



CNEN/SP

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**EFEITO DA ADIÇÃO DO FERRO E DO SILÍCIO NA  
DENSIFICAÇÃO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES  
MECÂNICAS DO NITRETO DE SILÍCIO**

**JAMIL DUAILIBI FILHO**

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

**Orientador:  
Dr. José Carlos Bressiani**

**São Paulo  
1994**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**EFEITO DA ADIÇÃO DO FERRO E DO SILÍCIO NA  
DENSIFICAÇÃO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES  
MECÂNICAS DO NITRETO DE SILÍCIO**

**JAMIL DUAILIBI FILHO**

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

**Orientador: Dr José Carlos Bressiani**



**São Paulo**

**1994**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**EFEITO DA ADIÇÃO DO FERRO E DO SILÍCIO NA  
DENSIFICAÇÃO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES  
MECÂNICAS DO NITRETO DE SILÍCIO**

**JAMIL DUAILIBI FILHO**

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

**Orientador: Dr José Carlos Bressiani**



**São Paulo**

**1994**

# AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Carlos Bressiani, pela dedicada orientação, amizade, apoio e incentivo.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia-INT, na pessoa de sua Diretora, Maria Aparecida Stallivieri Neves, por ter proporcionado as condições básicas que viabilizaram a realização deste estudo. Aos colegas da Coordenação de Tecnologia dos Materiais-CTM do INT, em especial ao Dr. Atílio Travalloni, Chefe da Divisão de Estudos Prospectivos em Materiais-DEPM, ao Engo. José Carlos da Rocha, Chefe da Divisão de Síntese e Processamento de Materiais-DSPM, ao Engo. Ibrahim de Cerqueira Abud, Responsável pelo Laboratório de Análises de Fases e Metalografia da Divisão de Caracterização e Propriedades dos Materiais-DCPM e ao Dr. Eduardo H. de S. Cavalcanti, Chefe da Divisão de Avaliação de Desempenho dos Materiais-DADM, pela contínua colaboração e apoio prestado. Aos técnicos da DCPM, Robson O. Centelo e Rafael Francisco S. Pereira, pela revelação das fotos e auxílio na preparação das amostras para análise microestrutural e determinação da tenacidade à fratura, e ao Jorge Nei, técnico do Laboratório de Ensaios Mecânicos da DCPM, pela usinagem dos corpos-de-prova para a determinação da resistência à flexão. À Gilda Massari Coelho, Chefe da Divisão de Informação-DINT do INT, pela revisão do texto e a Rosa Catão da DINT, pela padronização das referências bibliográficas. Ao Arinaldo Vieira, pela execução dos desenhos técnicos. À Ritamélia Mattos da Costa, pelo apoio de secretaria na fase final do trabalho e a Silvia Maria dos Santos, minha querida ex-secretária, pela dedicação e paciência nestes últimos anos.

Ao Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia-DCMM da PUC-Rio, pelo uso do microscópio eletrônico de varredura, em especial à Maria de Fátima S. Lopes, pela valiosa colaboração durante as observações no MEV. Ao Centro de Materiais Refratários-CEMAR da FAENQUIL-Lorena, pelo uso do forno para sinterização assistida por pressão de gás-GPS a 17 atm. À Cia Siderúrgica Nacional-CSN, pelo fornecimento do ferro silício. À Fine Ceramics Technology-FCT, Alemanha, pelo uso do forno GPS-100 atm. Ao Programa de Formação de Recursos Humanos para o Desenvolvimento Tecnológico / Materiais Especiais-RHAE/ME, pelo suporte de algumas fases deste estudo.

Aos companheiros de luta e atuação profissional no campo da Engenharia dos Materiais e Tecnologia Cerâmica e, acima de tudo, amigos do coração, Dr Elson Longo, Dr. Anselmo Ortega Boschi, Dr. José Octávio Armani Paschoal e Dr. José Arana Varela pelo apoio e incentivo.

À Wanda Santos Teixeira, pelo carinho, ajuda e compreensão ao longo destes últimos anos. Ao caro amigo José Luciano de Souza Menezes, pela amizade e pelo apoio na fase final deste estudo. Especiais agradecimentos à Enga. Débora Teixeira Rezende e à Marcia Gomes de Oliveira, bolsistas do Programa RHAE/ME do CNPq, que foram imprescindíveis para a conclusão deste trabalho em tempo. Finalmente, a todos os colegas do INT e do IPEN, aos meus familiares e a aos meus caros amigos do dia a dia que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.



# EFEITO DA ADIÇÃO DO FERRO E DO SILÍCIO NA DENSIFICAÇÃO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NITRETO DE SILÍCIO

Jamil Duailibi Filho

## RESUMO

Face às limitações em termos da redução na quantidade e na utilização de aditivos mais refratários no processo de sinterização normal do nitreto de silício, o presente estudo teve como ponto focal a *morfologia e distribuição de tamanho de grão* para a melhoria das propriedades mecânicas, quando se buscou otimizar a microestrutura do material via interferência na transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e na morfologia e distribuição de tamanho dos grãos  $\beta$ .

Em função dos indicativos de que tanto o ferro quanto o silício exercem influência na transformação  $\alpha \rightarrow \beta$  durante a nitretação direta do silício, investigou-se o efeito destes elementos na transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, na morfologia e distribuição de tamanho dos grãos da fase  $\beta$ , bem como na densificação e nas propriedades mecânicas do nitreto de silício obtido via sinterização normal.

Foram preparadas composições contendo quantidades fixas de ítria e alumina e teores de ferro variando entre 500 a 4000 ppm e de silício variando de 500 a 10000 ppm. Os corpos-de-prova foram sinterizados a 1675°C e 1700°C nos tempos de 15, 30, 60 e 90 minutos. Foram avaliados em todas as amostras a densidade, a tenacidade à fratura e a microestrutura. Foram determinadas, ainda, a resistência à flexão e o comportamento frente à oxidação de algumas composições sinterizadas sob condição que proporcionou elevada densidade.

Foi observado que o ferro exerce forte influência na transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ , proporcionando o surgimento de uma quantidade apreciável de núcleos da fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que, sob condições apropriadas de temperatura e tempo, resultam em microestruturas mais homogêneas, com os grãos apresentando alta razão de aspecto e baixo grau de crescimento anormal. O refinamento da microestrutura gerou melhoria considerável nas propriedades mecânicas, em particular na tenacidade à fratura-K<sub>1C</sub> em função da obtenção de reforço *in situ*. Obteve-se um incremento no valor de K<sub>1C</sub> de cerca de 30% do valor verificado para a composição básica sem adições, e um aumento considerável no parâmetro "m" da distribuição de Weibull, indicando uma melhora na confiabilidade do material em termos de resistência mecânica. Os resultados experimentais indicam que a formação de um eutético de baixo ponto de fusão rico em ferro e silício, onde ocorre solução preferencial das partículas  $\alpha$  que se reprecipitam na forma de  $\beta$ , é o mecanismo mais provável para explicar o efeito do ferro na transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

# EFFECT OF IRON AND SILICON ADDITION ON THE DENSIFICATION, MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF SILICON NITRIDE

Jamil Duailibi Filho

## ABSTRACT

Since there are limitations regarding the reduction of the amount and the use of more refractory sintering aids in the normal sintering of silicon nitride based ceramics, the present work has as a main focus the *grain morphology and spatial distribution* for the mechanical properties improvement, when the attention was concentrated on the microstructure optimization by the interference over the  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> transformation and grain size distribution of  $\beta$  grains.

Various papers about the direct nitridation of silicon have reported that the degree of purity of silicon and the presence of iron are thought to influence the nitridation ratio and the final amount of  $\beta$  phase. So, in this study, the effect of these elements on the  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> transformation, morphology and grain size distribution of  $\beta$  phase, as well as on the densification and mechanical properties of normal sintering silicon nitride bodies were investigated.

Different amounts of iron, varying from 500 to 4000 ppm, and silicon, from 500 to 10000 ppm, were added to silicon nitride powder containing a fixed amount of sintering aids. The samples were sintered at 1675°C and 1700°C, with a soaking time varying from 15 to 90 min. For each sintering condition, all the compositions tested were evaluated regarding the degree of sinterability, microstructure and fracture toughness. The bending strength and the oxidation behavior of selected compositions sintered at 1700°C, 90 min., were also determined.

It was observed that iron has a significant influence on the  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> transformation, allowing the formation of a great number of  $\beta$ -phase nuclei that, under appropriated conditions of temperature and time, resulting in a more homogeneous microstructure, in which the grains present a high aspect ratio and a low degree of abnormal grain growth, achieving an *in situ reinforcement*. The refinement of the microstructure was accompanied by an improvement in the mechanical properties, mainly, in the fracture toughness-K<sub>1C</sub>, with an increase of more than 30% when compared with no iron containing samples, and in the Weibull's parameter "m". The experimental results have shown that the formation of an iron silicon rich low melting point eutectic-SiFe<sub>x</sub>, where occurs the solution of  $\alpha$  particles followed by the reprecipitation under  $\beta$  form, is the most probable mechanism to explain the effect of iron on the  $\alpha \rightarrow \beta$  transformation.

# SUMÁRIO

	Página
Agradecimentos	
Resumo	
Abstract	
Listas das Figuras	
Lista das Tabelas	
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 Cerâmicas para Fins Estruturais	4
2.2 As Cerâmicas Covalentes	7
2.2.1 Características e Aplicações	7
2.2.2 A Ligação Covalente	9
2.3 Sinterização Via Fase Líquida	12
2.4 O Nitreto de Silício	17
2.4.1 Estrutura do Nitreto de Silício	17
2.4.2 Síntese do Nitreto de Silício e Característica dos Pós Obtidos	21
2.4.3 Processamento do Nitreto de Silício	25
2.5 Melhoria do Desempenho das Cerâmicas à Base do Nitreto de Silício e Obtenção de Reforço "in Situ"	36
2.6 Aspectos Relevantes Referentes à Nitretação Direta do Silício e à Transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	43
3. METODOLOGIA DE ANÁLISE	47

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	50
4.1 Otimização dos Parâmetros de Processamento do Nitreto de Silício Obtido Via Sinterização Normal	50
4.2 Estudo do Efeito do Ferro na Densificação, Microestrutura e Propriedades do Sinterizado	53
4.2.1 Matérias Primas e Composições Estudadas	53
4.2.2 Preparo das Misturas	54
4.2.3 Conformação dos Corpos de Prova	55
4.2.4 Sinterização Normal	55
4.2.5 Caracterização e Determinação das Propriedades do Sinterizado	56
4.2.5.1 Determinação da Densidade	56
4.2.5.2 Fases Presentes e Transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	56
4.2.5.3 Observação da Microestrutura	56
4.2.5.4 Determinação do Fator de Intensidade de Tensão Crítica-K <sub>IC</sub>	57
4.2.5.5 Determinação da Resistência Mecânica à Flexão	58
4.2.5.6 Determinação do Comportamento Frente à Oxidação	59
4.3 Sinterização Assistida por Pressão de Gás	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 Otimização da Sinterização Normal do Nitreto de Silício	61
5.1.1 Moagem do Nitreto de Silício	61
5.1.2 Otimização da Pressão de Compactação e da Quantidade e Tipo de Plastificante	62
5.1.3 Otimização das Condições de Sinterização	63
5.2 Efeito do Ferro na Densificação, Microestrutura e Propriedades do Sinterizado	67
5.2.1 Densidade	67
5.2.2 Fases Presentes e Transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	68
5.2.3 Análise do Desenvolvimento Microestrutural	74
5.2.4 Tenacidade à Fratura	82
5.2.5 Resistência à Flexão e Distribuição de Weibull	83
5.2.6 Comportamento Frente à Oxidação	87
5.3 Sinterização Assistida por Pressão de Gás	89
5.4 Discussão Geral	94
6. CONCLUSÕES	102
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
APÊNDICE A - Materiais Cerâmicos de Alta Resistência	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

## Lista das Figuras

	Página	
Figura 2.1	Distribuição de energia na molécula de hidrogênio	11
Figura 2.2	Fatores que podem conduzir a um rearranjo secundário	15
Figura 2.3	Retração promovida por rearranjo devido ao crescimento de grão com acomodação simultânea de forma	16
Figura 2.4	Retração após desintegração de partículas	16
Figura 2.5	Arranjo tridimensional dos tetraedros SiN <sub>4</sub> na estrutura da fase β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	18
Figura 2.6	Camadas Si-N para a construção das estruturas α e β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	20
Figura 2.7	Transformação α → β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> em presença de fase líquida	21
Figura 2.8	Pressão de vapor de silício em equilíbrio com o nitreto de silício	26
Figura 2.9	Efeito da temperatura sobre a densidade a diferentes pressões	27
Figura 2.10	Diagrama de compatibilidade de fases do sistema Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	38
Figura 2.11	Influência do ferro no tempo de reação	44
Figura 2.12	Papel do ferro na nitretação do silício	45
Figura 3.1	Estratégias para o controle do desenvolvimento microestrutural	47
Figura 4.1	Incremento da área superficial em função do tempo de moagem	51
Figura 4.2	Indentação Vickers. Impressão característica e trinca observada em MEV	57
Figura 4.3	Sinterização assistida por pressão de gás a 10 MPa - curvas de temperatura e pressão	60
Figura 5.1	Distribuição granulométrica do nitreto de silício: (a) como recebido; e (b) após 6 horas de moagem	61
Figura 5.2	Etapas e condições de processamento da rota de sinterização normal do nitreto de silício	66
Figura 5.3	Difratogramas de raios-x das composições "FS0" e "FS2"	70
Figura 5.4	Difratograma de raios-x do pó de nitreto de silício sem aditivos	71
Figura 5.5	Difratogramas de raios-x de amostras tratadas a 1500°C-10 min.	72
Figura 5.6	Difratogramas de raios-x de amostras tratadas a 1550°C-10 min.	73
Figura 5.7	Evolução da microestrutura da composição básica "FS0" (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + 5%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) a diferentes tempos	76
Figura 5.8	Regiões diferentes da composição "FS0" sinterizada a 1700°C, 90 minutos, mostrando crescimento anormal de grãos β	77
Figura 5.9	Microestruturas de composições contendo altos teores de ferro silício, sinterizadas a 1700°C - 90 minutos	77
Figura 5.10	Evolução da microestrutura das composições "FS02" (0,25% de ferro silício) e "FS2" (2,0% de ferro silício) a diferentes tempos	78
Figura 5.11	Evolução da microestrutura das composições "S02" (0,25% de silício) e "S1" (1,0% de silício), 1700°C a diferentes tempos	79
Figura 5.12	Microestruturas de amostras sinterizadas a 1700°C - 60 min.	80

		Página
Figura 5.13	Microestruturas de amostras sinterizadas a 1700°C - 15 min.	81
Figura 5.14	Microestruturas de amostras sinterizadas a 1675°C - 90 min.	81
Figura 5.15	Microestruturas de amostras sinterizadas a 1700°C - 90 min.	81
Figura 5.16	Diagrama de Weibull da Composição "FS0" (sem adições)	84
Figura 5.17	Diagramas de Weibull: (a) composição "S05" (0,5% de silício); e (b) composição "S1" (1,0% de silício)	85
Figura 5.18	Diagramas de Weibull: (a) composição "FS1" (1,0% de ferro silício); e (b) composição "FS2" (2,0% de ferro silício)	86
Figura 5.19	Curvas de Oxidação a 1200°C	87
Figura 5.20	Microestruturas de amostras sinterizadas sob 17atm de N <sub>2</sub> , a 1950°C durante 60 minutos	91
Figura 5.21	Sinterização assistida por pressão de gás a 10 MPa: pressão, temperatura, variação dimensional e taxa de densificação	92
Figura 5.22	Microestruturas de amostras sinterizadas a diferentes pressões de nitrogênio (2, 17 e 100 atm)	93

### Lista das Tabelas

		Página
Tabela 2.1	Características das fases $\alpha$ e $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	19
Tabela 2.2	Características dos pós de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	25
Tabela 2.3	Características das cerâmicas à base de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	29
Tabela 2.4	Etapas do processamento das cerâmicas de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	30
Tabela 4.1	Condições de sinterização testadas para a otimização da sinterização normal do nitreto de silício	52
Tabela 4.2	Composição e características dos insumos utilizados	53
Tabela 4.3	Composição das misturas	54
Tabela 5.1	Superfície específica do pó de nitreto de silício em função do tempo de moagem	61
Tabela 5.2	Densidade relativa (%d <sub>t</sub> ) Vs. Condição de sinterização	63
Tabela 5.3	Perda de peso em percentagem do peso inicial	65
Tabela 5.4	Densidade relativa Vs. Teor de Fe e Si e Condição de sinterização	67
Tabela 5.5	Quantidade da fase $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> presente a diferentes temperaturas	69
Tabela 5.6	Tenacidade à fratura - K <sub>1C</sub>	82
Tabela 5.7	Resistência à flexão e parâmetros da distribuição de Weibull	83
Tabela 5.8	Características dos produtos sinterizados sob 17 atm de N <sub>2</sub> a 1950°C	89

# 1. INTRODUÇÃO

Com a disponibilidade de equipamentos de caracterização e processamento cada vez mais eficientes, a Ciência e Engenharia dos Materiais tem experimentado uma grande evolução, aproximando-se, cada vez mais, do conceito de "design" microestrutural, ou seja, quando um dado material é desenvolvido a partir de conhecimentos e recursos que permitem interferir diretamente no desenvolvimento da sua microestrutura, visando atender a condições específicas de uso<sup>(1)</sup>. Esta evolução é clara nos materiais cerâmicos que, embora possuindo características intrínsecas únicas quando comparados aos materiais metálicos e poliméricos, tinham suas aplicações limitadas em função das dificuldades de se conseguir materiais com composições controladas e também pela não disponibilidade de equipamentos para processá-los de forma adequada. Embora tais materiais já estejam presentes em uma infinidade de aplicações como elementos funcionais - principalmente como componentes eletro-eletrônicos e óticos -, e como materiais estruturais - onde as propriedades mecânicas e estabilidade química são fundamentais -, ainda são muitas as questões a serem resolvidas para que os mesmos encontrem plena aplicação de todas as suas potencialidades.

Como principais fatores limitantes do uso dos materiais cerâmicos em aplicações estruturais que exigem um alto desempenho, destacam-se a dispersão dos valores de resistência mecânica, a tenacidade à fratura relativamente baixa e a complexidade e custos dos respectivos processos de produção. Além da alumina e da zircônia, que já são extensivamente utilizadas em aplicações estruturais, os compósitos cerâmicos-cerâmicos e os materiais cerâmicos de caráter predominantemente covalente, com destaque para o nitreto de silício, vêm despontando como materiais promissores para as referidas aplicações, principalmente em função dos desenvolvimentos verificados no campo do processamento cerâmico.

Devido às características das ligações presentes, as dificuldades de processamento das cerâmicas covalentes são enormes quando comparadas às cerâmicas à base de óxidos,

principalmente em função da baixa difusividade e da tendência à volatilização e à oxidação a altas temperaturas. A obtenção de cerâmicas densas à base de nitreto de silício só se torna possível pela adição de elementos ou compostos formadores de fase líquida em quantidades variáveis, dependendo do processo de sinterização utilizado.

Entre os caminhos que têm sido explorados para a melhoria das propriedades térmicas e mecânicas das cerâmicas à base de nitreto de silício, destacam-se: a) *o uso de pós com composição e granulometria controladas*; b) *a utilização de aditivos formadores de fase líquida a temperaturas mais elevadas*; e c) *a redução da quantidade dos aditivos de sinterização*, pela utilização da prensagem à quente e da prensagem isostática à quente. Mais recentemente, outros caminhos aplicáveis a diferentes rotas de processamento vêm sendo pesquisados, dentre os quais destacam-se: a) *a cristalização da fase vítrea*; b) *o reforço com fibras e "whiskers"*; e c) *o "projeto" da microestrutura*, pelo controle do crescimento de grão do  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que, devido a sua forma acicular, é responsável pelas características de elevada resistência mecânica e pela relativamente alta tenacidade à fratura das referidas cerâmicas.

Com o emprego da prensagem à quente e da prensagem isostática à quente, é possível reduzir de forma significativa a quantidade dos agentes formadores de fase líquida adicionada ao nitreto de silício, levando à obtenção de produtos com propriedades térmicas e mecânicas que respondem satisfatoriamente a exigências extremamente rigorosas, porém a custos elevadíssimos que só se justificam para aplicações em setores como o bélico e o aeroespacial. Dada às dificuldades inerentes ao emprego das referidas técnicas em processos industriais de larga escala, o uso de rotas que dispensem a utilização de altas pressões para a fabricação de produtos que atendam às exigências de aplicações específicas, como insertos para ferramentas de corte e selos mecânicos, dentre outros, tem sido objeto de intensas pesquisas. Dentre estas rotas destacam-se a *sinterização normal* do nitreto de silício e a *sinterização assistida por pressão de gás* - a qual utiliza pressões moderadas de nitrogênio da ordem de 10 MPa.



Como a redução, em níveis significativos, dos aditivos de sinterização fica comprometida na sinterização assistida por pressão de gás e, principalmente, na sinterização normal do nitreto de silício, a otimização de todas as etapas do processamento e o *projeto microestrutural* - visando à obtenção de reforço *in situ* -, assumem papel de destaque para a melhoria das propriedades do produto final.

As tentativas para se atingir um reforço *in situ*, que levem à obtenção de grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  possuindo uma alta razão de aspecto (comprimento/espessura) e baixo grau de crescimento anormal, concentram-se nas seguintes alternativas: a) crescimento da fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  em matriz de grãos equiaxiais de  $\alpha$ -sialons; b) o emprego da rota de sinterização assistida por pressão de gás de nitrogênio; e c) a adição controlada de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  em pós de nitreto de silício contendo baixos teores de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Examinando a literatura referente à nitretação direta de compactos de silício, alguns autores sugerem que o ferro, além de atuar como um catalisador da reação pelo aumento da taxa de difusão do silício, promove o crescimento da fase  $\beta$ , por meio da formação de um eutético de baixo ponto de fusão rico em silício -  $\text{SiFe}_x$ . Também foi observado que, quando se utiliza silício de alta pureza durante a reação de nitretação, existe uma tendência de se formar quase que exclusivamente a fase  $\alpha$ . Por outro lado, também foi observado que o silício atua como agente formador de fase líquida durante a sinterização do nitreto de silício.

Face à constatação que o ferro durante a nitretação direta do silício acelera a reação de nitretação propriamente dita e promove a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , e que o silício também pode atuar como aditivo de sinterização, o presente estudo teve como objetivo verificar o papel destes elementos na densificação e no desenvolvimento da microestrutura da fase  $\beta$  e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas das cerâmicas à base de nitreto de silício obtidas via sinterização normal, a qual se constitui em uma rota de processamento relativamente simples e de baixo custo.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Cerâmicas para Fins Estruturais

Para que um material seja utilizado em aplicações estruturais sujeitas a rigorosas condições, ele deve, em geral, apresentar elevada resistência mecânica a temperatura ambiente e a altas temperaturas, elevada tenacidade, alta resistência ao ataque químico e densidade e expansão térmica relativamente baixas<sup>(2)</sup>. Devido às peculiaridades dos tipos de ligação presentes nos materiais cerâmicos - ligações covalente e iônica -, espera-se que os mesmos respondam melhor aos requisitos mencionados acima, quando comparados com os materiais metálicos e poliméricos.

Por outro lado, face aos tipos de ligação presentes, as dificuldades de processamento dos materiais cerâmicos são bem maiores que as dos demais materiais. Para contornar tais dificuldades de processamento, a produção de peças cerâmicas foi por longo tempo, e ainda continua sendo na chamada indústria de cerâmica tradicional, baseada em misturas de materiais naturais beneficiados em diferentes graus, envolvendo, em geral, três componentes básicos, a saber: *componente plástico* - argila ou mistura de argilas, que fornece a plasticidade necessária para a conformação do produto, proporcionando uma resistência mecânica suficiente para permitir o manuseio da peça antes da queima-, *silica livre* - que, reagindo com os outros constituintes, fornece a forma estável após o processo de sinterização -, e os *fluxos* (feldspatos, calcita, dolomita, dentre outros) - que, a altas temperaturas, formam um líquido viscoso, permitindo a sinterização via fase líquida<sup>(2)</sup>. O produto final da sinterização dessas massas triaxiais é, em geral, caracterizado por uma microestrutura composta de uma mistura de fases extremamente complexa, mascarando ou impossibilitando o aproveitamento em um grau adequado das excelentes propriedades possíveis de se encontrar nos materiais cerâmicos puros ou com composições claramente definidas<sup>(2)</sup>.

Até a segunda década do presente século, os materiais cerâmicos eram utilizados, principalmente, no setor da construção civil (incluindo as louças sanitárias, cimentos, pisos e materiais de revestimento), como refratários para a siderurgia e como louças utilitárias e decorativas. Com a evolução do conhecimento científico e tecnológico e, particularmente, com os avanços verificados nas áreas de preparação de pós, do processamento e das técnicas de caracterização e medida das propriedades dos materiais, tem sido possível, cada vez mais, a produção de materiais cerâmicos com características apropriadas à utilização nos mais diversos segmentos industriais.

A diversificação na utilização dos materiais cerâmicos iniciou-se a partir dos anos trinta, consolidando-se por volta da segunda guerra mundial, com o emprego de cerâmicas à base de alumina ( $Al_2O_3$ ) em isoladores de velas de ignição em substituição à porcelana e em equipamentos de laboratório<sup>(3)</sup>. A partir da década de quarenta, os materiais cerâmicos vêm experimentando uma contínua evolução, já sendo largamente utilizados como componentes estruturais ou de engenharia e, principalmente, como elementos funcionais, particularmente na indústria de componentes eletro-eletrônicos e óticos. Particularmente nas duas últimas décadas, tem-se observado, a nível mundial, altas taxas de crescimento de mercado para os produtos cerâmicos avançados, crescimento também verificado no Brasil<sup>(4-28)</sup>. A indústria de cerâmicas avançadas para fins eletro-eletrônicos, uma das aplicações funcionais que vem apresentando um maior crescimento absoluto, já possui um mercado praticamente consolidado a nível mundial, com uma infinidade de produtos presentes em dispositivos e equipamentos de diversos setores industriais<sup>(4-14)</sup>.

As cerâmicas para fins estruturais são utilizadas na forma de produtos monolíticos e como materiais de revestimentos. Diversos componentes sujeitos à abrasão e ao ataque químico, como ferramentas de corte para usinagem de metais, elementos refratários especiais, peças para implantes ósseos e dentários, dentre outros, são

fabricados a partir destes materiais, os quais encontram, ainda, uso crescente em componentes de motores térmicos e nas indústrias bélica e aeroespacial<sup>(2,15-29)</sup>.

Em função de ainda não terem sido introduzidas na indústria automotiva nos níveis previamente estimados, não foram concretizadas as expectativas de mercado anteriormente previstas para as cerâmicas para fins estruturais<sup>(2,15-17)</sup>. As questões fundamentais ainda por serem resolvidas a contento no processamento das referidas cerâmicas referem-se ao aumento da tenacidade e à diminuição do tamanho dos micro defeitos capazes de ocasionar falhas catastróficas em serviço quando sujeitas a intensas solicitações mecânicas e, ainda, à diminuição do grau de dispersão dos valores de resistência mecânica. Para a resolução dessas questões, os esforços a nível mundial concentram-se no desenvolvimento de rotas alternativas de preparação de pós e de processamento cerâmico e em técnicas de ensaios não destrutivos<sup>(15-17)</sup>.

A alumina ( $Al_2O_3$ ) e a zircônia ( $ZrO_2$ ) têm sido historicamente os principais materiais cerâmicos utilizados para fins estruturais. Menciona-se ainda a berília ( $BeO$ ), que encontra uma série de aplicações em função de sua alta refratariedade, dureza e estabilidade química. Dentre os principais materiais cerâmicos de caráter predominantemente covalente, destacam-se o nitreto de silício ( $Si_3N_4$ ), o carbetto de silício ( $SiC$ ) e as soluções sólidas de alumina e nitreto de silício denominadas sialons. Mencionam-se ainda a grafite, os nitretos e carbetos de boro e titânio e o carbetto de tungstênio. Principalmente em função do progresso verificado no campo do processamento cerâmico, os compósitos cerâmicos-cerâmicos (fases ou particulados e fibras ou "whiskers" cerâmicos em matriz cerâmica) vêm, cada vez mais, assumindo papel de relevância dentre os materiais utilizados em aplicações estruturais<sup>(28,29)</sup>.

## 2.2 As Cerâmicas Covalentes

### 2.2.1 Características e Aplicações

A alta entalpia de sublimação e o alto módulo de elasticidade são características que contribuem fortemente para que os sólidos cerâmicos covalentes possuam uma alta força de coesão intrínseca e, conseqüentemente, uma alta resistência mecânica, tornando-os potenciais candidatos para aplicações como materiais estruturais<sup>(30,31)</sup>, conforme demonstrado no Apêndice A. As cerâmicas covalentes vêm despertando grande interesse em função das suas propriedades mecânicas e térmicas, dentre as quais destacam-se: resistência à fluência a altas temperaturas, resistência mecânica e elevada dureza<sup>(2,19,21-29)</sup>. Com vistas à utilização em aplicações estruturais, as principais cerâmicas covalentes são: nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), carбето de silício ( $\text{SiC}$ ), carбето de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ), nitreto de boro ( $\text{BN}$ ) e soluções sólidas de oxinitreto de alumínio com o nitreto de silício, denominadas Sialons que, embora tenham um caráter iônico mais acentuado que as cerâmicas citadas, apresentam a ligação covalente como predominante em sua estrutura<sup>(32,33)</sup>.

Algumas das aplicações atuais e potenciais das cerâmicas covalentes, segundo classificação apresentada por P. Vicenzini<sup>(22)</sup>, são:

- a) Produção e Conversão de Energia - válvulas para gás a altas temperaturas, eletrodos, combustíveis, moderadores e escudos para reatores de fissão, revestimento das câmaras dos reatores à fusão;
- b) Processos Metalúrgicos - encapsulamento de termopares, guias para lingotamento contínuo, componentes de bombas, moldes para fundição, bocais de moldes de extrusão, agitadores;
- c) Processos Térmicos - componentes para turbinas a gás, motores Diesel, motores a gasolina, turbo compressores, rolamentos e trocadores de calor;
- d) Fins Militares - proteção de antenas de radar, revestimento de canos de armas de fogo e blindagens; e

e) Outras Aplicações Industriais - ferramentas de corte, acessórios para brasagem e soldagem, elementos de aquecimento, componentes para sensores de altas temperaturas, rolamentos, componentes de válvulas, moldes, queimadores, trocadores de calor, componentes para fornos de alta temperatura.

Uma característica comum a todos os materiais cerâmicos covalentes é o fato de não ocorrerem na natureza, sendo sintetizados a partir de componentes isolados. O *forte caráter direcional da ligação covalente*, a *baixa concentração de defeitos* que, praticamente, torna inviável a sinterização via mecanismos de difusão no estado sólido comumente utilizados nas cerâmicas a base de óxidos, e a *alta pressão de vapor a altas temperaturas*, que induz à dissociação, são fatores que dificultam a sinterização de sólidos cerâmicos covalentes. Apesar destas dificuldades, grandes progressos vêm sendo realizados para a obtenção dos referidos materiais, por meio da otimização de aditivos de sinterização formadores de fase líquida, do desenvolvimento de rotas não convencionais de preparação de pós e de precursores e de processos especiais de conformação.

Tanto o nitreto de silício quanto o carbetto de silício possuem características que os colocam em condições favoráveis perante outros materiais cerâmicos, incluindo tanto os óxidos como os que apresentam caráter predominantemente covalente. Excluindo a resistência ao desgaste que, a grosso modo, é comparável entre os dois materiais, e a resistência à compressão que, na maioria dos casos, não constitui um fator determinante para aplicações das cerâmicas avançadas, o desempenho dos dois materiais se alterna em função de propriedades específicas. O SiC possui uma resistência mecânica um pouco inferior ao Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, porém, a influência da temperatura nesta propriedade é menos marcante para o SiC do que a verificada para o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, permitindo trabalhar a temperaturas superiores a 1.400°C. O SiC apresenta também uma alta resistência ao escoamento e à oxidação a altas temperaturas, o que o torna adequado para aplicações de longa duração em temperaturas elevadas. Por outro lado,

o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , quando comparado com o  $\text{SiC}$ , apresenta alta resistência ao choque térmico, baixa condutividade térmica e alta tenacidade (alta energia de fratura), o que o torna mais recomendável para diversas aplicações termo-mecânicas, como componentes de motores Diesel e em rotores de turbo compressores<sup>(22-26)</sup>.

Dentre outros materiais cerâmicos covalentes que merecem destaque em aplicações estruturais, citam-se:

- a) os sialons ( $\text{Si-Al-O-N}$ ), que possuem excelentes propriedades termo-mecânicas, além de ótima resistência à oxidação. Em função de apresentarem significativo caráter iônico, os sialons sinterizam com menor dificuldade que os materiais puramente covalentes;
- b) o carbeto de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ), que apresenta alta dureza e alta seção de choque para neutrons térmicos;
- c) o nitreto de boro ( $\text{BN}$ ), que na sua forma cúbica apresenta dureza inferior apenas a do diamante, sendo utilizado como material de polimento e também como isolante elétrico e revestimento anti-oxidante para elementos de  $\text{SiC}$  e carbono; e
- d) o carbono, a grafite e os compósitos carbono-carbono, que encontram emprego como eletrodos, na indústria aeroespacial e em bioengenharia. Em atmosferas não oxidantes, os compósitos carbono-carbono retêm suas propriedades mecânicas até temperaturas da ordem de  $2.200^\circ\text{C}$ <sup>(34)</sup>. Para aplicações em atmosferas oxidantes, torna-se necessário fazer um recobrimento com materiais como o  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{HfB}_2$  e misturas de  $\text{HfB}_2$  e  $\text{SiC}$ <sup>(35)</sup>, que os protegem até temperaturas da ordem de  $1.800^\circ\text{C}$ .

## 2.2.2 A Ligação Covalente

As principais forças que atuam na formação de um sólido inorgânico não metálico são a atração eletrostática entre íons com cargas opostas, como no  $\text{KCl}$ , e a estabilidade da configuração (menor nível de energia), na qual um par de elétrons é compartilhado

entre dois átomos, como verificado no  $H_2$  e no  $CH_4$ <sup>(31)</sup>. Neste segundo caso temos a ligação covalente, a qual caracteriza-se por uma densidade elevada de elétrons na linha que une os núcleos dos dois átomos, apresentando, portanto, um forte carácter direcional.

Quando dois átomos de hidrogênio se aproximam, num primeiro momento a energia total corresponde à soma das energias dos dois átomos separados. No entanto, à medida que se tornam mais próximos, entram em jogo as forças eletrostáticas (Coulombianas) de atração entre os elétrons e os prótons e de repulsão entre os prótons. Por esta razão, existe um aumento na densidade eletrônica na região que separa os prótons, diminuindo a repulsão próton-próton, tendo como consequência a formação da ligação química. Como resultado, a energia total da molécula de hidrogênio é menor que a dos átomos separados. A Figura 2.1 mostra um aumento na densidade eletrônica entre os átomos e as forças de interação quando os dois átomos se aproximam, gerando, como consequência, uma distribuição com formato de alteres, correspondendo a um valor mínimo na energia total do sistema<sup>(36)</sup>. Cada átomo de hidrogênio pode ser representado por uma função de onda. Daí, a molécula de hidrogênio é formada quando existe um recobrimento dessas duas funções de onda.

O carbono ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ) forma ligação covalente na maioria dos compostos. O carbono na estrutura cúbica constitui-se em um bom exemplo, pois forma quatro ligações covalentes. Cada átomo tende a completar a camada eletrônica  $2p^6$ , compartilhando os elétrons com quatro vizinhos, ficando dispostos no centro de um tetraedro. Cada par de elétrons compartilhados apresenta uma distribuição eletrônica similar a do par de elétrons da molécula de hidrogênio<sup>(37)</sup>. Estas ligações são direcionais devido ao recobrimento das nuvens eletrônicas, que conduz a uma interação específica entre os diferentes átomos, de modo diferente da ligação iônica que é radial, onde existe um campo elétrico que atua em todas as direções.



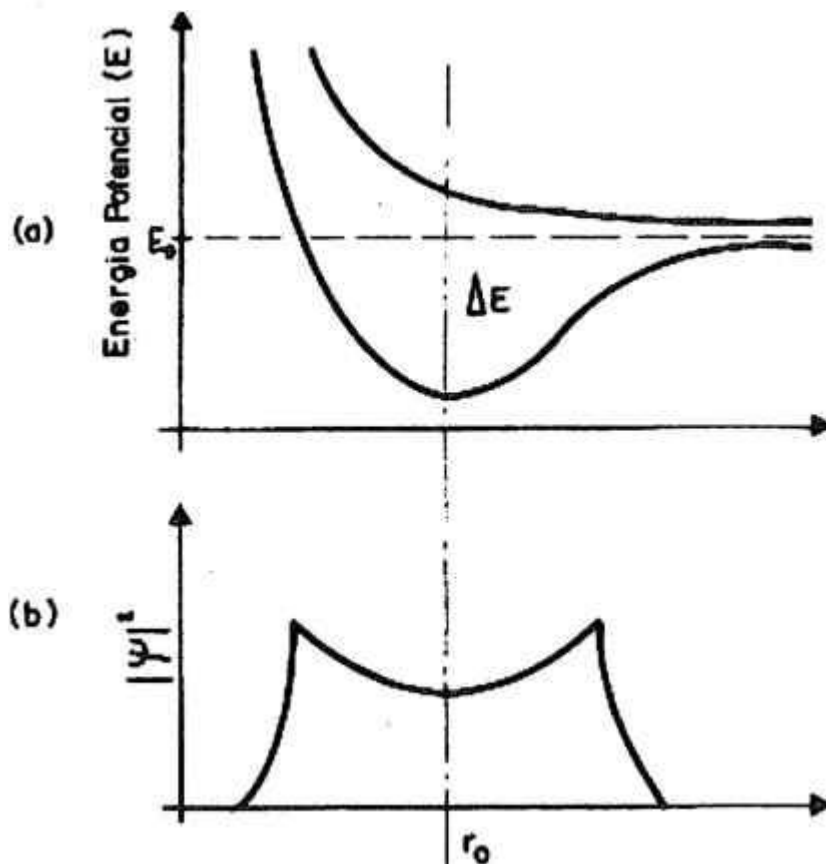


Figura 2.1 - Distribuição de energia na molécula de hidrogênio: (a) Energia potencial e (b) Densidade de elétrons ao longo da linha que une dois prótons<sup>(36)</sup>

Em geral, os íons da última camada completa não formam ligação covalente. O princípio da exclusão de Pauling assegura uma baixa densidade eletrônica na região compreendida entre os íons, sendo a ligação iônica resultante da interação eletrostática de íons com cargas opostas. Na ligação iônica, cada íon procura a configuração de mais baixa energia, como a dos gases inertes. Espera-se, portanto, que a distribuição de carga de cada íon em um sólido iônico possua simetria esférica, com pequenas distorções na região de contato entre os átomos vizinhos<sup>(37)</sup>.

Embora a estrutura do KCl possa ser considerada como quase completamente iônica e a do H<sub>2</sub> como puramente covalente, existem tipos de estruturas intermediárias nas quais a ligação pode ser caracterizada por uma configuração iônica associada a uma concentração de elétrons na linha que une o centro dos átomos. Pauling derivou um

método semi empírico para estimar o tipo de ligação predominante com base em uma escala de eletronegatividade. A eletronegatividade mede a capacidade de um átomo de atrair elétrons, sendo proporcional à afinidade eletrônica e ao potencial de ionização<sup>(36)</sup>. Quanto menor a diferença de eletronegatividade entre dois átomos, tanto maior é a probabilidade da ligação ser covalente.

## 2.3 Sinterização Via Fase Líquida

A Sinterização - fenômeno termicamente ativado que ocorre em um sistema de partículas - é o termo utilizado para descrever o processo pelo qual as partículas de um compacto poroso, intimamente em contato entre si, unem-se quando aquecidas a temperaturas inferiores à temperatura de fusão de um elemento, de um composto ou de uma mistura<sup>(38)</sup>.

A força motriz que comanda a sinterização é o excesso de energia livre superficial, que decresce com o decorrer do processo pela eliminação das interfaces sólido-vapor, com o surgimento da interface sólido-sólido (substituição dos poros por contornos de grão), bem como pelo aumento do tamanho dos grãos<sup>(39,40)</sup>. O transporte de massa se dá por meio dos seguintes mecanismos:

- (i) difusão no estado sólido - através do volume e do contorno de grão;
- (ii) pela formação de fase líquida - com fração volumétrica da fase líquida geralmente menor que 5% e tendo como requisito a solubilidade do sólido no líquido e molhamento do sólido pelo líquido -; e
- (iii) pela formação de líquido viscoso, mecanismo predominante nos vidros e nas cerâmicas com alto percentual de fase vítrea.

Nos sólidos cujo mecanismo predominante é a difusão no estado sólido, a taxa de sinterização é diretamente proporcional ao coeficiente da difusão do íon que se desloca mais lentamente através do sólido. Adicionalmente, a magnitude do coeficiente de

difusão é proporcional ao produto da concentração dos defeitos puntiformes intrínsecos presentes (desordem Frenkel de cátions, desordem Frenkel de ânions e desordem de Schottky) pela mobilidade desses defeitos<sup>(36)</sup>. O mecanismo de difusão no estado sólido é o principal mecanismo que atua na sinterização de sólidos predominantemente iônicos. Para a obtenção de corpos de alta densidade a partir de pós metálicos e óxidos cerâmicos, os principais parâmetros a serem trabalhados são o tamanho de partículas, o grau de compactação dos pós, o ciclo e a temperatura de sinterização e a atmosfera do forno. Utilizam-se ainda, em alguns casos, pequenas quantidades de aditivos de sinterização, com o objetivo de aumentar o coeficiente de difusão e diminuir a taxa de crescimento dos grãos.

Nos materiais com caráter predominantemente covalente, a mobilidade e o coeficiente de auto difusão das espécies que se difundem através do sólido são extremamente baixos quando comparados com os sólidos iônicos, tornando, na prática, extremamente difícil a sinterização dos mesmos pelo mecanismo de difusão no estado sólido<sup>(41)</sup>, tornando-se necessária a adição de outras substâncias para ativar o processo de densificação via formação de fase líquida<sup>(42)</sup>.

O mecanismo de sinterização via fase líquida de uma mistura de pós cerâmicos ou metálicos envolve os seguintes estágios, iniciados logo após a fusão de um ou mais dos componentes da mistura<sup>(31,36,43)</sup>:

- (i) rearranjo das partículas;
- (ii) solução-reprecipitação; e
- (iii) coalescência.

Para que o material atinja completa densificação à temperatura de sinterização, devem ser atendidos três requisitos básicos, a saber<sup>(31,36)</sup>:

- a) formação de uma quantidade apreciável de fase líquida;
- b) boa solubilidade do sólido; e
- c) completo molhamento do sólido pelo líquido.

Quando a fase líquida molha as partículas sólidas, os espaços entre as partículas tornam-se capilares. A pressão capilar exercida pela fase líquida torna-se, então, a força motriz para o processo de densificação<sup>(36)</sup>. Adicionalmente, portanto, o processo requer que as partículas sejam suficientemente pequenas para desenvolver a necessária pressão capilar a qual é inversamente proporcional ao diâmetro do capilar. Como consequência da penetração da fase líquida nos poros através dos capilares, ocorre um rearranjo com a aproximação dos centros de partículas adjacentes. Este rearranjo conduz a um empacotamento mais denso. Se o volume de líquido é suficiente para preencher todos os poros, pode ocorrer completa densificação neste estágio<sup>(36)</sup>.

No segundo estágio do processo de sinterização ocorre a solubilização de pequenas partículas e o crescimento de partículas grandes pela transferência de massa através da fase líquida. Como a pressão capilar continua atuando, pode ocorrer um rearranjo adicional durante o crescimento de grão, conduzindo a uma maior densificação<sup>(36)</sup>.

Uma vez atingido o molhamento completo do sólido pelo líquido e findo o segundo estágio descrito acima, verifica-se um decréscimo contínuo na taxa de densificação, ocorrendo simultaneamente recristalização e crescimento do grão até a parada total do processo, quando se atinge a estrutura final do sólido<sup>(36)</sup>.

Os três estágios descritos acima explicam, de forma genérica, o mecanismo de sinterização via fase líquida. Outros fenômenos, porém, podem estar concorrendo para promover a densificação, dependendo do tipo de material e dos aditivos formadores da fase líquida. Tais fenômenos podem estar atuando em uma ou mais das interfaces líquido-vapor, líquido-sólido, sólido-vapor e sólido-sólido, contribuindo para o decréscimo da energia total do sistema<sup>(43)</sup>. Como exemplo de tais fenômenos podem ser citados aqueles que envolvem o decréscimo da energia livre das interfaces por meio de mudanças na geometria das partículas e os que envolvem o decréscimo da energia livre total do sistema por meio de reações químicas que ocorrem durante a sinterização via fase líquida<sup>(43)</sup>.

Como foi visto, o rearranjo das partículas e a aproximação dos centros das mesmas não ocorre apenas no primeiro estágio de sinterização. Na realidade, ocorrem rearranjos secundários ao longo do processo de densificação, inclusive no terceiro estágio onde se dá a consolidação final da estrutura do sólido<sup>(43)</sup>. A rugosidade da superfície das partículas, a forma, o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas e os tipos de contatos sólidos, dentre outros, são fatores que podem conduzir a um rearranjo secundário, conforme mostrado na Figura 2.2.

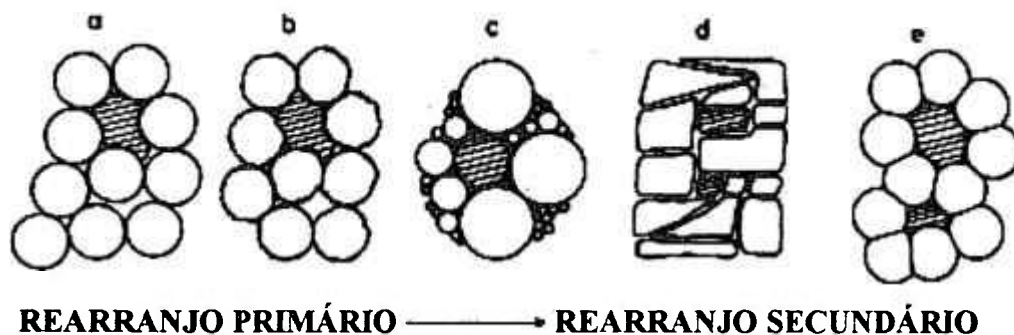


Figura 2.2 - Fatores que podem conduzir a um rearranjo secundário<sup>(43)</sup>:  
 1) rugosidade da superfície ("b"); 2) tamanho das partículas ("c");  
 3) forma das partículas ("d"); e 4) distribuição e contatos sólidos ("e").

O modelo sugerido por Kingery para o rearranjo secundário<sup>(36)</sup> assume que a pressão dos poros produz uma alta tensão no filme líquido que separa as partículas adjacentes nas regiões de contacto. Devido a esta alta tensão local, a solubilidade nestas regiões torna-se muito alta, gerando a dissolução do material, o qual é transportado e reprecipitado em outras regiões de menor tensão e solubilidade, promovendo um achatamento na região de contato, causando a aproximação dos centros das partículas.

Experimentos recentes no campo da sinterização via fase líquida<sup>(43)</sup> mostram que o crescimento de grão pela diferença de curvatura de partículas grandes e pequenas, combinado com uma acomodação de forma (shape accommodated Ostwald ripening), causa mudanças que contribuem para promover a densificação. Conforme mostrado esquematicamente na Figura 2.3, pequenas partículas são dissolvidas e precipitadas

nas esferas maiores devido a diferenças na energia específica de superfícies com diferentes raios de curvatura, fazendo com que o contorno de grão se mova em direção ao centro da partícula de menor diâmetro. Este processo só poderá levar à uma densificação se for acompanhado de um rearranjo das partículas em crescimento. A densificação promovida pelo movimento das partículas grandes só será significativa se o material reprecipitado for preferencialmente depositados distante das áreas de contato entre os grãos, facilitando uma acomodação simultânea de forma<sup>(43)</sup>.

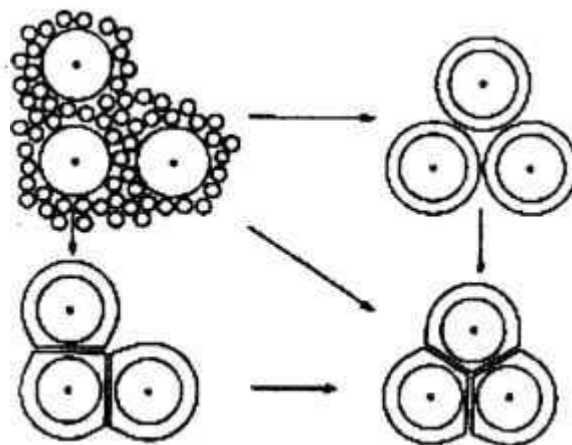


Figura 2.3 - Retração promovida por rearranjo devido ao crescimento de grão com acomodação simultânea de forma<sup>(43)</sup>.

Outro fator que leva a um rearranjo secundário é o ataque dos contornos de grão de um aglomerado de partículas pela fase líquida, promovendo a desintegração do referido aglomerado, levando a um considerável aumento na retração<sup>(43)</sup>, conforme pode ser visto na Figura 2.4.

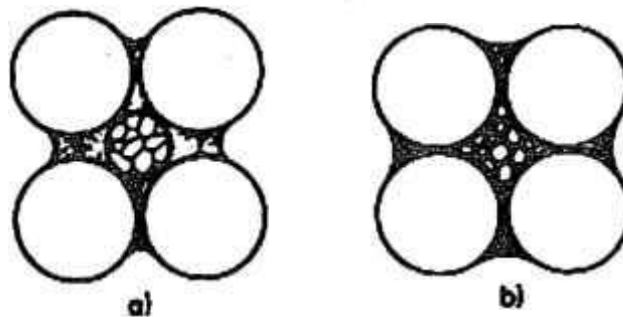


Figura 2.4 - Retração após a desintegração de partículas<sup>(43)</sup>.

## 2.4 O Nitreto de Silício

Dentre as cerâmicas covalentes, aquelas à base de silício são as que têm concentrado as maiores atenções e para as quais tem sido direcionados significativos esforços em P&D. Esses esforços têm como ponto focal a obtenção de produtos de alta densidade e propriedades mecânicas superiores, via utilização de pós com tamanho de partícula, pureza química, forma e estado de agregação controlados, pela otimização dos métodos de conformação, dos aditivos de sinterização promotores da fase líquida responsável pela densificação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e das características de viscosidade da fase vítrea associada e pela utilização de aditivos como o  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , para a minimização do efeito da fluência a altas temperaturas. Também tem sido dada atenção especial aos métodos de densificação associados à aplicação de pressão em auxílio à força motriz de sinterização, seja por prensagem a quente ou prensagem isostática a quente, os quais constituem as principais técnicas utilizadas na fabricação de produtos de nitreto de silício para aplicações estruturais sofisticadas. Por outro lado, busca-se o desenvolvimento de rotas que dispensem a aplicação de altas pressões, visando, principalmente, a redução do custo de produção.

### 2.4.1 Estrutura do Nitreto de Silício

A distribuição eletrônica do Silício ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ) sugere um relativamente fácil emparelhamento de elétrons com a formação do híbrido  $sp^3$ . Esta configuração produz o arranjo tetraédrico com os elétrons de valência formando ligação covalente com nitrogênio, resultando no tetraedro  $\text{SiN}_4$  que vem a ser a unidade básica da estrutura do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>(29)</sup>. Estes tetraedros formam uma rede tridimensional por meio do compartilhamento de vértices, sendo cada átomo de nitrogênio comum a três tetraedros, conforme mostrado na Figura 2.5.

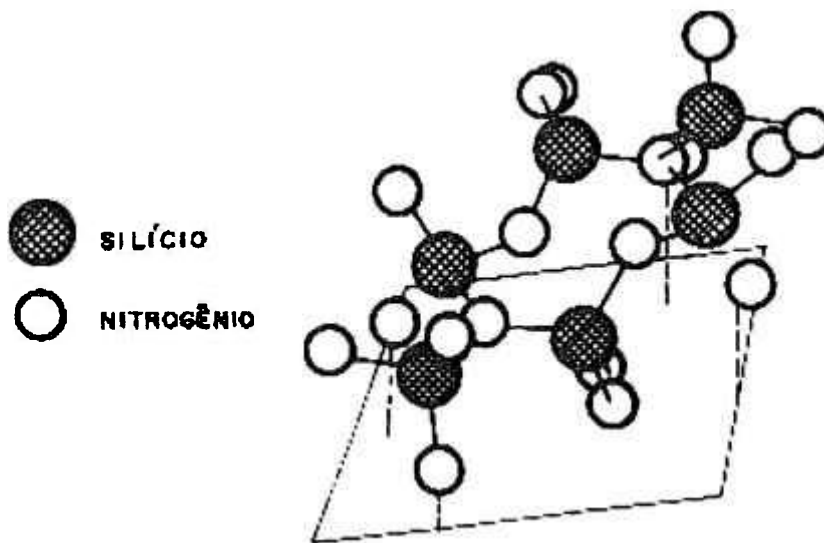


Figura 2.5 - Arranjo tridimensional dos tetraedros  $\text{SiN}_4$  na estrutura da fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ <sup>(31)</sup>

A título de comparação, nos silicatos os tetraedros  $\text{SiO}_4$  compartilham arestas com cada átomo de oxigênio, sendo comum a apenas dois tetraedros, resultando em uma ligação menos intensa e mais móvel. Isto permite variações no ângulo da ligação Si-O-Si, dando origem a uma grande variedade de formas polimórficas. Ao contrário das unidades tetraédricas presentes nos silicatos, no nitreto de silício os tetraedros são bastante rígidos. Isto sugere, a princípio, que a probabilidade de serem encontradas diferentes formas polimórficas é bastante pequena<sup>(31)</sup>.

De fato, a existência de duas formas polimórficas  $\alpha$  e  $\beta$  para o nitreto de silício vem sendo discutida nas últimas três décadas. Mesmo recentemente, alguns autores continuam afirmando que o  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  é, na verdade, um oxinitreto de silício<sup>(31,44)</sup> de fórmula  $\text{Si}_{11.5}\text{N}_{15}\text{O}_{0.5}$ , sendo o  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  a única estrutura verificada para o nitreto de silício. Entretanto, evidências quanto à existência das fases  $\alpha$  e  $\beta$  foram encontradas por Nardie e Jack<sup>(44)</sup>, Turkdogan, Bills e Tippett<sup>(45)</sup>, dentre outros. Segundo Moulson<sup>(46)</sup>, a primeira determinação completa das estruturas cristalinas das fases  $\alpha$  e  $\beta$  foi realizada por Ruddlesden e Poper<sup>(47)</sup>. Trabalhos mais recentes<sup>(48-50)</sup>, dentre outros, confirmam a existência da fase alfa, bem como sua estrutura e os parâmetros da rede verificados nos trabalhos anteriormente citados<sup>(44, 45,47)</sup>.



Usando difração de raios-x em monocristal preparado por deposição química em fase vapor, Marchand et alii<sup>(48)</sup> confirmaram que o  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> possui uma rede hexagonal com  $a=b$  e  $c/a \approx 0,7$ , com uma célula unitária possuindo simetria espacial P31c, diferentemente do  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, o qual possui simetria espacial P63m, com  $a=b$  e  $c/a \approx 0,37$ . Re-examinando a estrutura do  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por meio das mesmas técnicas utilizadas por Marchand e alii<sup>(48)</sup>, Kohamatsu e McCauley<sup>(49)</sup> concluíram que as distâncias interatômicas medidas e a forma de ocupação dos sítios não indicavam a presença de oxigênio na estrutura, o que confirmaria que as fases  $\alpha$  e  $\beta$  são realmente fases polimórficas do nitreto de silício. Posteriormente, Kato et alii<sup>(50)</sup>, utilizando a técnica de ativação de neutrons para a medida do teor de oxigênio em momocristais de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> preparados por deposição química em fase vapor, concluíram que o  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> não requer oxigênio na estrutura para manter sua estabilidade, fato também confirmado por outros autores<sup>(51,52)</sup>.

É consenso atual que o nitreto de silício possui estrutura hexagonal, cristalizando-se em duas formas polimórficas  $\alpha$  e  $\beta$ , possuindo, respectivamente, as características fornecidas na Tabela 2.1, apresentada a seguir.

Tabela 2.1 - Características das fases  $\alpha$  e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>(44,53)</sup>

	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Parâmetro de rede "a"(Å)	7,75 - 7,77	7,59 - 7,61
Parâmetro de rede "c"(Å)	5,16 - 5,69	2,71 - 2,92
c/a	$\approx 0,70$	$\approx 0,37$
Célula unitária	Si <sub>12</sub> N <sub>16</sub>	Si <sub>6</sub> N <sub>8</sub>
Grupo espacial <sup>(42)</sup>	P31c	P63m
Densidade teórica (g/cm <sup>3</sup> )	3,168 - 3,188	3,190 - 3,202
Temperatura de decomposição	1.900 °C	1.900 °C

A célula unitária do  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  é derivada da estrutura da Fenacita ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ), sendo o berílio substituído pelo silício e o oxigênio substituído pelo nitrogênio<sup>(47)</sup>. A estrutura consiste de camadas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , alternando-se na sequência ABAB, formando túneis hexagonais na direção do eixo cristalográfico "c"<sup>(53)</sup>. Na célula unitária da fase  $\alpha$ , as camadas AB verificadas na fase  $\beta$  alternam-se como uma imagem de espelho invertida (rotação de uma em relação a outra), resultando em uma sequência de empilhamento ABCD, conforme pode ser visto na Figura 2.6, apresentando um parâmetro de rede "c" cerca de duas vezes maior que valor verificado para a estrutura da fase  $\beta$ . Os túneis hexagonais não estão presentes na fase  $\alpha$ <sup>(53)</sup>.

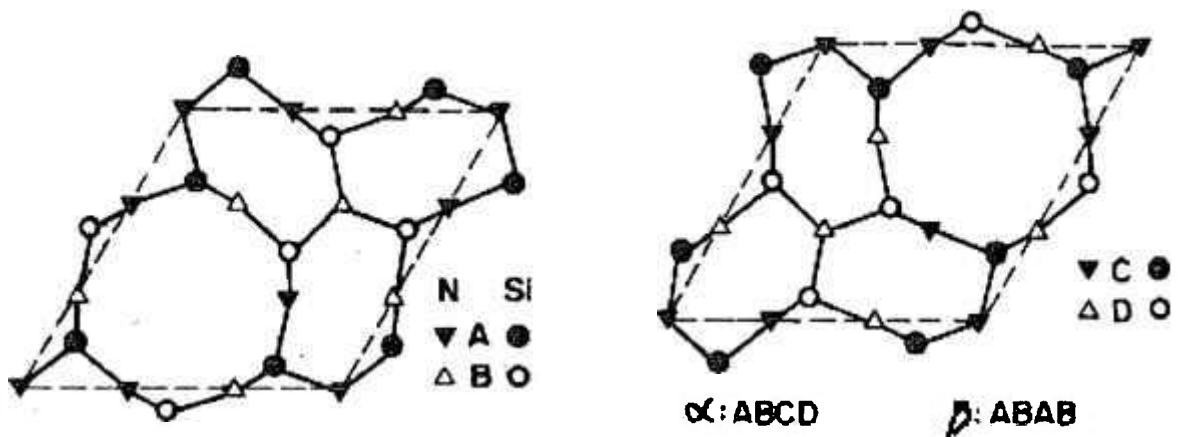


Figura 2.6 - Camadas Si-N para a construção das estruturas  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>(53)</sup> (empilhamento ABCD) e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( empilhamento ABAB)

O arranjo verificado na fase  $\alpha$  produz uma grande tensão interna, tornando-a termodinamicamente menos estável quando comparada com a fase  $\beta$ . A alta entropia da forma  $\alpha$ , porém favorece cineticamente sua formação em qualquer reação de nitretação<sup>(31)</sup>. Com o aumento da temperatura, a fase  $\alpha$  torna-se extremamente instável com relação à fase  $\beta$ <sup>(46,53)</sup>, ocorrendo para temperaturas superiores a 1.450 °C, uma conversão  $\alpha \rightarrow \beta$  por solução-reprecipitação via fase líquida, resultando em uma microestrutura final composta de grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  com formato de bastonetes envolvidos pela fase vítrea advinda de reações entre os aditivos de sinterização com a sílica que

envolve as partículas de nitreto de silício e com o próprio nitreto de silício, conforme mostrado de forma esquemática na Figura 2.7. Esta transformação também pode ocorrer por tratamento térmico, de acordo com o observado para o nitreto de silício obtido por nitretação direta do silício-RSBN<sup>(53,54)</sup>,

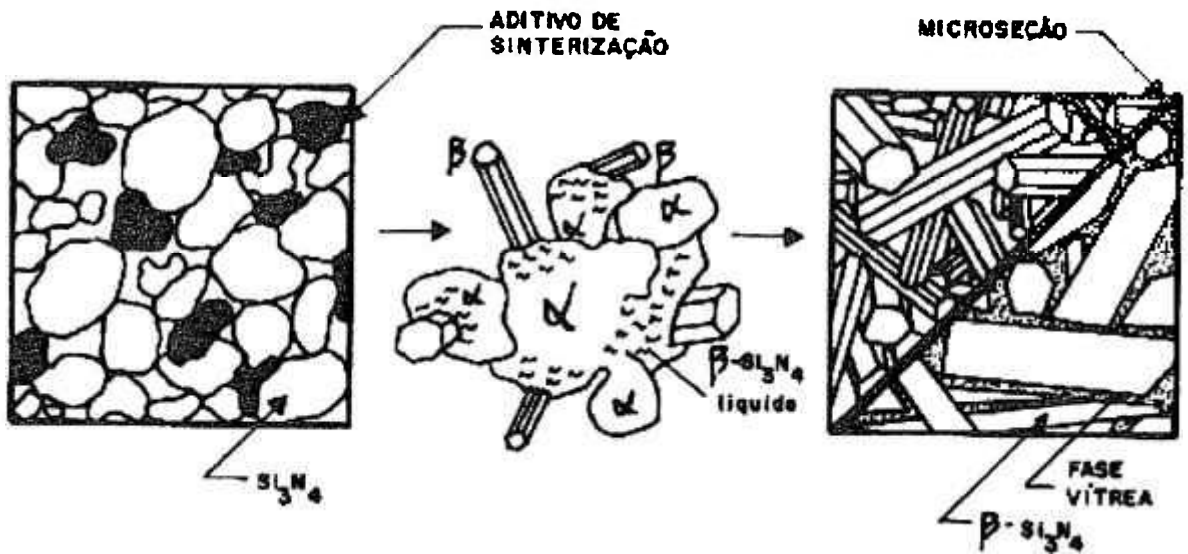


Figura 2.7 - Transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em presença de fase líquida e microestrutura final do nitreto de silício<sup>(53)</sup>

#### 2.4.2 Síntese do Nitreto de Silício e Características dos Pós Obtidos

O desempenho dos produtos à base de nitreto de silício depende, fundamentalmente, da microestrutura, do grau de densificação e da concentração de defeitos. Estas características são determinadas pelo processo de densificação utilizado e pelas propriedades dos pós de partida<sup>(55)</sup>. Wotting e Ziegler<sup>(56)</sup> relacionaram seis propriedades que os pós de nitreto de silício devem possuir para promover uma boa sinterabilidade, a saber:

- 1) alta superfície específica - alta energia de ativação;
- 2) grãos equiaxiais para a obtenção de compactos a verde de boa qualidade;

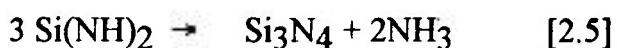
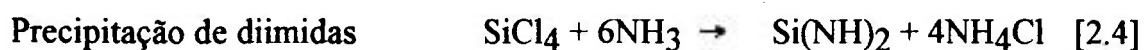
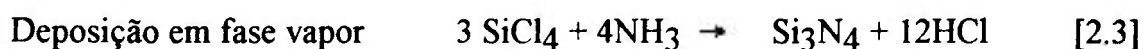
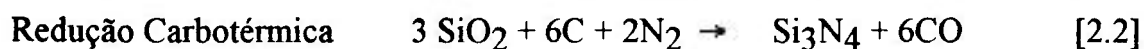
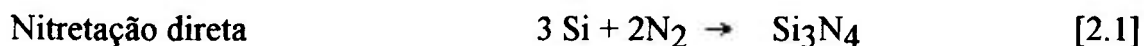
- 3) alto teor de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , de forma a favorecer a conversão na sinterização para a fase  $\beta$  com morfologia tipo bastonete;
- 4) baixo, porém suficiente teor de oxigênio para favorecer a formação de fase líquida;
- 5) baixo teor de carbono, de forma a evitar a redução do oxigênio a altas temperaturas;
- 6) baixo teor de impurezas para se obter boas propriedades a altas temperaturas e microestruturas homogêneas.

A obtenção de pós com estas características dependerá da rota utilizada e do nível de controle disponível. Estes fatores determinarão o custo dos pós de partida, o qual se constitui em uma variável crítica na fabricação de componentes de nitreto de silício para a substituição de produtos metálicos convencionais<sup>(55)</sup>.

Os pós de nitreto de silício disponíveis no mercado mundial são produzidos, principalmente, por quatro diferentes métodos<sup>(56,57)</sup>: 1) nitretação direta do silício; 2) redução carbotérmica da sílica ou de compostos oxigênio-silício em atmosfera de nitrogênio; 3) por deposição química em fase vapor (CVD) dos produtos da reação de haletos de silício como o  $\text{SiCl}_4$  e amônia; e 4) precipitação de di-imidas.

Existem outros métodos que utilizam técnicas sofisticadas, como reações induzidas por laser e por microonda de baixa potência. Embora os produtos obtidos sejam de altíssima qualidade, não existe ainda produção comercial usando estas rotas<sup>(56)</sup>.

As equações químicas básicas dos quatro métodos comercialmente disponíveis, são fornecidas abaixo<sup>(56)</sup>:



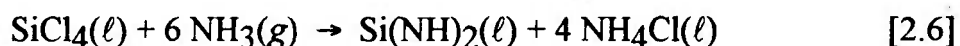
A reação de nitretação direta [2.1] é altamente exotérmica, ocorrendo em presença de amônia, nitrogênio puro ou em mistura com o hidrogênio, em temperaturas na faixa de 1250°C a 1450°C<sup>(53)</sup>. O silício deve possuir uma granulometria bem fina, com diâmetro médio na faixa de 10 a 25 $\mu$ m<sup>(46)</sup>. A nitretação é feita em leito fixo, sendo o pó de silício compactado na forma de briquetes por prensagem uniaxial ou isostática. Após a nitretação, com tempos de reação superiores a 72 horas<sup>(53)</sup>, os briquetes de nitreto de silício são moídos em diferentes tipos de moinho, dependendo da aplicação desejada. A rota da nitretação direta do silício é bastante atraente pois, além de permitir a obtenção de pós de alta pureza, leva também a compactos de alta porosidade (RBSN) que, se reprocessados adequadamente, podem se constituir em produtos densos de boas propriedades mecânicas.

São vários os parâmetros que exercem influência marcante na reação de nitretação direta, destacando-se a pureza e granulometria do silício, a atmosfera do forno e, principalmente, a presença do ferro e outros elementos. Dado ao particular interesse para o desenvolvimento do presente trabalho, conforme explicitado no Capítulo 1, aspectos relevantes referentes à influência do ferro e de outros elementos na formação do nitreto de silício e, principalmente, na transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, serão discutidos no Item 2.6.

A produção de pós de nitreto de silício pela redução carbotérmica da sílica é de grande interesse comercial, pois evita-se o consumo de energia para a redução da sílica para o silício<sup>(58)</sup>. Para se ter uma alta taxa de reação e se obter pós com bom grau de pureza, entretanto, devem ser utilizados compostos de oxigênio e silício de alta reatividade e pureza, como quartzo pré-purificado, ácido silícico e sílica gel, o que aumenta significativamente o custo de produção<sup>(56)</sup>. Os pós de nitreto de silício obtidos via redução carbotérmica contém um alto teor de carbono residual, o qual é muito difícil de ser eliminado durante tratamento térmico posterior sem aumentar o teor de oxigênio do pó<sup>(56)</sup>.

A cinética da reação é complexa em virtude da ocorrência de reações intermediárias e da formação simultânea de oxinitreto de silício e carbeto de silício, além da presença de sílica residual e carbono no produto de reação. Os principais parâmetros que afetam a cinética da reação são aqueles que modificam as condições de equilíbrio do sistema Si-O-N-C. Portanto, tempo, temperatura, pressões parciais de nitrogênio, de monóxido de carbono e de oxigênio no ambiente reacional, além das características das matérias primas, como pureza química e área superficial específica, são alguns dos parâmetros que devem ser considerados. A cinética da reação também é influenciada pela homogeneidade da mistura da sílica com o carbono, pela relação C/SiO<sub>2</sub>, pela influência do substrato utilizado na nucleação da fase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e pela utilização ou não de "sementes" de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> visando o favorecimento da reação<sup>(58,59)</sup>.

O SiCl<sub>4</sub> vislumbra-se como uma fonte economicamente favorável para a produção do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, pois é um subproduto de diversos processos industriais, particularmente da produção do titânio e do zircônio. A primeira etapa da obtenção do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> via precipitação de di-imidas de silício passa-se na presença de um solvente inerte a 0°C (n-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>). Ocorre a formação de silício tetramida que é instável à temperatura ambiente, liberando NH<sub>3</sub> para dar silício di-imida, segundo a reação:



Após pirólise à vácuo ou em atmosfera inerte entre 1200°C e 1400°C, tem-se a formação do α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. O NH<sub>4</sub>Cl é eliminado do sistema por sublimação à baixa temperatura sob vácuo, o mesmo ocorrendo com o n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> utilizado na etapa de precipitação<sup>(60)</sup>.

Os pós de nitreto de silício obtidos via CVD e precipitação de di-imidas possuem área superficial e níveis de pureza bem superiores a dos pós obtidos por meio das duas rotas anteriormente mencionadas<sup>(56,60,61)</sup>, como pode ser visto na Tabela 2.2. Estes processos, porém, apresentam algumas inconveniências, como a geração de produto

corrosivo (HCl via CVD) e cloro residual. Por outro lado, dependendo da temperatura de reação, estes pós podem ser totalmente amorfos e conter um teor relativamente alto de oxigênio<sup>(56,61)</sup>.

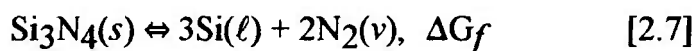
Tabela 2.2 - Características dos Pós de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>(56)</sup>

	Nitretação do Si		CVD		Red. Carb	Prec. Di-imida	
	A	B	A	B	A	A	B
Sup. Esp(m <sup>2</sup> /g)	23	11	4	10	10	11	13
O (% peso)	1,4	1,0	1,0	3,0	2,0	1,4	1,5
C (% peso)	0,2	0,25	-	-	0,9	0,1	0,1
ΣFe, Al, Ca(%Peso)	0,07	0,4	0,005		0,22	0,01	0,015
Cl (% peso)	-	-	0,04		-	0,1	0,005
Cristal.(%)	100	100	60	0	100	98	98
α/(α+β)	95	92	95	-	98	86	95
Morfologia	Equiaxial		Equiaxial + Bastonetes		Equiaxial + Bastonetes		Equiaxial

A superfície específica dos pós de nitreto de silício depende primariamente da rota e das condições de preparação, podendo, entretanto, ser aumentada via moagem até certos limites. Por meio de moagem via úmida, pode-se atingir valores de 25 m<sup>2</sup>/g para pós obtidos via nitretação direta<sup>(62)</sup>.

### 2.4.3 Processamento do Nitreto de Silício

O nitreto de silício não possui um ponto de fusão definido, decompondo-se a 1900°C sob uma pressão de 1 atm de N<sub>2</sub>, de acordo com a equação:



a qual passa a ser significativa acima de 1500°C, quando, a partir da formação de silício líquido, atinge-se a pressão parcial de equilíbrio  $p_{\text{Si}}$ , quando



valendo, para a condição de equilíbrio, a seguinte relação:

$$p_{\text{Si}}^3 \times p_{\text{N}_2}^2 = K, \quad [2.9]$$

onde a constante de equilíbrio  $K$  é dada pela relação,

$$K = \exp - \frac{\Delta G_f + 3 \Delta G_v}{RT} \quad [2.10]$$

a qual encontra-se ilustrada na Figura 2.8<sup>(53)</sup>, onde temos um conjunto de informações relevantes sobre as condições de sinterabilidade do nitreto de silício, como por exemplo, a possibilidade do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se decompor a altas pressões de nitrogênio se não for mantida a pressão de vapor de equilíbrio do silício, de acordo com a Equação 2.9.

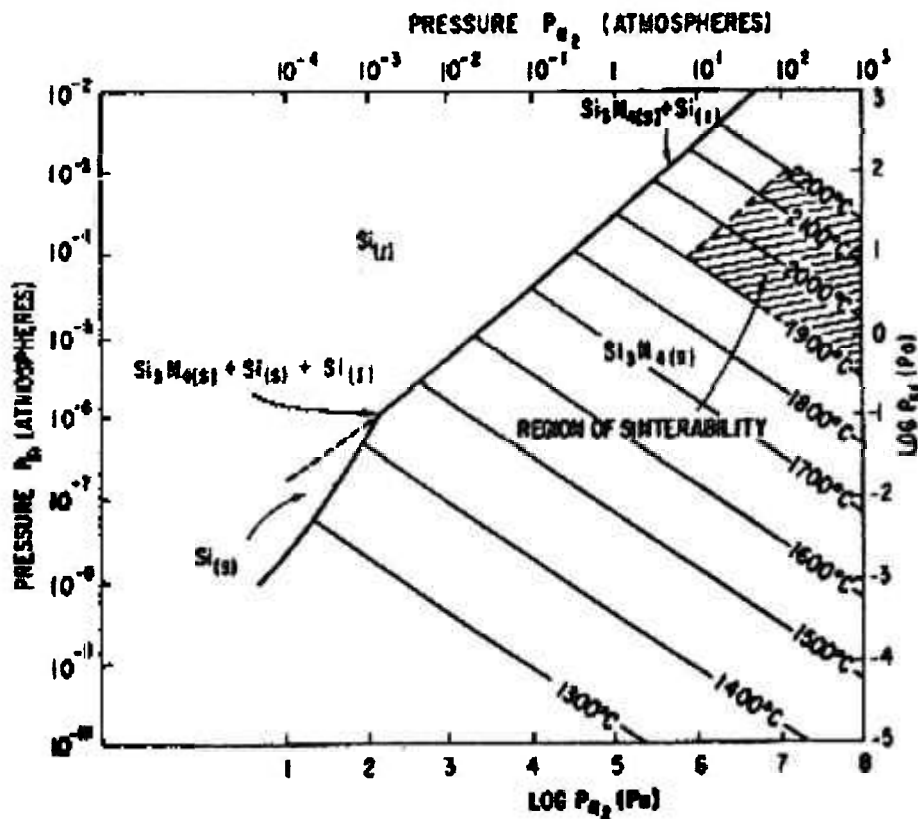


Figura 2.8 - Pressão de vapor de silício em equilíbrio com o nitreto de silício, em função da pressão de nitrogênio e da temperatura (53)

As relações termodinâmicas apresentadas anteriormente, evidenciam as dificuldades de processamento do referido material. Mesmo com a aplicação de altíssimas pressões de compactação da ordem de 5.000 MPa a moderadas temperaturas, condição viável



apenas experimentalmente, não se consegue sinterizar o nitreto de silício puro a densidades superiores a 95 % da teórica, conforme pode ser visto na Figura 2.9<sup>(63,64)</sup>.

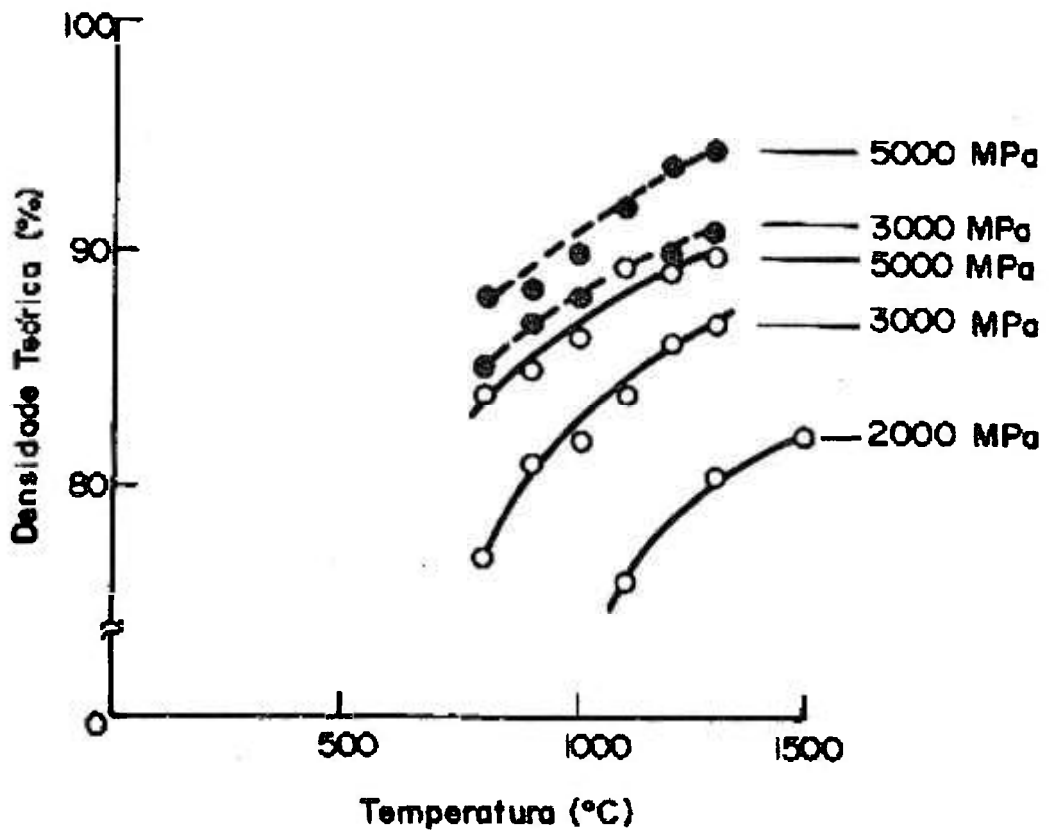


Figura 2.9 - Efeito da temperatura sobre a densidade a diferentes pressões

Para a obtenção de cerâmicas de nitreto de silício de alta densidade, portanto, faz-se necessária a adição de aditivos de sinterização formadores de fase líquida, em quantidades variáveis dependendo do processo de fabricação utilizado. Para a sinterização via fase líquida, os seguintes aspectos devem ser considerados:

- a temperatura de amolecimento da mistura  $\text{SiO}_2$  + aditivos;
- a quantidade e viscosidade da fase líquida resultante à temperatura de sinterização;
- a solubilidade do nitrogênio; e
- a molhabilidade do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pela fase líquida formada.

Os materiais utilizados como aditivos para a sinterização do nitreto de silício são classificados em três grupos, a saber:

- 1) óxidos metálicos e misturas de óxidos que não formam solução sólida com o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  como o  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ , sendo o  $\text{MgO}$ , a ítria e a alumina os aditivos mais utilizados;
- 2) óxidos ou não óxidos que formam solução sólida como:  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$ ,  $\text{AlN} + \text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{BeSiN}_2$ , que dão origem aos Sialons;
- 3) não óxidos ou misturas usadas para melhorar as propriedades a altas temperaturas e evitar fases de baixa viscosidade nos contornos de grão, como o  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Be}_3\text{N}_2$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{Zr} + \text{AlN}$ .

Como o silício, o nitreto de silício possui uma camada fina de sílica na superfície, cuja presença exerce um importante papel na ação dos aditivos para promover a sinterização normal ou com o auxílio de pressão<sup>(63)</sup>. Embora exista a hipótese que o oxigênio possa se dissolver no  $\text{Si}_3\text{N}_4$  formando um oxinitreto de silício, a idéia geralmente aceita é que o óxido metálico utilizado como aditivo de sinterização forma uma fase líquida reagindo com a sílica presente na superfície das partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>(63)</sup>, dando prosseguimento à sinterização via fase líquida, segundo os estágios descritos no Item 2.2.3.

Em função de o  $\text{MgO}$  possuir grande volatilidade em atmosfera não oxidante, fato que contribui para uma distribuição homogênea ao longo de todo o compacto, Terwilliger e Lange<sup>(65,66)</sup> utilizaram-no pela primeira vez como aditivo para a sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em experiência envolvendo prensagem a quente, porém, com sucesso parcial, pois não foi utilizada pressão positiva de  $\text{N}_2$ , verificando-se volatilização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>(67)</sup>.

A obtenção de nitretos de silício de alta densidade foi possível posteriormente, tanto por sinterização normal como por prensagem a quente de pós de nitreto de silício, utilizando-se pressões positivas de  $\text{N}_2$  e camadas protetoras contendo pós de nitreto de

silício e MgO<sup>(53)</sup>. Tais técnicas evitam a volatilização do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e do MgO. Após a utilização do MgO, outros óxidos foram experimentados com sucesso como a ítria, a berília, a alumina e alguns óxidos de terras raras, que formam fase vítrea a temperaturas mais elevadas que o MgO, proporcionando uma melhoria das propriedades mecânicas a altas temperaturas<sup>(68-72)</sup>.

As principais rotas utilizadas para a obtenção das cerâmicas à base do nitreto de silício são<sup>(53,73)</sup>:

- nitretação direta do silício, obtendo-se o RBSN ( Reaction Bonded Silicon Nitride);
- sinterização normal de pós de nitreto de silício com a adição de aditivos formadores de fase líquida, resultando o SSN (Normal Sintered Silicon Nitride);
- adição de aditivos de sinterização ao silício, obtenção do RBSN e re-sinterização do mesmo, resultando no SRBSN ( Sintering Reaction-bonded Silicon Nitride);
- prensagem à quente de pós de nitreto de silício com aditivos de sinterização, obtendo-se o HPSN (Hot Pressed Silicon Nitride);
- prensagem isostática à quente a partir de pós de nitreto de silício e aditivos - HIPSN (Hot Isostatic Pressing Silicon Nitride), e também a partir do RBSN ( HIPRBSN), do SSN (HIPSSN) e do SRBSN (HIPSRBSN).

As Tabelas 2.3 e 2.4, apresentadas a seguir, fornecem, respectivamente, as características dos produtos e as principais etapas e condições típicas de processamento das rotas relacionadas anteriormente.

Tabela 2.3 - Características das Cerâmicas à Base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>(53)</sup>

	RBSN	HPSN	SSN	SRBSN	HIPSN
Retração (%)	0	15	15	5	15
Acabamento	Nenhum	Intenso	Baixo	Baixo	Baixo
Porosidade (%)	≥ 20	≈ 0	< 3	< 5	≈ 0
$\sigma_f$ (MPa) T <sub>amb.</sub> até ....	≈ 300 1400°C	≥ 700 1000°C	≥ 700 1000°C	≥ 700 1000°C	≥ 700 1000°C
d(g/cm <sup>3</sup> )	2,5 - 2,8	3,2 - 3,3	3,15-3,20	≈ 3,20	3,20-3,25
K <sub>1C</sub> <sup>(85)</sup> (MPa.m <sup>1/2</sup> )	2,0 - 2,9	≈ 5	≈ 3,1	-	3,5 - 7,0

Tabela 2.4 - Etapas do Processamento das Cerâmicas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>(53)</sup>

	RBSN	HPSN	SSN	SRBSN	HIPSN
MAT. DE PARTIDA	Si (Pó)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Pó) + Aditivos	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Pó) + Aditivos	RBSN com Aditivos	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Pó) + Aditivos
ETAPAS DO PROCESSO	Conformação ↓ Nitretação	↓ Prensagem à Quente	↓ Prensagem a Frio ↓ Sinterização	↓ Sinterização	↓ (Conformação) ↓ Prens. Isos. Quente
T (°C)	≤ 1420	≥ 1700	≈ 1720	≈ 1720	≈ 1400
t (h)	≥ 72	≥ 0,5	≥ 1	≥ 1	≈ 0,5
P (MPa)	≥ 0,1	≈ 30	P <sub>N2</sub> ≥ 0.1	P <sub>N2</sub> ≥ 0.1	≥ 200
PRODUTO FINAL	RBSN	HPSN	SSN	SRBSN	HIPSN
					HIPSRBSN
					HIPSSN
					HIPRBSN

O produto de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> resultante da nitretação direta do silício (RBSN) é caracterizado por uma baixa densificação, resultando em pobres propriedades mecânicas, uma vez que a dependência da resistência mecânica ( $\sigma$ ) com a porosidade (P), dada por  $\sigma = \sigma_0 (1-P)/(1 + AP)$  ou  $\sigma = \sigma_0 \exp(-BP)$  (onde A e B são constantes do material e  $\sigma_0$  a resistência para P=0%), é bem mais severa quando comparada à dependência observada nos compostos iônicos. Para o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, A = 15 e B = 8, ao passo que para cerâmicas como a alumina, A = 5 e B = 7<sup>(74)</sup>. Considerando uma resistência mecânica de 1GPa para o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sem porosidade, encontra-se um valor  $\sigma = 200$  MPa para o mesmo material com P = 0,2%, isto é, um fator 5 vezes menor quando comparado com os valores observados para a alumina.

Para a produção do RBSN, o pó de silício pode ser conformado por prensagem uniaxial e isostática, moldagem por injeção e colagem de barbotina, permitindo a confecção de componentes com formatos complexos<sup>(46,75,76)</sup>. Normalmente, antes de se processar a nitretação propriamente dita, o compacto de silício passa por um estágio de pré-sinterização em atmosfera inerte, de forma a conferir a resistência mecânica necessária para o acabamento da peça. Esta etapa já confere praticamente a forma final do produto pois, durante o processo de nitretação ocorre apenas uma pequena variação dimensional de  $\pm 0,1\%$ <sup>(46,53)</sup>. Em função disto, torna-se possível a produção em massa de produtos com formatos complexos, os quais requerem pouco ou nenhum acabamento final, reduzindo consideravelmente os custos de produção.

A reação do silício com o nitrogênio para formar o nitreto de silício é fortemente exotérmica. Se a temperatura e o tempo não forem suficientemente ajustados, o calor liberado durante a reação pode gerar sobreaquecimento, tornando a reação incontrolável. A nitretação se passa em atmosfera de nitrogênio na faixa de 1250 a 1420°C, obtendo-se produtos com porosidade de aproximadamente 20% em volume, com 80% dos poros com tamanhos menores que 0,1 micrometros<sup>(46)</sup>. A literatura reporta a obtenção de peças com valores de densidade de até 2,80 g/cm<sup>3</sup>, correspondendo a uma porosidade de 12 % em volume, e de resistência mecânica de cerca de 350 MPa, com um módulo de Weibull "m" igual a 20<sup>(53)</sup>.

Não é possível dispor de informações gerais sobre a programação Tempo/Temperatura a ser seguida. A programação tem que ser específica para o tipo e tamanho do forno utilizado, carga, tamanho das peças e, especialmente, em função das características do pó de partida<sup>(53)</sup>. O tempo necessário para ocorrer a nitretação total, pode variar de horas a dias, dependendo da espessura do compacto de silício. Em componentes de grande espessura, a difusão do nitrogênio no Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é controladora do processo, sendo a taxa de reação extremamente baixa.

A composição e a pressão do gás de nitretação influencia o desenvolvimento da reação e, conseqüentemente, o desenvolvimento da microestrutura e as propriedades mecânicas resultantes. A adição de hidrogênio ao gás nitretante produz, no início da reação, uma alta pressão parcial de monóxido de silício, pela redução do  $\text{SiO}_2$ , resultando no aumento da taxa de reação<sup>(53,77-80)</sup>. Uma vez que a fase  $\alpha$  é parcialmente formada via reação em fase gasosa do  $\text{SiO}$  com o  $\text{N}_2$ , observa-se um aumento do percentual desta fase na microestrutura<sup>(53)</sup>. Até concentrações de  $\text{O}_2$  da ordem de 50 vpm no gás nitretante, o grau de reação não depende da pressão parcial de oxigênio, porém, concentrações maiores que o referido valor podem parar a reação, devido à formação de uma camada protetora bastante espessa de  $\text{SiO}_2$ <sup>(53)</sup>.

O decréscimo da pressão parcial do nitrogênio reduz fortemente a taxa de reação, estendendo o tempo necessário para se processar a nitretação. A altas pressões parciais de nitrogênio, muitos núcleos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são formados na superfície do silício, ocorrendo o contrário quando a pressão parcial do  $\text{N}_2$  é baixa. Para altas pressões de  $\text{N}_2$ , o silício evaporado das superfícies vizinhas não recobertas se precipita ou se difunde por estes núcleos<sup>(81)</sup>. Como a distância entre os núcleos é menor para altas pressões de  $\text{N}_2$ , obtém-se uma estrutura fina e mais homogênea<sup>(81)</sup>. Este mecanismo explica o decréscimo da taxa de reação com a diminuição da pressão parcial do gás de nitretação<sup>(53)</sup>.

As propriedades dos produtos da re-sinterização do nitreto de silício obtido via nitretação direta do silício (SRBSN) são fortemente influenciadas pelas características do RBSN como a porosidade total, o tamanho e distribuição dos micro e macro poros, o tamanho dos grãos das fases  $\alpha$  e  $\beta$  e a quantidade relativa destas fases e, em muitos casos, pela quantidade de silício livre não reagido. Todos estes parâmetros são fortemente influenciados pelas características do material de partida e pelas condições de nitretação discutidas anteriormente.

Os aditivos de sinterização usados para a obtenção do SRBSN, usualmente o óxido de magnésio e a ítria, podem ser misturados diretamente ao pó de silício. O MgO estará presente no RBSN como um silicato de ferro e magnésio, sendo que o  $Y_2O_3$  formará um ítrio-oxinitreto de silício<sup>(63,82-84)</sup>. Como composições típicas encontradas no RBSN, citam-se: 95%  $Si_3N_4$ , 5% MgO; 91%  $Si_3N_4$ , 8%  $Y_2O_3$ , 1% MgO; e 92%  $Si_3N_4$ , 8%  $Y_2O_3$ <sup>(63)</sup>. Outras formas de adição consistem da impregnação múltipla de líquidos contendo os aditivos solubilizados e da infiltração na forma de vapor, utilizando-se camadas de pós contendo os referidos aditivos<sup>(63,84)</sup>.

A sinterização normal do  $Si_3N_4$  (SSN), com o emprego de um ou mais aditivos de sinterização, gera valores de densidade superiores a 95% da teórica, entretanto, o grau de densificação e as propriedades mecânicas do material dependem, entre outros fatores, da quantidade e da viscosidade da fase líquida associada aos aditivos utilizados, das características do pó de nitreto de silício, da atmosfera do forno, da temperatura e do tempo de sinterização<sup>(68,69,85)</sup>.

De forma a se obter maior densificação das peças de nitreto de silício, utiliza-se a prensagem a quente, que resulta em materiais com densidades superiores a 99% da teórica. Por este método realiza-se a prensagem de um pó de  $Si_3N_4$  em matriz de grafite a temperaturas na faixa de 1700°C a 1800°C<sup>(69,74,86)</sup>. Porém, além da limitação de forma, o método apresenta o inconveniente de gerar produtos que exibem alguma anisotropia em suas propriedades, uma vez que a resistência mecânica do material é maior no plano perpendicular à direção de aplicação da força durante a prensagem à quente, o que tem sido atribuído a orientação cristalográfica dos grãos<sup>(53)</sup>.

Para superar o problema de anisotropia da prensagem a quente e permitir a obtenção de peças de formatos complexos, tem sido utilizada a prensagem isostática à quente (HIP), pela qual pode-se obter um material homogêneo de altíssima densidade. Durante a prensagem isostática à quente são aplicadas altas pressões via gás para

consolidar um compacto poroso, ou para remover a porosidade residual de materiais sinterizados.

São utilizadas três diferentes rotas para a obtenção de produtos de alta densidade via prensagem isostática a quente, a saber:

- i) densificação de compactos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pré-conformados por diferentes técnicas;
- ii) densificação final do RBSN, após usinagem; e
- iii) densificação final do SSN ou SRBSN.

Todos os três materiais de partida contêm uma certa quantidade de aditivos de sinterização, bem inferior às utilizadas nos demais processos para a obtenção de nitretos de silício de alta densidade (>95%). Geralmente, a retração durante a prensagem isostática a quente é uniforme, podendo ser prevista em função da densidade do material de partida (53).

As duas primeiras técnicas exigem a utilização de encapsulamento, pois os respectivos materiais de partida possuem poros abertos. O compacto de nitreto de silício ou o RBSN, já com a geometria desejada, é colocado dentro de uma ampola de vidro que é aquecida e evacuada; o vidro amolece e recobre toda a superfície da peça, isolando-a do meio externo. Na prensagem isostática à quente a pressão é exercida em toda a superfície do corpo por meio de gás comprimido, normalmente argônio(85). Como a pressão aplicada é relativamente alta, normalmente entre 50 e 300 MPa, a maioria dos materiais pode ser densificada a 100% da densidade teórica a somente 50 a 70% de seu ponto absoluto de fusão. Uma variante do método de encapsulamento consiste em envolver o compacto com pó de vidro ou, ao invés da ampola de vidro, utilizar uma folha fina de metal refratário, como titânio ou tântalo(85). Para a densificação final do SSN ou do SRBSN, o encapsulamento torna-se desnecessário, pois estes produtos não apresentam porosidade aberta.



Com a utilização da prensagem isostática à quente têm-se obtido produtos de qualidades superiores às daqueles obtidos por meio das demais rotas conhecidas, uma vez que tal processo permite a redução dos aditivos de sinterização, tendo como consequência a melhoria das propriedades mecânicas e diminuição da dispersão das mesmas, bem como a redução das falhas e micro defeitos do material sob ação simultânea da pressão e da temperatura. Ainda é, porém, um processo com elevados custos de produção, envolvendo cuidados especiais com a segurança e um alto nível de controle.

Uma variante da prensagem a quente, que vem se mostrando extremamente atraente para a obtenção de cerâmicas de nitreto de silício com características semelhantes às obtidas por prensagem a quente e isostática a quente, é a utilização de pressões moderadas de nitrogênio entre 1 a 10 MPa, em um segundo estágio de sinterização aplicado a componentes obtidos por SSN, RBSN e SRBSN<sup>(53,73,87-90)</sup>.

A sinterização assistida por pressão (GPS - Gas Pressure Sintering) dispensa a utilização de encapsulamento comumente empregada para a obtenção do HIPSN, bem como das altas pressões utilizadas nos equipamentos de prensagem isostática a quente (70 a 300 MPa) que, sabidamente, aumentam significativamente os custos de produção. A aplicação de pressões moderadas de nitrogênio permite a obtenção de componentes com densidades superiores a 99% da densidade teórica<sup>(53)</sup>, já existindo disponíveis no mercado equipamentos que operam a 10 MPa até 2.200°C. Trabalhos desenvolvidos nos EUA e no Japão demonstram que esta rota permite produzir componentes densos conformados por moldagem por injeção e prensagem isotática de forma econômica, como rotores para turbinas a gás, pistões e componentes para a indústria metalúrgica<sup>(53)</sup>.

A técnica de sinterização assistida por pressão (GPS) também vem sendo utilizada para a obtenção de peças de alta densidade tendo como material de partida compactos obtidos via nitretação direta do silício (RBSN), os quais já contêm aditivos de

sinterização adicionados ao pó de silício. A grande vantagem da utilização do RBSN com relação ao uso de compactos de pós de nitreto de silício reside na baixa retração do RBSN ( 5 a 10%) quando comparada com a do SSN ( 15 a 20%), reduzindo a necessidade de acabamento posterior<sup>(53)</sup>. Outra grande vantagem é a utilização de pós de silício como material de partida, os quais possuem um custo bem inferior aos pós de nitreto de silício.

## **2.5 Melhoria do Desempenho das Cerâmicas à Base de Nitreto de Silício e Obtenção de Reforço "in Situ"**

Além das técnicas comumente utilizadas para a melhoria das propriedades mecânicas que envolvem a otimização das etapas do processamento cerâmico, o emprego de insumos com granulometria e pureza controladas e a redução dos aditivos combinada com o uso de altas pressões durante a sinterização, outras rotas têm sido pesquisadas para melhorar a confiabilidade e as propriedades mecânicas das cerâmicas à base de nitreto de silício e, em particular, a tenacidade à fratura. Dentre as referidas rotas, destacam-se a utilização de compostos ou misturas que evitam ou diminuem a formação de fases de baixa viscosidade nos contornos de grão, visando a melhoria das propriedades mecânicas a altas temperaturas, independente do processo de sinterização utilizado<sup>(91-95)</sup>, a cristalização da fase vítrea por meio de tratamento térmico<sup>(96,97)</sup> e o reforço via a utilização de fibras e "whiskers"<sup>(98)</sup>.

Merecem destaque especial os trabalhos voltados para a busca de melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no desenvolvimento da microestrutura das cerâmicas à base de nitreto de silício<sup>(99,102-107)</sup>, bem como a utilização de caminhos que interferem diretamente na microestrutura final do material, quer seja por meio do uso de insumos e misturas específicas<sup>(96,108-112)</sup>, como também pela utilização de técnicas de processamento alternativas, como a sinterização assistida por pressão de gás<sup>(90,93,112-116)</sup>. Têm-se buscado a obtenção de microestruturas onde os grãos da

fase  $\beta$  apresentam uma alta razão de aspecto (comprimento/espessura) e um baixo grau de crescimento anormal, as quais são condições determinantes para se atingir um reforço "in situ" que leve a melhorias nas propriedades mecânicas do material.

O desenvolvimento de cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mais refratárias, especialmente pelo uso da ítria como agente formador de fase líquida, levavam mais em conta o estudo das fases formadas durante o processo de sinterização. Embora as propriedades do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dopado com  $\text{Y}_2\text{O}_3$  se mostrassem excelentes, particularmente a temperaturas acima de  $1200^\circ\text{C}$ , foi detectada certa instabilidade na faixa de  $700^\circ\text{C}$  a  $1100^\circ\text{C}$  em ambiente oxidante, atribuída a mudanças no volume das fases secundárias formadas e seus respectivos produtos de oxidação<sup>(91)</sup>. Alguns estudos mostraram que a presença de impurezas como o carbono, carbeto de silício e tungstênio no  $\text{Si}_3\text{N}_4$  produz extensiva degradação entre  $800^\circ\text{C}$  e  $1100^\circ\text{C}$ , dependendo da quantidade e da distribuição da fase  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  (melelita) quando presente no sinterizado<sup>(91,113)</sup>. A maioria dos estudos sobre o assunto mostram que a taxa de oxidação e a degradação das propriedades mecânicas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dopado com  $\text{Y}_2\text{O}_3$  é mais severa nos produtos contendo a fase melelita, a fase K e a fase J, comparadas com os produtos de sinterização contidos nos triângulos de compatibilidade  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$ , conforme pode ser visto na Figura 2.10<sup>(117)</sup>.

Em estudo comparativo sobre o efeito de algumas terras raras que produzem fases vítreas refratárias durante a densificação via fase líquida do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Sanders e Mieskowiwski<sup>(92)</sup> concluíram que a ítria, comparativamente aos óxidos de samário, lantânio e cério, favorece a resistência mecânica à flexão da temperatura ambiente até  $1000^\circ\text{C}$ . Este comportamento é explicado com base na microestrutura da composição contendo  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ , a qual apresenta uma percentagem maior de grãos alongados, apesar de possuir uma microestrutura mais grosseira que a das misturas contendo os demais óxidos de terras raras. Acima de  $1000^\circ\text{C}$ , a microestrutura mais fina das demais composições passa a exercer melhor influência na resistência à flexão. Usando

difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão, os referidos autores não encontraram evidências da ocorrência de recristalização na fase inter granular das composições testadas, o que é indicativo de que as diferenças na resistência mecânica são devidas apenas à morfologia dos grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

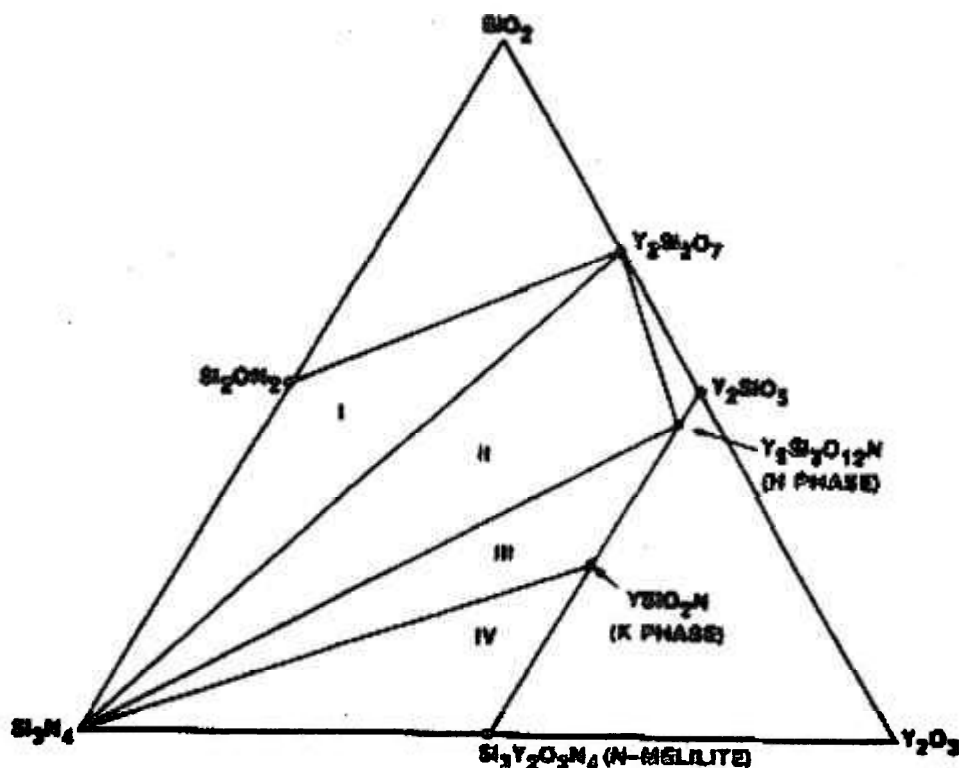


Figura 2.10 - Diagrama de compatibilidade de fases do sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$

Como a ênfase no processamento do nitreto de silício gradualmente se deslocou da prensagem à quente para os processos de sinterização que permitem maior flexibilidade em termos de forma, custo e facilidade de produção, como a sinterização normal, a prensagem isostática à quente e a sinterização assistida por pressão de gás, tornou-se necessário repensar as quantidades e os aditivos de sinterização que assegurassem a formação de quantidade de fase líquida suficiente para promover a densificação. Dentro deste contexto, a adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ao sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  mostrou-se efetiva para promover a sinterabilidade quando comparada com o uso exclusivo do  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Como era de se esperar, porém, a referida adição causa efeito

deletério nas propriedades mecânicas a altas temperaturas pela formação de vidros Y-Si-Al-O-N de baixa viscosidade, dependendo da quantidade de alumina adicionada<sup>(92,95)</sup>.

Em estudo sobre a densificação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contendo 5% em peso de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e 2% em peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizados em dilatômetro a 1 atm de  $\text{N}_2$  entre 1750°C e 1800°C e a 10 atm de  $\text{N}_2$  entre 1800°C e 1980°C, Mitomo e Mizuno<sup>(114)</sup> obtiveram os seguintes resultados: (a) na sinterização sem pressão a densificação se processa entre 1600°C e 1800°C, sendo que, após 30 minutos a 1800°C, o processo de densificação é interrompido devido à decomposição térmica do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (b) a máxima densidade obtida no processo de densificação sem pressão foi de 71,7% da densidade teórica; (c) na densificação sob pressão de 10 atm de  $\text{N}_2$ , não foi constatada decomposição do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , obtendo-se densidades superiores a 97% da densidade teórica entre 1930°C a 1980°C com um máximo de 99,4% a 1950°C. (d) foi observado crescimento anormal de grãos a altas temperaturas, de onde se supõe que a densificação a altas temperaturas é devida ao processo de solução-reprecipitação, no qual os grão pequenos da fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  são dissolvidos pela fase líquida e reprecipitados na forma de grãos grandes.

A substituição da ítria e da alumina por vidros do sistema YSiAlON permite a obtenção de produtos com densidades superiores a 99% da densidade teórica, os quais, após tratamento térmico a temperaturas da ordem de 1400°C, apresentam boas propriedades mecânicas a altas temperaturas, em função da recristalização quase que completa da fase intergranular como também do alto caráter refratário da fase amorfa residual<sup>(96)</sup>. Em soluções sólidas YSiAlON's preparadas a partir do  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , tratamentos térmicos entre 1100°C e 1450°C resultam na redução da fase vítrea inter granular, que se recristalizam na forma de YAG ( $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ), gerando melhorias na resistência à oxidação, na resistência à flexão e escoamento a altas temperaturas<sup>(97)</sup>.

Até a década de 70, a maioria dos estudos sobre a densificação do nitreto de silício concentravam-se no uso do MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como aditivos de sinterização. Posteriormente, vários trabalhos trataram do uso da zircônia, da céria e de outros óxidos de terras raras, cujos critérios de seleção enfatizavam a resistência ao escoamento e à oxidação a altas temperaturas<sup>(91)</sup>. A partir da observação de que para a produção de cerâmicas de nitreto de silício com alta resistência mecânica era necessário partir de pós com alto teor de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, os efeitos da microestrutura e das alterações na mesma advindas de mudanças na composição e nos parâmetros de processo eram geralmente negligenciados, até a realização de estudos sobre o desenvolvimento da morfologia dos grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em função do tempo de prensagem à quente no final da década de 70<sup>(91)</sup>.

Tais estudos indicavam que a máxima resistência mecânica era atingida quando se obtinha completa conversão da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$  com os grãos apresentando uma morfologia alongada e entrelaçada. Com o aumento do tempo de prensagem à quente, a microestrutura tornava-se heterogênea, produzindo uma redução na resistência mecânica. O mesmo comportamento também foi observado para a tenacidade à fratura ( $K_{1C}$ ), a qual atingia um valor de aproximadamente 7 MPa.m<sup>1/2</sup> correspondente ao máximo de transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ , caindo para 4,5 MPa.m<sup>1/2</sup> à medida que a microestrutura tornava-se mais heterogênea, com uma conseqüente diminuição na razão de aspecto com o aumento do tempo de prensagem à quente<sup>(91)</sup>.

Mais recentemente, DeArellano-López e Martínez-Fernández<sup>(99)</sup>, utilizando nitreto de silício comercial com adição de 5% de MgO e processados por prensagem à quente, encontraram valores para  $K_{1C}$  variando entre 3,8 a 7,0 MPa.m<sup>1/2</sup>, correspondentes a amostras cujas frações volumétricas da fase  $\beta$  variavam entre 24 e 60%. Com aumentos posteriores da fração volumétrica da fase  $\beta$ , o valor de  $K_{1C}$  decrescia até o valor de 6,6 MPa.m<sup>1/2</sup> para 99% de conversão.

Em estudo recente sobre a cinética de densificação do nitreto de silício dopado com 5% de ítria e 5% de alumina sinterizados a pressão de 1 atm de N<sub>2</sub> a diferentes tempos e temperaturas, Suttor e Fischman<sup>(100)</sup> mostraram que densidades da ordem de 90% da teórica são atingidas com um mínimo de transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ , a qual ocorre durante o último estágio da sinterização, quando se dá o crescimento dos grãos da fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Este comportamento também foi verificado em estudo realizado por Herrmann et alii<sup>(102)</sup>.

Além das referências citadas, outros trabalhos contribuíram para a busca do entendimento do desenvolvimento microestrutural dos grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, que levam à aplicação do conceito de reforço "in situ". Em paralelo, têm sido pesquisadas outras alternativas, como reforço via adição de fibras e "wiskers". De fato, a utilização de 30% em peso de "wiskers" de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em matriz de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com 5% de MgO e processados por prensagem à quente a 1800°C leva à obtenção de produtos com densidades próximas à teórica e que apresentam valores de tenacidade à fratura da ordem de 8 MPam<sup>1/2</sup><sup>(98)</sup>.

No sistema Y- $\alpha$ -SiAlON existe uma região chamada de " $\alpha$ -SiAlON parcialmente estabilizado" onde as fases  $\alpha$ -SiAlON e o  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coexistem em equilíbrio, com uma quantidade mínima de fase vítrea, onde a razão  $\alpha/\beta$ , que depende da concentração de ítrio, exerce influência direta nas propriedades mecânicas do material<sup>(108)</sup>. Produtos obtidos via sinterização sem pressão na referida faixa de composição, apresentam excelentes propriedades mecânicas ( $\sigma_f$  da ordem de 950 MPa e  $K_{1C} = 6,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ), atribuídas ao desenvolvimento um reforço "in situ" onde grãos prismáticos da fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> crescem em matriz composta de grãos equiaxiais da fase  $\alpha$ -SiAlON<sup>(109,111)</sup>.

Em estudo sobre o desenvolvimento microestrutural durante a sinterização sem pressão e com o auxílio de pressão de gás, Petzow e Hoffmann<sup>(110)</sup> mostraram que é possível atingir um reforço "in situ" por meio da adição de partículas  $\beta$  em pós contendo uma quantidade pequena de grãos  $\beta$ . Esta adição deve ser feita até um certo limite, em

função do fato de que pós contendo uma alta densidade de núcleos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  geram uma microestrutura heterogênea com a adição suplementar de partículas  $\beta$ , devido à dissolução de pequenas partículas  $\beta$  presentes no pó de partida, as quais são absorvidas pelas partículas de maior dimensão, gerando uma microestrutura com maior número de grãos grandes. Os referidos autores concluíram que o tamanho e a morfologia dos grãos em cerâmicas policristalinas à base de nitreto de silício são fundamentalmente controlados pelo número das partículas  $\beta$  preexistentes no pó de partida, e que tanto a nucleação homogênea como a nucleação heterogênea não influenciam de forma significativa o desenvolvimento da microestrutura.

Em estudo sobre o efeito da adição de partículas de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , oriundas da transformação por tratamento térmico do  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , em pós contendo pequenos teores de partículas  $\beta$ , Herrmann et alii<sup>(102)</sup> concluíram que a adição de 4 a 10% de núcleos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  levam a um aumento na taxa de crescimento de grão e a uma diminuição na quantidade de grãos alongados.

Além das vantagens em termos de processamento e custos, a sinterização assistida por pressão de gás de nitrogênio-GPS tem sido objeto de vários trabalhos sobre o desenvolvimento microestrutural<sup>(112-116)</sup>, sendo, inclusive, apontada como um dos caminhos para a obtenção de reforço "in situ". Face à possibilidade da utilização de altas temperaturas em função da aplicação de pressões moderadas de nitrogênio, a sinterização assistida por pressão proporciona o crescimento de um maior número de grãos que se desenvolvem na direção do eixo cristalográfico "c", promovendo o desenvolvimento de uma microestrutura composta de grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  que apresentam alta razão de aspecto (comprimento/espessura), responsáveis pelas melhorias nas propriedades mecânicas das cerâmicas à base do nitreto de silício.



## 2.6 Aspectos Relevantes Referentes à Nitretação Direta do Silício e à Transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

A partir dos primeiros estudos sobre a formação e a estrutura do nitreto de silício publicados na década de cinquenta - dentre os quais destacam-se os trabalhos de Hardie e Jack<sup>(44)</sup>, Turkdogan, Bills e Tippett<sup>(45)</sup>, Ruddlesden e Poper<sup>(47)</sup> e Kaiser e Thurmond<sup>(118)</sup> -, vários autores vêm estudando questões básicas envolvendo a cinética da reação de nitretação direta do silício e a formação do RBSN. Dentre estas questões destacam-se a influência da sílica e das impurezas presentes no silício e na atmosfera de reação, além dos fatores que afetam a taxa de nitretação, como a granulometria do pó e a espessura do compacto, bem como a formação das fases  $\alpha$  e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>(46,53,77-81,119-137)</sup>.

Segundo Moulson<sup>(46)</sup>, em uma revisão bastante completa publicada em 1979, os estudos realizados até 1972, levavam às seguintes conclusões:

- a) a formação do  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é favorecida a temperaturas abaixo do ponto de fusão do silício, enquanto que a fase  $\beta$  forma-se acima deste ponto;
- b) a formação de whiskers de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seria responsável pela melhoria das propriedades mecânicas durante a reação de nitretação; e
- c) várias impurezas como o Fe e o O<sub>2</sub> afetam a reação de nitretação.

A partir de então, experimentos utilizando silício e aditivos com granulometria e composição bem determinadas forneceram dados mais precisos, gerando observações que contribuíram para a proposição de mecanismos para explicar questões ainda pendentes referentes à nitretação direta do silício.

Atkinson e Moulson<sup>(129)</sup>, utilizando silício de alta pureza, concluíram que o ferro acelera acentuadamente a taxa de reação, como pode ser visto na Figura 2.11. Esta influência já passa a ser significativa mesmo em quantidades da ordem de 50 ppm de ferro. Em menor grau, outros elementos, como o Mn, Ni, Co e Cr, também aumentam

a taxa de reação. Outros elementos testados, como o Mg, Al, Zn e Ta exercem um efeito desprezível. Observaram ainda que a cinética da reação com a presença do Fe e demais elementos que a influenciam, a exceção do Mn, é senoidal, sendo parabólica para o silício puro.

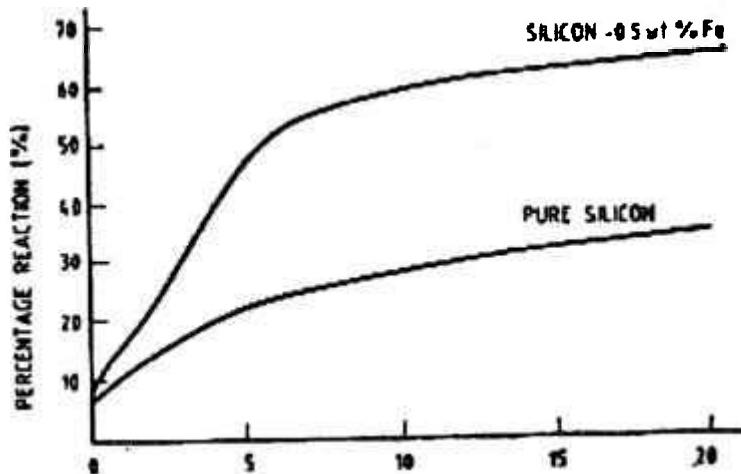


Figura 2.11 Influência do ferro no tempo de reação<sup>(129)</sup>

Dos trabalhos publicados sobre a nitretação direta do silício, destacam-se, ainda, as seguintes observações:

- (a) A reação de nitretação direta do silício gera uma mistura das fases  $\alpha + \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sendo parabólica no estágio final da reação na faixa de 1300 - 1400 °C<sup>(120)</sup>;
- (b) Uma alta concentração de Fe e outros metais promove o crescimento da fase  $\beta$  pela formação de um eutético de baixo ponto de fusão rico em silício, onde ocorre o surgimento da referida fase<sup>(46,129)</sup>;
- (c) a formação do  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  é favorecida a temperaturas abaixo do ponto de fusão do silício, enquanto que a fase  $\beta$  forma-se acima deste ponto<sup>(53)</sup>; e
- (d) Sob condições de alta pureza a tendência é formar quase que exclusivamente o  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>(128)</sup>.

Entretanto, a forma como o ferro atua na cinética da reação, ainda não foi completamente esclarecida<sup>(53)</sup>, sendo sugeridos alguns mecanismos para explicá-la<sup>(46)</sup>, conforme ilustrado na Figura 2.12, a saber:

- (a) o ferro atuaria como catalisador, aumentando a taxa de difusão do silício, gerando buracos, poros ou canais para os átomos que estejam difundindo, via formação de uma fase líquida  $FeSi_x$ ; e
- (b) poderia também atuar como um removedor de oxigênio, tanto pela dissolução da barreira de  $SiO_2$  da superfície, como pela combinação direta com a camada de sílica, formando sub-óxidos de ferro.

Estes dois mecanismos favoreceriam, a princípio, a formação da fase  $\beta-Si_3N_4$ . A fase  $\alpha-Si_3N_4$  seria formada pela reação direta do silício gasoso com o nitrogênio, conforme ilustrado na Figura 2.12.

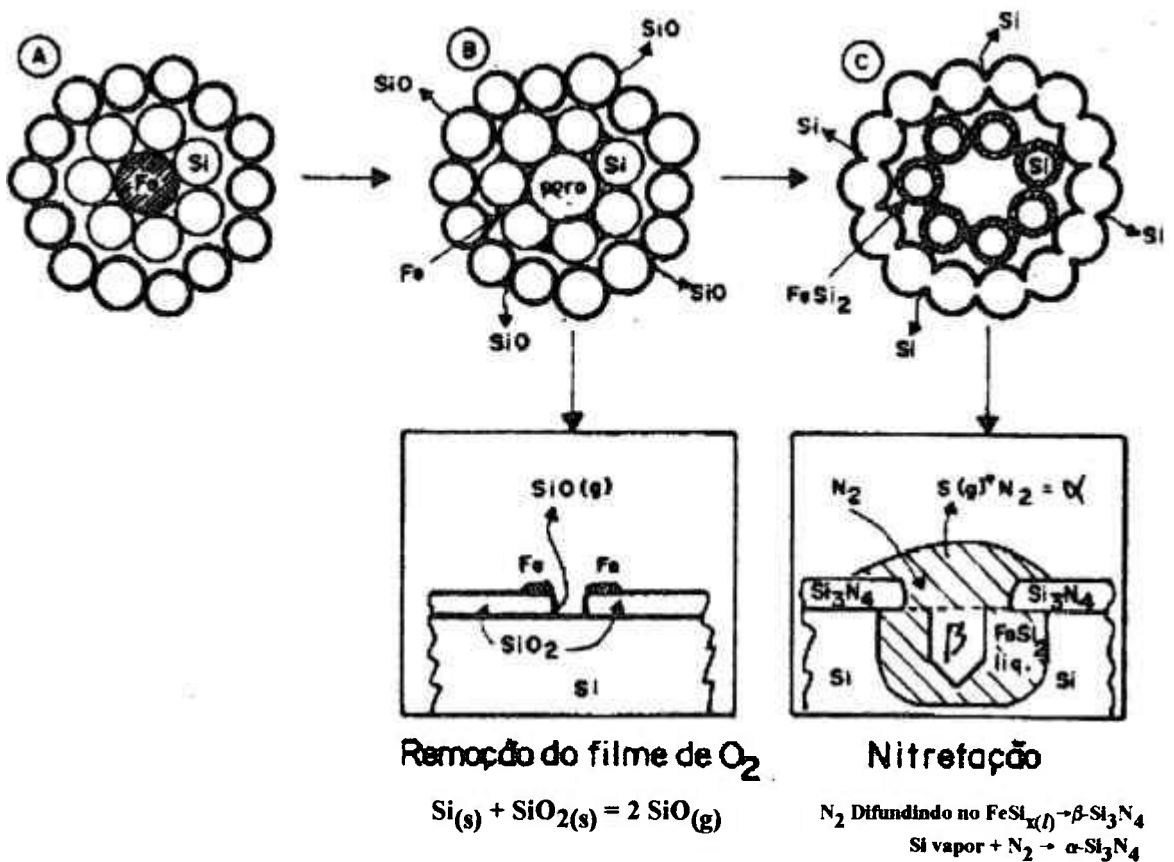


Figura 2.12 - Papel do ferro na nitretação do silício<sup>(46)</sup>

Embora referentes à sinterização normal do nitreto de silício, merecem destaque os trabalhos de Baik e Raj<sup>(138)</sup> e Parke Kim<sup>(139)</sup>, sobre o efeito da adição de silício em pós de nitreto de silício com 5% de MgO. Os referidos pesquisadores observaram que o silício evita a volatilização do MgO, propiciando uma alta densificação, sendo adequado para promover a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, como os demais aditivos de sinterização conhecidos.

As evidências do papel do ferro na formação da fase  $\beta$  durante a nitretação direta do silício apresentadas acima, aliadas às observações de Baik e Raj<sup>(138)</sup> e Park Kim<sup>(139)</sup>, levam a supor que o ferro e outros elementos de transição podem influenciar a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$  durante a sinterização do nitreto de silício. Verificar como e até que nível o ferro atua na referida transformação constitui-se no ponto focal do presente estudo.

### 3. METODOLOGIA DE ANÁLISE

Para a otimização das propriedades de um dado material policristalino partindo-se do conceito do projeto microestrutural, deve-se voltar a atenção para dois aspectos fundamentais: o "contorno de grão" e a "forma, tamanho e distribuição espacial dos grãos" que compõem a microestrutura, conforme mostrado na Figura 3.1.

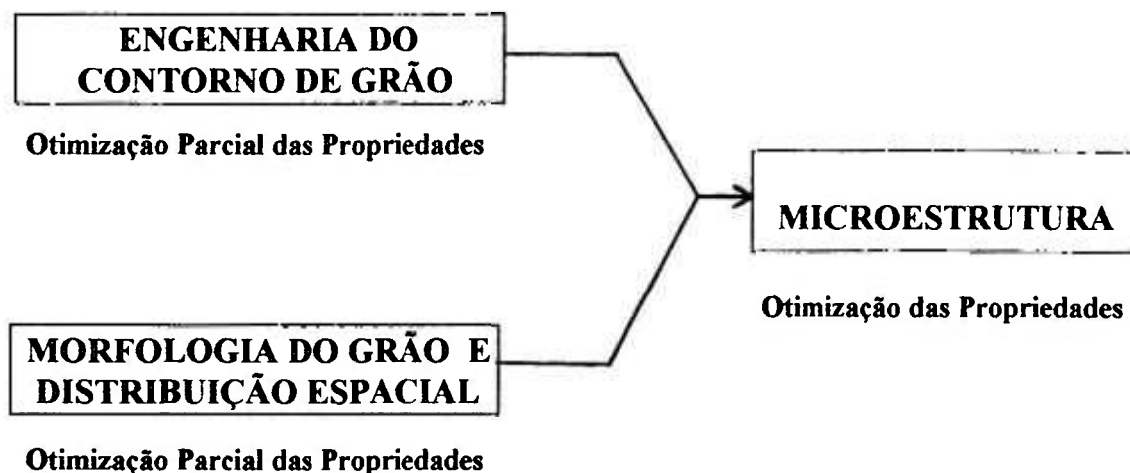


Figura 3.1 - Estratégias para o controle do desenvolvimento microestrutural<sup>(73)</sup>

A *engenharia do contorno de grão* passa a exercer um papel de maior importância para as aplicações a temperaturas superiores a 1200°C, onde a resistência à fluência é determinante. Para tanto, além da otimização da morfologia e distribuição do tamanho dos grãos, procura-se trabalhar com baixos teores de aditivos de sinterização que formam fase líquida a temperaturas mais elevadas que os aditivos utilizados para a sinterização normal, tornando-se necessária a aplicação de pressão a altas temperaturas em auxílio à densificação. Utiliza-se, em alguns casos, tratamento térmico posterior à densificação que leva à cristalização da fase vítrea, com consequente aumento da resistência à fluência.

No presente estudo, as atenções foram voltadas para o processo de sinterização normal, o qual exige quantidade apreciável de aditivos formadores de fase líquida para

a obtenção de sinterizados de alta densidade. Os produtos obtidos por esta rota têm suas utilizações limitadas a temperaturas da ordem de 1100°C, porém, satisfazem a diversas aplicações de engenharia, como ferramentas de corte, selos mecânicos, anéis de vedação, dentre outras, além de apresentarem custos de produção relativamente baixos quando comparados com aqueles produzidos pelas demais rotas.

Face às limitações em termos da redução na quantidade e na utilização de aditivos mais refratários no processo de sinterização normal, portanto, o presente estudo teve como ponto focal a *morfologia e distribuição de tamanho de grão* para a melhoria das propriedades mecânicas, quando se buscou otimizar a microestrutura do material via interferência na transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e na morfologia e distribuição de tamanho dos grãos  $\beta$ , conforme descrito no Capítulo 2, Item 2.5 - Melhoria do Desempenho das Cerâmicas à Base de Nitreto de Silício e Obtenção de Reforço *in situ*.

Em função dos indicativos de que o ferro exerce influência na transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, conforme relatado no Item 2.6 e em trabalho recente sobre o efeito da adição de ferro silício na microestrutura do nitreto de silício<sup>(140)</sup>, o presente estudo se propôs a aprofundar as investigações sobre o efeito deste elemento na referida transformação, na morfologia e distribuição de tamanho dos grãos da fase  $\beta$ , bem como na densificação e nas propriedades mecânicas do sinterizado. Para tanto, foram preparadas composições contendo quantidades fixas de ítria e alumina reportadas pela literatura como necessárias para a obtenção de sinterizados de alta densidade, e teores de ferro variando entre 500 a 4000 ppm, adicionado na forma de ferro silício.

Em função da tendência da formação quase que exclusiva da fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> durante a nitretação direta de compactos de silício de alta pureza e, também, por haver indicativos que este elemento pode atuar como aditivo de sinterização do nitreto de silício, foram preparadas composições contendo teores variáveis de silício de alta pureza, com o objetivo de verificar o efeito isolado deste elemento na densificação e no desenvolvimento microestrutural do sinterizado.

Todos os corpos de prova das diferentes composições investigadas foram preparados sob condições idênticas de processamento, tendo como variáveis a temperatura máxima atingida na sinterização e o tempo de patamar, com o objetivo de verificar a influência dos diferentes níveis de adição na taxa da transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Todas as amostras foram avaliadas quanto à densidade, quanto à tenacidade à fratura e quanto à microestrutura. Foram determinadas, ainda, a resistência à flexão e o comportamento frente à oxidação de algumas composições sinterizadas sob condição que proporcionou elevado grau de densificação.

A avaliação do efeito do ferro e do silício na microestrutura e propriedades mecânicas do nitreto de silício obtido via sinterização normal foi precedida de um exaustivo estudo visando otimizar os parâmetros de processo da referida rota. Este estudo encontra-se descrito no Item 4.1, o qual levou à escolha das condições de processamento relatadas no Item 5.1.

Em complementação ao estudo do efeito do ferro e do silício na sinterização normal do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, e com o objetivo de verificar a microestrutura típica que a sinterização assistida por pressão de gás proporciona, uma vez que a literatura tem reportado com frequência a obtenção de reforço *in situ* via utilização do referido processo, foi sinterizada uma série completa das composições contendo ferro silício e silício em forno pressurizado a 17 atm de N<sub>2</sub>. Com o mesmo objetivo, foi realizada uma sinterização assistida por pressão de gás a 100 atm de N<sub>2</sub> ( $\approx$  10 MPa), com levantamento simultâneo da curva dilatométrica do material, em composição apropriada para o fabrico de inserto de ferramenta de corte. As condições de processamento utilizadas nas duas sinterizações sob pressão de nitrogênio são descritas no Item 4.3 - Sinterização Assistida por Pressão de Gás.

Os resultados experimentais referentes à cada propriedade ou parâmetro analisado são apresentados de forma individualizada nos itens 5.1 a 5.3 do Capítulo 5, sendo a interrelação entre os mesmos discutida no Item 5.4 - Discussão Geral.

## **4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### **4.1 Otimização dos Parâmetros de Processamento do Nitreto de Silício Obtido Via Sinterização Normal**

Foi conformado corpo de prova a partir de pó de nitreto de silício de superfície específica de  $10,8 \text{ m}^2/\text{g}$ , já contendo 5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 5 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  como aditivos, o qual, segundo dados da literatura, deveria densificar a temperaturas da ordem de  $1700^\circ\text{C}$ . A amostra foi sinterizada em forno de grafite com fluxo contínuo de  $\text{N}_2$  a  $1750^\circ\text{C}$ . No entanto, ocorreu completa volatilização da mesma, mostrando claramente a necessidade de otimização dos parâmetros de processamento da rota de sinterização normal, a partir dos insumos e dos equipamentos disponíveis.

Após verificar que a volatilização mencionada anteriormente não tinha sido causada por problemas operacionais do equipamento utilizado, tendo sido feito levantamento da curva de calibração e checagem de todos os controles e circuitos de gás do forno, incluindo a pureza do nitrogênio utilizado, foram testadas as seguintes hipóteses:

- a) a temperatura utilizada foi excessivamente alta para a composição testada, contendo 10 % de aditivos de sinterização;
- b) o pó de partida possuía uma baixa superfície específica, ocorrendo, portanto, volatilização preferencialmente à densificação; e
- c) as condições de sinterização, ausência de camada protetora e baixa pressão de  $\text{N}_2$  não tinham sido adequadas.

O planejamento experimental foi feito de tal forma que levasse às causas do insucesso inicial e, principalmente, à obtenção de corpos de prova com densidades compatíveis com a rota de processamento escolhida. Nestes experimentos foram variados os seguintes parâmetros: tempo e temperatura de sinterização, utilização de camada protetora, recobrimento das amostras com nitreto de boro, aplicado por meio de suspensão, e pressão do nitrogênio ( 1 e 2 atmosferas).



Foram ainda realizados testes visando determinar a pressão de compactação uniaxial que proporcionava melhores resultados quanto ao acabamento e resistência à verde. Também foram realizados ensaios visando otimizar a quantidade de polietileno glicol que deveria ser adicionada à mistura. A adição do plastificante foi feita trinta minutos antes do término da moagem.

Foram ainda utilizados dois pós de diferentes origens, sendo realizados testes de moagem no pó de menor área específica, porém mais adequado à realização do estudo posterior sobre o efeito da adição do ferro na microestrutura e propriedades do nitreto de silício, por ser produzido à partir da reação do  $\text{SiCl}_4$  e amônia que leva a teores baixos de impurezas, incluindo o ferro.

Os experimentos de moagem foram realizados em moinho tipo atritor, durante 1, 3, 5 e 6 horas a 300 rpm, utilizando-se cuba, haste e esferas de nitreto de silício e álcool etílico PA como fluido, de acordo com as condições recomendadas para o aumento desejado da superfície específica com um mínimo de captura de impurezas<sup>(141)</sup>, e segundo curva de moagem para este tipo de moinho fornecida por Herbell et alii<sup>(142)</sup>, mostrada na Figura 4.1.

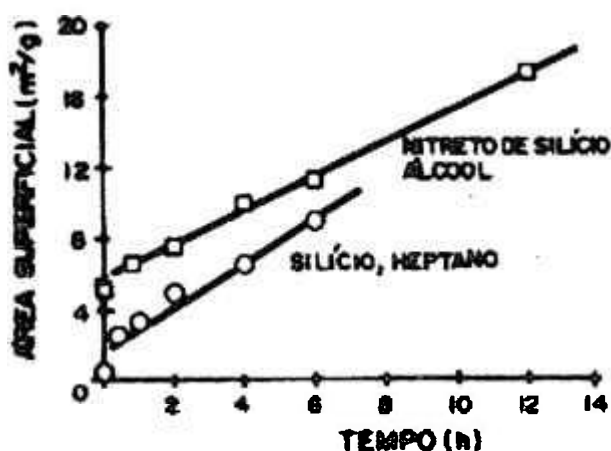


Figura 4.1 - Incremento da área superficial em função do tempo de moagem<sup>(142)</sup>

Após moagem, secagem a 70°C, desagregação em gral de ágata e eliminação dos aglomerados grandes em peneira de 65 mesh, os pós foram compactados sob a forma de pastilhas de 15x15cm em matriz de aço com camisa flutuante a uma pressão de 60 MPa, sendo o plastificante eliminado a 600°C em forno tipo mufla durante 2 horas.

Após sinterização sob as condições mostradas na Tabela 4.1, as quais contemplam todas as possibilidades de combinação das variáveis testadas, os corpos de prova foram avaliados quanto à perda de massa, quanto à densidade e quanto à textura superficial. Escolheu-se a temperatura de 1650°C para os testes comparativos de forma a garantir que não ocorresse volatilização do material.

Tabela 4.1- Condições de Sinterização Testadas para a Otimização da Sinterização Normal do Nitreto de Silício

CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO	COM CAMADA PROTETORA						SEM CAMADA PROTETORA					
	UBE-SM		UBE-M		STARK		UBE-SM		UBE-M		STARK	
	BN	-	BN	-	BN	-	BN	-	BN	-	BN	-
1650°C/30min./1atm	●	●	●	●	●	●	●	●	●			●
1650°C/30min./2atm	●				●		●					●
1650°C/60min./1atm			●	●	●	●				●	●	
1650°C/60min./2atm	●		●	●	●	●	●					●
1700°C/60min./2atm		●		●		●						

(●) Experimentos realizados

- UBE-SM: Nitreto de silício fabricado pela UBE Kousan Co., contendo 5% de  $Y_2O_3$  e 5% de  $Al_2O_3$ , grau SN-COA ( Lote No. H 810012), e superfície específica(SE) = 10,8 m<sup>2</sup>/g;
- STARK: Nitreto de silício fabricado pela H. K. STARK Co., grau LC 12-N, SE ≈ 18,1 m<sup>2</sup>/g ( Adicionou-se 5% de Alumina ALCOA A-16 e 5% de ítria de alta pureza, sendo a mistura homogeneizada em moinho atritor durante 30 minutos);
- UBE-M: Nitreto de silício UBE-SM, Moido durante 6 horas em moinho atritor;
- CAMADA PROTETORA: 50% UBE-SM + 50% de nitreto de boro
- BN: Aplicação de nitreto de boro sobre a superfície do compacto a verde.

## 4.2 Estudo do Efeito do Ferro e do Silício na Densificação, Microestrutura e Propriedades do Sinterizado

### 4.2.1 Matérias-Primas e Composições Estudadas

Para o estudo do efeito do ferro e do silício na densificação, microestrutura e propriedades mecânicas de cerâmicas à base de nitreto de silício obtidas via sinterização normal, foram utilizados os seguintes insumos: nitreto de silício de alta pureza já contendo 5% em peso de  $Al_2O_3$  e 5% de  $Y_2O_3$  (Ube Kousan Co., Grade SN-COA, grãos equiaxiais), ferro silício contendo cerca de 20% de ferro, fornecido pela Companhia Siderúrgica Nacional-CSN, e silício policristalino grau eletrônico (Osaka Titanium Co, Grade OCR-100). A composição dos insumos, juntamente com outras características dos materiais utilizados, é fornecida na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Composição e Características dos Insumos Utilizados

	UBE SN-COA(#)	FERRO SILÍCIO(*)	SILÍCIO(#)
N	>38,0 % em peso	-	-
O	1,32 %	Nd	-
C	<0,3 %	0,036 % em peso	-
Cl	<100 ppm	-	-
P	-	0,031 %	-
S	-	0,002 %	-
Si	-	78,005 %	100 %
Fe	<100 ppm	20,134 %	-
Al	<50 ppm	0,643 %	-
Ca	<50 ppm	0,498 %	-
Mg	-	0,022 %	-
Mn	-	0,631 %	-
$Y_2O_3$	5,0 %	-	-
$Al_2O_3$	5,0 %	-	-
Outras Impurezas	-	-	<100 ppb
$\beta/(\beta+\alpha)$	<5 %	-	-
SE ( $m^2/g$ )	10,8	2,5(+)	2,5(+)

(#) Dados fornecidos pelo fabricante;

(\*) Laboratório de Análises Inorgânicas do INT; (+) Divisão de Catálise do INT;

Optou-se pela adição do ferro na forma de ferro silício com o objetivo de se obter misturas mais homogêneas pois, devido a sua alta densidade, o ferro metálico teria tendência a se depositar no fundo da cuba do moinho atritor durante o processo de moagem. O ferro silício e o silício foram moídos em moinho orbital revestido de alumina durante 10 minutos, de forma a permitir a moagem posterior em moinho atritor junto com o nitreto de silício. Medidas da superfície específica por adsorção de gás(BET), realizadas na Divisão de Catálise do INT, forneceram valores de 2,5 m<sup>2</sup>/g para ambos materiais.

Foram preparadas oito composições, quatro contendo ferro silício e três contendo apenas silício, conforme mostrado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Composição das Misturas

COMPOSIÇÃO	FS0	FS02	FS05	FS1	FS2	S02	S05	S1
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + 5%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	99,75	99,50	99,00	98,00	99,75	99,50	99,00
Ferro Silício (% em peso)	-	0,25	0,50	1,00	2,00	-	-	-
Silício (% em peso)	-	-	-	-	-	0,25	0,50	1,00

#### 4.2.2 Preparo das Misturas

Todas as misturas foram moídas em moinho atritor durante 6 horas, de acordo com os resultados dos ensaios realizados na fase de otimização da sinterização, utilizando-se álcool etílico PA como meio líquido. Trinta minutos antes do término da moagem foram adicionados 2% em peso de polietileno glicol, visando melhorar a resistência ao manuseio dos compactos a verde.

Após secagem em estufa a temperatura de 70°C , as misturas foram desagregadas em gral de ágata e peneiradas em malha de 65 mesh para a eliminação dos aglomerados grandes.

### **4.2.3 Conformação dos Corpos de Prova**

Foram preparados corpos de prova prismáticos, compactados uniaxialmente a 60 MPa em matriz de aço de alta resistência com camisa flutuante e posteriormente submetidos à prensagem isostática a 200 MPa, visando, principalmente, obter boa resistência ao manuseio e marcação das amostras. A eliminação do plastificante foi realizada em forno tipo mufla a 600°C durante 2 horas, aquecido a uma taxa de 7°C por minuto.

### **4.2.4 Sinterização Normal**

Os corpos de prova foram colocadas em cadinho de grafite revestido interna e externamente com nitreto de boro e imersos em camada protetora constituída de 50% de BN e 50% do pó de nitreto de silício contendo 5% de ítria e 5% de alumina. A mistura de nitreto de silício e aditivos de sinterização empregada na camada protetora foi utilizada como recebida, não passando pelo processo de moagem.

As sinterizações foram realizadas em forno de grafite ASTRO com câmara pressurizável até 15 psig ( $\approx 2$  atm), a uma taxa de aquecimento de 25°C/min. até a temperatura de sinterização desejada. Da temperatura ambiente até 1300°C, a pressão do forno foi mantida a 1 atm, com fluxo constante de nitrogênio de alta pureza; acima desta temperatura a câmara do forno foi pressurizada a 2,0 atm de N<sub>2</sub> de forma a diminuir o nível de dissociação do nitreto de silício. Após atingir o tempo desejado na temperatura de sinterização, o forno foi resfriado a 50°C/min. até 1300°C, quando foi feita a despressurização. Deste ponto até 400°C, passou-se a operar com fluxo constante de N<sub>2</sub>, de forma a prevenir a oxidação do resistor de grafite.

Corpos de prova de todas as composições estudadas foram sinterizados em conjunto nas seguintes condições:

- 1675°C - 30, 60 e 90 minutos; e
- 1700°C - 15, 30, 60 e 90 minutos.

## 4.2.5 Caracterização e Determinação das Propriedades do Sinterizado

### 4.2.5.1 Determinação da Densidade

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo método de Archimedes, após a eliminação, em lixa 600, de possíveis resíduos de camada protetora aderida na superfície das mesmas, sendo tomada a média de três medidas. A porosidade foi determinada tomando-se como base a densidade medida pelo princípio de Archimedes e a densidade teórica calculada a partir da composição química de cada mistura.

### 4.2.5.2 Fases Presentes e Transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Foram obtidos difratogramas de raios-x em amostras resultantes de diferentes condições de sinterização em difratômetro Philips PW 1410, utilizando radiação Cu K $\alpha$  com filtro de níquel. Para a análise da evolução da transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> conjuntos de amostras de todas as composições em estudo foram tratadas termicamente entre 1500°C a 1575°C. Para o cálculo do percentual de transformação foram consideradas as reflexões mais intensas dos planos de reflexão das respectivas fases.

### 4.2.5.3 Observação da Microestrutura

Para a observação da microestrutura, foram retiradas amostras de todos os corpos de prova sinterizados nas diferentes condições, utilizando máquina de corte de precisão com disco diamantado de 0,5mm de espessura. Após polimento em pasta de diamante de 15 a 2,5 $\mu$ m, as amostras foram sobre atacadas com hidróxido de sódio fundido a 350°C durante cerca de 4 minutos<sup>(143)</sup>, para a observação da microestrutura em microscópio eletrônico de varredura. Após o ataque, o hidróxido de sódio foi eliminado por meio de tratamento com ácido clorídrico e ácido acético. Este tipo de ataque elimina a fase vítrea presente no contorno de grão, permitindo a observação do tamanho, forma e distribuição de tamanho dos grãos da fase  $\beta$ - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

#### 4.2.5.4 Determinação do Fator de Intensidade de Tensão Crítica - $K_{IC}$

O fator de intensidade de tensão crítica ( $K_{IC}$ ) foi determinado utilizando-se o método da indentação, técnica amplamente conhecida e de relativa facilidade de aplicação<sup>(144,145)</sup>. Após corte em disco diamantado de 0,5mm de espessura, as amostras foram polidas em pastas de diamante de 15 a 2,5 $\mu$ m. Após o polimento, foram realizadas em cada amostra 7 indentações Vickers em durômetro WOLPERT-WERKE, utilizando carga de 98N, aplicada a uma taxa de 5N.s<sup>-1</sup>. Utilizando microscópio ótico dotado de lente graduada, tomou-se o valor médio do comprimento das duas trincas radiais que se originam do vértice da diagonal de impressão Vickers, conforme pode ser visto na Figura 4.2. Calculou-se o valor de " $c^{-3/2}$ " da equação de Anstis, Chantikul, Lawn e Marshall<sup>(146)</sup>, mostrada a seguir, o qual se constitui no único termo variável da referida equação, pois a semi-diagonal da impressão Vickers " $a$ " permaneceu praticamente constante para todas as amostras. A tenacidade à fratura foi calculada tomando-se a média dos valores de " $c^{-3/2}$ " correspondentes as sete indentações realizadas em cada amostra.

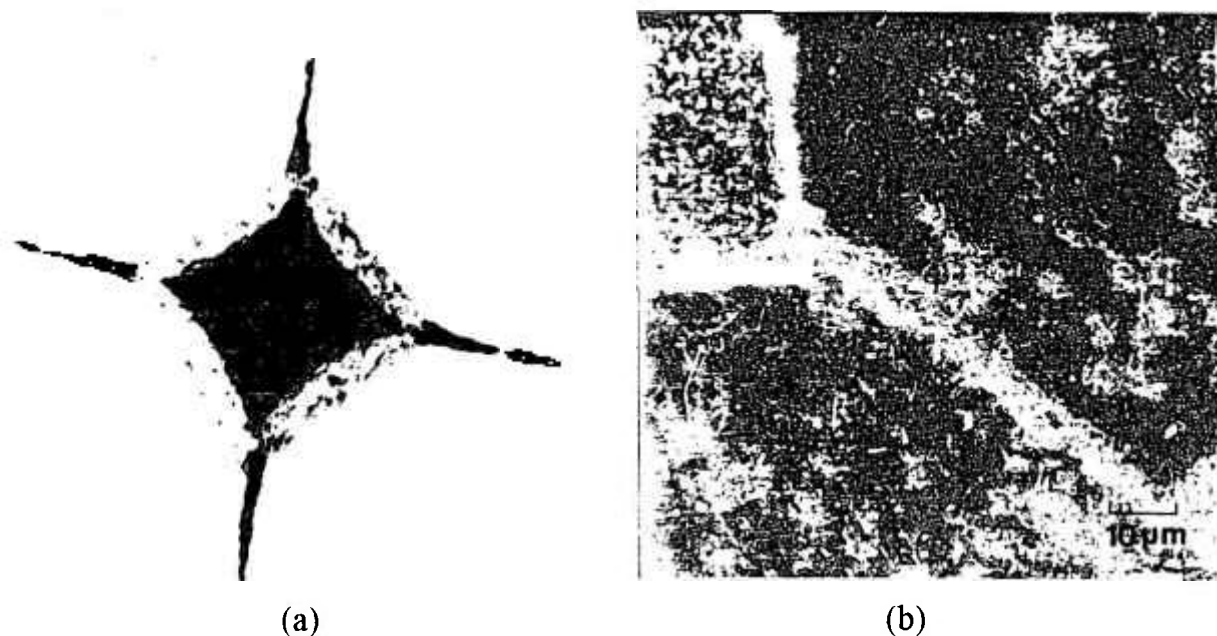


Figura 4.2 - Indentação Vickers. (a) impressão característica (100x);  
(b) trinca observada em MEV

A tenacidade à fratura  $K_{IC}$  segundo desenvolvimento feito por Anstis, Chantikul, Lawn e Marshall<sup>(146)</sup>, é dada pela relação:

$$K_{IC} = 0,016 (E/H)^{1/2} * P/c^{3/2} \quad [MPa * m^{1/2}] \quad \text{onde,}$$

$$H = P/2a^2 \quad \text{sendo,}$$

E - módulo de elasticidade, em "GN/m<sup>2</sup>";

H - dureza Vickers, em "N/m<sup>2</sup>";

P - carga aplicada, em "N";

a - comprimento da semi-diagonal da impressão Vickers, em "m";

c - soma do comprimento da trinca com a semi-diagonal Vickers, em "m".

Os valores de tenacidade à fratura foram corrigidos com respeito à porosidade utilizando a relação<sup>(147)</sup>:

$$K_{IC} = K_{ICD} * e^{-bP}, \quad \text{sendo,}$$

$K_{ICD}$  - valor da tenacidade à fratura do material denso;

P - porosidade do material; e

b - constante, que assume valores no intervalo  $5,3 \pm 0,4$  para o  $Si_3N_4$ <sup>(147)</sup>.

#### **4.2.5.5 Determinação da Resistência Mecânica à Flexão**

Os corpos de prova utilizados para a realização dos ensaios de resistência à flexão foram preparados conforme procedimento descrito nos Itens 4.2.3 e 4.2.4, acrescentando-se a retificação de duas faces paralelas em rebolo diamantado com granulometria de 400 mesh. Os ensaios de flexão foram realizados pelo método que utiliza três pontos, com a distância entre os apoios de 8mm, em número suficiente para se proceder ao tratamento dos dados segundo a estatística de Weibull. Foram preparados corpos de prova das composições "FS1" e "FS2" com, respectivamente, 1,0% e 2,0% de ferro silício, e "S05" e "S1", contendo, respectivamente, 0,5% e 1,0% de silício, além da composição "FS0" contendo apenas ítria e alumina. Os corpos de prova foram sinterizados a 1700°C durante 90 minutos.



#### **4.2.5.6 Determinação do Comportamento Frente à Oxidação**

Foram preparados corpos de prova com a formato de pastilhas cilíndricas das composições "FS0" ( sem adições), "FS1" e "FS2" ( 1% e 2% de ferro silício, respectivamente) e "S05" ( 1% de silício), seguindo procedimento descrito no Item 4.2.3. Após sinterização a 1700°C durante 90 minutos, as amostras ficaram com cerca de 20mm de diâmetro e 2,5mm de espessura. Os corpos de prova foram retificados nas duas faces paralelas com rebolo diamantado com granulometria de 400 mesh e colocados em forno tubular a 1200°C sem atmosfera protetora, usando como suporte navícula de alumina com chanfros que permitiram colocar as amostras na posição vertical com um mínimo de contato. Foi medido, em balança analítica, o ganho de peso por área, em tempos regulares ao longo de cerca de 500 horas de ensaio.

### **4.3 Sinterização Assistida por Pressão de Gás**

Corpos de prova prismáticos de todas as composições preparadas anteriormente para o estudo da sinterização normal, conformados segundo procedimento descrito no Item 4.2.3 e sinterizados em forno de grafite ASTRO-LAB MASTER, de acordo com as seguintes condições:

- aquecimento a taxa de 10°C/min. até 1800°C, sob fluxo de N<sub>2</sub>;
- pressurização a 17 atm de N<sub>2</sub>;
- aumento da temperatura até 1950°C, a uma taxa de 10°C/min.;
- 1 hora de patamar a 1950°C; e
- resfriamento a uma taxa de 10°C/min.

As amostras sinterizadas nas condições descritas acima foram avaliadas quanto à densidade e quanto à tenacidade à fratura-K<sub>1C</sub>, segundo procedimentos descritos anteriormente. As amostras foram atacadas com hidróxido de sódio fundido a 350°C para a observação da microestrutura em microscópio eletrônico de varredura.

Foi realizada sinterização assistida por pressão a 100 atm de N<sub>2</sub> (~ 10 MPa) em forno de grafite KCE, dotado de dispositivo para o levantamento da curva dilatométrica. Foram utilizados como corpos de prova, inserto para ferramenta de corte e prisma para o ensaio de dilatometria, realizado simultaneamente à sinterização do inserto, sendo preparados na FCT-Fine Ceramics Technologies-Alemanha. As curvas de temperatura e de pressão utilizadas no ensaio são mostradas na Figura 4.3, sendo a pressão aplicada em dois estágios, a saber: no primeiro, a pressão foi elevada até cerca de 2 MPa a 1200°C, sendo o forno aquecido até 1850°C a uma taxa de aproximadamente 25°C/min., permanecendo nesta temperatura durante 30 minutos; no segundo estágio, a pressão foi elevada até 10 MPa, permanecendo a 1850°C durante 30 minutos.

Após a determinação da densidade e da tenacidade à fratura e ataque com hidróxido de sódio fundido, segundo procedimentos descritos anteriormente, a microestrutura da amostra foi observada em microscópio eletrônico de varredura.

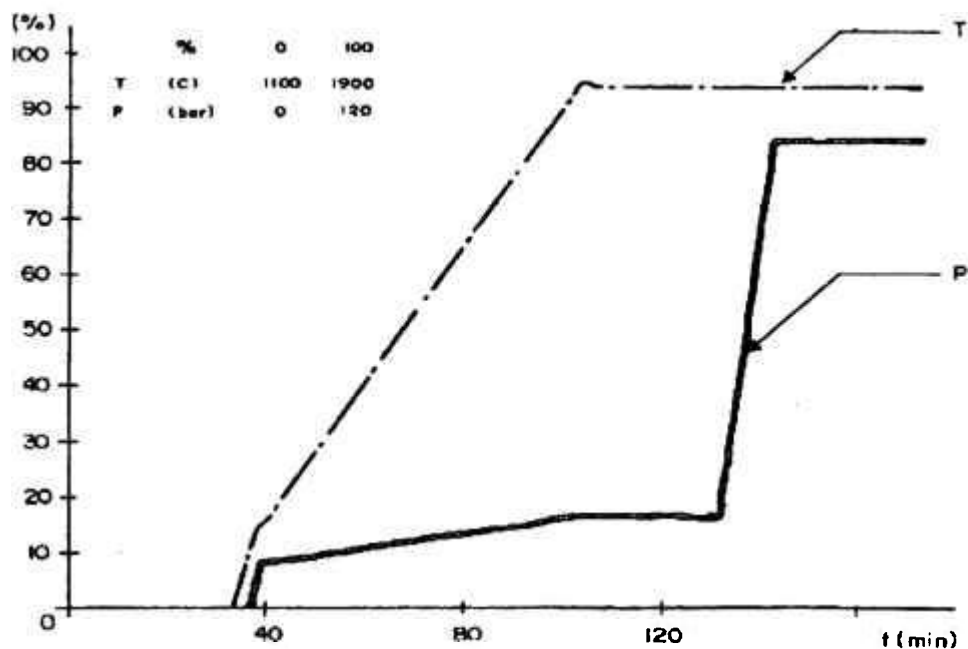


Figura 4.3 - Sinterização assistida por pressão de N<sub>2</sub> - temperatura e pressão

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Otimização da Sinterização Normal do Nitreto de Silício

#### 5.1.1 Moagem do Nitreto de Silício

A Tabela 5.1 fornece os valores da superfície específica (SE) do nitreto de silício, após diferentes tempos de moagem em moinho atritor, medida pelo método de adsorção de gás-BET. O incremento de área específica com o tempo de moagem está compatível com a curva de moagem do nitreto de silício em moinho atritor apresentada na Figura 4.1.

Tabela 5.1 - Área Específica do Nitreto de Silício em Função do Tempo de Moagem

Tempo de Moagem (h) →		0	1	3	5	6
SE	UBE COA	10,8	11,9	12,9	14,5	15,2
(m <sup>2</sup> /g)	STARK LC 12-N	18,3	-	-	-	-

Como mostra a Figura 5.1, a moagem durante 6 horas a 300 rpm em moinho atritor proporcionou uma distribuição granulométrica mais estreita, além de significativa

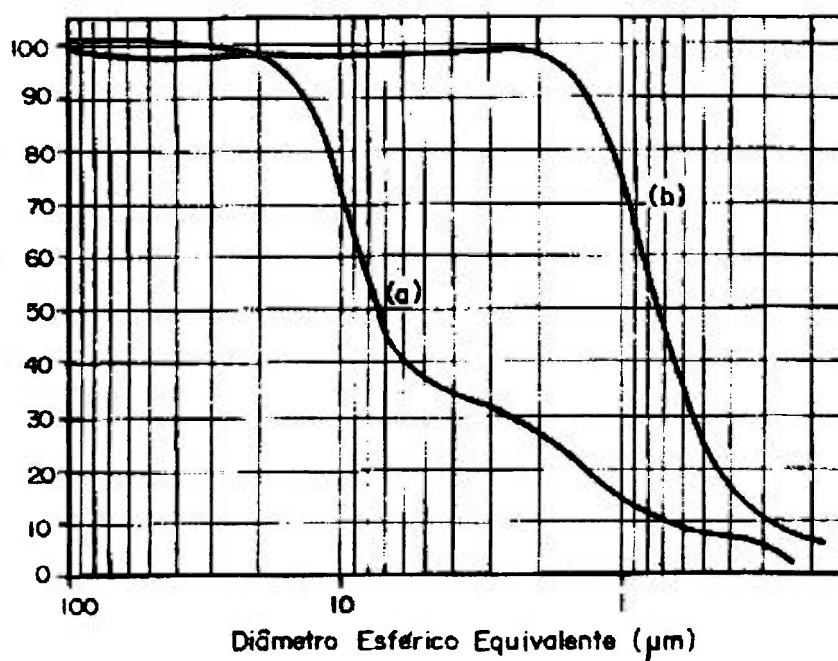


Figura 5.1 - Distribuição granulométrica do nitreto de silício UBE COA: (a) como recebido; e (b) após 6 horas de moagem em moinho atritor.

diminuição no diâmetro médio equivalente ( $d_{50}$ ), com conseqüente aumento nos valores de superfície específica, o que permitiu a obtenção de corpos de prova com densidades relativas semelhantes às obtidas com o nitreto de silício STARK de granulometria mais fina, conforme resultados a serem apresentados no Item 5.1.3.

Os valores correspondentes ao diâmetro médio equivalente  $d_{50}$  de cada distribuição fornecida na Figura 5.1, aproximadamente  $8,5 \mu\text{m}$  para o material como recebido e  $0,75 \mu\text{m}$  após moagem, devem ser considerados apenas como dados comparativos entre si, pois, em função dos relativamente altos valores da superfície específica de ambos os pós medida por BET, conforme dados da Tabela 5.1, existe a possibilidade do ultra som utilizado na etapa de preparação das amostras para o ensaio de distribuição granulométrica em sedígrafo, não ter sido suficiente para vencer as forças de coesão dos aglomerados fortes, gerando valores de  $d_{50}$  maiores que os esperados.

### **5.1.2 Otimização da Pressão de Compactação e da Quantidade e Tipo de Plastificante**

Foram realizados ensaios de compactação uniaxial em ambos os pós UBE e STARK com 2% e 4% de polietileno glicol-PEG, variando-se a pressão aplicada entre 40 e 80 MPa. Os testes mostraram que não houve melhoria significativa na resistência ao manuseio com o aumento de 2 para 4% de PEG, o que levou à opção de se adicionar a menor quantidade de plastificante. Os corpos de prova prensados a 40 MPa mostraram baixa resistência, ocorrendo sensível melhora com a pressão de 60 MPa. Não se percebeu melhoria significativa na resistência ao manuseio com o aumento de 60 para 80 MPa, quando se optou pelo emprego da pressão de 60 MPa para a conformação dos corpos de prova.

Mesmo com a adição de PEG, o manuseio dos compactos a verde exigiu cuidados especiais, pois a resistência dos mesmo ainda era insatisfatória, principalmente em

corpos de prova prismáticos com comprimento bem superior à espessura. Para esta geometria fez-se necessário submeter os corpos de prova a posterior prensagem isostática a 200 MPa, facilitando, inclusive, a marcação das amostras.

Ensaio posteriores com adição de 2% de polivinil álcool-PVA mostraram que este plastificante confere excelente resistência mecânica ao compacto a verde, dispensando a necessidade de se proceder à prensagem isostática em corpos de prova prismáticos, com comprimento bem maior que a espessura. Como nesta fase de otimização foram conformados corpos de prova no formato de pastilhas quadradas relativamente espessas, os pós foram submetidos apenas à prensagem uniaxial.

### 5.1.3 Otimização das Condições de Sinterização

A Tabela 5.2 fornece a densidade obtida para as diferentes condições de sinterização testadas. A densidade é dada em percentagem da densidade teórica(%d<sub>t</sub>) da composição 90% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 5% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a qual assume o valor de 3,27 g/cm<sup>3</sup>, calculado tomando-se como base as densidades reais dos componentes da mistura.

Tabela 5.2 - Densidade Relativa(%d<sub>t</sub>) Vs. Condição de Sinterização

CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO	COM CAMADA PROTETORA						SEM CAMADA PROTETORA					
	UBE-SM		UBE-M		STARK		UBE-SM		UBE-M		STARK	
	BN	-	BN	-	BN	-	BN	-	BN	-	BN	-
I - 1650°C/30min./1atm	77,7	82,9	88,1	89,9	89,0	91,4	78,6	77,4	88,1	-	-	88,7
II - 1650°C/30min./2atm	81,7	-	-	-	87,5	-	82,0	-	-	-	85,0	-
III- 1650°C/60min./1atm	-	-	93,0	89,6	91,1	92,4	-	-	-	94,5	90,5	-
IV- 1650°C/60min./2atm	84,7	-	88,7	88,7	87,8	86,9	85,9	-	-	-	90,5	90,2
V - 1700°C/60min./2atm	-	89,6	-	99,0	-	97,2	-	-	-	-	-	-

- UBE-SM - Nitreto de silício UBE-COA , contendo aditivos, como recebido;
- UBE-M - Nitreto de silício UBE-COA moído durante 6 horas em moinho atritor;
- STARK - Nitreto de silício STARK- LN 12, com adição posterior de ítria e alumina; e
- BN - Recobrimento com nitreto de boro.

Embora a densidade aumente com o tempo de sinterização para a maioria das condições testadas a 1650°C, o referido aumento torna-se altamente significativo apenas para as amostras sinterizadas a 1700°C, durante 60 minutos a duas atmosferas de pressão de nitrogênio. A densidade de 97,2% da densidade teórica atingida pela mistura contendo nitreto de silício STARK pode ser considerada satisfatória para o processo de sinterização normal. Por outro lado, o valor de 99,0% da densidade teórica atingido pelo nitreto de silício UBE-COA moído durante 6 horas, pode ser considerado excelente para o mesmo processo. A baixa densidade verificada para a mesma mistura utilizada como recebida em todas as condições testadas e, principalmente, a 1700°C, mostrou claramente a necessidade de se proceder à moagem para aumentar a superfície específica do material de forma a aumentar a sinterabilidade do pó. A baixa superfície específica da mistura como recebida constitui-se no fator determinante para que ocorresse volatilização preferencialmente à densificação a 1750°C durante o experimento realizado na fase inicial do estudo, conforme relatado no Item 4.1.

À exceção das amostras UBE-M e STARK sinterizadas a 1700°C, todas as demais apresentaram coloração cinza de variados tons. A coloração preta apresentada pelas amostras UBE-M e STARK é indicativa da formação de fase líquida em quantidade suficiente para promover uma alta densificação. Conforme mostrado na Tabela 5.1, o nitreto de silício STARK apresenta uma superfície específica de 18,3 m<sup>2</sup>/g, o que levaria a supor que o mesmo apresentasse uma maior densidade relativa que a mistura UBE-M (SE = 15,2 m<sup>2</sup>/g). Registra-se, porém, que o nitreto de silício STARK foi apenas homogeneizado durante 30 minutos com os aditivos de sinterização, enquanto que a mistura UBE-M, já contendo ítria e alumina, foi moída durante 6 horas. Este fato leva a crer que a superfície específica da mistura nitreto de silício STARK e aditivos de sinterização seja inferior a 18,1 m<sup>2</sup>/g, medido por BET.

A aplicação de camada de boro nos compactos a verde diminuiu perceptivelmente a densidade para as amostras sinterizadas sob a condição "I" (1650°C, 30 min., 1atm), mostrando efeito aleatório para as demais condições testadas, conforme pode ser visto na Tabela 5.2, aumentando, para a mesma condição "I", a perda de peso por volatilização do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, conforme dados apresentados na Tabela 5.3. Face aos resultados obtidos, a aplicação de camada de nitreto de boro sobre o compacto a verde foi descartada.

Embora tenham apresentado efeito aleatório sobre a densidade, a utilização de camada protetora composta de 50% da mistura de nitreto de silício e aditivos e 50% de nitreto de boro, bem como a pressurização do forno a duas atmosferas de N<sub>2</sub>, mostraram-se efetivas para a redução da perda de peso por volatilização do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para a maioria das condições testadas, conforme mostrado na tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Perda de Peso em Percentagem do Peso Inicial

CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO	COM CAMADA PROTETORA						SEM CAMADA PROTETORA					
	UBE-SM		UBE-M		STARK		UBE-SM		UBE-M		STARK	
	BN	-	BN	-	BN	-	BN	-	BN	-	BN	-
I- 1650°C/30min./1atm	2,2	1,3	0,8	0,8	1,8	1,2	2,8	2,6	2,9	-	-	1,7
II- 1650°C/30min./2atm	≅0	-	-	-	≅0	-	≅0	-	-	-	-	≅0
III- 1650°C/60min./1atm	-	-	0,8	0,8	3,2	2,0	-	-	-	1,6	4,0	-
IV- 1650°C/60min./2atm	1,0	-	1,0	2,8	Nd	1,0	2,0	-	-	-	~0	1,5
V - 1700°C/60min./2atm	-	2,4	-	1,4	-	1,1	-	-	-	-	-	-

- UBE-SM - Nitreto de silício UBE-COA , contendo aditivos, como recebido;
- UBE-M - Nitreto de silício UBE-COA moído durante 6 horas em moinho atridor;
- STARK - Nitreto de silício STARK- LN 12, com adição posterior de ítria e alumina; e
- BN - Recobrimento com nitreto de boro.

Os resultados mostrados anteriormente, levaram à escolha das etapas e dos parâmetros de processo mostrados na Figura 5.2, utilizados no estudo realizado posteriormente sobre o efeito do ferro e do silício na densificação, microestrutura e propriedades do nitreto de silício obtido via sinterização normal.

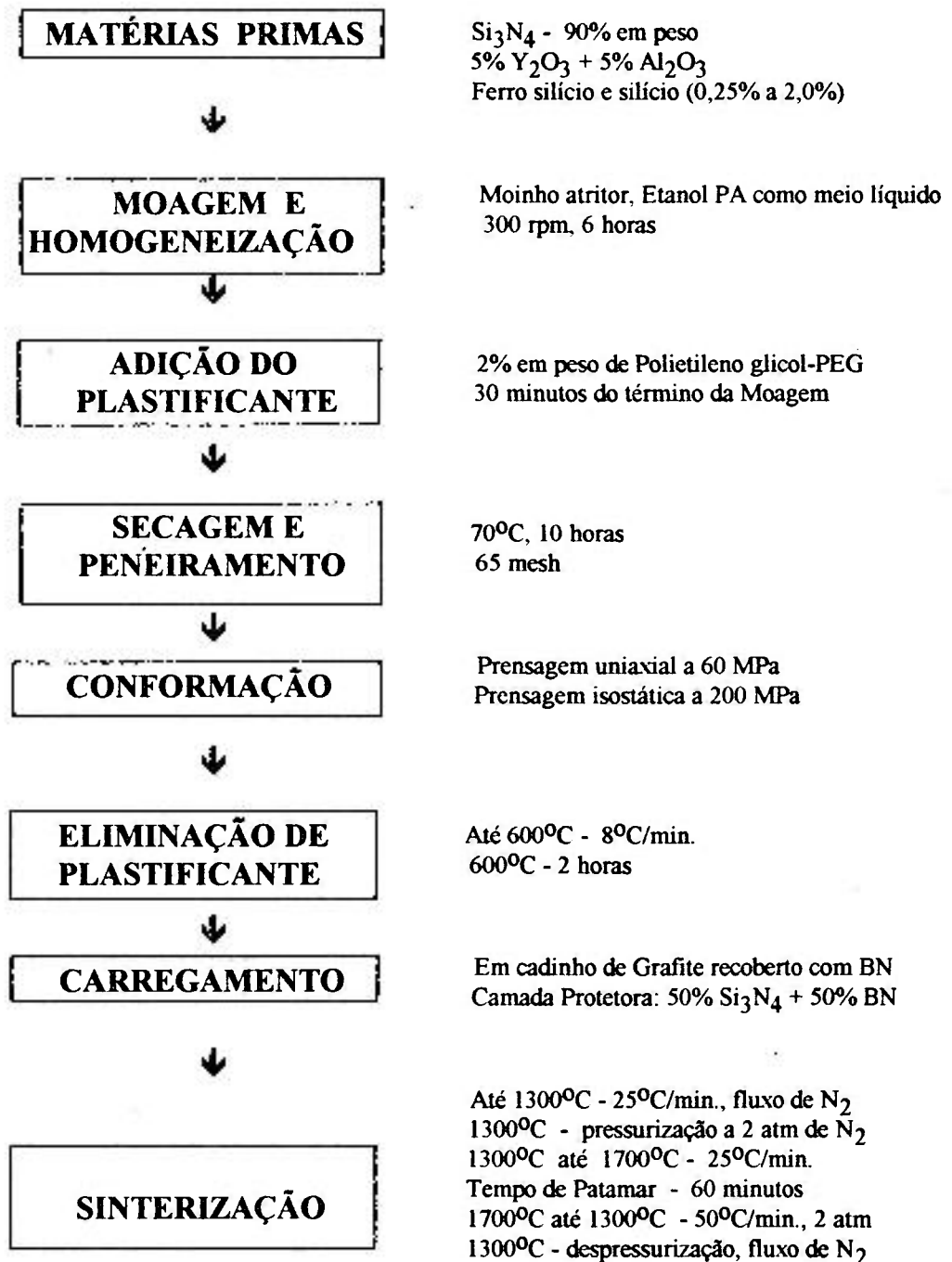


Figura 5.2 - Etapas e condições de processamento da rota de sinterização normal do nitreto de silício



## 5.2 Efeito do Ferro e do Silício na Densificação, Microestrutura e Propriedades do Sinterizado

### 5.2.1 Densidade

Como pode ser visto na Tabela 5.4, foram obtidos valores de densidade variando entre 97,0% a 99,4% das densidades teóricas das composições testadas, observando-se valores maiores de densidade para as amostras sinterizadas a 1700°C durante 60 e 90 minutos. Os altos valores de densidade relativa podem ser creditados, principalmente, à alta área superficial das misturas dos pós obtida pela moagem em moinho atritor e, em menor grau, à pressurização do forno a duas atmosferas e à utilização de camada protetora, que contribuíram para diminuir a decomposição do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A diminuição das densidades relativas nas amostras sinterizadas a 1750°C é um indicativo do aumento da perda de massa devido à decomposição do nitreto de silício, podendo ser inferido que esta temperatura já é excessiva para a pressão de nitrogênio utilizada.

Tabela 5.4 - Densidade Relativa(% $d_t$ ) Vs. Teor de Fe e Si e Condição de Sinterização

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 5% $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 5% $\text{Al}_2\text{O}_3$	Sem Adições	FERRO SILÍCIO				SILÍCIO		
		0,25%	0,5%	1,0%	2,0%	0,25%	0,5%	1,0%
COMPOSIÇÃO →	FS0	FS02	FS05	FS1	FS2	S02	S05	S1
$d_{teórica}$ (g/cm <sup>3</sup> )	3,270	3,268	3,267	3,263	3,257	3,267	3,263	3,257
1675°C - 30 min.	97,8	97,9	98,3	97,5	98,3	97,0	98,0	97,7
1675°C - 60 min.	97,8	97,9	97,5	98,1	98,7	97,1	97,9	98,4
1675°C - 90 min.	98,1	97,8	97,8	97,3	98,2	98,2	97,5	98,4
1700°C - 15 min.	97,8	97,8	97,3	98,0	97,4	97,5	98,1	98,0
1700°C - 30 min.	97,2	97,0	97,8	98,0	97,9	98,2	98,1	97,6
1700°C - 60 min.	97,2	97,8	97,8	98,4	99,2	97,5	98,0	98,0
1700°C - 90 min.	97,2	98,0	98,8	98,4	99,2	98,8	99,0	98,2
1750°C - 90 min.	97,0	-	97,0	97,5	98,0	-	-	-

As amostras sinterizadas a 1700°C, 60 e 90 minutos, e a 1750°C apresentam uma tendência de aumento da densidade à medida que aumenta o teor de ferro silício e de silício, os quais também podem ser considerados como aditivos de sinterização, uma vez que formam fase líquida a relativamente baixas temperaturas.

### 5.2.2 Fases Presentes e Transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Foi constatada apenas a presença da fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nas amostras sinterizadas a partir de 1650°C, conforme pode ser visto na Figura 5.3, onde são fornecidos os difratogramas da composição "FS0" sinterizada a 1650°C e a 1700°C durante 60 minutos e da composição "FS2" sinterizada a 1700°C durante 60 minutos. Este fato está de acordo com o verificado por Smith e Quackenbush<sup>(95)</sup>, que observaram o mesmo comportamento para o nitreto de silício contendo ítria e alumina como aditivos de sinterização. Detectaram a presença de outras fases cristalinas como o Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e 10Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·9SiO<sub>2</sub>·Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, quando se tinha apenas a ítria como agente de sinterização.

Para o estudo da transformação  $\alpha \rightarrow \beta$  foi realizado tratamento térmico a 1500°C, de forma a se detectar o início da transformação, e a temperaturas intermediárias entre 1500°C e 1650°C, pois as reflexões correspondentes à fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> são praticamente imperceptíveis a 1650°C, conforme pode ser visto na Figura 5.3.

Visando minimizar erros advindos da orientação preferencial e de outros fatores experimentais, para cada composição tratada a 1500°C, 1550°C e 1575°C durante 10 minutos calculou-se a relação  $I_{\beta}/(I_{\beta} + I_{\alpha})$  correspondentes aos planos [210], [101] e [201] que geram as reflexões mais intensas da fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, segundo procedimento recomendado por Gazzara e Messier<sup>(148)</sup>. O percentual de fase  $\beta$  presente em cada amostra tratada nas temperaturas acima mencionadas é fornecido na Tabela 5.5, apresentada a seguir.

Tabela 5.5 - Quantidade da Fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Presente a Diferentes Temperaturas

Fase $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (% em peso)	Sem Adições	FERRO SILÍCIO				SILÍCIO		
		0,25%	0,5%	1,0%	2,0%	0,25%	0,5%	1,0%
COMPOSIÇÃO →	FS0	FS02	FS05	FS1	FS2	S02	S05	S1
1500°C - 10 min.	5	6	6	8	8	5	4	6
1550°C - 10 min.	16	19	13	21	22	18	20	16
1575°C - 10 min.	24	24	21	24	24	33	19	18

Por meio do mesmo método, foi calculado o conteúdo da fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> presente nos pós UBE-E10 (sem aditivos), cujo difratograma de raios-x é apresentado na Figura 5.4, e UBE-COA, utilizado neste estudo, obtendo-se, respectivamente, 4,3% e 3,3% para o teor de fase  $\beta$ , o que está de acordo com o especificado pelo fabricante.

Os difratogramas de raios-x das amostras tratadas a 1500°C - 10min, temperatura onde já aparecem as reflexões mais intensas da fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mostraram variações bem perceptíveis nas alturas dos picos de difração dos planos hkl correspondentes às reflexões de maior intensidade I (quando  $I/I_0=1$ ) de ambas as fases  $\alpha$  e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, conforme pode ser visto na Figura 5.5 para as composições "FS0", "S05" e "FS2". A partir da composição "FS05" ocorreu uma melhora substancial na definição das reflexões  $I_\beta$ , verificando-se para as composições "FS1" e "FS2" um aumento de cerca de 30% na altura do pico da reflexão  $I_\beta$  correspondente ao plano [210] em relação à composição "FS0".

A análise dos dados da Tabela 5.5 e dos difratogramas das amostras tratadas a 1500°C, 10 minutos mostram que o ferro influencia a cinética da transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, promovendo uma aceleração da referida transformação. Por outro lado, o silício parece exercer pouca influência quando adicionado em quantidades inferiores a 1%. As diferenças no percentual de fase  $\beta$  entre as composições contendo teores variáveis de ferro silício e silício passam a ser menores à medida que aumenta a temperatura, conforme mostrado na Tabela 5.5 e na Figura 5.6, uma vez que a 1650°C a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> praticamente já se completou.

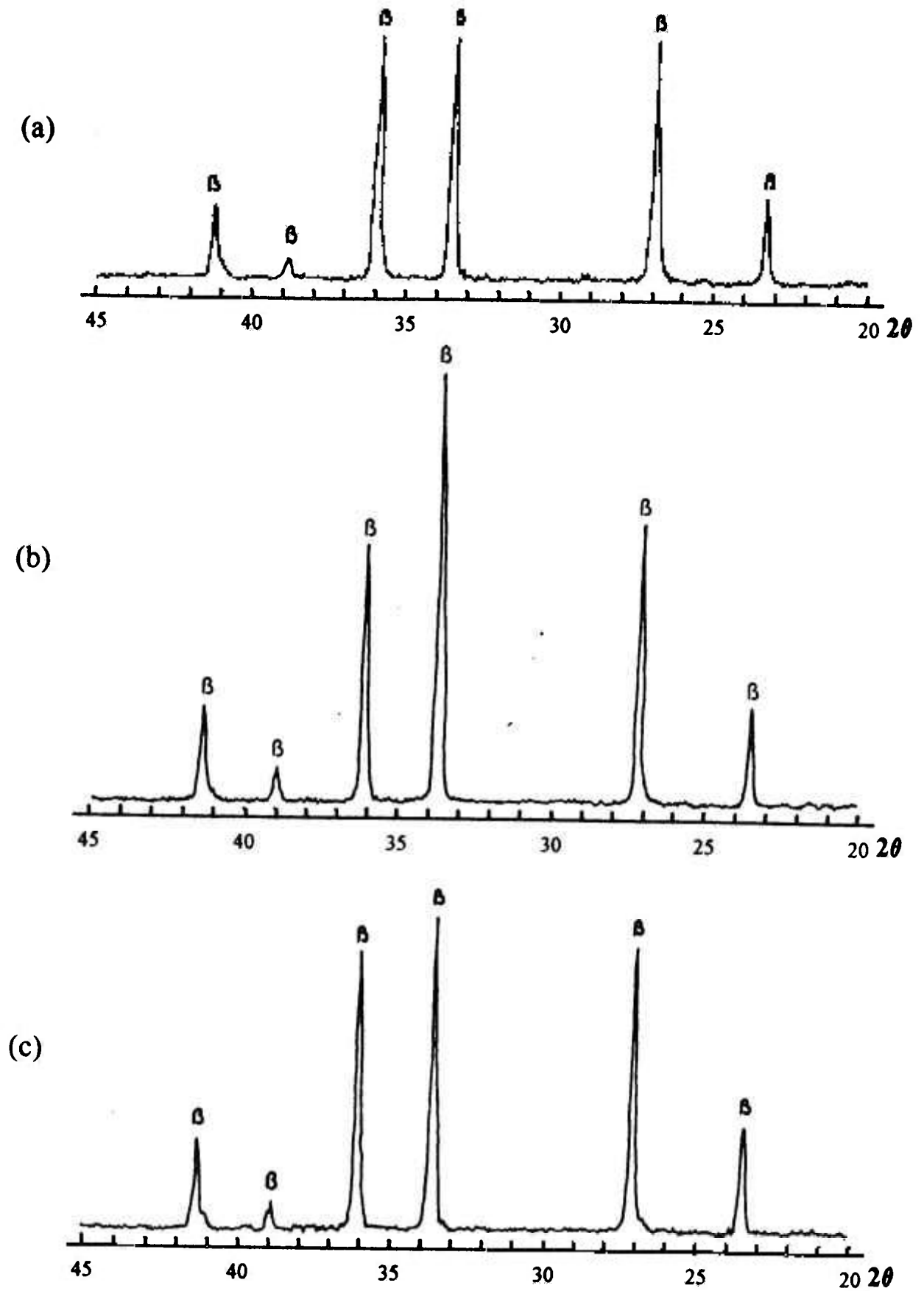


Figura 5.3 - Difratoigramas de raios-x das composições FSO e FS2: (a) FSO - 1650°C, 60 min.; (b) FSO - 1700°C, 60 min.; e (c) FS2 - 1700°C, 60 min.

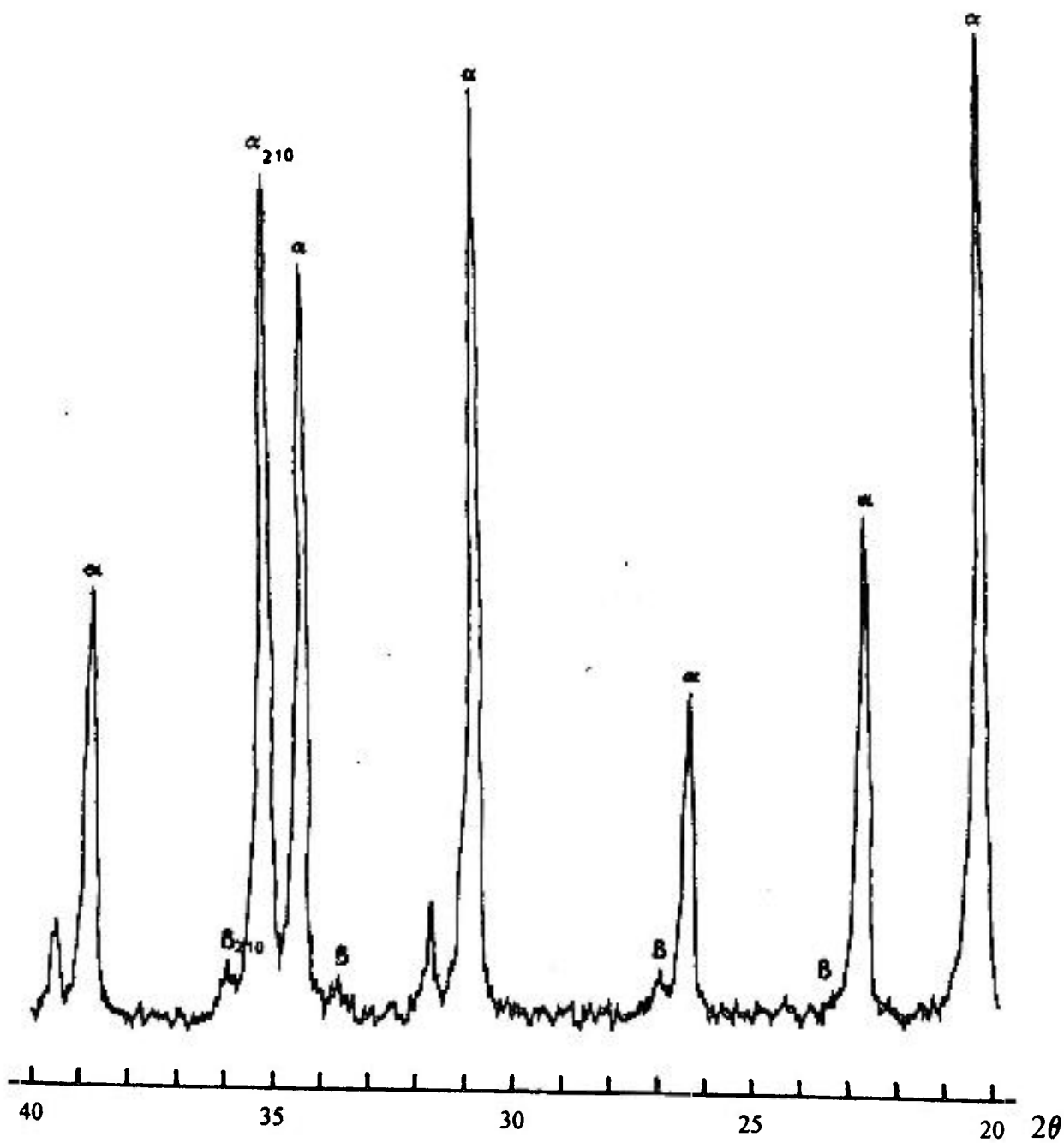


Figura 5.4 - Difratoograma de raios-x do pó de nitreto de silício sem aditivos.

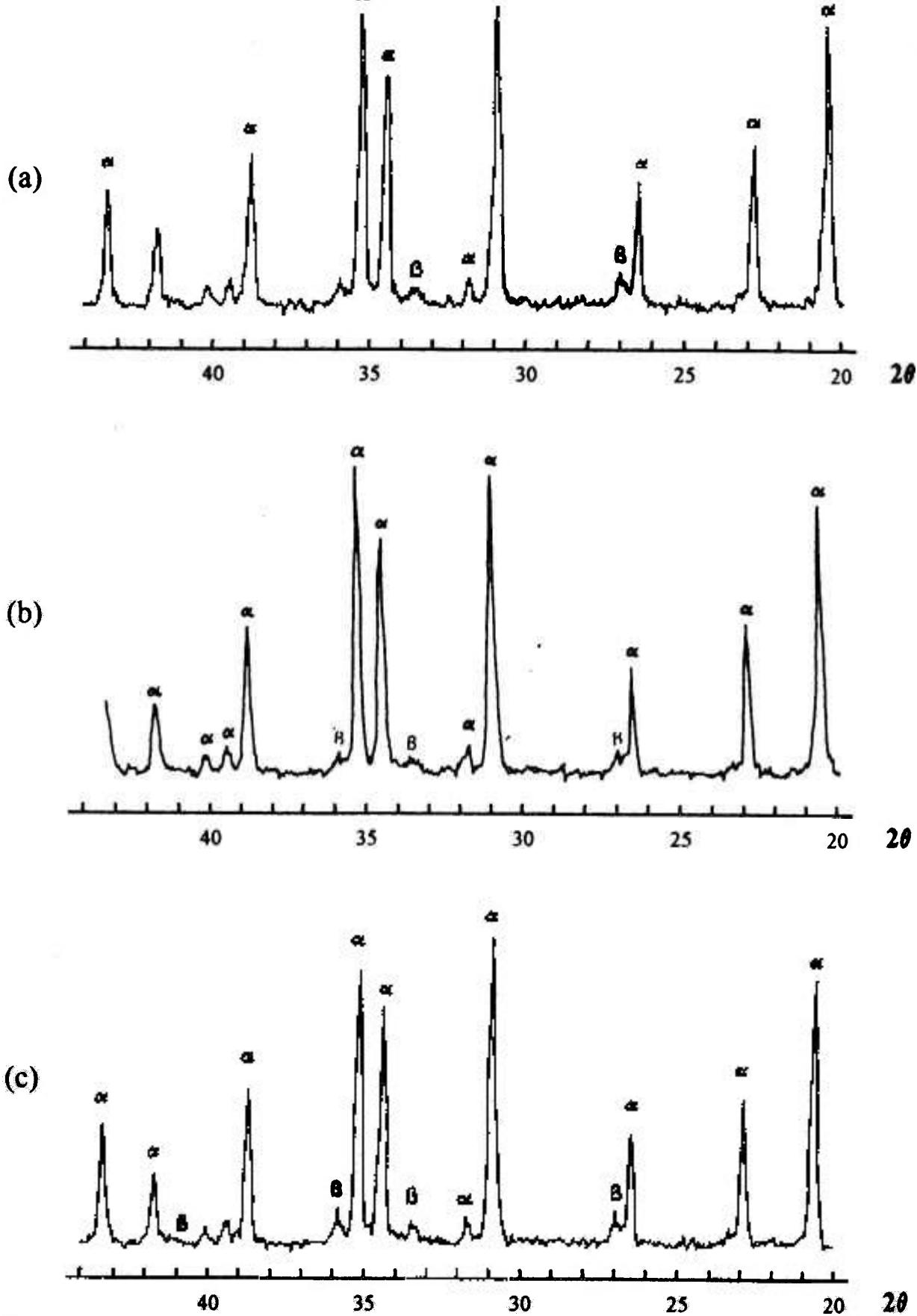


Figura 5.5 - Difratoigramas de raios-x de amostras tratadas a 1500°C, 10 minutos: (a) composição FS0; (b) composição S05; e (c) composição FS2.

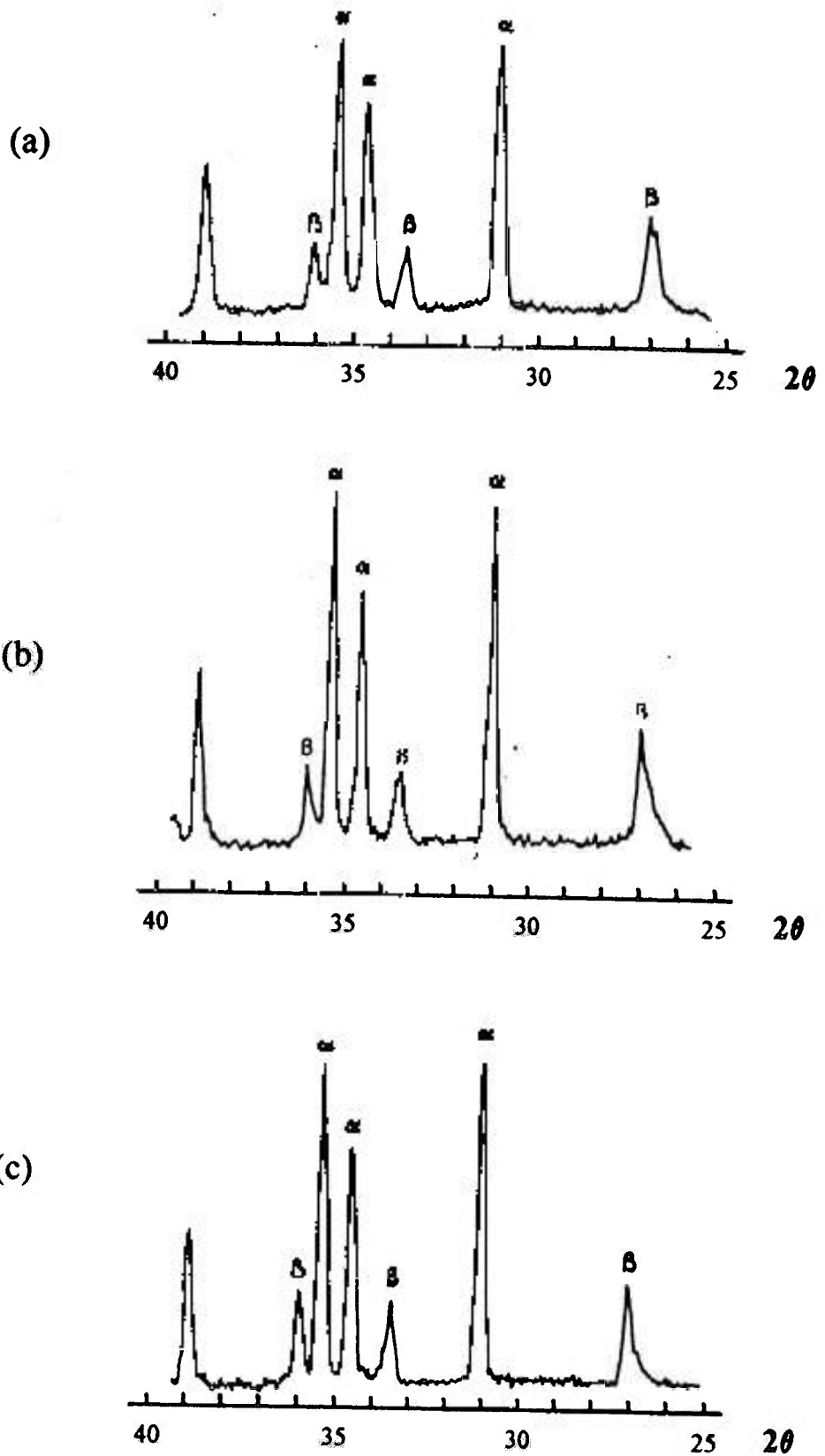


Figura 5.6 - Difratogramas de raios-x de amostras tratadas a 1550°C, 10 minutos:  
 (a) composição F50; (b) composição F52; e (c) composição S1 .

### 5.2.3 Análise do Desenvolvimento Microestrutural

A sequência de figuras apresentada neste item retrata o efeito do ferro e do silício sobre a forma, tamanho e distribuição de tamanho dos grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , bem como a influência da temperatura e do tempo na evolução microestrutural das composições testadas.

A Figura 5.7 mostra a evolução da microestrutura da composição básica "FS0" ( $\text{Si}_3\text{N}_4 + 5\%\text{Y}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sinterizada a  $1700^\circ\text{C}$  a diferentes tempos, onde se verifica uma grande incidência de crescimento anormal de grãos com o aumento do tempo de sinterização. A heterogeneidade em termos de morfologia e tamanho de grão já é claramente perceptível na microestrutura da amostra sinterizada durante 15 minutos. O crescimento anormal de grãos assume grandes proporções com o aumento do tempo de sinterização, conforme pode ser observado na Figura 5.8, onde são mostradas micrografias de diferentes regiões da composição básica "FS0", sinterizada a  $1700^\circ\text{C}$  durante 90 minutos. Nas amostras contendo ferro silício não foi observado crescimento anormal de grão nos níveis constatados para a composição "FS0"; ao contrário, a adição de ferro silício proporcionou microestruturas mais homogêneas em termos de forma e distribuição de tamanho de grão, conforme verificado para as composições "FS2" e "FS7" contendo, respectivamente, 2% e 7,5% de ferro silício e sinterizadas sob as mesmas condições, como pode ser observado na Figura 5.9.

A Figura 5.10 mostra a evolução da microestrutura com o tempo de sinterização das composições "FS02" (0,25% de ferro silício) e "FS2" (2,0% de ferro silício), sinterizadas a  $1700^\circ\text{C}$ . Embora seja perceptível a existência de crescimento anormal de grãos nas microestruturas da composição "FS02", o mesmo se dá em uma escala menor que a observada na Figura 5.7 para a composição básica "FS0". A composição "FS2", por outro lado, apresenta uma microestrutura mais fina e grãos com alta razão de aspecto (comprimento/espessura), os quais evoluem de forma homogênea com o tempo de



sinterização, mantendo a alta razão de aspecto observada na micrografia referente à amostra sinterizada em 30 minutos.

A Figura 5.11 mostra a evolução da microestrutura das composições "S02" ( 0,25% de silício) e "S1" (1,0% de silício), sinterizadas a 1700°C a diferentes tempos, onde também se verifica um significativo grau de heterogeneidade nas microestruturas referentes às amostras sinterizadas a 15 minutos, com crescimento anormal de grãos nos tempos subsequentes, semelhante ao observado para a composição básica "FS0", mostrado na Figura 5.7.

A título de comparação, microestruturas de diferentes composições sinterizadas em uma mesma condição de temperatura e tempo são apresentadas nas figuras de número 5.12 a 5.15. A Figura 5.12 mostra que a adição de apenas silício não provoca mudanças na morfologia e distribuição de tamanho dos grãos em relação à composição básica "FS0", enquanto que a adição de ferro silício altera substancialmente a forma e distribuição de tamanho dos grãos  $\beta$ . As diferenças em termos de forma, tamanho e quantidade de grãos  $\beta$  geradas pela adição de ferro silício ficam evidenciadas nas figuras 5.13 e 5.14, onde são mostradas microestruturas de amostras tratadas sob condições de temperatura e tempo insuficientes para promover o crescimento de grão. Sob condições apropriadas para promover o crescimento dos grãos, as microestruturas evoluem de forma diferenciada em função da forma, tamanho e quantidade inicial de grãos, como mostrado na Figura 5.15.

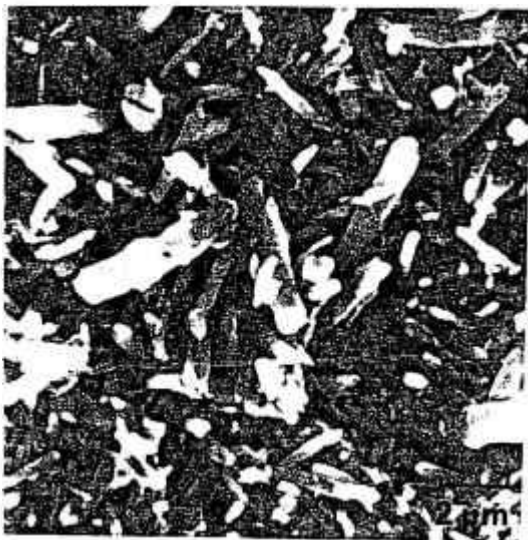
Em cada série, à medida que a quantidade de ferro silício aumenta, o tamanho médio e a espessura dos grãos  $\beta$  decrescem, verificando-se, ao mesmo tempo, um aumento na razão de aspecto média dos referidos grãos. Ao contrário, a adição somente de silício não provoca o refinamento da microestrutura, a qual evolui de forma semelhante à da composição básica "FS0", com acentuado grau de crescimento anormal de grão.



15 minutos



30 minutos



60 minutos

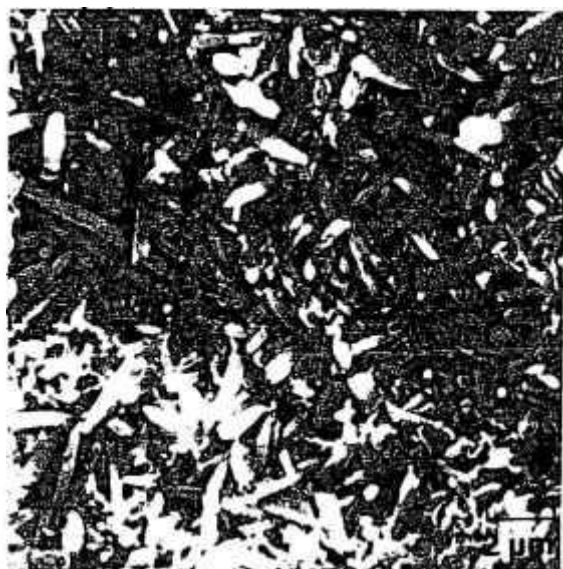


90 minutos

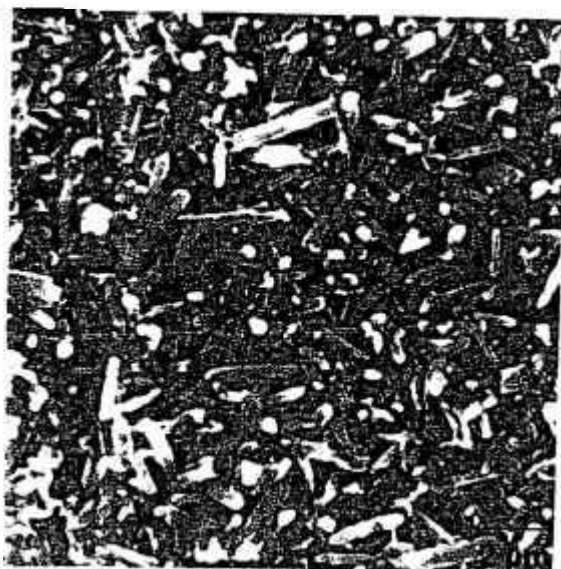
Figura 5.7 - Evolução da microestrutura da composição básica "FS0" ( $\text{Si}_3\text{N}_4 + 5\%\text{Y}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sinterizada a  $1700^\circ\text{C}$  sob 2atm de  $\text{N}_2$ , a diferentes tempos.



Figura 5.8 - Regiões diferentes da composição "FS0" sinterizada a 1700°C - 90 minutos, mostrando crescimento anormal de grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



(a)



(b)

Figura 5.9 - Microestruturas de composições contendo altos teores de ferro silício, sinterizadas a 1700°C - 90 minutos: (a) composição "FS2" (2,0% SiFe<sub>x</sub>); (b) composição "FS7" (7,5% de SiFe<sub>x</sub>).

COMPOSIÇÃO "FS02"

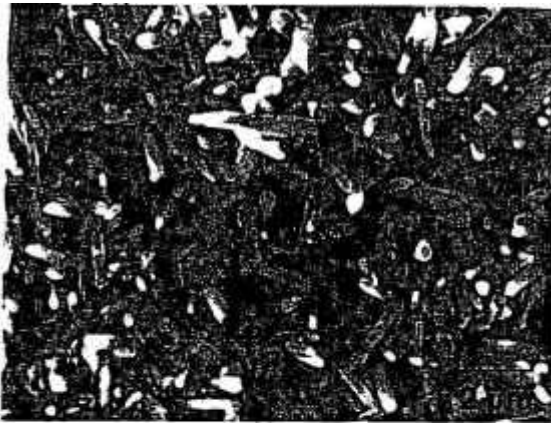


30 minutos

COMPOSIÇÃO "FS2"



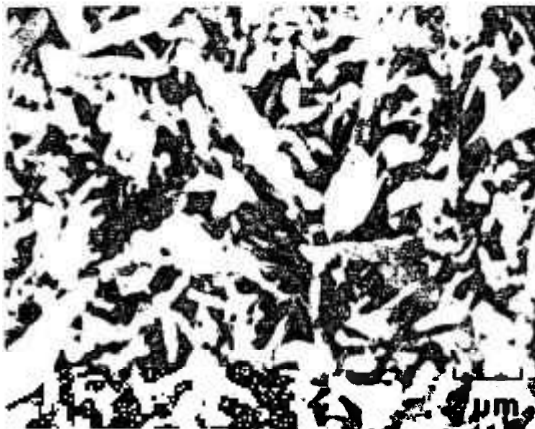
30 minutos



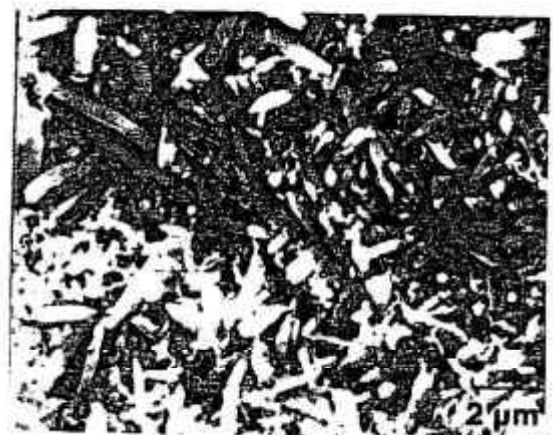
60 minutos



60 minutos



90 minutos



90 minutos

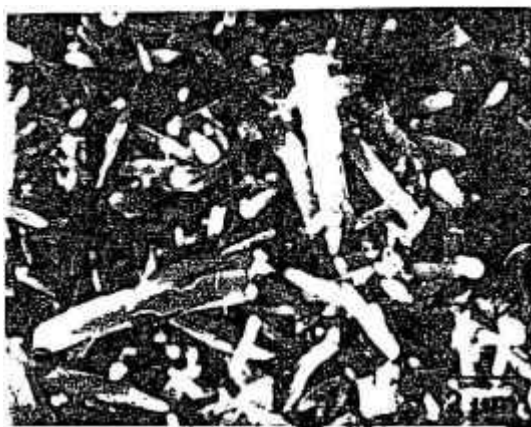
Figura 5.10 - Evolução da microestrutura das composições "FS02" (0,25% de ferro silício) e "FS2" (2% de  $\text{SiFe}_x$ ), sinterizadas a 1700°C a diferentes tempos.



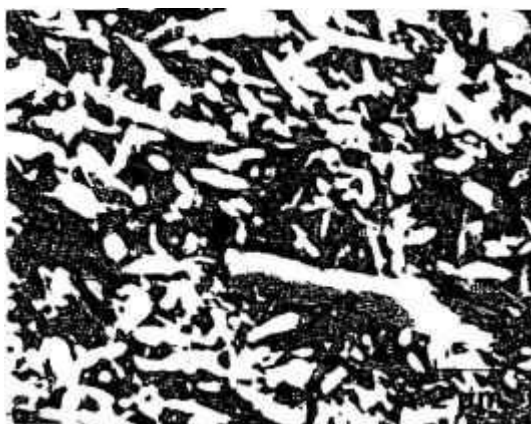
COMPOSIÇÃO "S02"



15 minutos

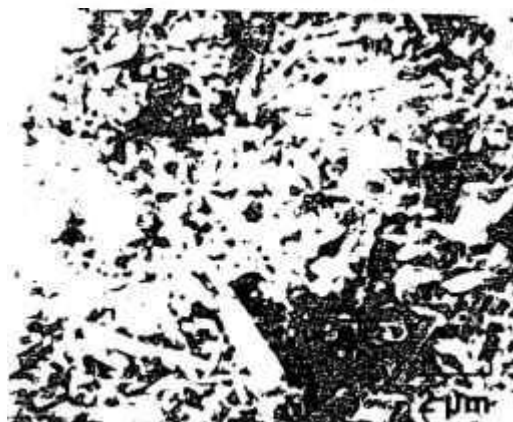


60 minutos



90 minutos

COMPOSIÇÃO "S1"



15 minutos

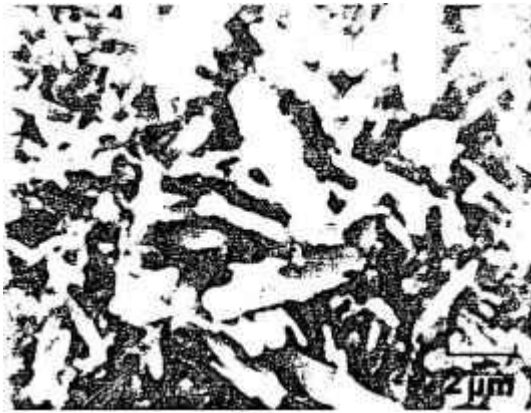


60 minutos

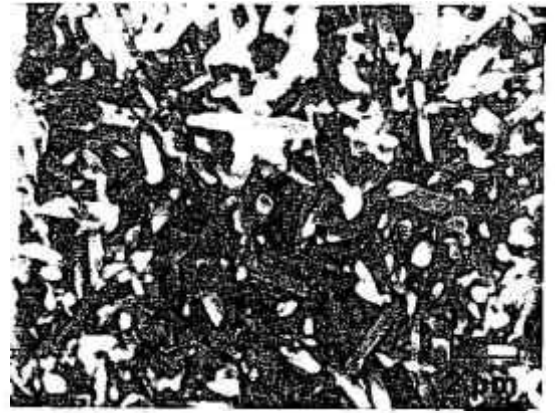


90 minutos

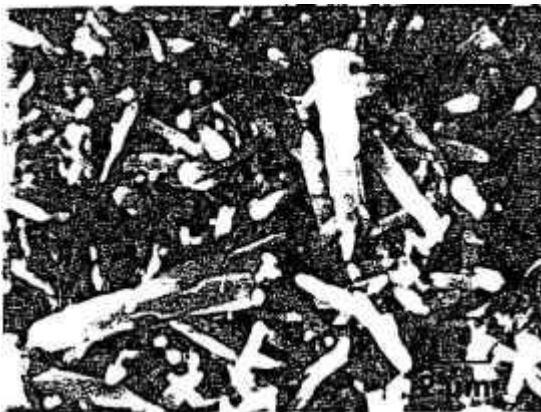
Figura 5.11- Evolução da microestrutura das composições "S02" ( 0,25% de silício) e "S1" (1,0% de silício), sinterizadas a 1700°C a diferentes tempos.



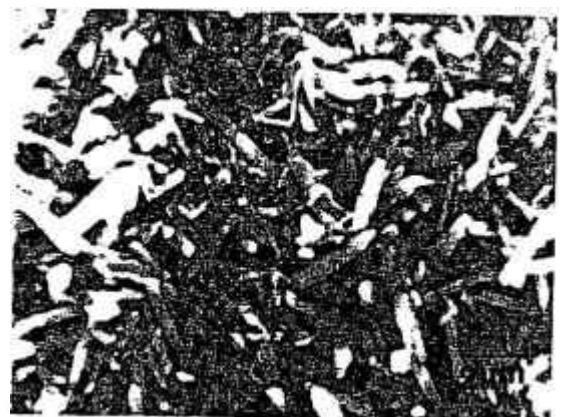
FS0 (sem adições)



FS02 (0,25% de  $\text{SiFe}_x$ )



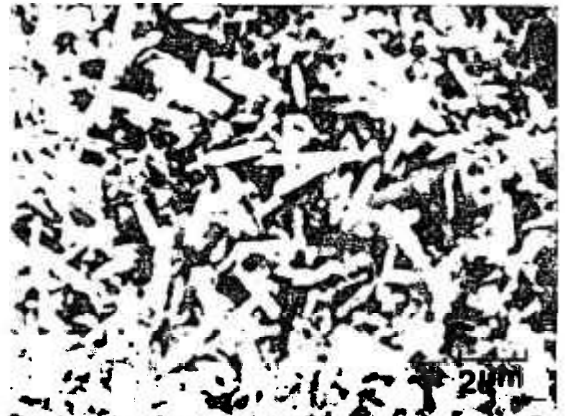
S02 (0,25% de Si)



FS1 (1,0% de  $\text{SiFe}_x$ )



S1 (1,0% de Si)



FS2 (2,0% de  $\text{SiFe}_x$ )

Figura 5.12 - Microestruturas de amostras sinterizadas a  $1700^\circ\text{C}$  - 60 minutos.



FS0 (sem adições)



S1 (1,0% de Si)



FS2 (2,0% de SiFe<sub>x</sub>)

Figura 5.13 - Microestruturas de amostras sinterizadas a 1700°C - 15 minutos.



FS0 (sem adições)



FS1 (1,0% de SiFe<sub>x</sub>)



FS2 (2,0% de SiFe<sub>x</sub>)

Figura 5.14 - Microestruturas de amostras sinterizadas a 1675°C - 90 minutos.



FS0 (sem adições)



FS1 (1,0% de SiFe<sub>x</sub>)



FS2 (2,0% de SiFe<sub>x</sub>)

Figura 5.15 - Microestruturas de amostras sinterizadas a 1700°C - 90 minutos.

## 5.2.4 Tenacidade à Fratura

A Tabela 5.6 fornece os valores do fator de intensidade de tensão crítica- $K_{1C}$  medidos pelo método da indentação segundo procedimento descrito no Item 4.2.5.4, em todas as composições estudadas, sinterizadas sob diferentes condições de temperatura e tempo.

Tabela 5.6 - Tenacidade à Fratura- $K_{1C}$  (MPa.m<sup>1/2</sup>)

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 5%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sem Adições	FERRO SILÍCIO				SILÍCIO		
		0,25%	0,5%	1,0%	2,0%	0,25%	0,5%	1,0%
COMPOSIÇÃO	FS0	FS02	FS05	FS1	FS2	S02	S05	S1
1675°C - 30 min.	4,7	4,6	4,6	4,2	4,3	4,4	4,9	4,9
1675°C - 60 min.	4,8	4,7	4,8	4,6	5,2	4,8	4,6	4,7
1675°C - 90 min.	4,7	4,8	5,0	5,7	4,9	4,2	4,8	4,9
1700°C - 15 min.	4,8	4,7	4,1	4,4	4,1	4,9	4,9	5,1
1700°C - 30 min.	4,8	5,1	4,4	4,7	4,9	4,5	4,7	4,3
1700°C - 60 min.	4,6	5,2	5,3	6,1	5,7	4,6	5,1	5,0
1700°C - 90 min.	4,7	5,2	5,3	5,6	5,5	5,0	5,1	5,0

Da análise dos dados apresentados acima, observa-se que:

- a) a 1675°C, 90 minutos e a 1700°C, 60 e 90 minutos, todas as composições contendo ferro silício apresentam valores de  $K_{1C}$  superiores aos verificados para a composição "FS0", com aumentos mais pronunciados para as composições contendo 1,0% e 2,0%. Verificou-se, ainda, um ponto de inflexão, com os valores de  $K_{1C}$  atingindo um máximo para a composição "FS1", com 1% de ferro silício;
- b) em todas as condições de sinterização testadas, as composições contendo apenas silício apresentaram valores de  $K_{1C}$  bem mais próximos aos verificados para a composição "FS0", com ligeiro aumento para as composições "S05" e "S1", nas condições que proporcionaram maior densidade relativa;
- c) a 1675°C, 30 minutos e a 1700°C, 15 minutos, todos os valores de  $K_{1C}$  referentes às composições contendo ferro silício são inferiores ao valor da composição "FS0". Observa-se, inclusive, que os valores de  $K_{1C}$  tendem a diminuir à medida que



crece o teor de ferro silício. A 1700°C, 15 minutos, todas as composições contendo apenas silício apresentam valores de  $K_{1C}$  superiores ao da composição "FS0"; e d) a 1675°C, 60 minutos apenas a composição "FS2" com 2% de ferro silício tem o  $K_{1C}$  superior ao da composição "FS0"; para as amostras sinterizadas a 1700°C durante 30 minutos, apenas as composições "FS02" e "FS2" apresentam valores de  $K_{1C}$  ligeiramente superiores ao apresentado pela composição "FS0";

Os resultados apresentados mostram que a adição de ferro silício causa um aumento do fator de intensidade de tensão crítica- $K_{1C}$ , para as condições de sinterização que proporcionam altas densidades relativas, onde os grãos da fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tiveram tempo suficiente para se desenvolver, conforme visto nos itens 5.2.1 e 5.2.3. O referido aumento é mais pronunciado para as composições contendo teores de ferro silício maiores que 0,5%, atingindo valores superiores a 30% do  $K_{1C}$  da composição "FS0" com a adição de 1% de ferro silício.

### 5.2.5 Resistência à Flexão e Distribuição de Weibull

Os valores médios da resistência à flexão ( $\sigma_m$ ) e os valores de  $\sigma_{0,5}$  da distribuição de Weibull, com os respectivos parâmetros "m" e coeficientes de correlação "R" de cada conjunto de amostras referentes às composições ensaiadas a três pontos, são fornecidos na Tabela 5.7. Os diagramas de Weibull encontram-se nas figuras 5.16 a 5.18.

Tabela 5.7 - Resistência à Flexão ( $\sigma_{0,5}$ ) e Parâmetros da Distribuição de Weibull

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 5%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sem	FERRO SILÍCIO		SILÍCIO	
	Adições	1,0%	2,0%	0,5%	1.0%
COMPOSIÇÃO	FS0	FS1	FS2	S05	S1
$\sigma_m$ (MPa)	708	667	759	620	603
nº de cp's	27	24	26	22	22
$\sigma_{0,5}$ (MPa)	714	674	768	629	610
m	4,5	8,5	7,8	5,5	6,7
R	0,97	0,99	0,99	0,97	0,94

Os valores de resistência à flexão a três pontos de todas as composições ensaiadas encontram-se na faixa esperada para as cerâmicas de nitreto de silício obtidas via sinterização normal.

Os valores mais altos do parâmetro de Weibull " $m$ " verificado para as composições "FS1" e "FS2" podem ser creditados à maior homogeneidade da microestrutura causada pela adição de ferro silício, conforme mostrado no Item 5.2.3 - Análise do Desenvolvimento Microestrutural, o que proporciona uma melhoria na resistência à flexão em termos de confiabilidade pois, quanto maior o valor de " $m$ ", menor a dispersão dos valores de resistência mecânica. Os baixos coeficientes de correlação " $R$ " obtidos para as composições "FS0", "S05" e "S1" podem, a princípio, ser devidos ao menor número de corpos de prova ensaiados e/ou à existência de duas populações de defeitos advindas da preparação dos corpos de prova, como pode ser visto nas figura 5.16 e 5.17.

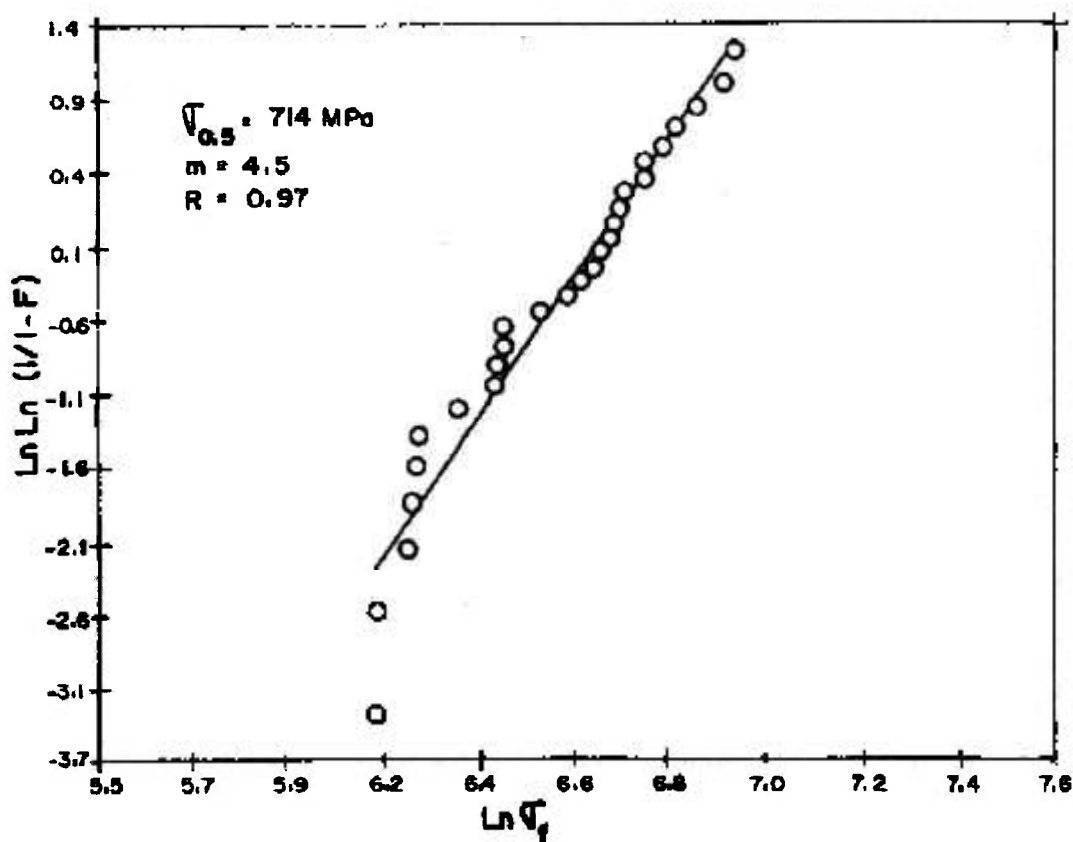
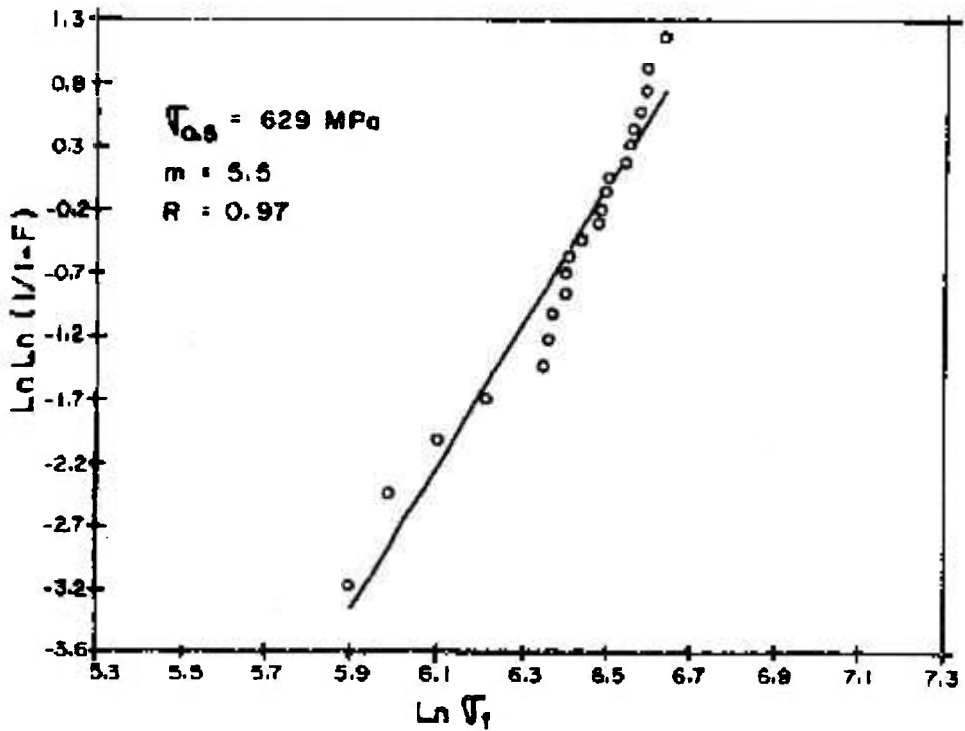
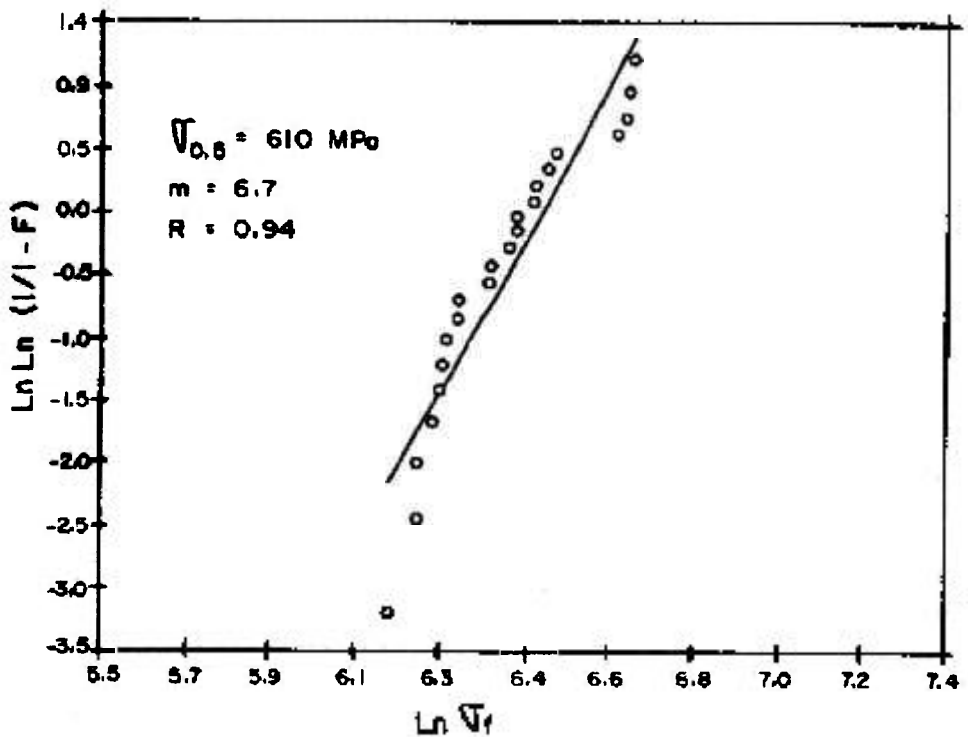


Figura 5.16 - Diagrama de Weibull da composição "FS0" (sem adições)

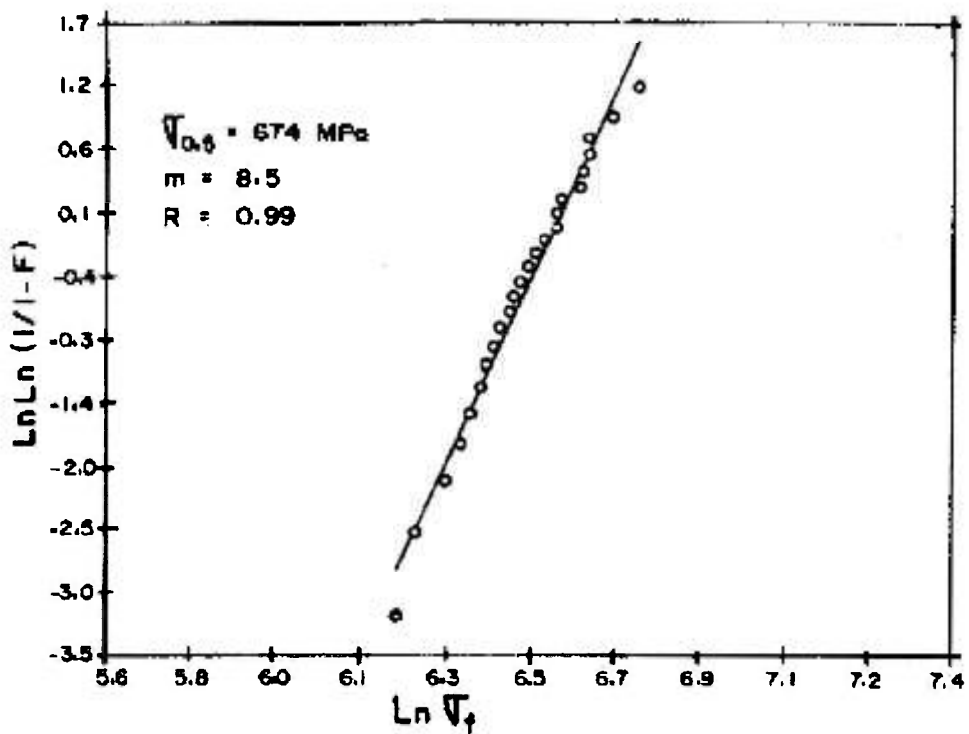


(a)

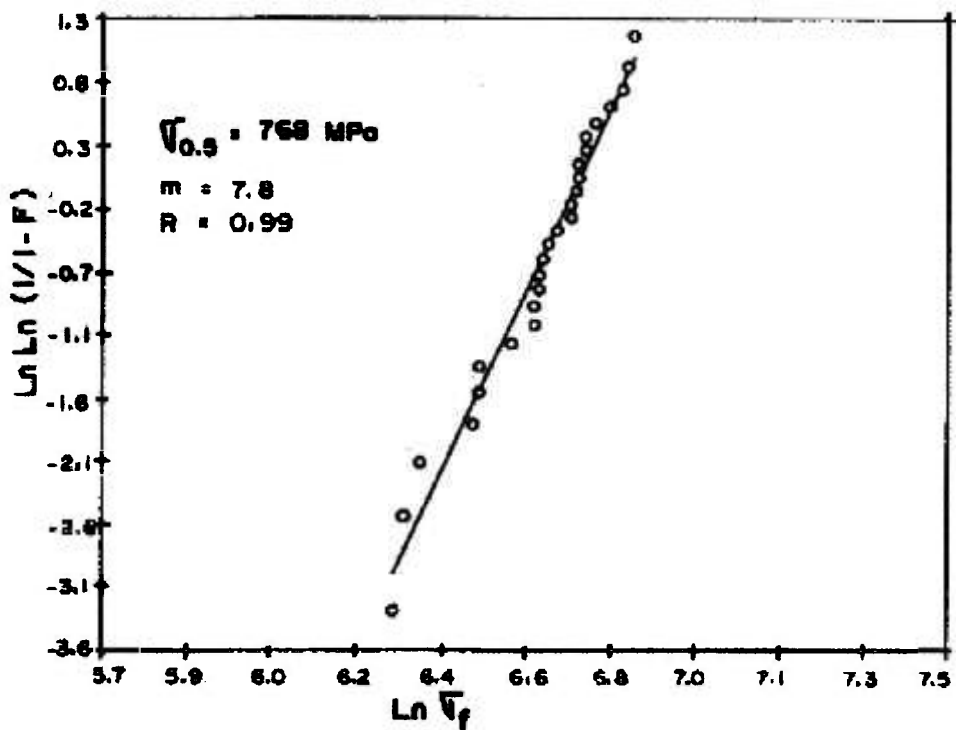


(b)

Figura 5.17 - Diagramas de Weibull: (a) composição "S05" (0,5% de silício); e (b) composição "S1" (1,0% de silício)



(a)

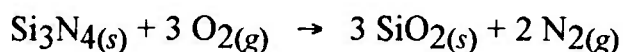


(b)

Figura 5.18 - Diagramas de Weibull: (a) composição "FS1" (1,0% de ferro silício); e (b) composição "FS2" (2,0% de ferro silício).

## 5.2.6 Comportamento Frente à Oxidação

A Figura 5.19 fornece as curvas de oxidação de amostras das composições "FS0", "S05", "FS1" e "FS2" sinterizadas a 1700°C durante 90 minutos e posteriormente submetidas a tratamento de oxidação a 1200°C ao longo de 500 horas. O ganho de peso com o tempo para todas as composições testadas apresenta uma cinética parabólica, segundo a reação:



indicando que a velocidade do processo passa a ser limitada pela difusão do oxigênio através da película de  $\text{SiO}_2$  formada na superfície dos grãos do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>(149,150)</sup>, comportamento típico das cerâmicas de nitreto de silício de alta densidade.

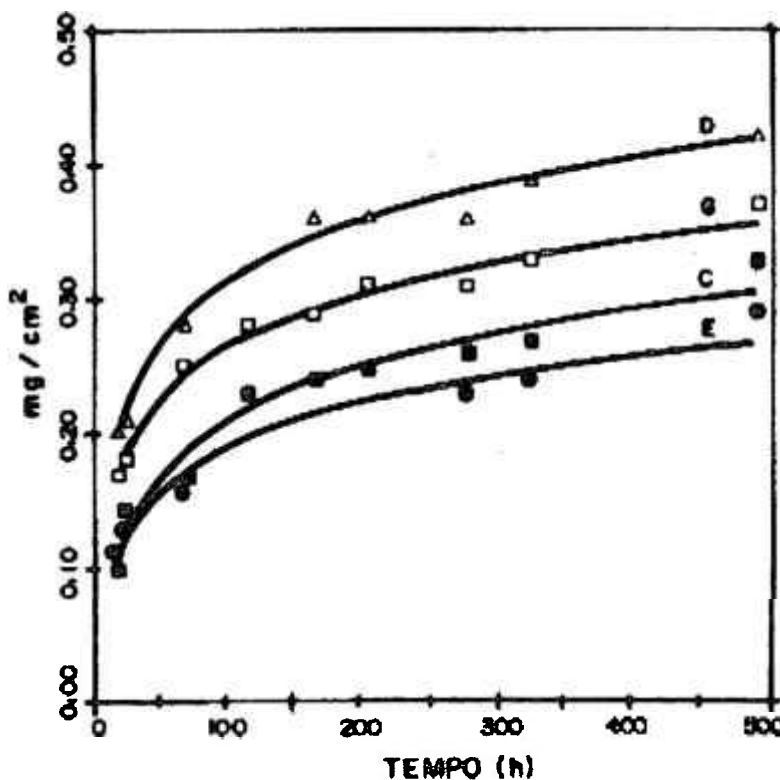


Figura 5.19 - Curvas de Oxidação a 1200°C. E) composição "FS0" (sem adições); C) composição "FS1" (1,0% de ferro silício); G) composição "S05" (0,5% de silício); e D) composição "FS2" (2,0% de ferro silício).

Os difratogramas de raios-x das amostras submetidas ao tratamento térmico a 1200°C, mostraram vários picos de difração além daqueles correspondentes ao  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, única fase cristalina detectada como produto da sinterização das diversas composições estudadas, conforme relatado no Item 5.2.2. Como era de se esperar<sup>(149-152)</sup>, os íons metálicos como o Y<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, presentes na fase vítrea, tendem a migrar para a superfície, formando produtos de oxidação, o que explica o maior ganho de peso verificado para as composições contendo ferro silício em comparação à composição "FS0". Além da formação do SiO<sub>2</sub> advindo da reação do nitreto de silício com o oxigênio, é provável que o silício presente na fase vítrea se difunda para a superfície, como os demais íons metálicos, o que explicaria o maior ganho de peso da composição "G" em relação à composição "FS0".

As fases SiO<sub>2</sub>, na forma de cristobalita, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> e Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> foram os principais produtos de oxidação detectados. Além dos produtos de oxidação propriamente ditos, foram detectadas em todas as quatro amostras, com intensidades relativas bem menores, outras fases cristalinas advindas, inclusive, da cristalização da fase vítrea causada pelo tratamento térmico, como o 3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YAG) e Y<sub>2</sub>SiAlO<sub>5</sub>N.

Os resultados obtidos podem ser considerados bastante satisfatórios quando comparados com os valores de perda de massa a 1200°C verificados para composições de  $\beta$ -Sialon ( Si<sub>6-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>x</sub>N<sub>8-x</sub>, x = 0,4 a 1,5) + YAG (3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>(97,152)</sup>, as quais possuem uma boa resistência à oxidação na temperatura testada. Ressalta-se, ainda, o bom desempenho da composição "FS1" contendo 1% de ferro silício quando comparada com às demais composições testadas, a qual apresentou um acréscimo no ganho de peso de apenas 10% em relação à composição "FS0", tomando-se como base o tempo de tratamento de 440 horas. A referida composição apresentou, ainda, curva de oxidação bastante semelhante à composição  $\beta$ -Sialon + YAG com x=0,4<sup>(97,151)</sup>, com ambas as curvas tendo um ganho de peso em 400 horas de ensaio de aproximadamente 0,275 mg/cm<sup>2</sup>.

### 5.3 Sinterização Assistida por Pressão de Gás

Os resultados da sinterização assistida por pressão de gás utilizando 17 atmosferas de nitrogênio e tempo de patamar de uma hora a 1950°C, apresentados na Tabela 5.8, mostram que os parâmetros de processamento desta rota devem ser otimizados para as composições utilizadas.

Tabela 5.8 - Características dos Produtos Sinterizados sob 17 atm de N<sub>2</sub> a 1950°C

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 5%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sem Adições	FERRO SILÍCIO			SILÍCIO		
		0,25%	1,0%	2,0%	0,25%	0,5%	1,0%
COMPOSIÇÃO →	FS0	FS02	FS1	FS2	S02	S05	S1
d (g/cm <sup>3</sup> )	3,17	3,23	2,65(*)	2,70(*)	3,17	3,16	3,15
% d <sub>teórica</sub>	96,9	98,8	-	-	97,0	96,8	96,7
K <sub>1C</sub> (MPa·m <sup>1/2</sup> )	4,3	4,9	Nd	Nd	4,4	5,0	5,0

(\*) Formação de vazio na parte central do interior do corpo de prova, com porosidade fechada;

Além da baixa densidade verificada para todas as amostras à excessão da composição "FS02", ocorreu inchamento e formação de vazios no interior dos corpos de prova referentes às composições "FS1" e "FS2", resultando em baixíssimas densidades. Acredita-se que a temperatura de 1950°C foi excessivamente alta para as composições utilizadas neste estudo ( teor de aditivos > 10%). Adicionalmente, a aplicação de pressão a uma temperatura relativamente alta (1800°C) em apenas um único estágio, deve ter causado maior dissociação do nitreto de silício, contribuindo para a baixa densidade verificada para a maioria das composições, quando comparados com os valores apresentados no Item 5.2.1 referentes à sinterização normal a 1700°C. A presença do ferro silício, o qual possui ponto de fusão relativamente baixo, certamente foi o fator que mais contribuiu para o aparecimento dos referidos vazios.

Mesmo tendo ocorrido os fatos mencionados acima, a tenacidade à fratura-K<sub>1C</sub> medida nas amostras das composições "FS0", "FS02", "S02", "S05" e "S1" apresentou comportamento semelhante ao verificado para a sinterização normal, nas condições de

sinterização que proporcionaram altas densidades relativas, com diferenças mais pronunciadas entre as composições "FS0" e "FS02" e "S02" e "S05". Embora tenha sido feita a correção do valor do  $K_{1C}$  em função da porosidade, estes resultados devem ser considerados com reserva em função das condições de sinterização adversas.

As microestruturas (a) e (b) apresentadas na Figura 5.20, correspondentes à composição "FS0", mostram grãos de tamanho e forma heterogêneas, com uma quantidade de grãos com crescimento anormal relativamente maior que o verificado para a sinterização normal. As microestruturas referentes às composições "S02" e "S1" com adição de silício sinterizadas a 17 atm de  $N_2$ , mostram grãos com tamanho e forma semelhantes ao da composição "FS0", sem adições, comportamento igual ao verificado durante a sinterização normal. A adição de ferro silício causou uma sensível mudança na morfologia e distribuição de tamanhos dos grãos, como pode ser visto na microestrutura correspondente à composição "FS02" e, em maior grau, na microestrutura da composição "FS1", a qual mostra uma distribuição de tamanho uniforme para os grãos  $\beta$ , com razão de aspecto visualmente maior que a apresentada pela mesma composição sinterizada a  $1700^\circ\text{C}$  nos tempos de 60 e 90 minutos.

A sinterização assistida por pressão de gás a 10 MPa ( $\sim 100$  atm), realizada segundo as condições descritas no Item 4.3, gerou um produto com densidade de  $3,30 \text{ g/cm}^3$ , apresentando apenas 0,18% de porosidade aparente medida pelo método de Archimedes. A medida da tenacidade à fratura- $K_{1C}$  pelo método da indentação forneceu um valor de  $5,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

A utilização de dilatometria simultânea, juntamente com os recursos computacionais disponíveis, torna o equipamento bastante versátil, permitindo ajustes durante o ciclo de sinterização em função da taxa instantânea de densificação. A aplicação da pressão é feita em dois estágios: no primeiro, o forno é pressurizado a 2 MPa em torno de





FS0 (sem adições)



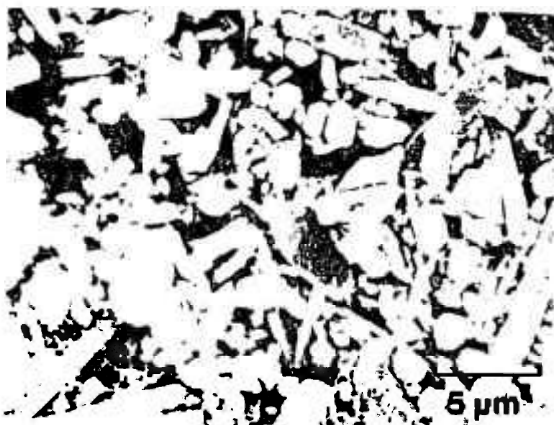
FS0 (sem adições)



FS02 (0,25% de  $\text{SiFe}_x$ )



FS1 (1,0% de  $\text{SiFe}_x$ )



S02 (0,25% de Si)



S1 (1,0% de Si)

Figura 5.20 - Microestruturas de amostras sinterizadas sob 17atm de  $\text{N}_2$ , a 1950°C durante 60 minutos.

1200°C, quando ocorre uma pequena variação na taxa de densificação " $d\ell/dt$ ". Em torno de 1600°C verifica-se um aumento considerável em " $d\ell/dt$ " e na retração  $\Delta\ell$ , correspondente ao primeiro estágio de densificação via fase líquida. A cerca de 1700°C ocorre nova variação acentuada em " $d\ell/dt$ " com a estabilização do  $\Delta\ell$  a 1850°C, quando ocorre o fechamento total dos poros abertos. No segundo estágio, a pressão é elevada para 10 MPa, ocorrendo um último pico na taxa de densificação, com a eliminação da porosidade residual do material, de forma semelhante à prensagem isostática à quente convencional.

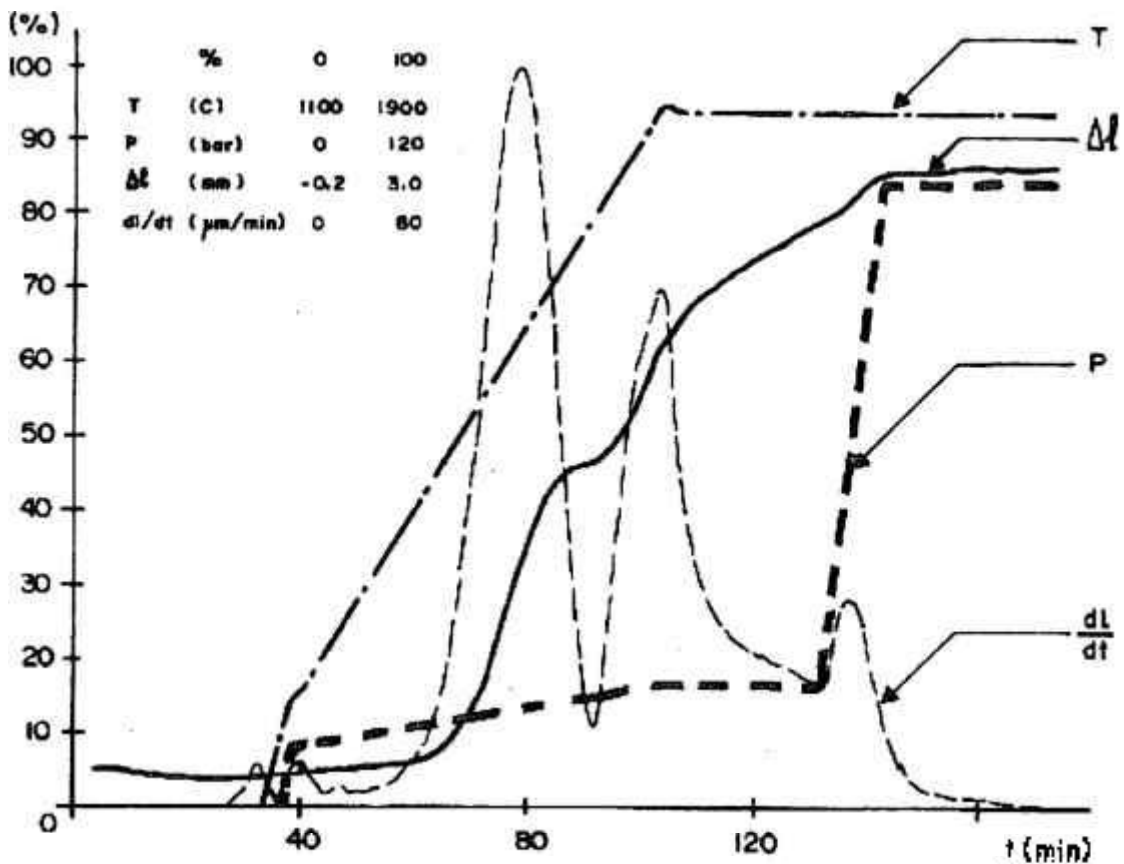


Figura 5.21 - Pressão, temperatura, variação dimensional e taxa de densificação durante ciclo de sinterização assistida por pressão de gás a 10 MPa

As amostras "FS0" sinterizada sob 17 atm de  $N_2$ , e "K", sinterizada sob 100 atm ( $\sim 10$  MPa), apresentam microestrutura contendo um maior percentual de grãos alongados e de contornos melhor definidos que as amostras da composição "FS0" sinterizadas a 2

atm, conforme pode ser visto na Figura 5.22. Estas microestruturas, porém, apresentam uma distribuição de tamanho de grão bem menos uniforme que as microestruturas das composições contendo ferro silício sinterizadas a 1700°C a 60 e 90 minutos e da composição "FS1", contendo 1% de ferro silício, sinterizada a 1950°C sob 17 atm. As microestruturas das amostras sinterizadas sob 17 e 100 atm de N<sub>2</sub>, parecem apresentar, a princípio, uma distribuição bimodal de tamanho de grão.

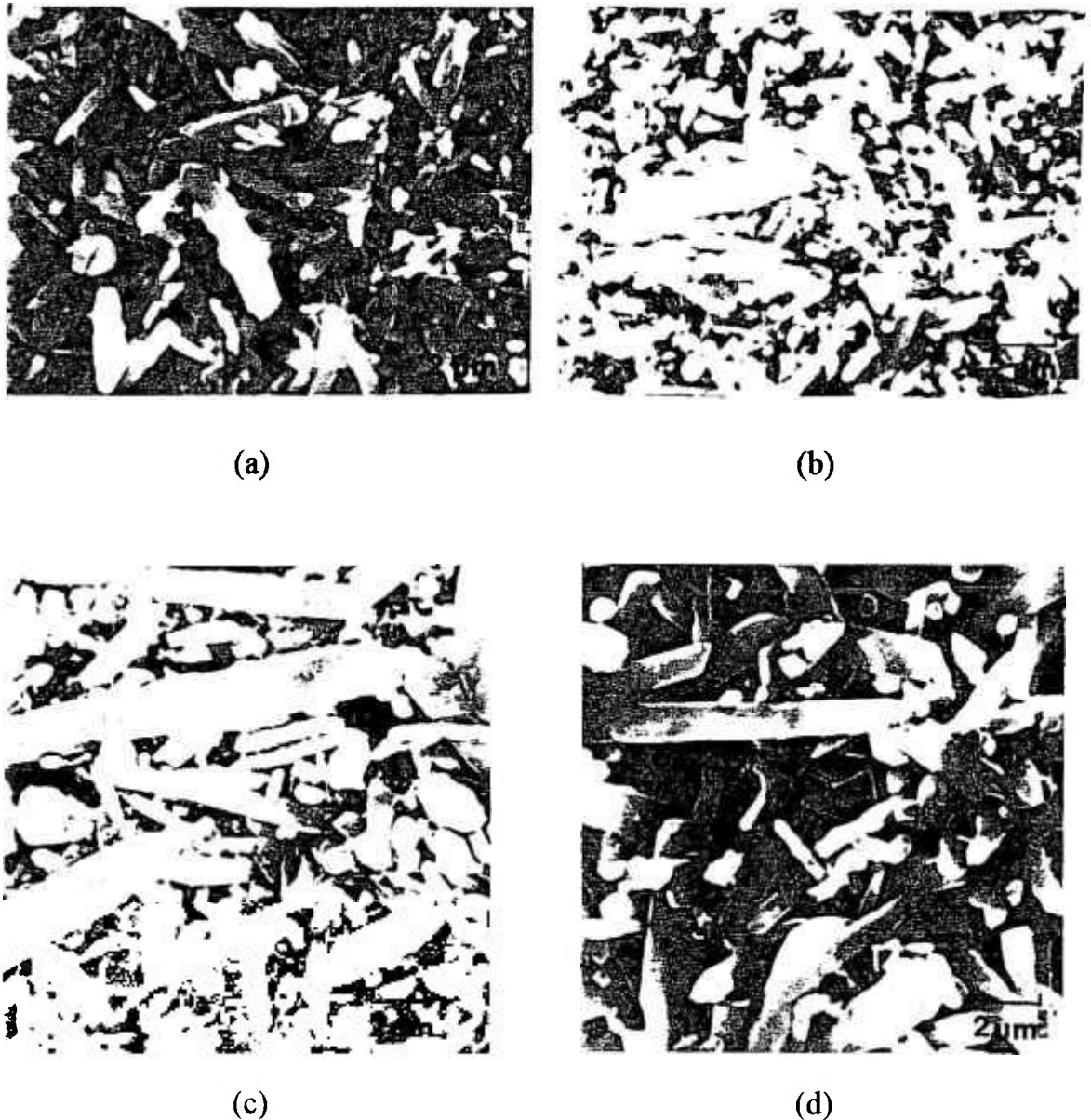


Figura 5.22 - Microestruturas de amostras sinterizadas a diferentes pressões de N<sub>2</sub>:  
(a) "FS0" - 2 atm(1700°C/60 min.); (b) "FS0" - 2 atm(1700°C/90 min.);  
(c) "FS0"-17atm(1950°C/60 min.); (d) "K" -100 atm (1850°C/30 min.).

## 5.4 Discussão Geral

A análise das microestruturas referentes às composições ensaiadas nas diferentes condições de sinterização mostrou que todas as amostras correspondentes à composição "FS0" e às composições contendo apenas silício ( S02, S05 e S1) apresentaram crescimento anormal dos grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, como pode ser visto nas figuras 5.7, 5.8, 5.11, 5.12 e 5.15. Verifica-se, inclusive, um maior alargamento dos grãos (Ostwald ripening), quando comparadas com as amostras contendo ferro silício, alargamento este também observado nas microestruturas das amostras sinterizadas sob condições de temperatura e tempo insuficientes para promover o crescimento de grão, conforme mostrado nas figuras 5.7, 5.11 e 5.13.

As amostras contendo ferro silício apresentaram, por outro lado, grãos menores e distribuídos de forma mais homogênea, com uma razão de aspecto (comprimento/espessura) nitidamente maior que a da composição básica "FS0" e demais composições contendo silício, de acordo com o mostrado nas figuras 5.9, 5.10 e 5.12 a 5.15. Esta diferença de comportamento em relação às demais composições torna-se mais acentuada com o aumento do teor de ferro silício (figura 5.10, 5.14 e 5.15), do tempo e da temperatura de sinterização ( figuras 5.13 a 5.15).

Comparando os dados fornecidos na Tabela 5.6 com as micrografias apresentadas nas figuras 5.7 a 5.15, verifica-se que existe uma correlação direta entre os valores da tenacidade à fratura-K<sub>1C</sub> com a forma e distribuição de tamanho dos grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Conforme descrito no Item 2.5 - Melhoria do desempenho das cerâmicas à base de nitrato de silício e obtenção de reforço *in situ*, o aumento da tenacidade à fratura está diretamente relacionado com a obtenção de grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com morfologia alongada e entrelaçada, apresentando alta razão de aspecto e baixo grau de crescimento anormal.

De fato, a 1675°C, 90 minutos e a 1700°C, 60 e 90 minutos, condições que proporcionaram altas densidades (vide Item 5.2.1) e/ou onde a combinação dos parâmetros tempo e temperatura de sinterização foi suficiente para promover um maior nível de crescimento de grão, os valores de  $K_{1C}$  aumentam à medida que a microestrutura fica mais fina e uniforme, coincidindo com o aumento do teor de ferro silício (vide figuras 5.10, 5.12, 5.14 e 5.15). Para as referidas condições de sinterização, ocorre uma inflexão nos valores de  $K_{1C}$  nas amostras contendo ferro silício, atingindo o ponto máximo para a composição "FS1" (1% de ferro silício) e decrescendo para a composição "FS2" (2% de ferro silício).

Tudo indica que a inflexão mencionada acima, nos valores de  $K_{1C}$ , é causada pela ocorrência de impedimento estérico gerado pela nucleação e/ou crescimento simultâneo de uma quantidade excessiva de grãos promovidos pelo ferro silício, obtendo-se microestruturas mais homogêneas em termos de forma e tamanho de grão, apresentando, porém, comprimentos menores que diminuem o efeito de reforço *in situ*, diretamente relacionado com a morfologia dos cristais  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Conforme observado por Petzow e Hoffman<sup>(110)</sup>, ocorre impedimento estérico quando: i) verifica-se uma alta taxa de crescimento dos planos basais em comparação com a taxa de crescimento do planos prismáticos na região da fase líquida; ii) o crescimento de grão do plano basal esbarra com um plano prismático; iii) o plano prismático é dominante e causa uma redução no diâmetro do plano basal; e iv) pela dissolução dos cristais pequenos quando o plano basal de um cristal grande envolve os planos prismáticos de um cristal de menores dimensões.

Por outro lado, o decréscimo nos valores da tenacidade à fratura com a adição de ferro silício em comparação ao valor de  $K_{1C}$  da composição "FS0", observado nas amostras sinterizadas a 1675°C-30 minutos e 1700°C-15 minutos, está diretamente relacionado

com menor comprimento dos grãos  $\beta$ , devido ao fato de as referidas condições de sinterização não terem permitido que os grãos crescessem de forma apropriada à obtenção de reforço *in situ* pelo entrelaçamento dos mesmos. Como o aumento gradual do teor de ferro silício causa o surgimento de um maior número de grãos  $\beta$ , o comprimento dos mesmos tende a diminuir com conseqüente diminuição no nível de entrelaçamento, como pode ser verificado pela comparação das microestruturas apresentadas nas figuras 5.13 e 5.15.

Apesar de terem apresentado microestruturas onde os grãos  $\beta$  possuem pequenas dimensões, as amostras sinterizadas a 1675°C-30 minutos e a 1700°C-15 minutos apresentaram densidades superiores a 97% da densidade teórica, próximas aos valores máximos obtidos nas amostras sinterizadas em maiores tempos, conforme pode ser visto na Tabela 5.4. Este fato está de acordo com Hermann et alii<sup>(102)</sup> que observaram que o crescimento de grão ocorre no estágio final da sinterização via fase líquida, após ter sido concluída a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Como pode ser visto nas figuras 5.10, 5.12 e 5.15, o aumento do tempo de sinterização causa um aumento do comprimento dos grãos (crescimento na direção do eixo cristalográfico "c") que, por sua vez, para um mesmo nível de adição de ferro silício, aumenta gradativamente os valores de  $K_{1C}$ , conforme pode ser constatado nas colunas correspondentes às composições "FS02", "FS05", "FS1" e "FS2" da Tabela 5.6, à exceção da última linha referente à sinterização realizada a 1700°C durante 90 minutos, quando, em função do maior tempo de sinterização, ocorreu, provavelmente, maior nível de crescimento anormal, sendo os grãos pequenos da fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dissolvidos pela fase líquida e reprecipitados na forma de grãos grandes pelo processo de solução-reprecipitação.

As composições com ferro silício sinterizadas a 1675°C, 60 minutos e a 1700°C, 30 minutos apresentam valores de  $K_{1C}$  coerentes com a evolução deste parâmetro em função do tempo de sinterização, conforme observado no parágrafo anterior. A variação do  $K_{1C}$  em função do teor de ferro silício parece indicar um deslocamento do ponto de inflexão observado nas sinterizações onde houve condições apropriadas de temperatura e tempo para a microestrutura se desenvolver.

Da análise dos dados da Tabela 5.6 e da observação das microestruturas apresentadas nas figuras 5.7 a 5.15, podemos inferir que, para a melhoria das propriedades do nitreto de silício via otimização da morfologia e distribuição de tamanho dos grãos da fase  $\beta$ - $Si_3N_4$ , existe um compromisso entre a quantidade de ferro silício adicionada, a temperatura e o tempo de sinterização, cujos efeitos não são cumulativos em nenhum sentido particular, ou seja, cada variável exerce efeitos distintos sobre a evolução microestrutural do material dependendo da combinação dos demais parâmetros, conforme descrito nos parágrafos anteriores. Neste sentido, a melhor combinação dos parâmetros observada no presente estudo foi a adição de 1% de ferro silício referente a composição "FS1", sinterizada a 1700°C durante 60 minutos, que proporcionou uma microestrutura homogênea com baixo nível de crescimento anormal, onde os grãos  $\beta$ - $Si_3N_4$  apresentam alta razão de aspecto e comprimento adequado para promover o entrelaçamento dos mesmos. O alto valor de  $K_{1C}$  observado (6,1 MPa·m<sup>1/2</sup>) é consequência do reforço *in situ* proporcionado pela adição do ferro silício em combinação com os parâmetros de processo temperatura e tempo de sinterização.

Embora referentes à sinterização a 1700°C-90 minutos, condição menos favorável que àquela que proporcionou o maior valor de  $K_{1C}$  em termos de crescimento anormal de grão, os valores de resistência à flexão ( $\sigma_{0,5}$ ) juntamente com os respectivos parâmetros de Weibull " $m$ ", fornecidos na Tabela 5.7, também são indicativos do

efeito benéfico da adição de ferro silício. Os relativamente baixos valores de "m" observados para as composições "FS0", "S05" e "S1" podem ser diretamente correlacionados com a maior heterogeneidade observada nas suas respectivas microestruturas.

Conforme mencionado anteriormente, a adição de silício de forma isolada não causa mudanças significativas na morfologia e na distribuição de tamanho dos grãos  $\beta$  em relação à composição "FS0", quando comparada com a adição de ferro silício. Por outro lado, pequenas alterações na morfologia e distribuição de tamanho dos grãos das composições contendo silício mostradas nas figuras 5.11 a 5.13, as quais apresentam-se menos heterogêneas que a microestrutura da composição "FS0", podem ser responsáveis pelas variações nos valores de  $K_{IC}$  observadas na Tabela 5.6 para as composições contendo silício.

A maior densidade de grãos, observada nas microestruturas das amostras contendo ferro silício quando comparadas com as microestruturas das demais composições, a qual aumenta de forma gradativa à medida que cresce o teor de ferro silício, juntamente com os resultados das análises por difração de raios-x nas amostras tratadas a 1500°C durante 10 minutos, apresentados na Tabela 5.5 do Item 5.22, mostram que o ferro silício exerce um claro efeito na transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, sendo indicativos da ocorrência de nucleação heterogênea da fase  $\beta$ . Se apenas a densidade de partículas  $\beta$  pré-existentes no pó de partida fosse a principal responsável pela evolução da microestrutura - não ocorrendo nucleação nem homogênea nem heterogênea do  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, conforme consta de estudo realizado por Petzow e Hoffmann<sup>(110)</sup> -, não seriam observadas, a nosso ver, densidades de grãos tão diferenciadas quanto às verificadas nas microestruturas das amostras contendo ferro silício em relação à composição básica "FS0", sem adições.



A densidade de partículas  $\beta$  pré-existentes no pó de partida constitui-se, na nossa opinião, em uma outra forma de se interferir na microestrutura final, conforme mostram os trabalhos de Petzow e Hoffmann<sup>(110)</sup> e Hermann et alii<sup>(102)</sup>. Estes últimos autores mostraram, inclusive, que a adição de partículas  $\beta$  de grandes dimensões causa um crescimento intensivo dos grãos, decrescendo a quantidade de grãos com formato alongado.

No caso da adição de ferro silício, a evolução microestrutural ocorre, portanto, a partir da quantidade de núcleos adicionais formados no estágio inicial da transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que evoluirão de acordo com as condições de tempo e temperatura de sinterização. Com o aumento da densidade de tais núcleos causado pela adição de ferro silício, um grande número de grãos  $\beta$  crescem ao mesmo tempo, gerando, desta forma, uma microestrutura mais fina conforme constatado nas microestruturas apresentadas neste trabalho.

A formação de um eutético de baixo ponto de fusão rico em ferro e silício, onde ocorre solução preferencial das partículas  $\alpha$  que se reprecipitam na forma de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , é o mecanismo mais provável para explicar o efeito da adição do ferro na transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Da mesma forma, acreditamos que, além do mecanismo proposto por Moulson<sup>(46)</sup> para a formação do  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  durante a nitretação direta do silício na presença de ferro - quando o  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  seria formado pela reação do  $\text{N}_2$  que se difunde através do  $\text{FeSi}_{x(\ell)}$ , conforme mostrado na Figura 2.12 -, ocorreria também a solução no  $\text{FeSi}_{x(\ell)}$  do  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  previamente formado pela reação em fase vapor do Silício com o  $\text{N}_2$ , reprecipitando-se a seguir na forma de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Conforme descrito no Item 5.2.6, a adição do ferro silício na proporção 1,0% referente à composição "FS1" não comprometeu o comportamento frente à oxidação do material,

mostrando que, a princípio, o mesmo pode ser utilizado até a temperatura de 1200°C, necessitando, porém, de checagem do início do ponto de amolecimento do material sinterizado em ensaio de dilatométrica. O maior ganho de peso das composições contendo ferro mostrado na Figura 5.19 está de acordo com o esperado, pois os íons metálicos tendem a migrar para a superfície formando produtos de oxidação. Não foi encontrada, porém, uma explicação para o fato de a composição "S05", contendo apenas silício, ter apresentado um ganho de peso maior que a composição "FS1", o que demanda a realização de estudos posteriores para a elucidação desta questão.

Em função da maior temperatura utilizada, as amostras sinterizadas sob 17 atm de N<sub>2</sub> a 1950°C apresentaram um maior nível de crescimento de grão que as amostras sinterizadas a 2 atm de pressão, conforme pode ser visto nas figuras 5.20 e 5.22. A adição do ferro silício também proporcionou a obtenção de grãos com uma alta razão de aspecto, como pode ser visto na Figura 5.20-d, com comprimento médio bem superior ao observado nas microestruturas das amostras sinterizadas a 2 atm de pressão de N<sub>2</sub>, sob condições que proporcionaram crescimento adequado à obtenção de reforço *in situ*.

Como pode ser visto na Figura 2.22, a sinterização assistida por pressão de gás de N<sub>2</sub>-GPS proporciona microestruturas bem diferenciadas das obtidas via sinterização normal. A utilização de temperaturas de sinterização mais elevadas, em função da aplicação de pressões moderadas de N<sub>2</sub>, promove o crescimento simultâneo de um maior número de grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na direção do eixo cristalográfico "c", gerando uma distribuição bimodal de tamanho de grão, a qual é atribuída à melhoria das propriedades mecânicas e, particularmente, do valor da tenacidade à fratura, comprovado pelos altos valores de K<sub>1C</sub> reportados pela literatura e pelo relativamente

alto valor de  $5,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  medido na amostra "K" sinterizada a  $1850^\circ\text{C}$  sob 100 atm de  $\text{N}_2$ , cuja microestrutura é mostrada na Figura 5.22-d.

O relativamente alto valor de  $K_{1C}$  igual a  $6,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  medido na amostra da composição "FS1", sinterizada a  $1700^\circ\text{C}$ -60 minutos, quando comparado com o valor de  $5,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  referente à amostra "K" sinterizada a 100 atm, mostra o potencial da adição de ferro silício se combinada com o emprego da sinterização assistida por pressão de gás-GPS. Conforme descrito anteriormente, a GPS per si já proporciona uma microestrutura que leva a um reforço *in situ*, além de permitir a redução nos teores de aditivos de sinterização, gerando melhorias consideráveis nas propriedades mecânicas a altas temperaturas, aumentando o limite da temperatura de trabalho das cerâmicas à base de nitreto de silício.

Da mesma forma que o verificado para a sinterização normal, onde a evolução microestrutural depende da quantidade de aditivos, da temperatura e do tempo de sinterização, bem como do teor de agentes que atuam diretamente na transformação  $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  como o ferro silício, para a melhoria nas propriedades mecânicas das cerâmicas à base de nitreto de silício, obtidas via sinterização assistida por pressão de gás de nitrogênio, torna-se necessário proceder a um estudo visando à otimização dos referidos parâmetros para a maximização das características microestruturais.

## 6. CONCLUSÕES

Para a obtenção de cerâmicas à base de nitreto de silício com densidades superiores a 97% da densidade teórica via o processo de sinterização normal, além da adição de quantidades apreciáveis de aditivos formadores de fase líquida (~10%), torna-se necessária a utilização de misturas homogêneas com superfície específica da ordem de  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ , de forma a se ter suficiente área de reação para promover o processo de densificação via formação de fase líquida, evitando, em paralelo, a volatilização preferencial do nitreto de silício, em detrimento da densificação. A utilização de camada protetora, composta de 50% da mistura de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e aditivos e 50% de nitreto de boro, e pressão de 2 atm de  $\text{N}_2$  contribuem para a diminuição da dissociação do nitreto de silício.

Sob as condições de processamento otimizadas para a sinterização normal do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , o ferro silício e o silício atuam como agentes formadores de fase líquida em complementação à ítria e à alumina, permitindo a obtenção de densidades da ordem de 99% da densidade teórica em amostras sinterizadas a  $1700^\circ\text{C}$  durante 60 e 90 minutos.

Na sinterização normal do nitreto de silício contendo ítria e alumina como agentes formadores de fase líquida foi observado que o ferro, adicionado na forma de ferro silício, exerce influência significativa na transformação  $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , proporcionando o surgimento de uma quantidade apreciável de núcleos da fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  que, sob condições apropriadas de temperatura e tempo, resultam em microestruturas mais homogêneas, com os grãos apresentando alta razão de aspecto e baixo grau de crescimento anormal. Os resultados experimentais indicam que a formação de um eutético de baixo ponto de fusão rico em ferro e silício, onde ocorre solução preferencial das partículas  $\alpha$  que se reprecipitam na forma de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , é o mecanismo mais provável para explicar o efeito da adição do ferro na transformação  $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

Verificou-se uma correlação direta entre os valores da tenacidade à fratura- $K_{1C}$  com a forma e distribuição de tamanho dos grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . O valor de  $K_{1C}$  aumenta à medida que a microestrutura torna-se mais homogênea, com os grãos apresentando maior razão de aspecto (comprimento/espessura) e menor nível de crescimento anormal.

A evolução da microestrutura depende, fundamentalmente, da quantidade de ferro silício adicionada, da temperatura e do tempo de sinterização. Para a melhoria das propriedades do nitreto de silício via otimização da forma e distribuição de tamanho dos grãos da fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , existe um compromisso entre a quantidade de ferro silício adicionada, a temperatura e o tempo de sinterização, cujos efeitos não são cumulativos em nenhum sentido, ou seja, cada variável exerce efeitos distintos sobre a evolução microestrutural do material dependendo da combinação dos demais parâmetros.

Para as condições de temperatura e tempo de sinterização que permitem o crescimento dos grãos em níveis adequados à obtenção de reforço *in situ*, o tamanho médio dos grãos e, conseqüentemente, os valores de  $K_{1C}$  aumentam até um dado percentual de ferro silício, voltando a diminuir com a adição subsequente, o que é indicativo da ocorrência de impedimento estérico face ao crescimento simultâneo de um grande número de grãos, uma vez que quanto maior o teor de ferro silício maior a quantidade de núcleos da fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  formada. De forma análoga, para um dado teor de ferro silício e uma mesma temperatura de sinterização, o tamanho médio dos grãos e os valores de  $K_{1C}$  aumentam com o aumento do tempo de sinterização. Para as amostras sinterizadas a  $1700^\circ\text{C}$  durante 90 minutos, foi verificada uma diminuição dos valores de  $K_{1C}$  em relação às amostras sinterizadas à mesma temperatura durante 60 minutos, o que é indicativo da diminuição da homogeneidade da microestrutura pelo crescimento de grão via dissolução de grãos menores.

A melhor combinação dos parâmetros observada no presente estudo foi a adição de 1% de ferro silício à composição básica contendo 5% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como agentes

formadores de fase líquida, e sinterização a 1700°C durante 60 minutos, a qual proporcionou uma microestrutura homogênea com baixo nível de crescimento anormal, onde os grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> apresentam alta razão de aspecto e comprimento médio adequado para promover o entrelaçamento dos mesmos. Esta combinação de parâmetros proporcionou a obtenção de tenacidade à fratura de 6,1 MPa·m<sup>1/2</sup>, cerca de 30% superior ao valor verificado para a composição básica sinterizada nas mesmas condições, bem como um aumento considerável no parâmetro "m" da distribuição de Weibull, indicando uma melhora da confiabilidade do material em termos da resistência mecânica. Em ensaio de oxidação a 1200°C com duração de 500 horas, a composição contendo 1% de ferro silício apresentou ganho de peso ligeiramente superior ao da composição básica, porém, similar ao verificado para os sialons, que sabidamente possuem uma boa resistência à oxidação.

Em função da utilização de temperaturas de sinterização mais elevadas na sinterização assistida por pressão de gás de N<sub>2</sub>-GPS, verifica-se o crescimento simultâneo de um maior número de grãos  $\beta$ , gerando, a princípio, uma distribuição bimodal de tamanho de grão, a qual é atribuída à melhoria das propriedades mecânicas e, particularmente, do valor da tenacidade à fratura. A adição de ferro silício também promoveu o aumento do comprimento e da razão de aspecto média dos grãos da fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

A adição do ferro silício mostra-se como um caminho relativamente simples de se atuar no projeto da microestrutura final das cerâmicas à base de nitreto de silício, onde a morfologia dos grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é responsável pelas propriedades mecânicas do material e, em particular, pela relativamente alta tenacidade à fratura. Para cada composição e rota de processamento utilizada, recomenda-se, porém, a realização de estudo visando à otimização da quantidade de ferro silício a ser adicionada, bem como da temperatura e tempo de sinterização de forma a maximizar as características microestruturais responsáveis pela melhoria das propriedades mecânicas.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se a realização de ensaios de dilatométrica em amostras da composição contendo 1,0% de adição de ferro silício e da composição básica contendo apenas ítria e alumina, pois, este trabalho teria sido mais conclusivo quanto ao limite da temperatura de utilização em serviço das composições estudadas se tivesse sido possível checar a temperatura de início de amolecimento dos materiais.

Como não foi encontrada uma explicação para o fato da composição "S05", contendo apenas silício, ter apresentado no ensaio de oxidação a 1200°C durante 500 horas um ganho de peso maior que a composição "FS1", contendo 1,0% de ferro silício, recomenda-se a realização de estudos posteriores para a elucidação desta questão.

Face às melhorias verificadas nas propriedades mecânicas do nitreto de silício obtido via sinterização normal com a adição de ferro silício e as potencialidades da rota de sinterização assistida por pressão de gás de nitrogênio-GPS em termos da redução dos aditivos de sinterização e pelo maior crescimento de grãos de formato acicular a altas temperaturas, recomenda-se a realização de estudo onde seriam conjugados o efeito do ferro silício no desenvolvimento microestrutural e as características da GPS que levam a obtenção de reforço in situ, permitindo, ao mesmo tempo, a elevação do limite de temperatura de trabalho das cerâmicas à base de nitreto de silício, pela utilização de menor quantidade de aditivos de sinterização.

# APÊNDICE A

## MATERIAIS CERÂMICOS DE ALTA RESISTÊNCIA

Para um melhor entendimento dos requisitos necessários para que um material cerâmico possua alta resistência mecânica, entre outras características, e seja potencialmente adequado para aplicações estruturais que exigem alto desempenho, é conveniente analisar a equação que fornece a resistência teórica de um material, tomando como base modelo aplicado aos vidros, que são os arquétipos dos sólidos frágeis<sup>(30)</sup>.

Quando uma tensão é aplicada a um vidro, o deslocamento no sentido desta tensão sofre oposição da força de ligação entre as camadas de átomos perpendiculares à força aplicada. Na região elástica, a força aplicada é igual em módulo e de sentido oposto à força das ligações químicas.

Sendo  $a_0$  o espaçamento entre as camadas de átomos e  $x$  o deslocamento, temos:

$$\sigma_a = \frac{E x}{a_0} \quad [A.1]$$

onde "E" é o módulo de Young.

A equação [A.1] é aplicada apenas para pequenas extensões pois, quando se considera várias camadas, a força de ligação entre os átomos varia proporcionalmente a " $1/x^2$ " para a ligação iônica, e exponencialmente em relação a  $x$  para a ligação covalente<sup>(31)</sup>.

Quando a força aplicada supera a força da ligação molecular  $\sigma_m$ , ocorre a ruptura. Entre várias possibilidades, pode-se utilizar uma função senoidal relacionando  $\sigma_a$  com  $\sigma_m$ , a saber:

$$\sigma_a = \sigma_m \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{l} \quad [A.2]$$



onde  $\ell$  é menor que a distância interplanar  $a_0$ . Quando o deslocamento  $x$  atinge valor igual a  $\ell/4$ , a força de restauração atingirá o seu máximo  $\sigma_m$  e, para  $x = \ell/2$ , a equação prediz que a força de atração é nula, ocorrendo a separação dos planos (fratura).

Considerando que para pequenos valores de  $x$  temos  $\sin x^2 \cong x$  e, diferenciando [A.2] e [A.1], chegamos a uma expressão para a força teórica de coesão:

$$\frac{\partial \sigma_a}{\partial x} = \frac{2\pi\sigma_m}{\ell} = \frac{E}{a_0} \quad \Rightarrow \quad \sigma_m = \frac{E\ell}{2\pi a_0} \quad [A.3]$$

Na fratura, são formadas duas novas superfícies com energia superficial por unidade de área " $\psi$ ". Portanto, o trabalho realizado por unidade de área pela força aplicada deve ser igual a  $2\psi$ , assumindo que outras perdas de energia são desprezíveis. Para as condições acima, vem de [A.2] que a fratura ocorre a  $\ell/2$ .

$$2\psi = \int_0^{\ell/2} \sigma_a \partial x = \int_0^{\ell/2} \sigma_m \sin \frac{2\pi x}{\ell} \partial x = \frac{\ell \sigma_m}{\pi} \quad [A.4]$$

Por meio da combinação de [A.3] com [A.4], elimina-se o termo desconhecido  $\ell$  e chega-se na expressão:

$$\sigma_m = (E\psi/a_0)^{\ell/2} \quad [A.5]$$

a qual fornece a força teórica de coesão. No desenvolvimento da equação [A.5] não foram considerados modelos de estrutura ou de tipo de ligação, porém os mesmos são bastante úteis para identificar requisitos que devem ser encontrados em um material cerâmico de alta resisitência mecânica.

Considerando uma estrutura compacta como a cúbica de face centrada-cfc e supondo que apenas os primeiros vizinhos estão ligados entre si e, considerando um cristal com  $n$  átomos tendo  $n_s$  átomos na superfície, a energia total de ligação do cristal  $E_t$  pode ser considerada como a soma de cada ligação. Como são oito os primeiros vizinhos na

célula unitária cfc e cada átomo do interior do cristal tem doze átomos adjacentes, seis dos quais estão localizados na mesma camada, três no plano superior e três no plano inferior, temos:

$$E_t = 1/2 \Delta E [12(n-n_s) + 8 n_s] = 1/2 \Delta E [12n-4n_s] \quad [A.6]$$

onde  $\Delta E$  é a energia de ligação para dois átomos vizinhos.

Se o sólido não tivesse superfície, a energia de ligação total seria dada por:

$$E_t = 1/2 \Delta E 12 n \quad [A.7]$$

A diferença entre [A.6] e [A.7] é o efeito que a superfície exerce sobre o sólido, portanto o sólido apresenta uma energia superficial igual a  $-2\Delta E n_s$  e, uma vez que a energia de ligação  $\Delta E$  é negativa, a energia superficial é positiva, significando que a presença de uma superfície aumenta a energia do sistema, tornando-o menos estável. Isto significa também que, para produzir uma nova superfície por meio da ruptura em um plano, devemos adicionar energia ao sistema. Considerando a energia específica por unidade de área e, considerando ainda que  $1 \text{ cm}^2$  contém  $z$  átomos, temos:

$$\psi = 2 \Delta E z \quad [A.8]$$

Como a célula unitária da estrutura cfc contém 4 átomos, o volume por átomo é  $2a^3$ , sendo  $a$  o parâmetro de rede. Se o material tem um peso molecular  $M$ , então um átomo ou molécula tem uma massa  $M/N_0$ , onde  $N_0$  é o número de Avogadro. Sendo  $d$  a densidade do material, temos:

$$a^3 = \frac{M}{2N_0d} \quad [A.9]$$

A face da célula unitária contém 2 átomos, cada um ocupando uma área de  $2 a^2$ .

Sendo  $z$  igual ao número de átomos por  $\text{cm}^2$  ( $1/2a^2$ ) e substituindo em [A.9], temos:

$$z = 1/2 (2N_0d/M)^{2/3} \quad [A.10]$$

Considerando que cada átomo possui 12 primeiros vizinhos, para remover um átomo para a atmosfera, devemos suprir o sistema com uma quantidade de energia igual a 6 unidades de  $\Delta E$ . Quando um mol de sólido é sublimado, a energia necessária é  $\Delta H_S$ , cada átomo requerendo  $\Delta H_S/N_O$ , equivalente a  $6 \Delta E$ . Portanto temos:

$$E = \Delta H_S/6N_O \quad [A.11]$$

Substituindo [A.11] e [A.10] em [A.8] temos:

$$\psi = \frac{0.27 \Delta H_S^{2/3}}{N_O^{1/3} M^{2/3}} \quad [A.12]$$

Substituindo [A.12] e [A.9] em [A.5], obtemos:

$$\sigma_t = \left( \frac{0.33 \Delta H_S d E}{M} \right)^{1/2} \quad [A.13]$$

A equação [A.13] fornece os requisitos para que um material possua uma alta força de coesão intrínseca, a saber:

- (i) baixo peso molecular;
- (ii) alta entalpia de sublimação;
- (iii) alta densidade, e
- iv) alto módulo de elasticidade.

A condição (i) indica que os elementos dispostos nas duas primeiras linhas da Tabela Periódica dos elementos merecem consideração especial. A condição (ii), por outro lado, leva aos materiais covalentes que, sabidamente, possuem uma alta entalpia de sublimação.

Quanto ao módulo de elasticidade  $E$ , o mesmo reflete diretamente as forças interatômicas em um sólido como foi visto inicialmente, sendo, frequentemente, uma medida do tipo de ligação química presente, tendo valores decrescentes, conforme a sequência abaixo: covalente > iônica  $\approx$  metálica  $\gg$  Van der Waals.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MATERIALS science and engineering for the 1990s. National Academy Press, Whashington D. C., 1989.
2. J. DUAILIBI Fh. Cerâmicas especiais para fins estruturais. *Cerâmica*, 34 [277], 189-91 (1988).
3. E. DORRE and H. HUBNER. Alumina - processing, properties and applications. Springer-Verlag, Berlin, 1984.
4. HIGH technology ceramics in Japan. National Academy Press, Washington, 1984, 64p.
5. NEW ceramics. *Adv. Mater. Technol.: Monitor*, 2, 1-71, 1984.
6. A.R.C. WESTWOOD and J.P. STALNY. Advanced ceramics - opportunity and challenge. *Adv. Ceram. Mater.*, 1 [1], 21-5 (1986).
7. J.P. CLARK and M.C. FLEMINGS. Advanced Materials and the Economy. *Sci. Am.*, 255 [4], 51-7 (1986).
8. L.M. SHEPPARD. A global perspective of advanced ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 68 [9], 1624-33 (1989).
9. J. DUAILIBI Fh. Cerâmicas avançadas no Brasil, *Inf. INT*, 20 [41], 9-13 (1988).
10. CERÂMICAS avançadas: proposta de programa para o desenvolvimento no Brasil. *Cerâmica*, 34 [246], 10A-18A (1990).
11. M.J. McLAREN and WACHTMAN Jr. The present and future of advanced ceramic materials. *I International Symposium on Strategic Materials and Metals*. Rio de Janeiro, 1987.
12. C. ECKERT and J. WEATHERALL. Advanced ceramics: '90s global business outlook. *Ceram. Ind.*, 134[4], 53-7, Apr.(1990).
13. ELECTRONIC ceramics: the next generation emerges. *Ceram. Ind.*, 126 [2], 30-2 (1986).
14. CERÂMICAS avançadas: missão brasileira ao Japão. *Inf. INT*, 20 [41], 3-8 (1988).
15. STRUCTURAL ceramics require a national commitment. *Ceram. Ind.*, 126 [3], 20-3 (1986).
16. D. R. JOHNSON and J.O. STIEGLER. Structural Ceramics: R&D. *Adv. Mater. Process.*, 138 [3], 55-61, Sept. (1990).
17. J.W. McCAULEY. Possible Strategies for advanced structural ceramics. *Amer. Cer. Soc. Bull.*, 67 [2], 1903-10 (1988).
18. T. ABRAHAM. Structural markets on rise. *Cer. Ind.*, 131[7], 27-28 Dec. (1988).
19. P. BOSCH. Les céramiques thermomecaniques. *La Recherche*, 18 [185], 170-8 (1987).
20. L.M. SHEPPARD. Ceramics at the cutting edge. *Adv. Mater. Process.*, 132 [2], 73-9 (1987).
21. P. VICENZINI. Stato attuale della ricerca e delle applicazioni de ceramici ingegneristici non a base de ossidi. Parte I: materiali disponibili. *Ceramurgia*, 16 [1], 3-29 (1986).

22. \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_. Parte II: Applicazioni attuali e future. *Ceramurgia*, 16 [3/4], 103-21 (1986).
23. M.A. HEPWORTH. Nonoxide engineering ceramics. pp.35-8 In: *Adv. Mater. Technology International*. Ed. by D. Whittaker. Sterling Publications Ltd, London, 1992.
24. K.H. JACK. Prospects for nitrogen ceramics. In: Proceedings of the International Conference on Silicon Nitride-Based Ceramics. Stuttgart, October 4-6, 1993. *Key Engineering Materials*, v. 89-91, pp.345-350. Trans. Tech Publications, Switzerland, 1994.
25. P. POPPER. Applications of silicon nitride. In: \_\_\_\_\_. pp.719-724.
26. M. UEKI, Y. SATO and K. FUKUDA. Practical application of silicon nitride ceramics for sliding parts of rotary engine. In: \_\_\_\_\_. pp.725-730.
27. H. KAMURA. Thermos construction made of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the heat insulated engine. In: \_\_\_\_\_. pp.713-718.
28. M. ARMBRUSTER. Structural materials for the twenty-first century. pp.12-3 In: *Adv. Mater. Technology International*. Edited by G. B. Brook. Sterling Publications Ltd, London, 1991.
29. B. CALES. Silicon nitride-based composites for structural applications. pp.100-1 In: *Adv. Mater. Technology International*. Edited by G. B. Brook. Sterling Publications Ltd, London, 1991.
30. F.M. ERNESBERG. Strength of brittle ceramic material. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 52, (1973).
31. I.J. Mc COLM. *Ceramic science for materials technologists*. Chapman and Hall, New York, 1983.
32. T. DEVEZAS. Cerâmicas especiais estruturais - 2a. parte: cerâmicas covalentes. *ITA Eng.*, 6 [4], 5-14 (1985).
33. R.A.L. DREW. Silicon nitride and sialon ceramics - a review. *Can. Metall. Q.*, 27 [1], 59-64 (1988).
34. J.D. BUCKLEY. Carbon-carbon, an overview. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67 [2], 364-8 (1988).
35. J.R. STRIFE and J.E. SHEEHAN. Ceramic coatings for carbon-carbon composites. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67 [2], 369-74 (1988).
36. W.D. KINGERY, H.K. BOWEN and D.H. UHLMANN. *Introduction to ceramics*. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 1976.
37. C. KITTEL. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, New York, 1965.
38. R.L. COBLE. Sintering crystalline solids. II- Experimental test and diffusion models in powder ceramics compacts. *J. Appl. Phys.*, 32, 793-9 (1961).
39. D. L. JOHNSON and I. B. CUTLER. The use of diagrams in the sintering of ceramics and metals. In: *Phase diagrams*. Academic Press, Orlando, 1970.
40. A.O. BOSCHI. Fabricação de cerâmicas avançadas. *Inf. INT*, 20 [41], 16-18 (1988).
41. K. KIJIMA and S. SHIRASAKI. Nitrogen self-diffusion in silicon nitride. *J. Chem. Phys.*, 65 [7], 2668-71 (1976).
42. S. PROCHAZKA. Why is it difficult to sinter covalent substances? *Technical Inf. Series*, 89 CRD025, G. E. Research & Development Center, Feb., 1989.

43. J. WEISS and W.A. KAYSSER. Liquid phase sintering. pp.169-86 In: *Progress in nitrogen ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
44. D. HARDIE and K.H. JACK. Crystal structures of silicon nitride. *Nature*, 180, Aug (1957).
45. E.T. TURKDOGAN, P.M. BILLS and V.A. TIPPETT. Silicon nitrides; some physico-chemical properties. *J. Appl. Chem.*, 8, May (1958).
46. A. J. MOULSON. Review: reaction-bonded silicon nitride: its formation and properties. *J. Mater. Sci.*, 14, 1017 - 1051 (1979).
47. S. N. RUDDLESDEN and P. POPPER. On the crystal structures of the nitrides of silicon and germanium. *Acta Cryst.*, 11, 465-8 (1958).
48. R. MARCHAND, Y. LAURENT and J. LANG. Structure du nitrure de silicium  $\alpha$ . *Acta Cryst.*, B, 25, 2157-60 (1969).
49. I. KOHATSU and J.W. McCAULEY. Re-examination of the crystal structure of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Mat. Res. Bull.*, 9, 917-20 (1974).
50. K. KATO et al. Structural approach to the problem of oxygen content in alpha silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, 58[3/4], 90-91, Mar.-Apr. (1975).
51. K.H. JACK. The characterization of  $\alpha'$ -sialons and  $\alpha$ - $\beta$  relationships in sialons and silicon nitrides. pp 45-60 In: *Progress in nitrogen ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
52. A.J. EDWARDS, D.P. ELIAS, M.W. LINDLEY, A. ATKINSON and A. J. MOULSON. Oxygen content of reaction-bonded silicon nitride. *J. Mater. Sci.*, 9, 516-7 (1974).
53. G. ZIEGLER, J. HEINRICH and G. WOTTING. Review: relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride. *J. Mater. Sci.*, 22, 3041-3086 (1987).
54. C. GRESKOVICH and C. PROCHAZKA. Observation on the  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> transformation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 [9-10], 471-2 (1977).
55. J.M. SCHOENUNG. Analysis of the economics of silicon nitride powder production. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 70 [1], 112-16 (1991).
56. G. WOTTING and G. ZIEGLER. Powder Characteristics and Sintering behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - Powders. Part I Powder characteristics. *Interceram.*, 2, 32-35 (1986).
57. D. L. A. SEGAL. Review of preparative routes on silicon nitride powders. *Ceram. Trans. J.*, 85 [6], 184-187 (1986).
58. M. MORI, H. INOE and T. OCHIAI. Preparation of silicon nitride from silica. pp. 149-56 In: *Progress in nitrogen ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
59. S.J.P. DURHAM, K. SHANKER and R.A.L. DREW. Process parameters for the production of silicon nitride by carbothermal reduction. *Proc. of the International Symposium on the Production and Processing of Fine Particles*, Montreal, Aug. 28-31, 1988.
60. K.S. MAZDIYASNI and C.M. COOKE. Synthesis, characterization and consolidation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtained from ammonolysis of SiCl<sub>4</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 56 [12], 628-633 (1973).

61. S. PROCHAZKA and G. GRESKOVITCK. Synthesis and characterization of pure silicon nitride powder. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 57 [6], 579- 86 (1978).
62. G. SCHWIER. On the preparation of fine silicon nitride powders. pp. 157-66 In: *Progress in nitrogen ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
63. P. POPER. Sintering of silicon nitride, a review. pp. 187- 210 In: *Progress in nitrogen ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
64. M. SHIMADA, N. OGAWA, M. KOIZUMI, F. DACHVILLE and R. ROY. Crystalization and sintering of amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under pressure. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 58 [5], 519-21 (1979).
65. G.R. TERWILLIGER. Properties of Sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 [1], 48-9 (1974).
66. G. R. TERWILLIGER and F. F. LANGE. Pressureless sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *J. Mater. Sci.*, 10 [7], 1169-74 (1975).
67. A. GIACHELLO, P.C. MARTINENGO, G. TOMMASINI and P. POPER. Sintering and properties of silicon nitride containing Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59 [12], 1212-15 (1980).
68. J.T. SMITH and C.L. QUACKENBUSH. A study of sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> compositions with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> densification additives. In: *International Symposium of Factors in Densification and Sintering of Oxides and Non-Oxides Ceramics*, Japan, 1978
69. L.J. BOWEN, T.G. CARRUTHERS and R.Y. BROOK. Hot pressing of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>O as additives. *J. Am. Ceram. Soc.*, 61[7-8], 335-339 (1978).
70. J.T. SMITH and C.L. QUACKENBUSH. Phase effects in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> containing Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or CeO<sub>2</sub>: I, strength. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59 [5], 529-32 (1980).
71. K.S. MAZIYASNI and C.M. COOKE. Consolidation, microstructure and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> doped with rare-earth oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 [12], 536- 7 (1974).
72. N. HIROSAKI, A. OKADA and K MATOBA. Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with the addition of rare-earth oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [3], 144-7 (1988).
73. E.N. KATZ. Nitrogen ceramics. pp. 3-20 In: *Progress in nitrogen ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
74. R.L. BROWN, D.J. GODFREY, M. W. LINDLEY and E.R.W. MAY. Advances in the tecnology of silicon nitride ceramics. pp. 345-9 In: *Proc. of the Fifth Symposium on Special Ceramics ed.* British Ceramic Research Association, London, 1972.
75. J. A. MANGELS and G.J. TENNENHOUSE. Densification of reaction-bonded silicon nitride. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59 [12], 216-18 (1980).
76. R.M. WILLIAMS, A. EZIS. Slip casting of silicon shapes and their nitriding", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 607-10 (1983).
77. B.F. JONES and M.W. LINDLEY. The influence of hydrogen in the nitriding gas on the strength of reaction sintered silicon nitride. *J. Mater. Sci.*, 11, 1969-71 (1976).

78. W.M. DAWSON and A. J. MOULSON. The combined effects of Fe and H<sub>2</sub> on the kinetics of silicon nitridation. *J. Mater. Sci.*, 13, 2289-90 (1978).
79. M.W. LINDLEY, D.P. ELIAS, B.F. JONES and K.C. PITMAN. The influence of hydrogen in the nitriding gas on the strength, structure and composition of reaction- sintering silicon nitride. *J. Mater. Sci.*, 14, 70-85 (1979).
80. H. DERVISBEGOVIC and F.L. RILEY. The influence of iron and hydrogen the nitridation of silicon. *J. Mater. Sci.*, 14, 1265-8 (1979).
81. A. ATKINSON, A.J. MOULSON and E.W. ROBERTS. Nitridation of high-purity silicon. *J. Am. Ceram. Soc.*, 59 [7- 8], 285-9 (1976).
82. J.A. MANGELS and G.J. TENNENHOUSE. Sintering behavior and microstructural development of yttrium-doped reaction-bonded silicon nitride. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 60 [12], 1306-10 (1981).
83. J.A. MANGELS. Sintering of reaction-bonded silicon nitride. pp.231-36 In: *Progress in nitrogen ceramics*. Edited by F.L. Riley, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
84. J.R.G. EVANS and A.J. MOULSON. Microstructure of reaction-bonded silicon nitride. In: \_\_\_\_\_ . pp. 237-43.
85. R. TEGMAN and R. SWEDEN. Hot isostatic pressing of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Interceram.*, 1, 22-28 (1985).
86. M. SHIMADA, A. TANAKA and T. YAMADA. Temperature dependence of K<sub>1C</sub> on high-pressure hot-pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> without additive. *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 [7], c-48 (1982).
87. G.E. GAZZA. Influence of composition and process selection on densification of silicon nitride. pp. 273-83 In: *Progress in nitrogen ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
88. C. GRESKOVICH. A gas pressure sintering process for production dense Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. In: \_\_\_\_\_ . pp. 283-93
89. M. MITOMO, N. YANG, KISHI and Y. BANDO. Influence of powder characteristics on gas pressure sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *J. Mater. Sci.*, 23, 3413-19 (1988).
90. H.U. KESSEL and W. ENGEL. Gas pressure sintering with controlled densification. *Solid State Phenomena*, 8/9, 175-84 (1989).
91. G.E. GAZZA. Influence of composition and process selection on densification of silicon nitride. pp.273-82 In: *Progress in nitrogen ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
92. W.A. SANDERS and D. M. MIESKOWSKI. Strength and microstructure of sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with rare-earth-oxide additions. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64[2], 304-9 (1985).
93. M. MITOMO and K. MIZUNO. Sintering behavior of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 94 [1], 106-10 (1986).
94. C. GRESKOVICH and W.D. PASCO. Thermomechanical properties of a new composition of sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63 [9], 1165-70 (1984).
95. J.T. SMITH and C.L. QUACKENBUSH. Phase effects in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> containing Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or CeO<sub>2</sub>, I-Strength. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59 [5], 529-32 (1980).



96. M.K. CINIBULK and G THOMAS. Grain-boundary-phase crystalization and strength of silicon nitride sintered with a YSiAlON glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [6], 1606-12 (1990).
97. P. GRAIL, J.C. BRESSIANI and G. PETZOW. Crystallization of Y-Al-Garnet in pressureless sintered  $\beta$ -sialon materials. pp. 228-35 In: *Proc. of International Symposium on Ceramic Components for Engine*, Japan, 1983.
98. J.HOMENY and L.J. NEERGAARD. Mechanical properties of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-whisker/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-matrix composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [1], 3493-96 (1990).
99. A.R. DeARELLANO-LÓPEZ and J. M. FERNÁNDEZ. Room temperature mechanical properties of polycrystalline silicon nitride with different alpha/beta ratios. pp. 411-4 In: *Proc. of Third Euro-Ceramics v.3*. Edited by P. Durán and J.F. Fernández. Faenza Editrice Ibérica S.L., Spain, 1993.
100. D. SUTTOR and G.S. FISCHMAN. Densification and sintering kinetics in sintered silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [5], 1063-67 (1992).
101. J. PABST and M. HERMANN. On the kinetics of densification during liquid phase sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. pp.607-12 In: *Science of sintering*. Edited by D.P. Uskokovic et al. Plenum Press, New York, 1992.
102. M. HERRMANN, S. HESS, H. KESSLER, J. PABST and W. HERMEL. Microstructural development in dense Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. In: *Science of sintering*. Edited by D.P. Uskokovic et al. Plenum Press, New York, 1992.
103. M. MITOMO, F. IZUMI, Y. BANDO and Y. SHIMADA. Characterization of  $\alpha$ -sialon ceramics. *Proc. of International Symposium on Ceramic Components for Engines*. pp. 377-86. Japan, 1983.
104. Y. BANDO, M. MITOMO and Y. KITAMI. Grain boundary analysis of silicon nitride by 400 kV analytical electron microscopy. *J. Electron Microsc.*, 35, 371-377, (1986).
105. H. FEUER, G. WOETTING and E. GUGEL. Some new aspects of microstructural development during sintering of silicon nitride. In: *Proceedings of the International Conference on Silicon Nitride-Based Ceramics*. Stuttgart, October 4-6, 1993. Key Engineering Materials, v. 89-91, pp.123-128. Trans. Tech Publications, Switzerland, 1994.
106. A.R. PRUNIER Jr. and A.J. PYZIK. Self-reinforced silicon nitride for cutting tool application. In: \_\_\_\_\_. pp.129-134.
107. H. SCHUBERT et al. The effect of powder modification on sinterability, microstructure and properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. In: \_\_\_\_\_. pp.141-146.
108. S. BOSKOVIC and K.G. NICKEL. Preparation and properties of  $\alpha/\beta$  sialon composites. pp. 621-9 In: *Science of sintering*. Edited by D.P. Uskokovic et al., Plenum Press, New York, 1992.
109. M. MITOMO. In situ microstructure control in silicon nitride based ceramics, pp. 147-61. In: *Advanced ceramics II*. Edited by S. Somya, Elsevier Applied Science, 1986.
110. G. PETZOW and M.J. HOFFMANN. Grain growth studies in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Ceramics. *Mater. Sci. Forum*, 12-15, 91-102 (1993).
111. K. ISHIZAWA et al. Some properties of  $\alpha$ -sialon ceramics. In: *Ceramic materials and components for engines*. Germany Ceramic Soc., 1986.

112. G. RIEDEL and H. KRÜNER. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-material with high strength ( 1400 MPa). pp. 453-458 In: *Proc. of Third Euro-Ceramics*, v.3. Edited by P. Durán and J. F. Fernández. Faenza Editrice Ibérica S. L., Spain, 1993.
113. Y. HATTORI, Y. TAGIMA, K. YABUTA, M. KAWAMURA and T. WATANABE. Gas pressure sintered silicon nitride ceramics for turbocharger application. pp. 165-72 In: *Ceramic materials and components for engines*, German Ceramic Soc., 1986.
114. M. MITOMO and K. MIZUNO. Sintering behavior of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> im 10 atm nitrogen. In: \_\_\_\_\_.
115. M. MITOMO. Microstructural development during gas-pressure sintering of  $\alpha$ -silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [1], 103-8 (1992).
116. M. MITOMO, M. TSUTSUMI and H. TANAKA. Grain growth during gas-pressure sintering of  $\beta$ -silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [8], 24-41 (1990).
117. C.L. QUACKENBUSH et al. Sintering, properties and fabrication of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based ceramics. pp. 669-682. In: *Progress in nitrogen ceramics*. Edited by F.L. Riley, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
118. W. KAISER and C.D. THURMOND. Nitrogen in Silicon. *J. Appl. Phys.*, 30 [3], 427-31 (1959).
119. I. COLQUHOUN, S. WILD, P. GRIEVESON and K.H. JACK. Thermodynamics of the silicon-nitrogen-oxygen system. *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 22, 207-27 (1973).
120. D.R. MESSIER and P. WONG. Kinetics of nitridation of Si powder compacts. *J. Am. Cer. Soc.*, 56 [9], 480-5 (1973).
121. A. ATKINSON, P.J. LEATT, A.J. MOULSON and E.W. ROBERTS. A mechanisms for the nitridation of silicon powder compacts. *J. Mater. Sci.*, 9, 981-84 (1974).
122. B.F. JONES and M.W. LINDLEY. Strength, density and nitrogen weight gain relationship for reaction sintered silicon nitride. *J. Mater. Sci.*, 13, 907-72 (1975).
123. R.B. GUTHRIE and F.L. RILEY. Effect of oxide impurities on the nitridation of high purity silicon. *J. Mater. Sci.*, 9, 1363-5 (1974).
124. L. DE CAMPOS and F. L. RILEY. The effect of silica on the nitridation of silicon. *J. Mater. Sci.*, 11, 195-8 (1976).
125. R.M. JENNIGS and M.H. RICHMAN. Structure, formation mechanisms and kinetics of reaction-bonded silicon nitride. *J. Mater. Sci.*, 11, 2087-98 (1976).
126. S.S. LIN. Comparative studies of metal additives on the nitridation of silicon. *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 [1-2], 78-81 (1977).
127. M. MITOMO. Effect of Fe and Al additions on nitridation of silicon. *J. Mater. Sci.*, 12, 273-6 (1977).
128. L.D. CAMPOS and F.L. RILEY. Factors affecting the formation of the  $\alpha$  and  $\beta$ -phases of silicon nitride. *J. Mater. Sci.*, 13, 1125-7 (1978).
129. S. M. BOYER and A.J. MOULSON. A mechanism for the nitridation of Fe -contaminated silicon. *J. Mater. Sci.*, 13, 1637-46 (1978).

130. L. D. CAMPOS, S. P. HOWLETT, F. L. RILEY and F. YUSAF. Fluoride accelerated nitridation of silicon. *J. Mater. Sci.*, 14, 2325-34 (1979).
131. J.A. MANGELS. The effect of silicon purity on the strength of reaction-bonded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *J. Mater. Sci.*, 15, 2132-5 (1980).
132. G.S. HUGHES, C. MCGREAVY and J.H. MERKIN. A theoretical model of the manufacture of reaction bonded silicon nitride with particular emphasis on the effect of ambient reaction temperature and compact size. *J. Mater. Sci.*, 15, 2345-53 (1980).
133. J.A. MANGELS. Effect of rate-controlled nitriding and nitriding atmospheres on the formation of reaction-bonded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 60 [6], 116-7 (1981).
134. H.J. MULLER and G. WELSCH. Sintering of ultrafine silicon powder. *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 [6], 320-25 (1985).
135. H.M. JENNINGS, B.J. DALGLEISH and P.L. PRATT. Reactions between silicon and nitrogen. Part 2: Microstructure. *J. Mater. Sci.*, 23, 2573-83 (1988).
136. G.A. ROSSETTI Jr. and R.P. DENKEWICZ Jr. Kinetic interpretation of  $\alpha$  and  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formation from oxide-free high-purity silicon powder. *J. Mater. Sci.*, 24, 3081-86 (1989).
137. W.S. COBLENTZ. The physics and chemistry of the sintering of silicon. *J. Mater. Sci.*, 25, 2754-64 (1990).
138. S. BAIK and R. RAJ. Effect of silicon activity on liquid phase sintering of nitrogen ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 [5], c-124-6 (1985).
139. J.Y. and C.H. KIM. The  $\alpha$  to  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> transformation in the presence of liquid silicon. *J. Mater. Sci.*, 23, 3049-54 (1988).
140. J. DUAILIBI Fh. and J.C. BRESSIANI. Effect of iron silicon addition in the sintering behavior of silicon nitride. In: *Proceedings of the International Conference on Silicon Nitride-Based Ceramics*. Stuttgart, October 4-6, 1993. Key Engineering Materials, v. 89-91, pp.253-57. Trans. Tech Publications, Switzerland, 1994.
141. T. RABE and D. LINKE. Attrition milling of silicon nitride powder under conditions for minimal impurity pickup. *Ceram. Int.*, 18[3], 161-166 (1992).
142. T.P. HERBELL, T. K. GLASGOW and N. W. ORTH. Demonstration of a silicon nitride attrition mill for production of fine pure Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63[9], 1176-8 (1984).
143. U. TÄFFNER, M.J. HOFFMANN and M. KRÄMER. A comparison of different physical-chemical methods of etching for silicon nitride ceramics. *Pract. Met.*, 27, 385-90 (1990).
144. M. DIETZ and H.D. TIETZ. Characterization of engineering ceramics by indentation methods. *J. Mater. Sci.*, 25, 3731-38 (1990).
145. C.B. PONTON and R.D. RAWLINGS. Vickers indentation fracture toughness test. Part 1: Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. pp. 865-71 In: *Mater. Sci. and Technology*, v. 11, Edited by R. K. MacCrome, Academic Press, N. York, 1989.

146. G.R. ANSTIS, P. CHANTIKUL, B.R. LAWN and D.B. MARSHALL. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. *J. Am. Ceram. Soc.*, 64[9], 533-538 (1981).
147. R.R. FERREIRA E SILVA. *Cinética de sinterização e desgaste de pastilhas de corte dos sistema Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>-AlN*. Tese de Doutorado. p.119. Dep. de Engenharia Cerâmica e do Vidro. Universidade de Aveiro, 1992.
148. C.P. GAZZARA and D.R. MESSIER. Determination of phase content of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by x-ray diffraction analysis. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56 [9], 777-80 (1977).
149. W.C. TRIPP and H.C. GRAHAN. Oxidation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the range 1300 to 1500°C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 59[9-10], 399-403 (1976).
150. C.L. QUACKENBUSH and J.T. SMITH. Phase effects in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> containing Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or CeO<sub>2</sub>, II-Oxidation *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59 [5], 533-37 (1980).
151. F. PENI, J. CRAMPON and R. DUCLOS. On the morphology and on the nature of the oxidized layer in the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based materials. pp. 979-84 In: *Proc. of Third Euro-Ceramics v.3*. Edited by P. Durán and J.F. Fernández. Faenza Editrice Ibérica S.L., Spain, 1993.
152. J.C. BRESSIANI. *Untersuchung der glasphasenkristallisation in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen  $\beta$ -Sialonkeramiken*. Tese de Doutorado. Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart, Stuttgart, 1984.

# RESUMÉ

## Jamil Duailibi Filho

Data e Local de Nascimento: 01 de dezembro de 1954 em Campo Grande-MS.

Filiação: Jamil Salomão Duailibi (†1955) e Maria Oliveira Duailibi;

### FORMAÇÃO ACADÊMICA/ESPECIALIZAÇÃO:

- Engenheiro de Materiais - Universidade Federal de São Carlos (1976);
- Especialização em Tecnologia de Fabricação de Cerâmicas de Revestimento Ina Seito Co./GIRIN - Nagoya/Japão (Ago./78-Mar./79);
- Mestre em Enga. Metalúrgica e de Materiais - COPPE/UFRJ (1982);
- Doutorado em Ciências - IPEN/USP (Início em Ago./89 - Defesa de Tese em 12/05/94).

### ATUAÇÃO PROFISSIONAL:

- Assistente da Gerência Técnica da Klabin Cerâmica S.A. (1977-79);
- Pesquisador e Gerente de Projetos da Fundação de Tecnologia Industrial-FTI(1980-83);
- Instituto Nacional de Tecnologia - INT:
  - Implantação e Chefia da Unidade de Programas de Poupança de Energia (1983-86);
  - Formulação e Coordenação do Programa de Cerâmicas Especiais (1987-90);
  - Coordenador Geral da Coordenação de Tecnologia dos Materiais (a partir de 1990).

### OUTRAS ATIVIDADES:

- Atuação na Associação Brasileira de Cerâmica - ABC
  - Diretor da Regional da ABC do Estado do Rio de Janeiro (1983-93) e Diretor da ABC na gestão 91/92;
  - Membro do Conselho Diretor da ABC (a partir de 1983) e Conselheiro Emérito desde 1993;
  - Membro da Comissão de Cerâmica Avançada (1987-92), tendo coordenado a elaboração de 2 estudos sobre a área no país;
- Consultor "Ad Hoc" do CNPq e da FINEP na Área de Tecnologia dos Materiais;
- Responsável pela organização da Missão Brasileira em Eletrotermia à França (1984) e da Missão Brasileira em Cerâmica Avançada ao Japão (1988);
- Representante do Brasil no Encontro de Especialistas em Cerâmica Avançada, promovido pela UNIDO (Ankara, 1990);
- Professor Visitante do IME, cadeira "Introdução aos Materiais Cerâmicos" (1989);
- Membro do Conselho de Administração do Instituto Brasileiro da Qualidade Nuclear - IBQN (a partir de 1991).

### PRÊMIOS:

- Prêmio "*Associação Brasileira de Cerâmica*" pelo melhor trabalho apresentado no 26o. Congresso Brasileiro de Cerâmica - Recife, 1982 ("Estudo de uma Matéria-prima Mineral Piroexpansível nos Estados Natural e Expandido");
- Prêmio "*Francisco Salles Vicente de Azevedo*", pelo melhor trabalho apresentado no 38o. Congresso Brasileiro de Cerâmica - Blumenau, 1994 ("Efeito da Adição do Ferro na Densificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas do Nitreto de Silício Sinterizado a Baixas Pressões").

### PUBLICAÇÕES:

- 17 trabalhos técnicos nas áreas de tecnologia dos materiais e energia, tendo apresentado várias palestras, inclusive em eventos internacionais.