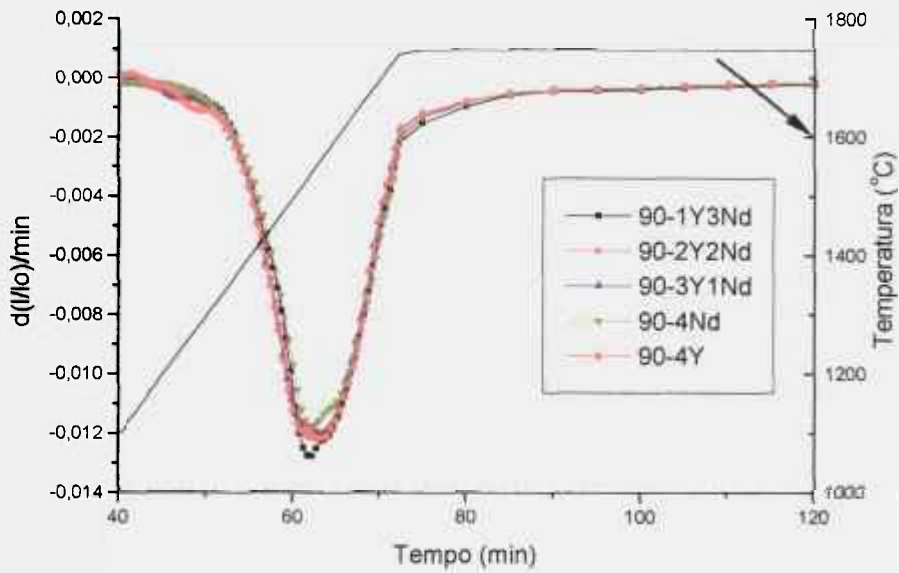


(d)

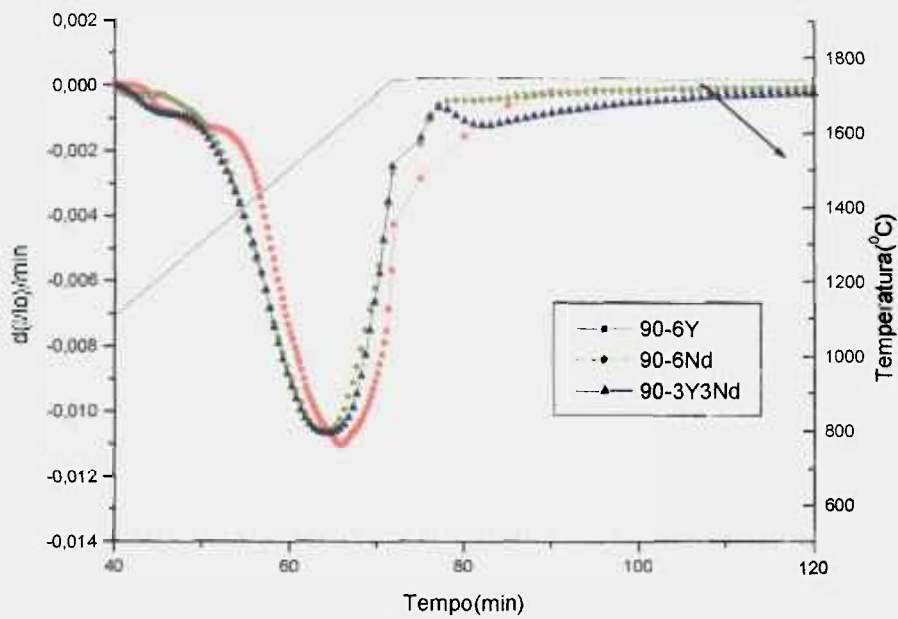
Figura 5.1. – Retração linear em função da temperatura de sinterização das amostras com: (c) 2%  $Al_2O_3$ ; (d) sem  $Al_2O_3$ .

**Tabela 5.3 – Temperatura de início e máxima retração para as composições sinterizadas em dilatômetro.**

Série	Amostra	Temperatura de início de retração (°C)	Temperatura de máxima taxa de retração	
			Rearranjo (°C)	Solução – reprecipitação (°C)
1	90-2Y2Nd	1150	1185	1550
1	90-3Y1Nd	1080	1220	1560
1	90-1Y3Nd	1090	1160	1535
1	90-4Y	1170	1270	1560
1	90-4Nd	1050	1110	1530
2	90-3Y3Nd	1085	1200	1580
2	90-6Y	1190	1200	1620
2	90-6Nd	1000	1050	1590
3	90-4Y4Nd	1160	1200	1650
3	90-8Y	1150	1250	1650
3	90-8Nd	1100	1190	1630
3	90-6Y2Nd	1100	1250	1670
3	90-2Y6Nd	1130	1190	1650
4	90-8Y2Nd	1500	-	1650
4	90-2Y8Nd	1300	-	1650
4	90-5Y5Nd	1400	-	1650

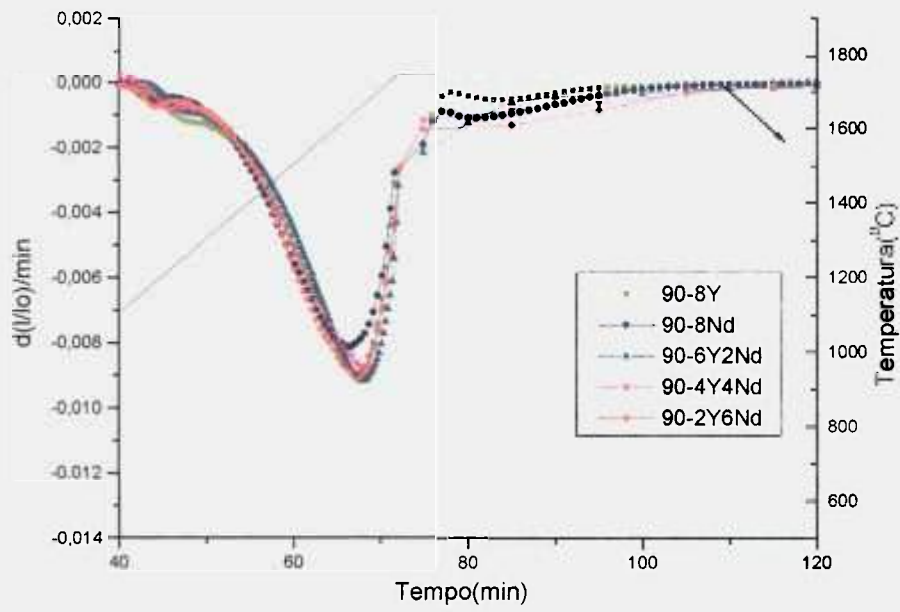


(a)

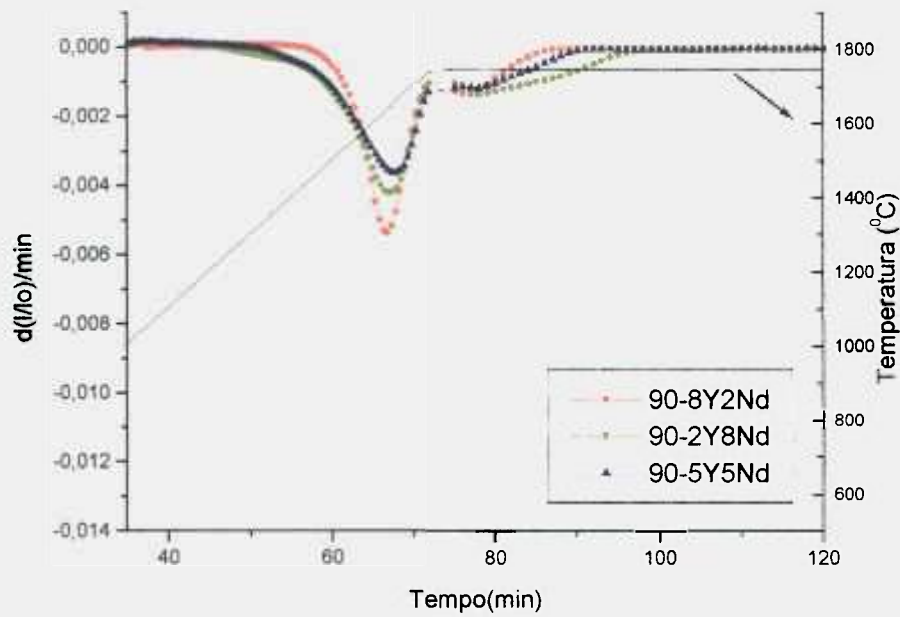


(b)

Figura 5.2. – Taxa de retração em função do tempo das amostras com: (a) 6% de  $Al_2O_3$ ; (b) 4%  $Al_2O_3$ ;



(c)



(d)

Figura 5.2. – Taxa de retração em função do tempo das amostras com: (c) 2% de  $Al_2O_3$ ; (d) sem  $Al_2O_3$

Nas curvas de retração em função da temperatura observa-se que o processo de densificação ocorre durante o aquecimento e continua durante o patamar e que variação na temperatura de início de retração é função do aditivo adicionado.

As composições com 2% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentam retração reduzida. Com exceção da composição 90-4Y4Nd, todas apresentam densidades muito baixas ( $\sim 80\% \text{Dt}$ ).

As composições sem alumina apresentaram baixíssimas retração e densidade final ( $\sim 65\% \text{Dt}$ ).

A  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possui a característica de diminuir a viscosidade da fase líquida que se forma durante a sinterização. Portanto a baixa densificação apresentada pelas composições sem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se deve à alta viscosidade do líquido formado <sup>[64]</sup>.

Com base nos resultados para as diversas composições pode-se afirmar que as amostras das séries 1 e 2 (6% e 4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) são as que apresentaram adequadas a viscosidade do líquido formado durante a sinterização e solubilidade dos grãos  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , já que a quantidade total de aditivos permaneceu constante (10% em massa).

A Fig. 5.3 apresenta o diagrama de fases do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , com a região formadora de vidro delimitada e as composições estudadas <sup>[38]</sup>. O sistema em estudo possui quatro aditivos, mas na ausência de um diagrama quaternário do sistema, optou-se por considerar o vértice referente à  $\text{Y}_2\text{O}_3$  como a mistura das terras raras. Para sistemas com outras terras raras os diagramas são similares <sup>[38]</sup>.

O estudo dos sistemas binários  $\text{SiO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$  é bastante restrito, devido a ausência de equipamentos que alcancem a temperatura necessária (temperaturas superiores  $1800^\circ\text{C}$ ) para formação de líquido homogêneo e com baixa viscosidade. Portanto para as composições sem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a temperatura

eutética binária é aproximadamente  $1700^{\circ}\text{C}$  (baseando-se nos sistemas binários  $\text{SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ), impossibilitando a formação de líquido, com baixa viscosidade, na temperatura de início de densificação, tornando inviável o primeiro pico de retração, referente ao rearranjo. Sem o líquido não há molhamento dos grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , tornando difícil o processo de densificação por solução-reprecipitação.

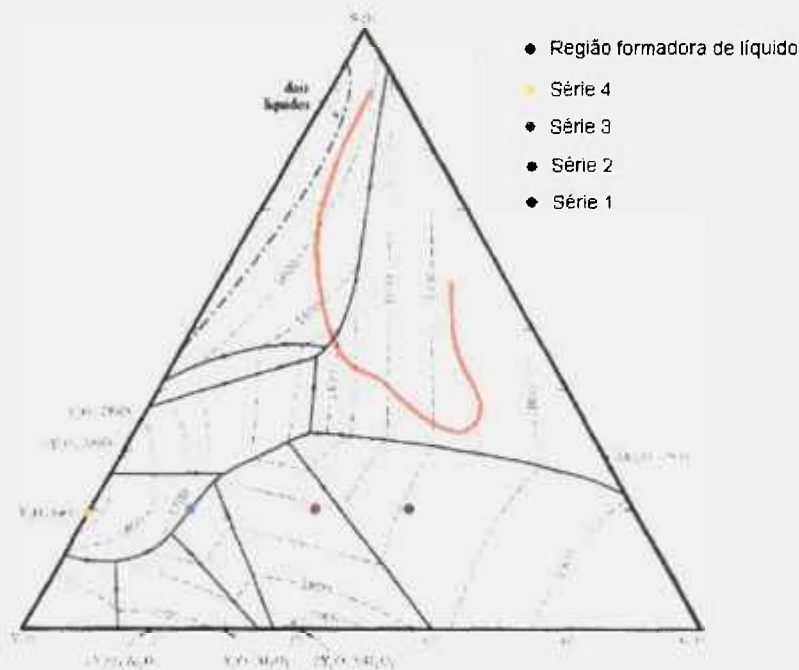


Figura 5.3. Diagrama de fases do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [38]

Em outro extremo tem-se as composições com 6% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que por estarem em uma região mais próxima à região do eutético ternário, possuem maior quantidade de líquido, alcançando maiores densidades.

As densidades obtidas são apresentadas na Tab. 5.4.

**Tabela 5.4 – Densidades referentes a sinterização em dilatômetro.**

Série	Amostra	$\rho_{teórica}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{hidrostática}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Dt (%)
1	90-2Y2Nd	3,30	3,21	97
1	90-3Y1Nd	3,30	3,24	98
1	90-1Y3Nd	3,30	3,11	94
1	90-4Y	3,29	3,08	94
1	90-4Nd	3,31	3,06	92
2	90-3Y3Nd	3,32	3,24	98
2	90-6Y	3,30	3,17	96
2	90-6Nd	3,34	3,23	97
3	90-4Y4Nd	3,34	2,68	80
3	90-8Y	3,31	2,86	86
3	90-8Nd	3,36	2,88	86
3	90-6Y2Nd	3,32	2,85	86
3	90-2Y6Nd	3,35	2,80	84
4	90-8Y2nd	3,33	2,21	66
4	90-2Y8Nd	3,38	2,41	71
4	90-5Y5Nd	3,35	2,25	67

Foram traçadas curvas da taxa de retração em função da densidade relativa para todas as composições (Fig. 5.4). A variação no início de cada curva é devida à diferença de densidade à verde das amostras.

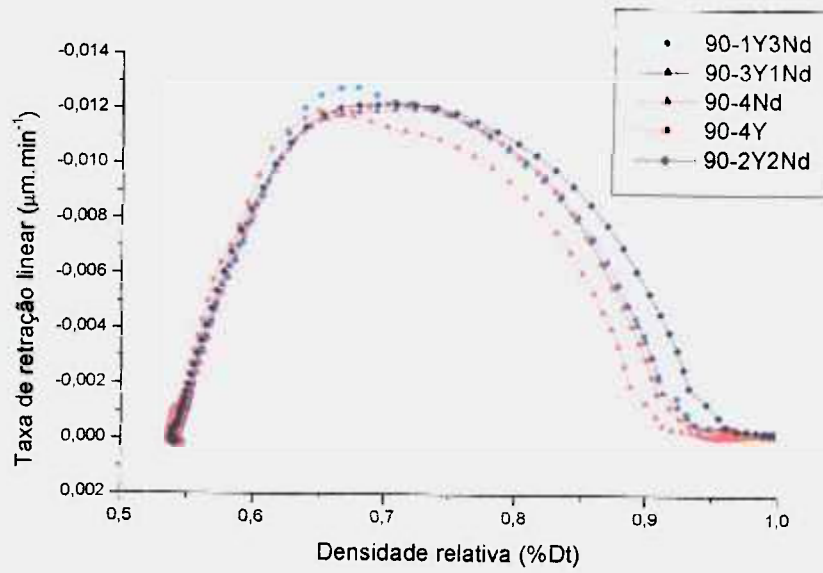
As curvas referentes as amostras com 4 e 6% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam perfil semelhante: altas taxas de densificação até atingir densidades relativas de ~70%. O principal processo densificante é a solução-reprecitação, mas a partir de densidades relativas de 70% há um decréscimo da taxa de retração, onde pode haver outros mecanismos agindo, como o crescimento de grão.

Deve-se observar que as curvas de taxa de retração em função da densidade relativa fornecem dados referentes a retração linear do material, não

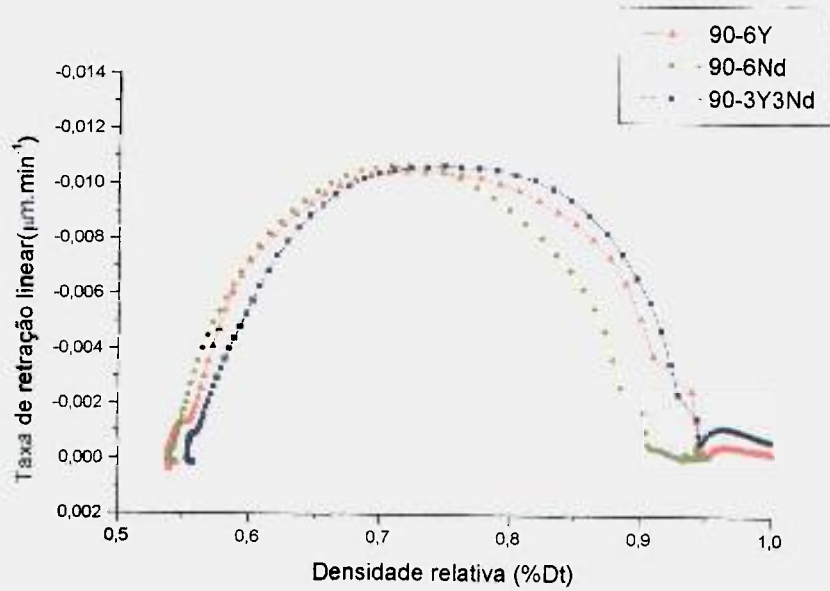
se leva em consideração a perda de massa que ocorre durante o processo. A densidade destas amostras foi calculada pelo método de Archimedes.

As amostras com 2% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentam perfil semelhante às amostras com 4 e 6% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entretanto a taxa de densificação é menor e o máximo ocorre em densidades relativas menores.

As amostras sem adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentam taxas de retração menores e a ausência de líquido com baixa viscosidade durante o processo de sinterização, faz com que as amostras não densifiquem. As máximas densidades obtidas não ultrapassam 70% da densidade teórica.

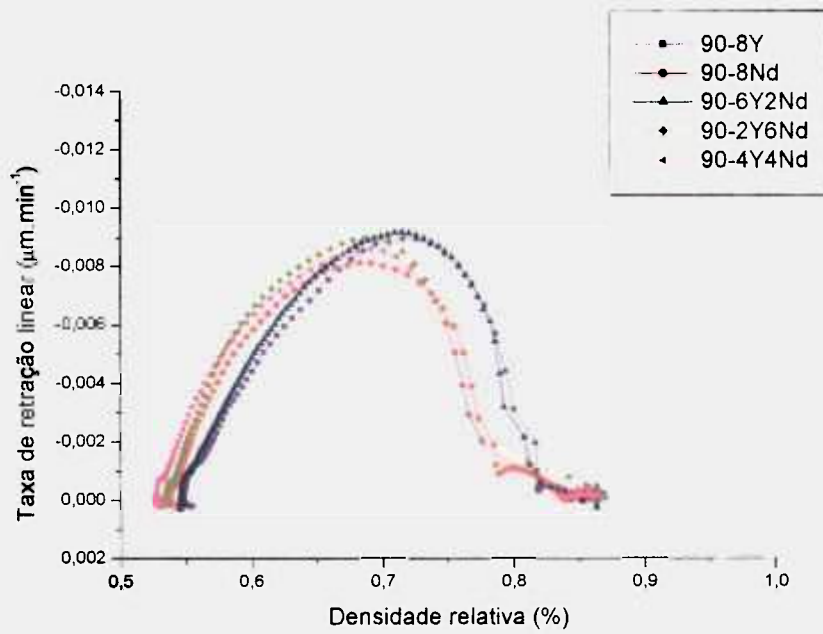


(a)

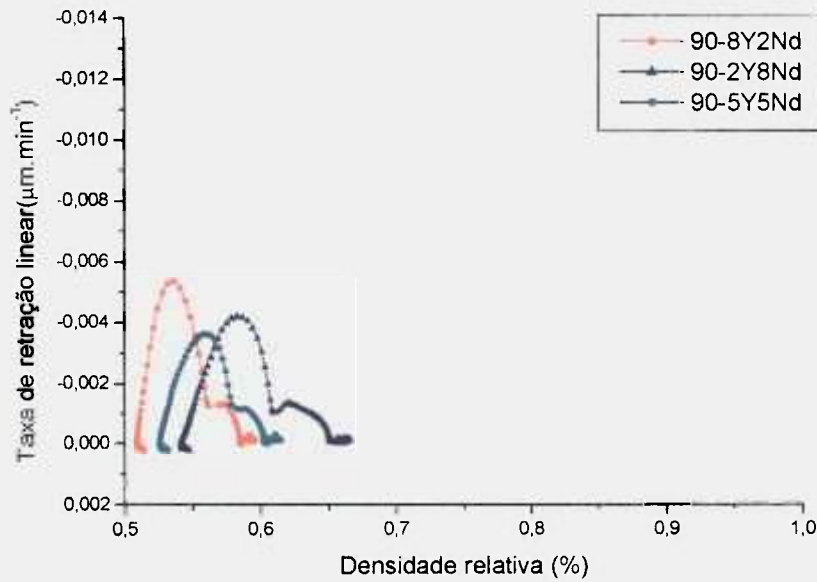


(b)

Figura 5.4 – Taxa de retração linear em função da densidade relativa: (a) série 1; (b) série 2.



(c)



(d)

Figura 5.4 – Taxa de retração linear em função da densidade relativa: (c) série 3; (d) série 4.

### 5.2.2. Densidade em forno de resistência de grafite

As densidades das amostras sinterizadas em forno de resistência de grafite são apresentadas na Tab. 5.5.

**Tabela 5.5. – Densidades teórica e hidrostática das amostras sinterizadas em forno de resistência de grafite.**

Série	Amostra	$\rho_{teórica}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{hidrostática}$ (g/cm <sup>3</sup> )	% $\rho_{teórica}$
1	90-2Y2Nd	3,30	3,19	97
1	90-3Y1Nd	3,30	3,19	97
1	90-1Y3Nd	3,30	3,20	97
1	90-4Y	3,29	3,20	97
1	90-4Nd	3,31	3,22	97
2	90-3Y3Nd	3,32	3,26	98
2	90-6Y	3,30	3,20	97
2	90-6Nd	3,34	3,18	95
3	90-4Y4Nd	3,34	3,24	97
3	90-8Y	3,31	2,70	82
3	90-8Nd	3,36	2,82	84
3	90-6Y2Nd	3,32	2,81	85
3	90-2Y6Nd	3,35	2,89	86
4	90-8Y2Nd	3,33	2,05	61
4	90-2Y8Nd	3,38	2,08	62
4	90-5Y5Nd	3,35	2,14	64

As densidades obtidas para as amostras das série 1 e 2 são, em geral, superiores às densidades das amostras das outras séries. A maior quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem papel fundamental na densificação. As amostras das séries 3 e 4 apresentaram densidades mais baixas não devido à temperatura de sinterização, mas devido ao tipo de aditivo usado em cada composição.

O efeito da adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é pronunciado, embora nas composições com 6% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a densidade obtida seja muito semelhante às densidades

obtidas com adição de 4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A composição com melhor densidade é a 90-3Y3Nd, com 4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Quanto a adição de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  como substituto da  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , nota-se que não há grande variação da densidade. Portanto a substituição da  $\text{Y}_2\text{O}_3$  por  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  é viável para obter corpos densos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

### 5.3. Difração de Raios X

Foram obtidos difratogramas de raios X das amostras sinterizadas em forno de resistência de grafite. As análises foram realizadas na superfície interna obtidas por cortes longitudinais das amostras. Observou-se que para todas as composições estudadas houve completa transformação  $\alpha \rightarrow \beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ , embora algumas delas não tenham densificado.

Nas amostras com maior quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (6%) não foram identificados picos de óxidos não dissolvidos, apenas traços de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , resultante da cristalização do líquido formado durante a sinterização. Nestas amostras, portanto, quase a totalidade de aditivos permaneceu amorfo após a sinterização. Esse resultado é condizente com o diagrama de fases do sistema, pois estas composições localizam-se em uma região mais próxima à região formadora de vidro e nestes casos é natural que os aditivos não se cristalizem durante o resfriamento.

As amostras com 4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentam traços de  $\text{Nd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , resultante da cristalização da fase líquida durante o resfriamento.

As amostras com 2% e sem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  também apresentaram completa transformação  $\alpha \rightarrow \beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ , entretanto a quantidade de fases secundárias cristalizadas e óxidos não dissolvidos é superior que para as outras amostras.

As amostras sem adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentaram fases secundárias de óxidos não reagidos e silicato ( $\text{NdSiO}_2\text{N}$ ).

Os difratogramas obtidos, assim como as fases identificadas são apresentados nas Fig. 5.5 a 5.8.

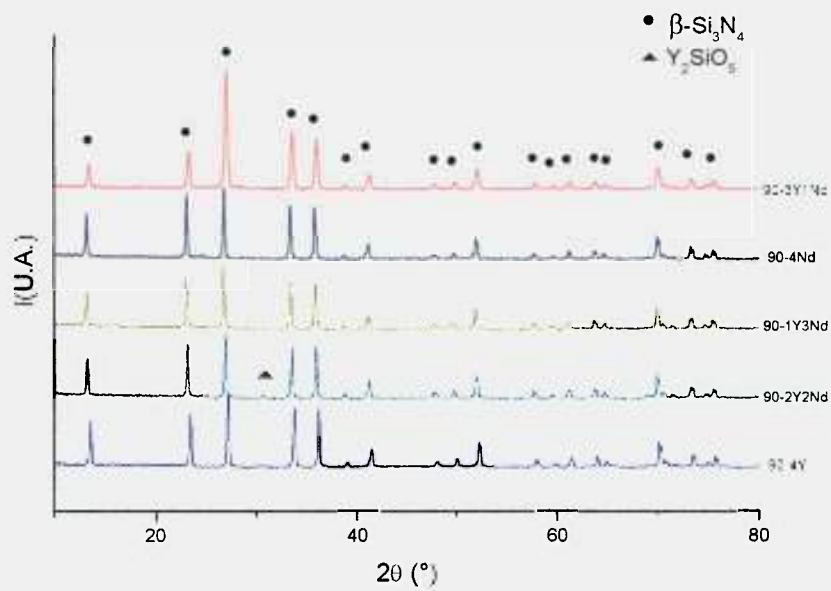


Figura 5.5 – Difratogramas de raios x das amostras da série 1, com 6% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

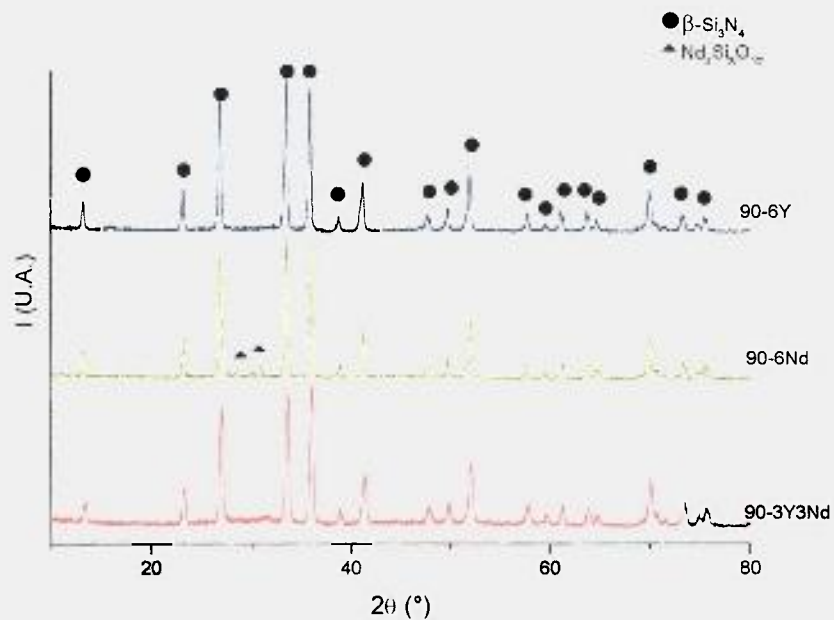


Figura 5.6 – Difratogramas de raios x referentes as amostras com 4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

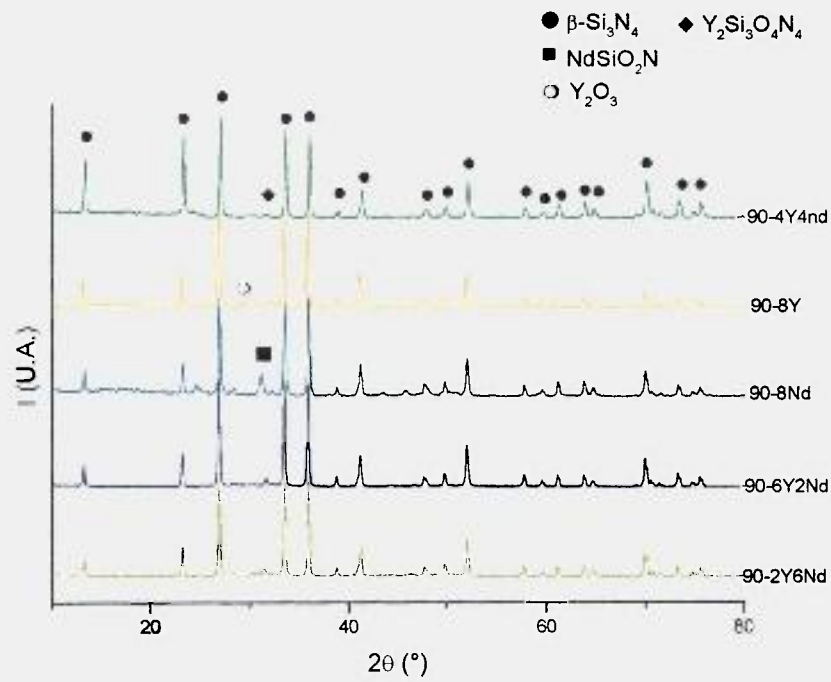


Figura 5.7 – Difratoogramas de raios x das amostras da série 3, com 2% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

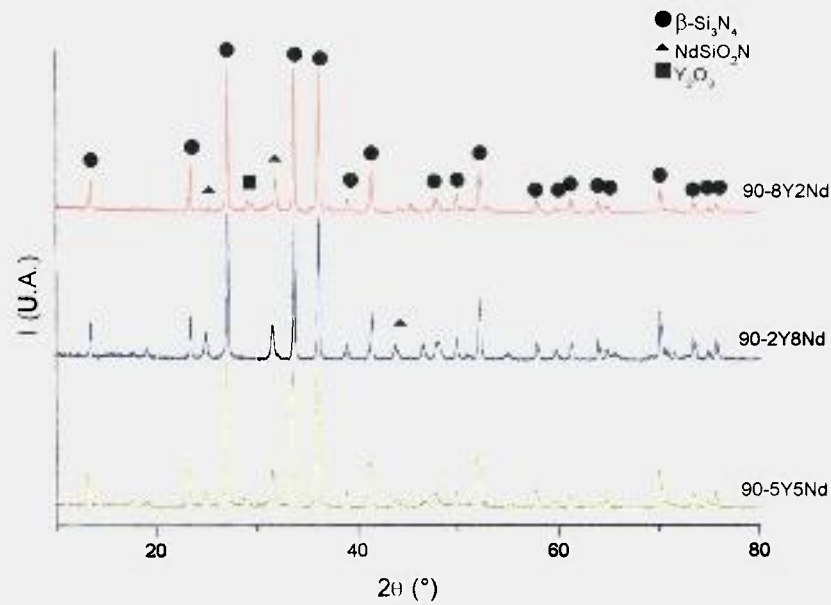


Figura 5.8 – Difratoogramas de raios x das amostras da série 4, sem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### **5.4. Microscopia eletrônica de varredura**

Foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura todas as amostras sinterizadas.

As amostras foram analisadas com e sem ataque. As imagens foram obtidas por elétrons retroespalhados, no caso das amostras sem ataque e por mistura de elétrons secundários e retroespalhados (mix) no caso das amostras atacadas.

A análise a partir de elétrons retroespalhados foi realizada nas amostras das séries 1 e 2 (6% e 4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O objetivo desta análise foi verificar a distribuição entre as fases presentes. As Fig. 5.9 e 5.10 apresentam micrografias sem ataque destas amostras. A região mais escura corresponde aos grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  e a região mais clara às fases contendo os aditivos. Observa-se boa homogeneidade entre as fases: os grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  estão uniformemente distribuídos na matriz formada pelos aditivos de sinterização.

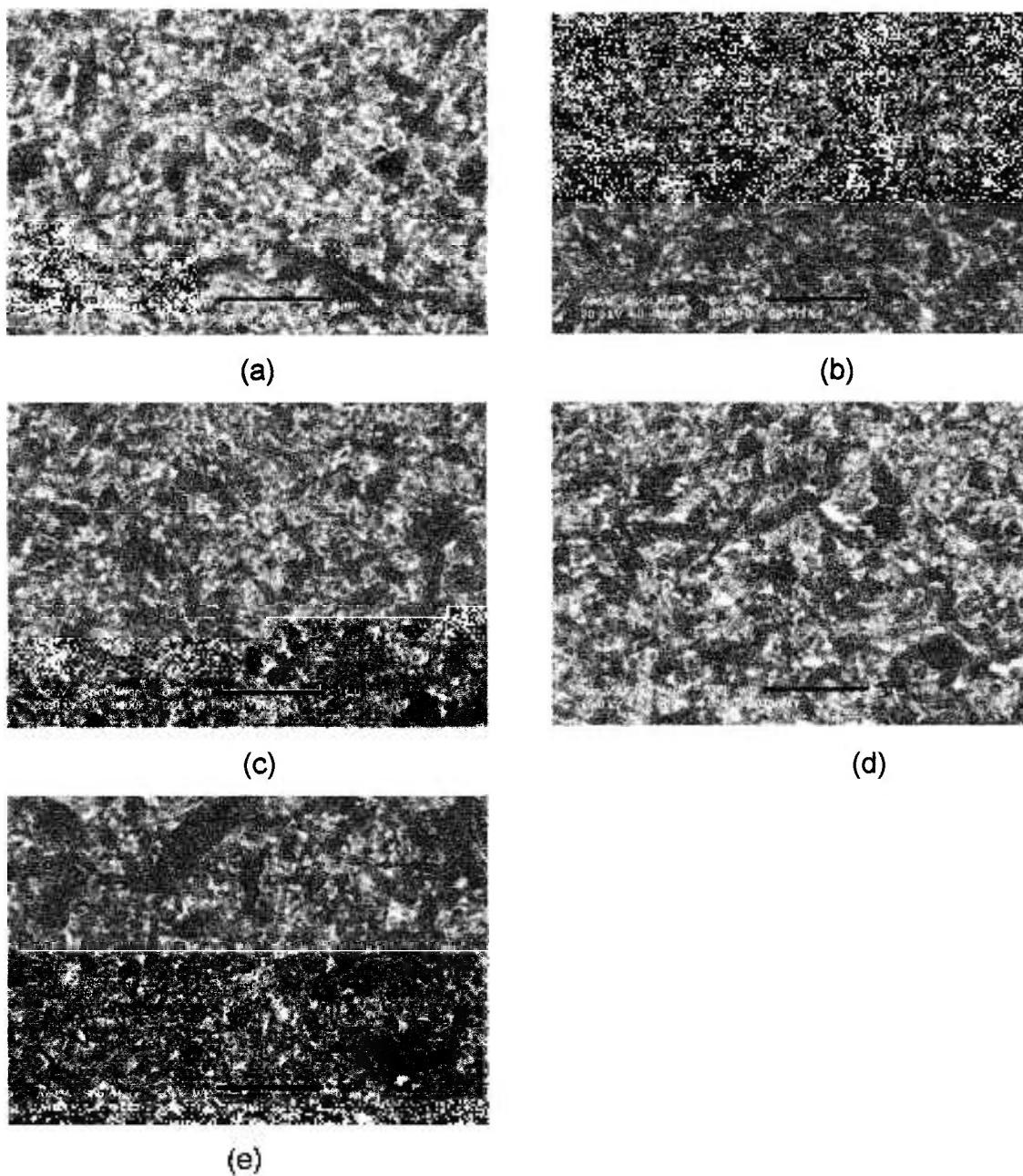


Figura 5.9 – Micrografias das amostras da série 1, com 6 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtidas com elétrons retroespalhados, em superfície polida : (a) 90-2Y2Nd; (b) 90-3Y1Nd; (c) 90-1Y3Nd; (d) 90-4Y; (e) 90-4Nd.

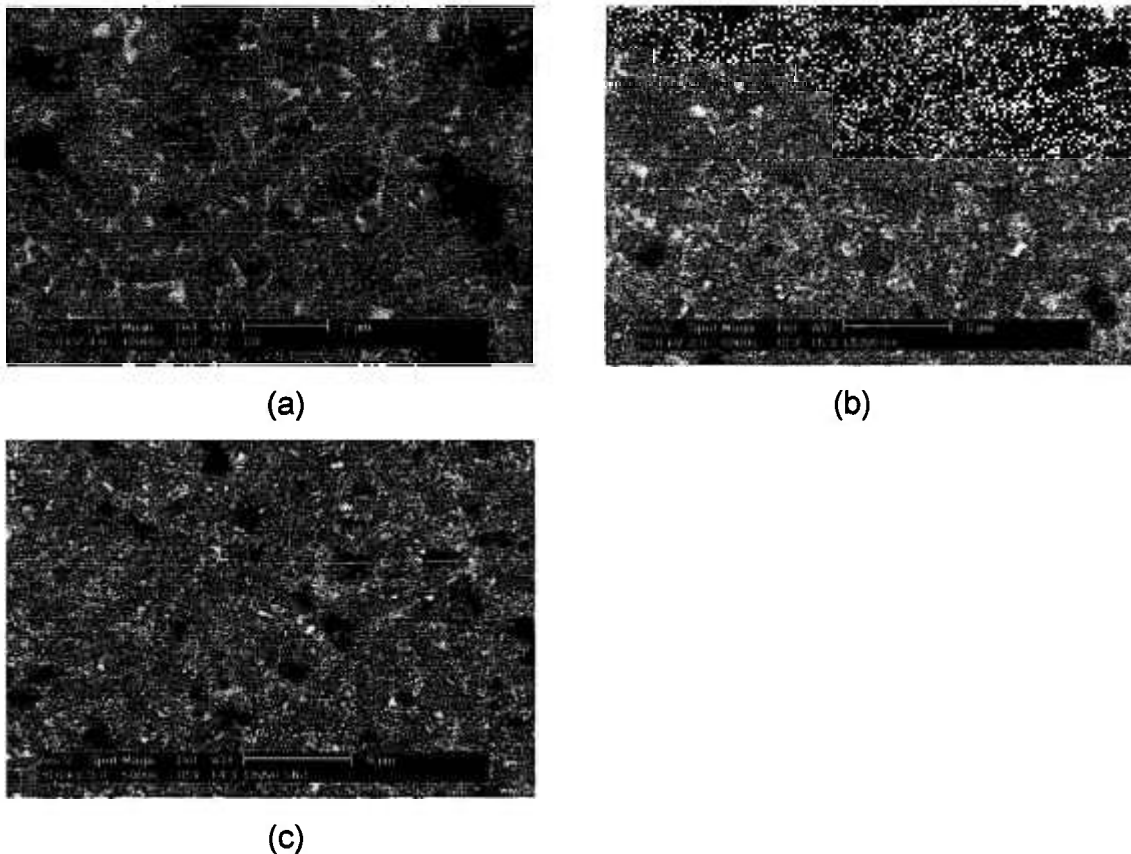


Figura 5.10 – Micrografias eletrônicas de varredura obtidas a partir de amostras polidas, por elétrons retroespalhados, das amostras da série 2: 90-3Y3Nd; (b) 90-6Y; (c) 90-6Nd.

O ataque por plasma foi realizado com gás  $\text{SF}_6$  por 1 a 2 minutos, dependendo da composição. Após o ataque, as amostras foram recobertas com carbono e analisadas quanto a microestrutura.

Nas amostras com maiores quantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (6 e 4%) (Fig. 5.11 e 5.12), que apresentam maiores densidades, foi possível identificar os grãos e a fase secundária com nitidez

As amostras com composições contendo 2% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 5.13) apresentam grãos uniformemente distribuídos na matriz e uma quantidade razoável de poros. Visualmente observa-se que a fase secundária nos contornos de grão é mais espessa e que os grãos são maiores quando comparados com as amostras com maiores quantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (4 e 6%).

Nas amostras sem adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por apresentarem porosidade residual elevada, não foi possível realizar a análise por microscopia eletrônica de varredura. Analisou-se somente uma amostra, Fig. 5.14. Apenas em algumas regiões é possível identificar grãos.

As Fig. 5.11 a 5.14 apresentam as microestruturas das amostras com diferentes quantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicionada.

A avaliação do tamanho médio dos grãos foi determinada pelo programa de análise de imagens Quantikov 1.7 (Tab. 5.6). Os resultados foram obtidos usando estatística de medida de perímetro médio para os grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Esta análise foi realizada somente nas amostras com densidade superior a 90% da densidade teórica.

Estes resultados comprovam o que foi observado qualitativamente. As amostras com 6% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentam diâmetro médio de grãos maior que as amostras com 4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sabe-se que a quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicionada é um dos responsáveis pelo processo de crescimento de grãos e nas amostras estudadas realmente, as que possuem maior quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentam grãos maiores [64].

Para determinação da distribuição dos aditivos no interior das amostras foi realizada análise por espectroscopia dispersiva de energia, EDS. Foram analisadas várias regiões do interior da amostra, varrendo a superfície de uma borda a outra. A Fig. 5.15 apresenta os espectros obtidos de três regiões diferentes, referentes às bordas e ao centro da amostra. Os valores obtidos pela análise semiquantitativa é aproximadamente 4% de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e 5% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  para as composições estudadas.

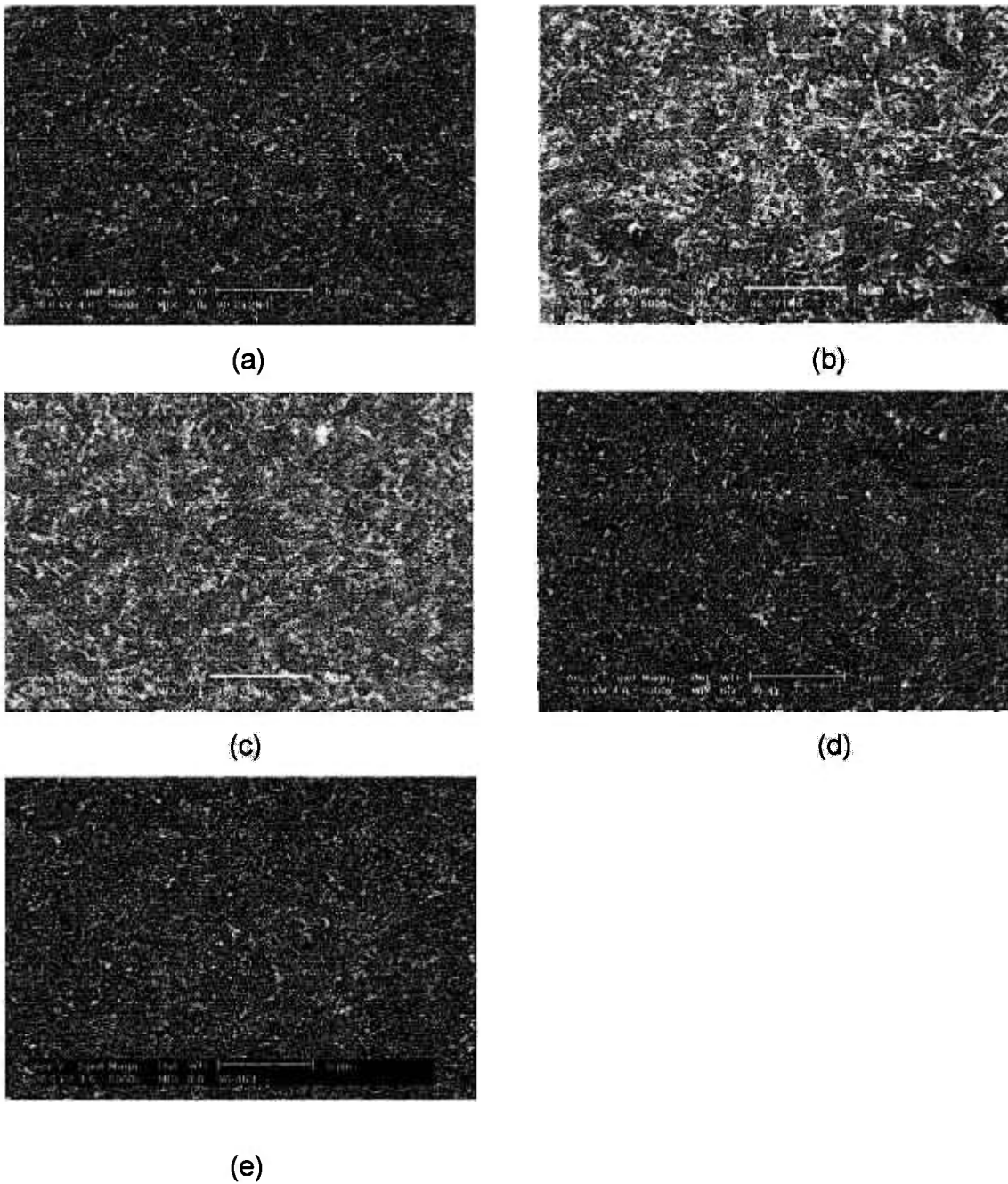


Figura 5.11 – Micrografias eletrônicas de varredura de amostras polidas e atacadas por plasma  $\text{SF}_6$  da série 1: (a) 90-2Y2Nd; (b) 90-3Y1Nd; (c) 90-1Y3Nd; (d) 90-4Y; (e) 90-4Nd.

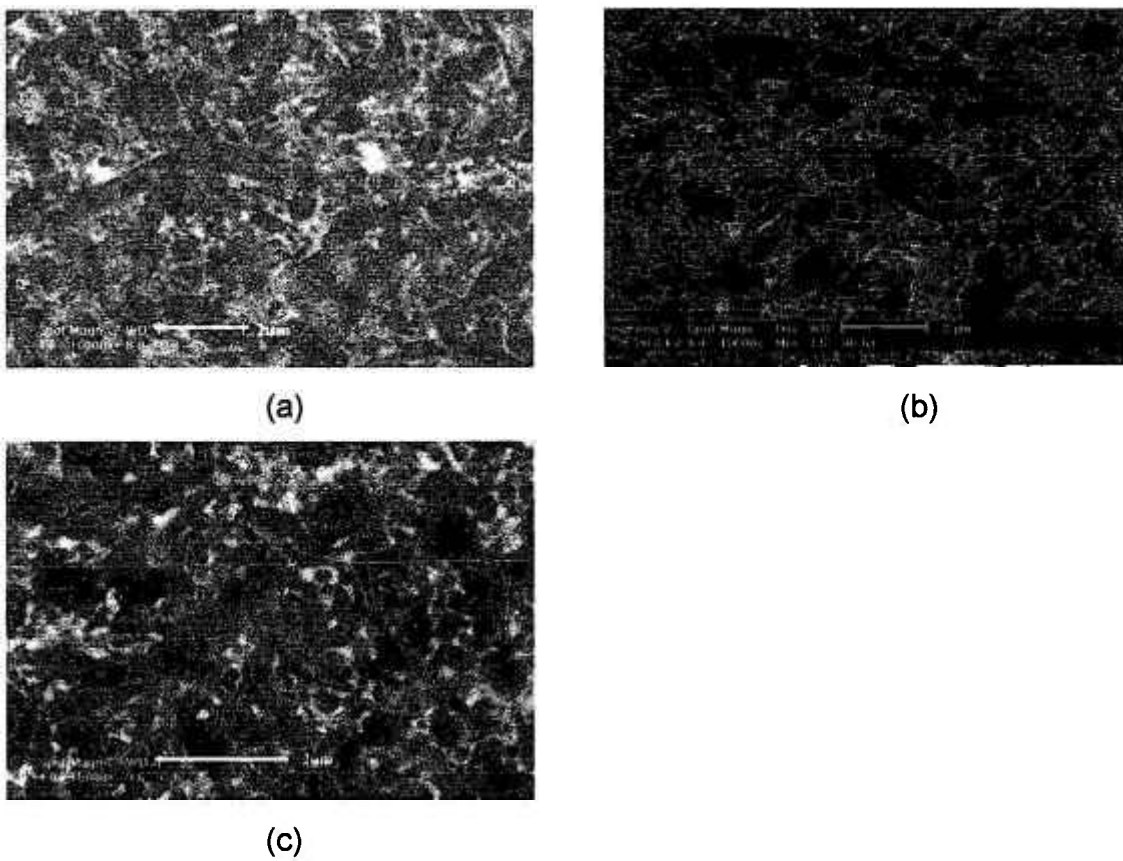


Figura 5.12 – Micrografias eletrônicas de varredura das amostras polidas e atacadas da série 2: (a) 90-3Y3Nd; (b) 90-6Y; (c) 90-6Nd.

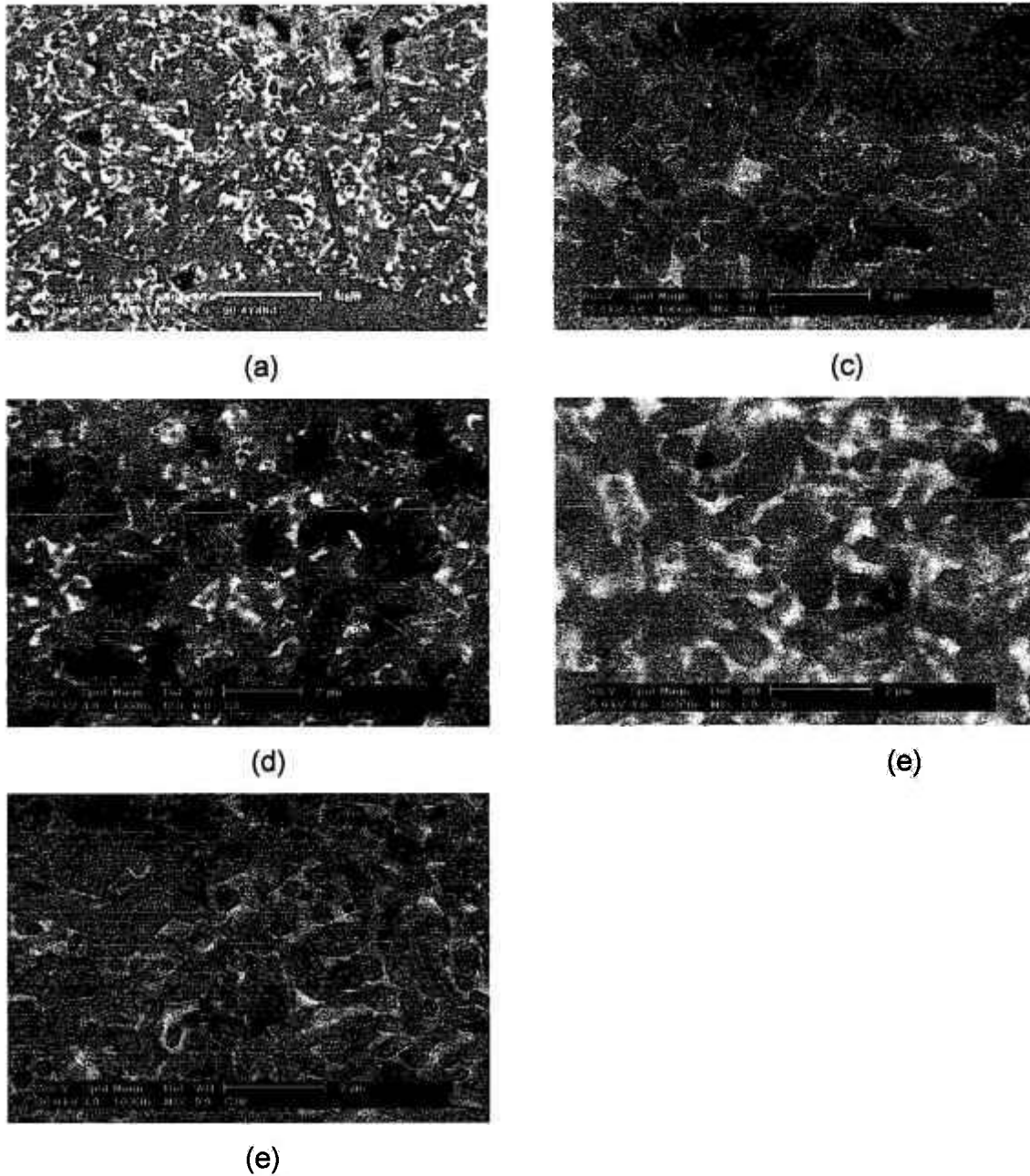


Figura 5.13 – Micrografias eletrônicas de varredura das amostras da série 3, polidas e atacadas. (a) 90-4Y4Nd; (b) 90-8Y; (c) 90-8Nd; (d) 90-6Y2Nd; (e) 90-2Y6Nd.

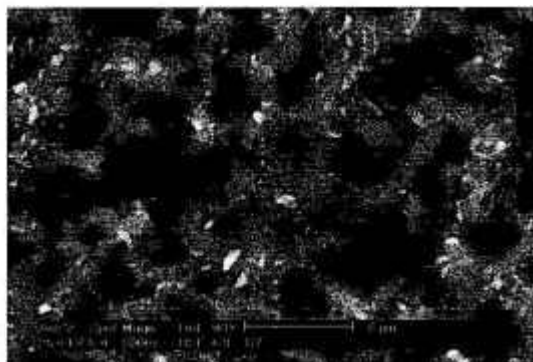


Figura 5.14 – Micrografia eletrônica de varredura da amostra 90-5Y5Nd, polida e atacada por plasma SF<sub>6</sub>.

**Tabela 5.6 – Diâmetro médio dos grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtidos pelo software Quantikov.**

Série	Amostra	$\phi_{\text{médio}}$ ( $\mu\text{m}$ )	fator de forma
1	90-2Y2Nd	5,0 $\pm$ 2,9	0,71
1	90-3Y1Nd	4,8 $\pm$ 3,2	0,73
1	90-1Y3Nd	3,8 $\pm$ 2,9	0,74
1	90-4Y	5,3 $\pm$ 3,3	0,76
1	90-4Nd	4,3 $\pm$ 2,8	0,73
2	90-3Y3Nd	3,2 $\pm$ 2,4	0,73
2	90-6Y	3,2 $\pm$ 2,6	0,76
2	90-6Nd	2,7 $\pm$ 2,1	0,70

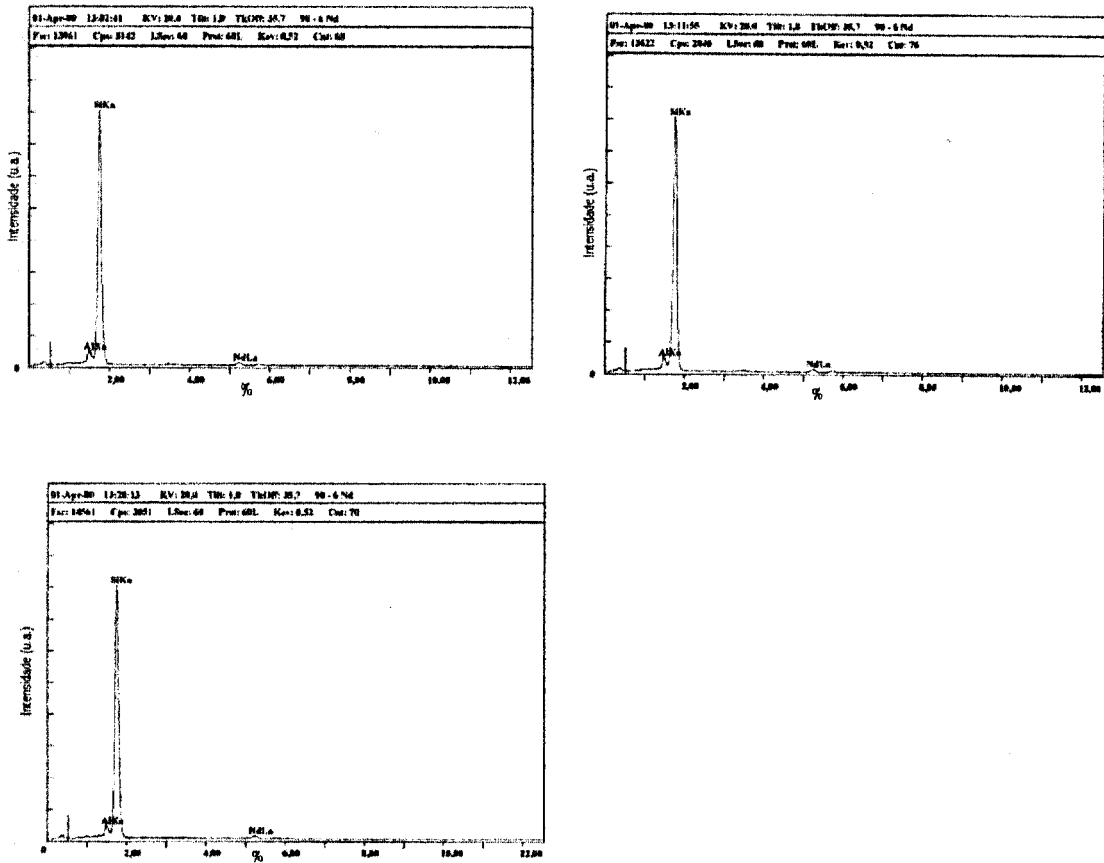


Figura 5.15 – EDS do interior da amostra 90-6Nd. A porcentagem de  $Nd_2O_3$  permaneceu constante em toda extensão do interior da amostra

## 5.5. Propriedades Mecânicas

### 5.5.1. Dureza

A dureza foi avaliada pelo método de impressão Vickers. Na superfície polida das amostras da série 2, 4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , foram feitas várias impressões com cargas variando de 10 a 100N. O objetivo foi determinar a carga crítica, a partir da qual a dureza não varia com o aumento de carga. As diagonais das trincas foram medidas com auxílio de um microscópio óptico e para o cálculo da dureza usou-se a Eq. 4.4. A variação da dureza em função da carga aplicada, para as amostras com 4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , é apresentada na Fig. 5.16.

Observa-se, por este gráfico, que o aumento da carga aplicada faz com que a dureza decresça. Esse comportamento é observado para materiais duros, como os cerâmicos. A carga crítica para o material em estudo é ~ 60 N.

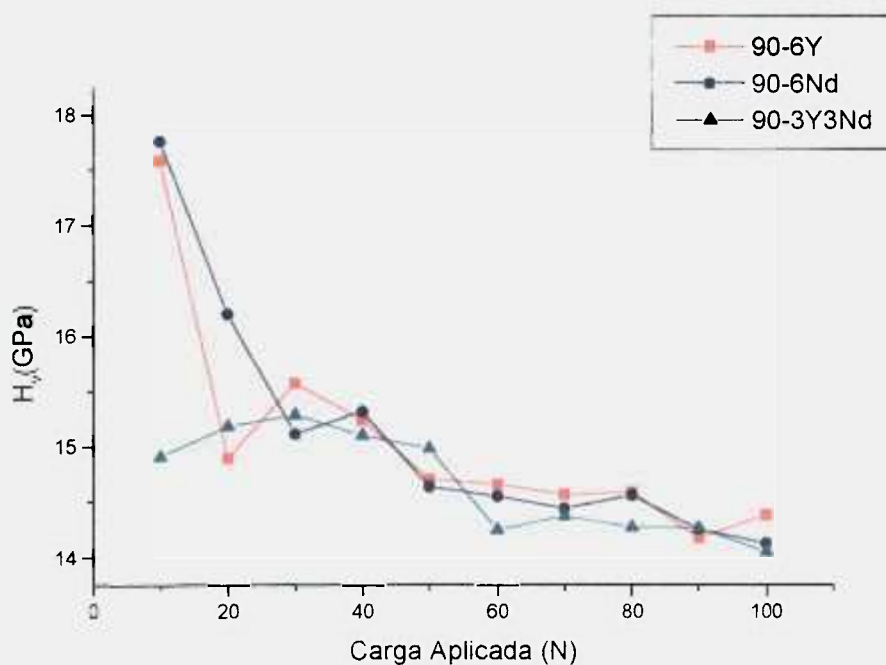


Figura 5.16 – Variação da dureza em função da carga aplicada para as amostras da série 2

O ensaio de impressão Vickers foi realizado apenas nas amostras das séries 1 e 2, que apresentaram densidades superiores a 90% da densidade teórica.

Nas amostras estudadas foram realizadas 10 impressões Vickers com carga de 60 N com tempo carregamento de 15s. Todas as composições apresentaram impressões bem definidas com trincas partindo dos vértices e percorrendo a superfície da amostra.

Os valores de dureza Vickers para as composições com 6 e 4% de alumina (Tab.5.7) não apresentam grande variação. Os valores para as composições da série 1 são ligeiramente superiores que os da série 2.

**Tabela 5.7 – Dureza Vickers para amostras das séries 1 e 2**

Série	Amostra	Hv (GPa)	$\rho$ (%)
1	90-2Y2Nd	15,1±0,6	94
1	90-3Y1Nd	14,6±0,2	94
1	90-1Y3Nd	15,2±0,6	94
1	90-4Y	15,0±0,2	95
1	90-4Nd	14,5±0,6	94
2	90-3Y3Nd	14,6±0,6	96
2	90-6Y	13,8±0,3	94
2	90-6Nd	13,0±0,4	92

Em relação ao aditivo adicionado observa-se maior dureza nas amostras com 6% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Em amostras contendo  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  observa-se uma pequena diminuição da dureza quando comparadas com as amostras sinterizadas com  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Quando há mistura dos dois óxidos, amostras 90-3Y1Nd e 90-1Y3Nd, observa-se comportamento inverso: as amostras com maiores quantidades de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  apresentam maiores durezas. As amostras com quantidades iguais de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 90-2Y2Nd e 90-3Y3Nd, apresentam valores superiores de dureza quando comparado com as amostras sinterizadas apenas com  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 5.5.2. Tenacidade à fratura

Para a determinação da tenacidade à fratura dos materiais foram realizados cálculos segundo duas equações propostas na literatura (Eq. 4.5 e 4.6).

Como foi discutido no item 2.7.2, existem 2 perfis de trinca possíveis que se formam durante o ensaio da impressão Vickers : radial-mediano (ou *half-penny*) e *Palmqvist*. Para determinar o tipo de trinca formada, as amostras foram desbastadas com pasta de diamante 15 $\mu$ m e observadas em MEV. Observou-se que o perfil de trinca formado é do tipo radial-mediano, e a equação usada foi a proposta por Antis<sup>[63]</sup>, para este perfil. A Eq. 4.6, proposta por Fantozzi<sup>[57]</sup>, é válida para qualquer perfil de trinca e denominada Equação Universal. Os valores de tenacidade à fratura para as amostras das séries 1 e 2 são apresentados na Tab. 5.8.

**Tabela 5.8 – Tenacidade à fratura, obtida por impressão Vickers, das amostras das séries 1 e 2.**

SÉRIE	AMOSTRA	K <sub>IC</sub> (EQ. ANTIS) MPa.m <sup>1/2</sup>	K <sub>IC</sub> (EQ. UNIVERSAL) MPa.m <sup>1/2</sup>
1	90-2Y2Nd	4,8±0,2	4,9±0,2
1	90-3Y1Nd	5,1±0,3	5,1±0,2
1	90-1Y3Nd	4,9±0,3	4,9±0,2
1	90-4Y	5,1±0,2	5,2±0,1
1	90-4Nd	4,8±0,2	4,8±0,1
2	90-3Y3Nd	4,8±0,2	4,8±0,2
2	90-6Y	4,7±0,1	4,7±0,1
2	90-6Nd	4,6±0,2	4,6±0,2

As amostras com 6% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam tenacidade à fratura ligeiramente superior às amostras com 4%. Esta diferença observada pode ser explicada pela variação do tamanho de grão apresentada pelas amostras com diferentes quantidades de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As amostras com 6% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam

grãos maiores, embora o fator de forma tenha se mantido aproximadamente constante para todas as amostras estudadas.

As trincas observadas por microscopia eletrônica de varredura percorrem um caminho formando “zigzague”. Isto ocorre porque a trinca, ao se deparar com um grão de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  sofre deflexão para manter seu trajeto, preferencialmente na fase vítrea dos contornos de grãos. Observou-se também a formação de trincas secundárias, que contribuem para a tenacificação do material (Fig. 5.18 e 5.19).

O valor de tenacidade à fratura das amostras que apresentam somente  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  como fase cristalina, é explicado pela baixa resistência da fase secundária, nestes casos amorfas, formadas nos contornos de grãos. Uma interface amorfa é pré-requisito para promover fratura intergranular e aumentar a tenacidade por mecanismos de destacamento ou deflexão <sup>[65]</sup>. Portanto, neste caso, o principal mecanismo de aumento da tenacidade à fratura é a deflexão de trinca.

Para que haja fratura transgranular um grão é necessário alta energia. Neste caso a fratura transgranular ocorre principalmente quando o eixo longitudinal do grão forma com a ponta da trinca um ângulo superior a  $45^\circ$ . No caso desse ângulo ser menor, a trinca irá se propagar através da fase secundária, pelos contornos de grãos, evitando a fratura de grão <sup>[52]</sup>. Neste caso a presença de uma fase secundária cristalina tornaria a propagação da trinca mais difícil e aumentaria a tenacidade à fratura do material. A Fig.5.17 apresenta uma trinca que percorre preferencialmente a fase secundária, até encontrar um grão com crescimento exagerado como barreira. A trinca, ao atingir um grão de tamanho elevado, sofre deflexão e se propaga através de sua superfície até encontrar algum defeito de tamanho crítico, podendo levar este grão à fratura <sup>[66]</sup>. Os grãos que apresentam crescimento exagerado sofrem maiores tensões de flexão durante a propagação das trincas.

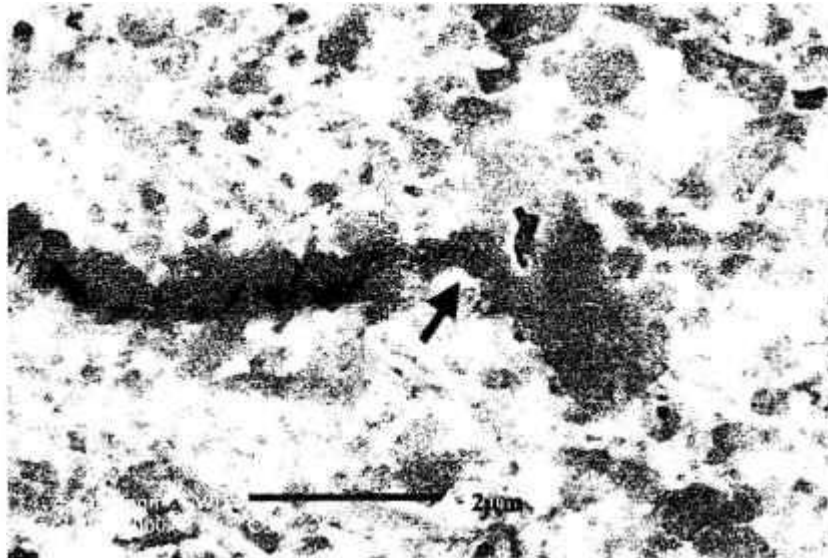


Figura 5.17 – Trinca defletida na amostra 90-6Nd.

Um dos pontos críticos em design microestrutural de materiais cerâmicos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é o controle do comportamento quanto à adesão na interface entre os grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  e a fase intergranular vítrea. Estudos revelaram que o comportamento da adesão varia com a composição do vidro. Em vidros com alta porcentagem de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e N, há a formação de uma camada de  $\beta'\text{-SiAlON}$  sobre os grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . A formação desta camada representa uma mudança na natureza das ligações químicas na interface grão/fase amorfa. Embora o  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  possua a mesma estrutura da fase  $\beta'\text{-SiAlON}$ , este último contém ligações Al-N, Al-O e Si-O além das ligações Si-N. Portanto, havendo a formação de uma camada de  $\beta'\text{-SiAlON}$ , podem ocorrer ligações químicas muito fortes entre a fase intergranular e o grão, dificultando a propagação da trinca nessas interfaces. Em alguns casos isto provoca a fratura de grãos, diminuindo a tenacidade destes materiais pelos mecanismos de deflexão e ramificação das trincas [67].

É certo que para as amostras estudadas a tenacificação se deu predominantemente por mecanismo de deflexão de trinca, mas outros mecanismos também foram observados. Na Fig.5.18 é apresentada uma micrografia eletrônica de varredura onde se pode observar a quebra e destacamento de grãos da matriz.

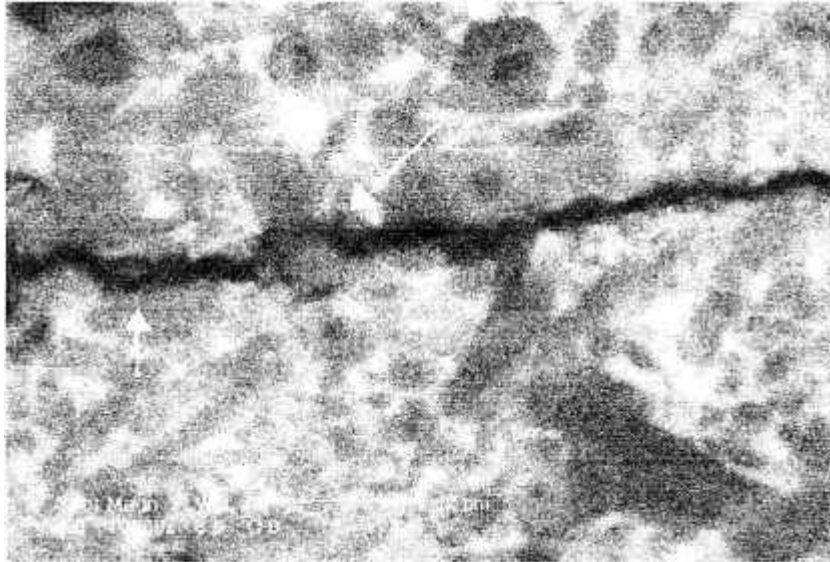


Figura 5.18 – Mecanismos de destacamento e quebra de grão da composição 90-3Y3Nd.

Na Fig.5.19 é apresentada uma micrografia obtida por MEV, onde se pode observar os mecanismos de ramificação e quebra dos grãos, indicados pelas setas.

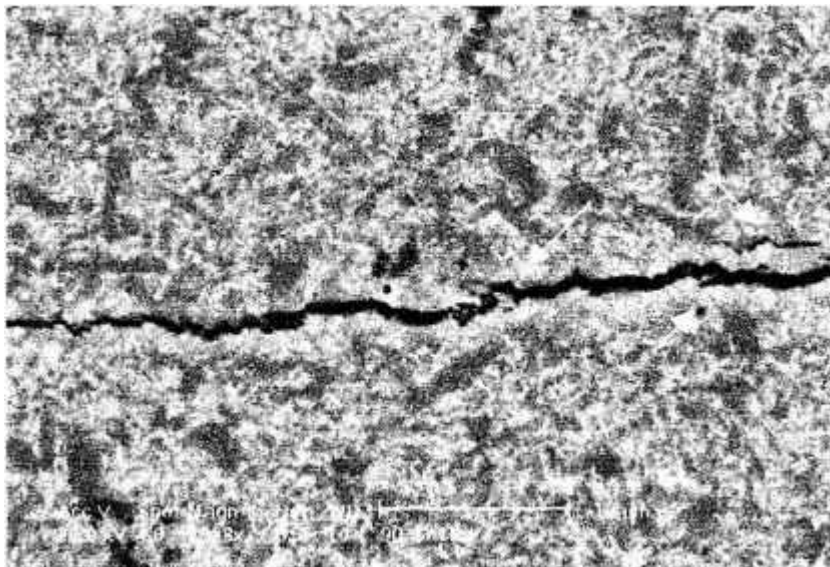


Figura 5.19 – Ramificação e quebra do grão. Amostra 90-3Y1Nd.

Observa-se que o comportamento do material, quanto a tenacidade à fratura, é dependente do tamanho de grão das amostras e consequentemente da quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . As trincas propagam-se, predominantemente nos contornos de grãos, que neste caso possui material predominantemente amorfo. Os grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  são as barreiras para a propagação de trinca, logo

as amostras com grãos maiores apresentam maior tenacidade à fratura, comprovando o mecanismo de deflexão de trinca.

## 6. Conclusões

As amostras contendo 4 e 6% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentaram boa densificação durante a sinterização a  $1750^\circ\text{C}$  por 1h, sem pressão, obtendo-se valores de densidade médios de 95% da densidade teórica. As amostras com 2% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e as amostras sem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , apresentaram baixa densificação, devido a alta temperatura de formação do líquido nestes sistemas.

As amostras sinterizadas com  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  apresentaram temperatura de início de retração e máxima retração menores que as amostras sinterizadas com  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . A diferença de temperatura é devido a menor temperatura de formação de líquido em sistemas com  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . Quando se usa a mistura de aditivos, observa-se que as temperaturas são intermediárias.

Os resultados de difração de raios X comprovam a completa transformação  $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  em todas as amostras, mesmo as que tiveram baixa densificação, 2% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e sem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nas amostras sem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , série 4, houve a formação de líquido, em temperatura muito elevada, o que tornou difícil a densificação do material, mas proporcionou a transformação de fase. Há a presença de fases secundárias resultantes da cristalização dos aditivos de sinterização.

As análises por microscopia eletrônica de varredura evidenciaram a boa homogeneidade das amostras quanto ao tamanho de grão e a distribuição de fases. Observou-se variação no tamanho de grão entre as séries. Essa variação pode ser atribuída a quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicionada já que a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tem papel fundamental no crescimento dos grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . As amostras com 6% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentaram grãos maiores que as amostras com 4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Quanto à distribuição de aditivos na amostras, observou-se que a concentração dos diversos aditivos é constante por todo seu interior, não sendo observada, por espectroscopia de energia dispersiva, nenhuma variação entre diferentes regiões (centro ou borda).

Para o cálculo de dureza Vickers a carga a ser aplicada deve ser no mínimo 60N e o perfil de trinca observado é do tipo Palmqvist. A variação de dureza se deu devido ao aditivo adicionado e à densidade, sendo encontrados valores de até 15 GPa.

A tenacidade à fratura variou de acordo com o tamanho de grão. As amostras com 6% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentaram grãos maiores e conseqüentemente tenacidade à fratura maior ( $\sim 5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ). Conclui-se que a deflexão de trinca é o principal mecanismo de tenacificação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

## 7.Referências Bibliográficas

1. CHIANG, Y.M.; BIRNIE, D ;KINGERY,W.D. "Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering", The MIT Series in Material Science and Engineering, John Wiley & Sons, 1st edition, 1997.
2. Kingery, W.D.; BOVEN, H.K.; UHLMANN,D.R. "Introduction to Ceramics", Cambridge, Massachusetts, John Wiley & Sons, 2nd edition, 1976.
3. Ceramic History and Archeology.High Technology ceramics. Past Present and Future. The nature of Innovation and Change in Ceramic Technology. 1986.
4. OHRING, M.; "Engineering Materials Science", Academic Press, First edition, 1995.
5. SWAN, W.V. – Material Science and Technology – vol. 11 – Structure and Properties of Ceramics – Cap.3 – Nitride Ceramics – ed. VCH – USA – 1996.
6. PETZOW,G.;HOFFMANN, M.J.; "Grain Growth Studies in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Ceramics", Mat. Sci. Forum, (1989).
7. HAMANO,Y.; "Progress in Structural Application of Silicon Nitride" In SHELDON, B.; DANFORTH, S.; "Silicon - Based Structural Ceramics", Ceramic Transactions, vol.42, 1994.
8. MITOMO, M.; PETZOW, G.; "Recent Progress in Silicon Nitride and Silicon Carbide Ceramics", Mrs. Bulletin, 2, 19-20, (1995).
9. PETZOW,G.; "Tailored Microstructures of Silicon Nitride Ceramics", Microstructure Science, 23, 3-12, 1995.
10. TAJIMA,Y., "Development of high Performance Silicon Nitride Ceramics and their Applications", Mat. Res. Soc. Symp., 287, 189-196, 1993.
11. WEISS,J. "Silicon Nitride Ceramics", Am.Ver.Mat.Sci., 11,381-399, (1981).
12. BRANDT,G.; "Ceramic Cutting Tools, State of the Art and Development Trends"; Mat.Tech.,14,17-22, 1999.
13. ITOH,H.; SHIMURA,S.; SUGIYAMA,K.; IWAHARA,H.; "Improvement of Cutting Performance of Silicon Nitride Tool by Adherent Coating of thick Diamond Film"; J. Am.Ceram. Soc., 80, 189-196, (1997).

14. GAO, H.; LUGINBÜHL, R.; SIGRIST.; "Bioengineering of Silicon Nitride", *Sensors and Actuators B*, 38-39, 39-41, (1997).
15. WANG, C., PAN, X., RÜHLE, M. RILEY, F.L., MITOMO, M., "Review – Silicon nitride crystal structure and observation of lattice defects", *J. Mat. Sci.*, 31, 5281-5298, (1996).
16. SUEMATSU, H.; MITOMO, M., "The  $\alpha \rightarrow \beta$  Transformation in Silicon Nitride Single Crystal", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 615-620, (1997).
17. MITOMO, M.; "Thermodynamics, Phase Relations and Sintering Aids of Silicon Nitride" In MITOMO, M.; "Silicon Nitride -1", *Ceramic Research and Development in Japan*, Elsevier Applied Science (1989).
18. ZIEGLER, G.; HEINRICH, J.; WOTTING, G.; "Relationship between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride", *J. Mat. Sci.*, 22, 3041-3086, 1987.
19. SCHEIDER, S.J.; "Ceramic Glasses. Engineering Materials Handbook – vol 4". 1<sup>st</sup> edition, (1991).
20. RICHERSON, D., "Modern Ceramic Engineering, properties, processing and use in design"; Marcel Dekker, 2<sup>nd</sup> edition, 1992.
21. NAKAGAWA, K.; KATO, M.; "NKKS'S Silicon Nitride powders: SIN series In SOMIYA, S.; MITOMO, M.; YOSHIMURA, M.; "Silicon Nitride-1", Elsevier applied Science, (1990).
22. NAKAMURA, M.; KURANARI, Y.; IMAMURA, Y.; "Characterization and synthetic process of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Material powder" In SOMIYA, S.; MITOMO, M.; YOSHIMURA, M.; "Silicon Nitride-1", Elsevier applied Science, (1990).
23. KOHTOKY, Y.; "Development in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder prepared the imide decomposition method" In SOMIYA, S.; MITOMO, M.; YOSHIMURA, M.; "Silicon Nitride-1", Elsevier applied Science, (1990).
24. ARAKAWA, T.; "State of art of Silicon Nitride powders obtained by thermal decomposition of  $\text{Si}(\text{NH})_2$  and the injection molding thereof" In SOMIYA, S.; MITOMO, M.; YOSHIMURA, M.; "Silicon Nitride-1", Elsevier applied Science, (1990).
25. KUBO, N.; FUTAKI, S.; SHIRAIISHI, K.; "Synthesis of ultrafine  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder using plasma process and powder characterization" In SOMIYA, S.; MITOMO, M.; YOSHIMURA, M.; "Silicon Nitride-1", Elsevier applied Science, (1990).

26. ISHI, T.; SANO, A.; IMAI, I.; "α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder produced by nitriding silica using carbothermal reduction" In SOMIYA, S.; MITOMO, M.; YOSHIMURA, M.; "Silicon Nitride-1", Elsevier applied Science, (1990).
27. GERMAN, R.; "Sintering Theory and Practice", John Wiley & Sons, 1<sup>st</sup> edition, 1996.
28. AKASHA, A.; MAYO, M. J.; "Pore Growth during Initial-Stage Sintering", J. Am. Ceram. Soc., 82, 2948-2952, (1999).
29. LOEHMAN, R. E.; ROWCLIFFE, D. J. "Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Am. Ceram. Soc., 63, 144-148, (1980).
30. HUANG, Z. K.; TRIEN, T. Y. "Solid-Liquid in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System under 1MPa of Nitrogen", J. Am. Ceram. Soc., 79, 1717-1719, (1996).
31. NEGITA, K. , " Effective sintering aids for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics", J. Mat. Sci. Lett., 4, 755-758, (1988).
32. NEGITA, K. ; "Ionic radii and electronegativities of effective sintering aids for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics"; J. Mat. Sci. Lett., 4, 417-418, (1985).
33. HIROSAKI, N.; OKADA, A.; MATOBA, K.; "Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with addition of Rare-Earth Oxides", J. Am. Ceram. Soc., 71, C144-C147, (1998).
34. PAN, X.; "Atomistic Structure of Silicon Nitride/ Silicate Glass Interfaces", J. Am. Ceram. Soc., 79, 2975-2979, (1996).
35. EKSTRÖM, T.; "Research on and Engineering Applications of Silicon Nitride Based Ceramics" Mat. Forum, 17, 67-82, (1993).
36. HUANG, Z.; ROSENFLANZ, A.; CHEN, I.; "Pressureless Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramic using AlN and Rare-Earth Oxide", J. Am. Ceram. Soc., 80, 1256-1262, (1997).
37. SUN, W. Y.; TU, H. Y.; WANG, P. L.; YAN, D. S.; "Nitrogen-Rich Liquid Phase Regions in the Ln-Si-Al-O-N (Ln=Nd, Sm, Gd, Dy, Er and Yb) Systems", J. Euro. Ceram. Soc., 17, 789-796, (1997).
38. SHELBY, J.; "Rare elements in Glasses"; Key Engineering Materials, Trans Tech Publication, vol. 94-95, (1994).
39. WANG, C. M.; PAN, X.; GU, H.; DUSCHER, G.; HOFFMANN, M. J.; CANNON, R. M.; RÜHLE, M.; "Transient Growth Bands in Silicon Nitride Cooled in Rare-Earth-Based Glass", J. Am. Ceram. Soc., 80, 1397-1404, (1997).

40. GOPAL, M., JONGHE, L., THOMAS, G.; "Silicon Nitride: From Sintering to Joining", *Acta Mater.*, 46, 2401-2405, (1998).
41. TUNABOYLU, B.; VARNER, J.R.; "Pressureless Sintering and characterization of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  containing  $\text{La}_2\text{O}_3$  . SrO as an additive"; *J. Mater. Sci. Lett.*, 14, 1246-249, (1995).
42. LEE, W.; KIM, H.; " Microstructure Evolution o Glasse-Pressure Sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  as a sintering Aid", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 2737-2740, (1997).
43. BJÖRKLUNG, H.; WASÉN, J.; FALK, L.K.L.; " Quantitative Microscopy of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Ceramics ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 3061-3069, (1997).
44. RONGJUN, X.; LIPING, H.; YUAN, C.; XEREN, F.; "Some Pbservations on liquid phase bonding of Silicon Nitride", *J. Mat. Sci. Let.*, 17, 1797-1799, (1998).
45. KOIZUMI, M.; NISHIHARA, M.; "Isostatic Pressing-Technology and Applications", Elsevier Applied Science, 1, (1192).
46. BHANDHUBANYONG, P.; AKHADEJDAMRONG, T.; "Forming of Silicon Nitride the HIP Process", *J. Mat. Proc. Tech.*, 63, 277-280, (1997).
47. McCOLM, I. J., "Ceramic Hardness", ed Plenum, New York, USA, first edition, (1990)
48. IOST, A., BIGOT, R., " Indentation size effect: reality or artefact?", *J. Mat. Sci.*, 31, 3573-3577, (1996).
49. QUINN, J.B.; QUINN, G.D.; "Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach"; *J. Mat. Scie.*, 32, 4331-4346, (1997).
50. DUSZA, J.; STEEN, M.; "Microhardness Load Size Effect in Individual Grains of a Gas Pressure Sintered Silicon Nitride", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 3022-3024, (1998).
51. CHOI, H.J.; KIM, Y.W.; LEE, J.G.; " Effect of amount and composition of additives on the fracture toughness of silicon nitride", *J. Mat. Sci. Let.*, 15, 375-377, (1996).
52. COOK, S.G., KING, J.E., LITTLE, J.A., "Surface and subsurface Vickers indentation cracks in SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , and sialon ceramics", *Mat. Sci. and Tech.*, 11, 1093-1098, (1995).
53. PONTON, C.B., RAWLINGS, R.D., "Vickers indentation fracture toughness test Part 1 Review of literature and formulation of

- standardised indentation of toughness equations", *Mat.Sci.Tech.*, 5, 865-872, (1989).
54. ZING, K.; SÖDERLUNG, E.; GIANNAKOPOULOS, A.E.; ROWCLIFFE, D.J.; "Controlled Indentation: a general approach to determine mechanical properties of brittle materials"; *Acta.Mater.*, 44, 1127-1141, (1996).
55. COOK, R.F., PHARR, G.M., "Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 787-817, (1990).
56. LAWN, B.R.; EVAN, A.G.; MARSHALL, D.B.; "Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: the median/ radial Crack System" *J. Am.Ceram.Soc.*; 63, 574-581, (1980).
57. LIANG, K.M., FANTOZZI, G., "Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials", *J. Mat. Sci.*, 25, 207-214, (1990).
58. BECHER, P.; HWANG, S.L.; HSUEH, C.H.; "Using Microstructure to Attack the Brittle Nature of Silicon Nitride Ceramics", *Mrs. Bulletin*, 2, 23-27, (1995).
59. BECHER, P.F.; SUN, E.Y.; PLUCKNETT, K.P.; ALEXANDER, K.B.; HSUEH, C.H.; LIN, H.T.; WATERS, S.B.; WESTMORELAND, C.G.; "Microstructure Design of Silicon Nitride with improved Fracture Toughness: I, Effects of Grain Shape and Size", *J.Am.Ceram.Soc.*, 81, 2821-2830, (1998).
60. KAWASHIMA, T.; OKAMOTO, H. YAMAMOTO, H.; KITAMURA, A.; "Grain Size Dependence of the Fracture Toughness of Silicon Nitride Ceramics"; *J.Ceram.Soc.Jpn.*, 99, 1-4, (1991).
61. ŠAJGALIK, P.; DUSZA, J.; HOFFMANN, M.J.; "Relationship between Microstructure, Toughening Mechanisms, and Fracture Toughness of Reinforced Silicon Nitride Ceramics", *J.Am. Ceram.Soc.*, 78, 2619-2624, (1995).
62. WEEREN, R.; DANFORTH, S.C.; "The Effect of Grain Boundary Phase Characteristics on the Fracture Toughness of Silicon Nitride", in SHELDON, B.; DANFORTH, S.; "Silicon-Based Structural Ceramics", 42, 237-245, (1994).
63. ANSTIS, G.R., CHANTIKUL, P., LAWN, B.R., MARSHALL, D.B., "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture

- foughness: I, direct crack measurements”, J. Am. Ceram. Soc., 64, 533-538, (1981).
64. BRESSIANI, J.C.; IZHEVSKYI, V.; BRESSIANI, A.H.A.; “Development of Microstructure of the Silicon Nitride Based Ceramics”, 2, 165-172, (1999).
65. TIKARE, V.; SANDERS, W.A.; CHOI, S.R.; “Processing and Testing of High Toughness Silicon Nitride Ceramics”, in SHELDON, B.; DANFORTH, S.; “Silicon-Based Structural Ceramics”, 42, 267-275, (1994).
66. KIM, Y.W.; MITOMO, M.; HIROSAKI, N.; “R-curve behaviour of sintered silicon nitride”, J. Mat. Sci., 30, 4043-4048, 1995.
67. SUN, E.Y.; BECHER, P.F.; PLUCKNETT, K.P.; HSUEH, C.H.; ALEXANDER, K.B.; WATERS, S.B.; “Microstructural Design of Silicon Nitride with Improved Fracture Toughness: II, Effects of Yttria and Alumina Additives”, J. Am. Ceram. Soc., 81, 2831-2840, 1998.