

ESTUDO DE VARIÁVEIS DE SINTERIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA DE CERÂMICAS À BASE DE Si_3N_4

IZABEL RAMOS RUIZ, A. H. A. BRESSIANI e J. C. BRESSIANI

Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares - IPEN

Travessa R, 400 - Cidade Universitária

CEP 05422-970 São Paulo-SP

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a influência de alguns parâmetros de sinterização na microestrutura de cerâmicas à base de Si_3N_4 com aditivos formadores de fase líquida. Foram obtidas amostras com adições de Al_2O_3 e AlN para formar SiAlON com 5, 10, 15 e 20 % em equivalentes de Al e 5 % em massa de concentrado de terras raras. Os resultados mostram que o aumento do tempo e da temperatura final de sinterização e da velocidade de aquecimento proporciona a formação de grãos maiores e com formato mais alongado. Com o aumento da concentração de Al os grãos ficam menores e mais arredondados.

Palavras Chaves: Cerâmicas Covalentes, SiAlON , Microestrutura.

ABSTRACT

This paper shows the influence of some sintering parameters in the microstructure of Si_3N_4 -based ceramics with additives to form liquid phase. Samples with Al_2O_3 and AlN additions were obtained to form SiAlON with 5, 10, 15, 20 Al eq% and 5 wt% rare earth concentrates. The results show that the increase in the final sintering time, temperature and heating rate lead to grain growth. However, increasing the Al concentration, the grain size in average decreases and grains become more spherical.

Key words: Covalents Ceramics, SiAlON , Microstructure.

INTRODUÇÃO

Devido ao forte caráter direcional da ligação covalente e a alta pressão de vapor em altas temperaturas, torna-se praticamente inviável a densificação do Si_3N_4 via mecanismos de difusão no estado sólido, largamente empregada em cerâmicas à base de óxidos^[1].

O método mais utilizado para facilitar o processo de densificação do Si_3N_4 é o de adição de óxidos metálicos^[2-4]. A partir deste método, chegou-se a fase SiAlON , que é obtida a partir de adições controladas de Al_2O_3 e AlN ao Si_3N_4 ^[5].

O processo de sinterização para obtenção da fase β - SiAlON ocorre da seguinte maneira: formação de uma fase líquida que dissolve o α - Si_3N_4 e em seguida o β - Si_3N_4 é precipitado, no qual ocorre simultaneamente a substituição de Si^{4+} e N^{3-} por Al^{3+} e O^{2-} , respectivamente. O composto resultante é uma solução sólida com uma série de substituições com fórmula geral: $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ (x podendo variar de 0 a 4,2)^[5]. Este material vem sendo um dos mais empregados em ferramentas de corte, selos mecânicos especiais, componentes de motores e diversos outros componentes, devido a maior facilidade para se obter densidades próximas da teórica^[6].

A sinterabilidade do SiAlON pode ser sensivelmente aumentada com adições de Y_2O_3 , CeO_2 e outras terras raras^[7]. O controle dos aditivos permite a obtenção de corpos cerâmicos densos apenas com sinterização normal, isto é, sem aplicação de pressão^[6,8]. Neste trabalho estudou-se a influência da velocidade de aquecimento, temperatura final, tempo de sinterização e concentração das amostras, utilizando concentrado de terras raras contendo 89% de Y_2O_3 como aditivo, no SiAlON .

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram obtidas misturando-se inicialmente Al_2O_3 e o concentrado de terras-raras [(CTR) $_2\text{O}_3$] em moinho de bolas por 24 horas, utilizando-se como meio álcool iso-propílico. Após a secagem, misturou-se ao material Si_3N_4 e AlN , nas proporções para se obter SiAlON , com 5, 10, 15 e 20 % em equivalentes de Al e 5 % em massa de (CTR) $_2\text{O}_3$, em misturador tipo turbula, em meio alcoólico, por 3 horas. As composições das amostras estudadas são apresentadas na Tabela I.

O pó foi conformado na forma de pastilhas com aproximadamente 7 mm de diâmetro e 10 mm de altura, por meio de prensagem uniaxial (50 Mpa) e isostática a frio (200 MPa). A sinterização foi feita utilizando-

se dilatômetro NETZSCH, com resistência de grafite e atmosfera de nitrogênio. Variou-se além da composição, a taxa de aquecimento (5 e 20°C/min), a temperatura final de aquecimento (1700 e 1750 °C) e tempo de patamar (30 e 60 minutos). Estes dados estão apresentados na Tabela II.

As fases presentes foram determinadas por difração de raios X e para análise microestrutural, as amostras foram polidas e atacadas quimicamente com NaOH fundido e observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) PHILIPS XL-30.

Tabela I - Composição das amostras estudadas

Amostra	Si ₃ N ₄ (%massa)	AlN (%massa)	Al ₂ O ₃ (%massa)	(CTR) ₂ O ₃ (%massa)
β5-C5	89,150	3,583	2,267	5,000
β10-C5	83,073	5,312	6,615	5,000
β15-C5	77,193	6,984	10,823	5,000
β20-C5	71,502	8,602	14,896	5,000
β5-C5A5	84,431	3,424	7,145	5,000

Tabela II - Variáveis de sinterização estudadas: temperatura, tempo e velocidade de aquecimento

Amostra	Temperatura (°C)	Velocidade de Aquecimento (°C/min)	Tempo de patamar (min)
3β5-C5	1700	20	60
2β5-C5A5	1700	20	60
4β5-C5	1750	20	60
7β5-C5	1700	20	30
9β5-C5	1750	5	60
2β10-C5	1700	20	60
2β15-C5	1700	20	60
2β20-C5	1700	20	60

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para verificar as fases presentes, analisou-se as amostras por difração de raios X e alguns dos difatogramas obtidos são apresentados na Figura 1. A amostra com 5% em equivalentes de Al ainda apresenta uma quantidade muito pequena de fase α a qual é totalmente transformada em β com o aumento da adição de Al. As densidades determinadas pelo método hidrostático variam entre 95 a 99% da densidade teórica. Estas análises já foram detalhadas em trabalho anterior⁽⁹⁾.

A homogeneidade das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, como exemplo apresentado na Figura 2A, onde se pode observar que a fase amorfa (regiões claras) está distribuída de forma homogênea em torno dos grãos de β - SiAlON, mostrando que o processo de moagem e mistura utilizados foi adequado para uma boa distribuição dos componentes.

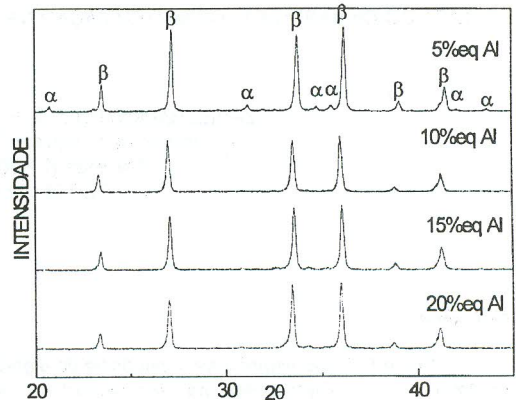


Figura 1 - Difatogramas de raios X de amostras com diferentes concentrações de Al.

Influência da Composição na Microestrutura:

As amostras foram sinterizadas a 1700 °C por 60 minutos com taxa de aquecimento de 20 °C/min como mostrado na Tabela II, e as composições estudadas estão apresentadas na Tabela I.

Micrografias obtidas por MEV com elétrons secundários em superfícies polidas e atacadas quimicamente estão nas Figuras 2B a 2I, onde se pode observar que a amostra com 5% em equivalente de Al e 5% em massa de concentrado de terras raras (Fig. 2B) apresenta grãos de β - SiAlON grandes e bastante alongados, ao passo que com o aumento da quantidade de Al (Fig. 2C, 2D, 2E), diminui o tamanho de grãos de β - SiAlON, tornando-se mais arredondados e com distribuição de tamanho mais homogênea.

Para comprovar esta tendência, preparou-se outra amostra contendo 5% em eq. de Al, 5% em massa de concentrado de terras raras e adição de mais 5% em massa de Al₂O₃. Comparando-se as micrografias das Figuras 2B e 2F a tendência de diminuir o tamanho de grãos pode ser observada. A substituição do Si por Al e do N pelo O leva a uma modificação no processo de nucleação e crescimento da fase β - SiAlON, provocando alteração da razão de aspecto dos grãos.

Influência do Tempo de Sinterização: Os tempos estudados foram de 30 e 60 minutos, na temperatura de 1700 °C, de amostras contendo 5% em eq. de Al e 5% em massa de concentrado de terras raras. As micrografias (Figuras. 2B e 2G) mostram que o aumento do tempo de sinterização proporciona um aumento no tamanho dos grãos em função da dissolução dos grãos pequenos e coalescimento dos maiores.

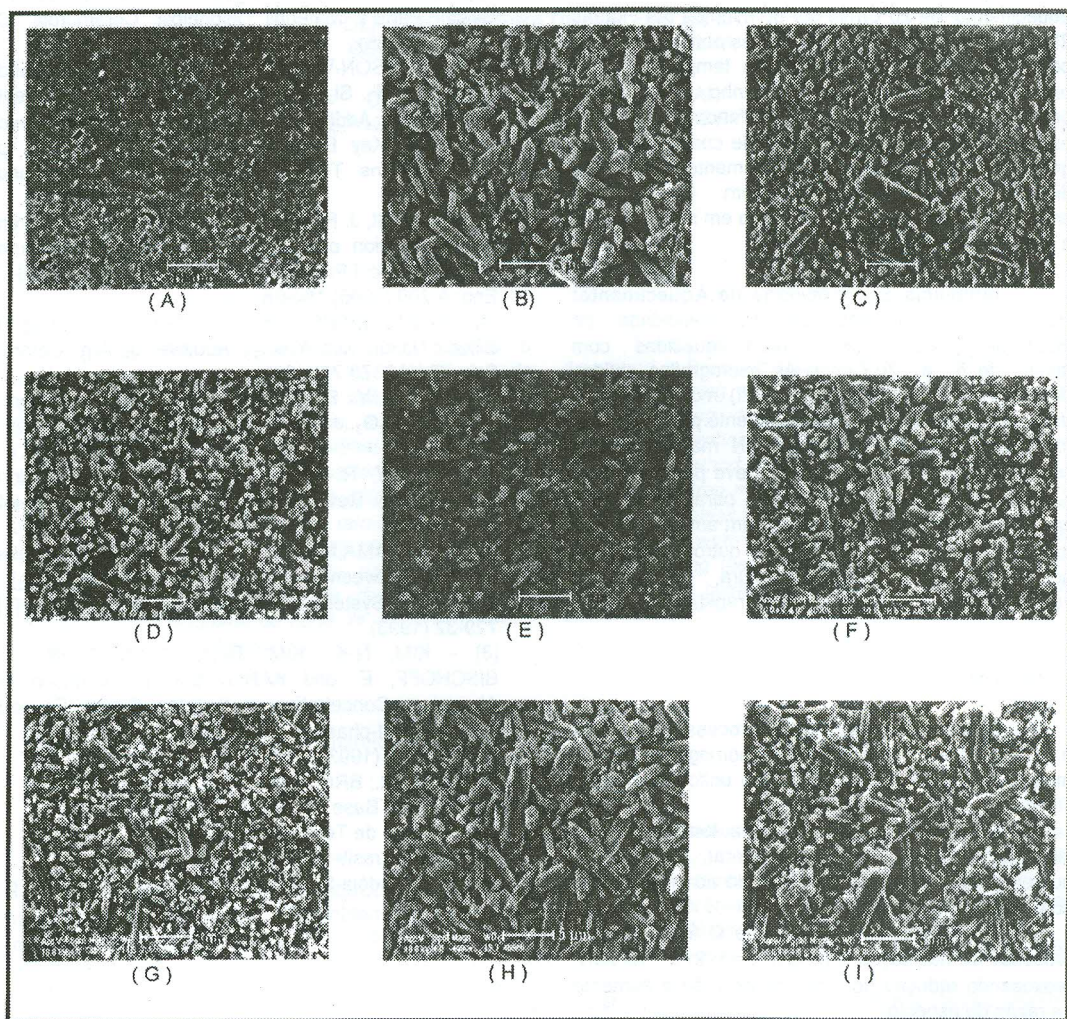


Figura 2 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura: a partir de elétrons retro-espalhados: (A) amostra 4 β 5C5. A partir de elétrons secundários: (B) amostra 3 β 5C5, (C) amostra 2 β 10C5, (D) amostra 2 β 15C5, (E) amostra 2 β 20C5, (F) amostra 2 β 5C5A5, (G) amostra 7 β 5C5, (H) amostra 4 β 5C5 e (I) amostra 9 β 5C5.

Influência da Temperatura Final de Sinterização: Foram utilizadas amostras com 5% em eq. de Al e 5% em massa de concentrado de terras raras, sinterizadas a 1700 e 1750 °C com taxa de aquecimento de 20°C/min por 60 minutos. As Figuras 2B e 2H apresentam as micrografias obtidas, onde se pode observar que o aumento da temperatura final proporciona aumento no tamanho dos grãos, principalmente, no diâmetro. Este fenômeno também está relacionado com o processo de coalescimento de grãos. O aumento proporcionalmente maior no diâmetro está relacionado com o fato de entrelaçamento de grãos, impedindo em muitos casos, o crescimento longitudinal.

Influência da Velocidade de Aquecimento: Para estudo da influência da velocidade de aquecimento, as amostras foram aquecidas com taxas de 5 e 20°C/min. As micrografias obtidas destas amostras (Figuras. 2H e 2I) mostram que o aumento da velocidade de aquecimento parece levar à formação de grãos de β -SiAlON maiores e com superfície menos rugosa. Isto se deve provavelmente ao fato das condições necessárias para nucleação e crescimento do β -SiAlON ocorrerem em certos sítios da amostra antes do que em outros, pela não homogeneização da temperatura, quando a velocidade de aquecimento é muito rápida.

CONCLUSÕES

Este estudo mostra que o processo de mistura e moagem utilizados permite boa homogeneidade da mistura proporcionando distribuição uniforme da fase líquida durante a sinterização.

O aumento do tempo e da temperatura de sinterização, como era de se esperar, levam a um aumento do tamanho de grão devido ao processo de coalescência.

O aumento do teor de Al e O interferem no processo de nucleação e crescimento do β -SiAlON, provocando redução do tamanho de grão e aumento na razão de aspecto.

O aumento da taxa de aquecimento também parece ter influência nas condições de nucleação e crescimento do β -SiAlON, provocando modificações no tamanho e forma dos grãos.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro do PADCT/FINEP e CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - VICENZINI, P. Stato Attuale della Ricerca e delle Applicazioni di Ceramiche Ingegneristiche Non a Base de Ossidi. Parte I: Materiali Disponibili. *Ceramurgia*, 16 [1], 3-29 (1986).
- [2] - KNUTSON-WEDEL, M.; FALK, L. K. L. and EKSTRÖM, T. Si_3N_4 Ceramics Formed with Different Metal Oxide Additives-Control of Microstructure and Properties. *Key Engineering Materials*. V. 89-91. p 153-57. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland (1994).
- [3] - DUAILIBI, J. F.; e BRESSIANI, J. C. "Effect of Iron Silicon Addition on the Densification, Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Nitride". *Mat. Sci. Eng. A* 209 (1996) 164-68
- [4] - KUZJUKEVICS, and ISHIZAKI, K.. Sintering of Silicon Nitride with YAlO_3 Additive. *J. Am. Ceram. Soc.* 76 [9] 2373-75 (1993).
- [5] - OYAMA, Y.. Solid Solution in the Ternary System, Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 . *Japan. J. Appl. Phys.*, 11 (1972) 750-51.
- [6] - DREW, R. A. L.. Sialon Nitride and Sialon Ceramics - A Review. *Can. Metall. Q.*, 27 [1], 59-64 (1988).
- [7] - SUGIYAMA, N.; UKYO, Y. and WADA, S.. Phase Relations between α - and β -Sialons in Si_3N_4 (SiO_2) - AlN - Y_2O_3 System. *J. Ceram. Soc. of Japan*, 101 [7] 729-32 (1993).
- [8] - KIM, N-K.; KIM, D-Y.; KRANZMANN, A.; BISCHOFF, E. and KANG, S-J. L.. Variation of Aluminium Concentration in β -sialon Grains Formed During Liquid-phase Sintering of Si_3N_4 - Al_2O_3 - Nd_2O_3 . *J. Mat. Sci.*. 28 (1993) 4355-58.
- [9] RUIZ, I. R.; BRESSIANI, J. C.. "Sinterização de Cerâmicas à Base de Nitreto de Silício com Concentrado de Terras Raras". Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia de Materiais - Águas de Lindóia-SP. 8 a 11 de Dezembro de 1996. p. 97-100.