

ESTUDO COMPARATIVO DA DUREZA E DA TENACIDADE À FRATURA DE CORPOS DE Si_3N_4 APÓS SINTERIZAÇÃO E APÓS SINTERIZAÇÃO SEGUIDA DE PRENSAGEM ISOSTÁTICA À QUENTE

Cecilia C. Guedes e Silva¹, Ana Helena A. Bressiani² e José Carlos Bressiani²

cgsilva@net.ipen.br

¹Laboratório de Materiais – CTMSP – Estrada Sorocaba-Iperó, Km 12,5 - Iperó - SP

²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – Travessa R, 400, Cidade Universitária - São Paulo - SP

RESUMO

Neste trabalho estuda-se a variação dos valores de dureza e de tenacidade à fratura, determinados pelo método da impressão Vickers, de amostras de nitreto de silício aditivadas com La_2O_3 , Gd_2O_3 e Al_2O_3 . As amostras foram sinterizadas a 1750°C por 1 hora em atmosfera normal de N_2 e parte delas foi posteriormente prensada isostaticamente a 1700°C por 30 minutos, utilizando pressão de N_2 a 150 MPa. Efeitos microestruturais que exercem influência sobre as propriedades citadas, tais como porosidade, fases presentes, tamanho e forma dos grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ são discutidos.

Palavras-chaves: Si_3N_4 , sinterização, dureza e tenacidade

INTRODUÇÃO

Devido ao seu alto grau de ligações covalente e à sua alta pressão de vapor a temperaturas elevadas, é muito difícil a sinterização de Si_3N_4 via mecanismo de difusão em estado sólido⁽¹⁾. Como conseqüência, usa-se freqüentemente aditivos de sinterização em quantidades variáveis dependendo da técnica de fabricação utilizada. Estas técnicas compreendem: sinterização reativa (RBSN), prensagem a quente (HPSN), prensagem isostática a quente (HIPSN), sinterização assistida por pressão (GPSN) e sinterização normal (SSN)^{(1),(2)}. A sinterização reativa produz um material ainda poroso. Prensagem a quente, prensagem isostática a quente, sinterização

assistida por pressão e sinterização normal são as técnicas mais importantes do ponto de vista tecnológico, para a obtenção de Si_3N_4 denso, embora corpos produzidos pelas três primeiras técnicas apresentem melhores propriedades que aqueles produzidos por sinterização normal porque podem ser usadas menores quantidades de aditivos⁽¹⁾. Entretanto estes processos são mais onerosos e têm limitações quanto ao formato da peça a ser produzida⁽³⁾.

Neste trabalho, foram produzidos corpos densos de nitreto de silício por sinterização sem aplicação de pressão e por prensagem isostática a quente (HIP), utilizando óxidos de lantânio, gadolínio e alumínio como aditivos de sinterização. Como a aplicação direta de HIP é muito difícil devido à necessidade de encapsulamento das amostras, utilizou-se HIP após sinterização. Este tratamento deve remover a porosidade fechada dos componentes sinterizados, atingindo altos valores de densidade relativa⁽⁴⁾. Alguns efeitos da prensagem isostática a quente, como densidade, microestrutura, dureza e tenacidade são avaliados e comparados com os resultados da sinterização normal.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram usados como materiais de partida, Si_3N_4 (M11, Hermann C. Starck) com 92,7% de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e área de superfície específica de $14,5 \text{ m}^2/\text{g}$, Al_2O_3 (99,9% de pureza, A16 SG da Alcoa), La_2O_3 (99,9% de pureza, Sigma), concentrado de La_2O_3 (71,8% em La, IPEN) e Gd_2O_3 (99,9% de pureza, CDTN). Os pós foram misturados em moinho atritor durante 4 horas a 300 rpm, utilizando-se esferas, vaso e haste de Si_3N_4 e álcool isopropílico como meio líquido. Após moagem, foi realizada a secagem e a desaglomeração dos pós em peneira malha 100 (0,149 mm de abertura). As quatro composições estudadas são mostradas na Tabela I.

Posteriormente, foram compactadas pastilhas por prensagem uniaxial (50 MPa) e isostática a frio (200 MPa). Em seguida foi feita a sinterização em forno de resistência de grafite (Nukem GMBH 645) a 1750°C por 1 hora, com taxa de aquecimento e de resfriamento de aproximadamente $20^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de N_2 .

Com a finalidade de remover a porosidade residual presente nas amostras sinterizadas e obter maiores densidades, selecionou-se amostras sinterizadas de cada composição para serem prensadas isostaticamente a quente. A taxa de aquecimento

até o patamar de 30 minutos a 1700°C foi de 20°C/min e a pressão aplicada foi de 150 MPa.

Tabela I: Composições estudadas

Composição	%massa de Si ₃ N ₄	%massa de Al ₂ O ₃	%massa de La ₂ O ₃	%massa de concentrado de La ₂ O ₃	%massa de Gd ₂ O ₃
5A5L	90	5	5	-	-
5A5G	90	5	-	-	5
5A5LC	90	5	-	5	-
5ALG	90	5	2,5	-	2,5

As amostras foram caracterizadas quanto à densidade, pelo método de Arquimedes, fases formadas por difração de raios X, tamanho, forma e distribuição de grãos, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo que para isso foi realizado polimento e ataque químico com NaOH fundido a aproximadamente 400°C por 10 minutos em todas amostras. A razão de aspecto dos grãos (comprimento / largura) foi determinada por meio de um analisador de imagens acoplado a uma câmera de vídeo.

A dureza e a tenacidade à fratura foram determinadas pelo método da impressão Vickers, utilizando-se um microdurômetro com carga de 50 N e tempo de penetração de 15s. A tenacidade à fratura para o material denso foi calculada com base na equação de Antis, Chantikul e Marshall (A) ⁽⁵⁾ e corrigida quanto à porosidade utilizando-se a expressão (B)⁽⁶⁾.

$$K_{1c0} = 0.016 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (A)$$

$$K_{1c} = K_{1c0} \cdot e^{-bP} \quad (B)$$

onde:

$$H_V = \frac{P}{2a^2} \text{ Dureza Vickers (GPa)}^{(7)};$$

$$K_{1c} = \text{tenacidade à fratura do material (MPa.m}^{1/2}\text{)};$$

K_{1c0} = tenacidade à fratura do material denso ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$);

E = módulo de Young do material (GPa), sendo usado valores de 300 GPa para o material denso ⁽⁸⁾;

P = carga aplicada (N);

c = semi-diagonal da impressão Vickers + o comprimento da trinca (m);

a = semi-diagonal da impressão Vickers (m);

b = constante que toma valores no intervalo $7,1 \pm 0,5$ ⁽⁶⁾.

As trincas foram medidas com o auxílio de um microscópio óptico e de um analisador de imagem (LECO – 2001).

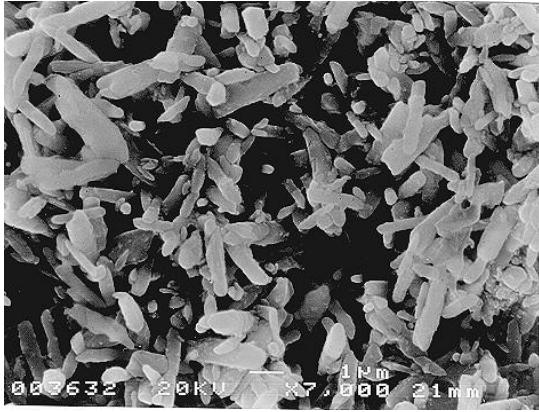
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como era esperado, o tratamento por prensagem isostática a quente levou a variações nos resultados de densidade, forma dos grãos, dureza e tenacidade à fratura. A densidade atingiu aumentos significativos (Tabela II) que são atribuídos à redução da porosidade fechada do material.

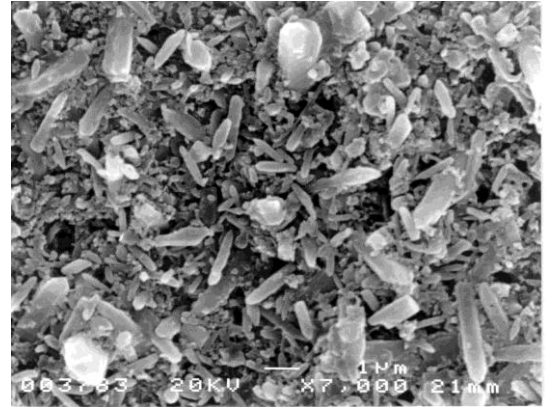
Tabela II – Densidade das amostras antes (ρ_s) e após (ρ_H) prensagem isostática a quente

amostra	ρ_s (g/cm^3)	ρ_H (g/cm^3)
5A5L	3,160	3,205
5A5G	3,055	3,103
5A5LC	3,147	3,219
5ALG	3,117	3,220

A partir da Figura 1, pode-se analisar a diferença de porosidade entre as amostras obtidas por sinterização normal e aquelas obtidas após prensagem isostática a quente, pois estas últimas apresentam uma estrutura de grãos mais interconectados exibindo pouca quantidade de poros pequenos.



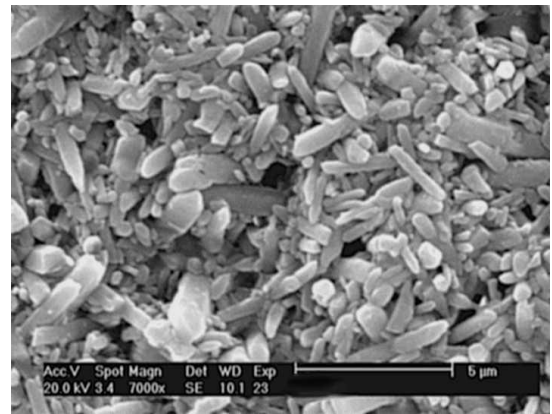
(a)



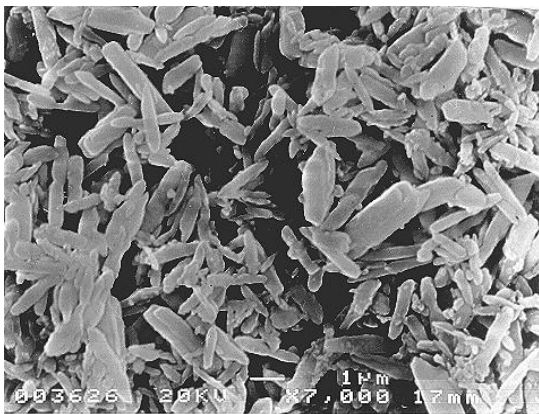
(e)



(b)



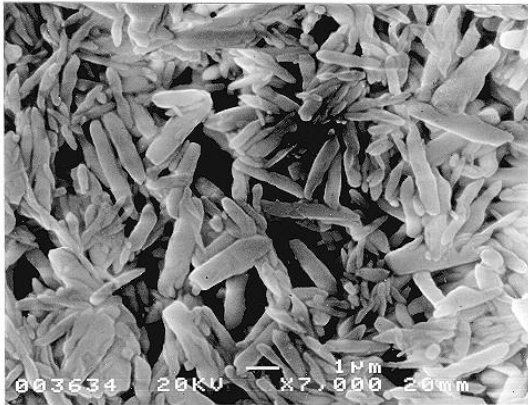
(f)



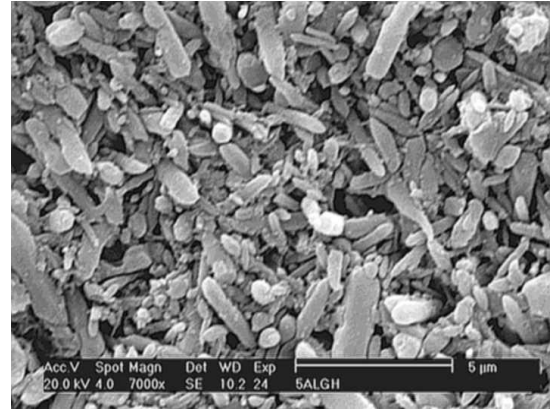
(c)



(g)



(d)



(h)

Figura 1: Micrografias eletrônicas de varredura por elétrons secundários das amostras (a) 5A5L, (b) 5A5G, (c) 5A5LC e (d) 5ALG obtidas por sinterização normal e das amostras (e) 5A5L, (f) 5A5G, (g) 5A5LC e (h) 5ALG obtidas por sinterização normal seguida de HIP.

Ainda com base na Figura 1, observa-se que os grãos das amostras que foram tratadas isostaticamente a quente são ligeiramente menores e mais arredondados, indicando que o tratamento térmico não alterou apenas a porosidade, mas também a forma dos grãos. Os dados da Tabela III confirmam este fato, mostrando que a razão de aspecto dos grãos (comprimento/diâmetro) das amostras tratadas na HIP é menor quando comparada com a razão de aspecto dos corpos sinterizados exclusivamente em atmosfera normal.

Tabela III – Razão de aspecto dos grãos antes (RA_S) e após HIP (RA_H)

amostra	RA_S	RA_H
5A5L	$2,41 \pm 0,76$	$1,99 \pm 0,57$
5A5G	$2,97 \pm 0,84$	$1,95 \pm 0,59$
5A5LC	$3,00 \pm 0,86$	$1,97 \pm 0,56$
5ALG	$3,12 \pm 0,98$	$1,78 \pm 0,55$

Os difratogramas de raios X (Figura 2) mostram que o tratamento térmico não levou à formação de outras fases nos contornos de grão, já que a única fase cristalina identificada foi β -Si₃N₄, tanto nas amostras obtidas por SSN como naquelas obtidas por SSN seguida de HIP.

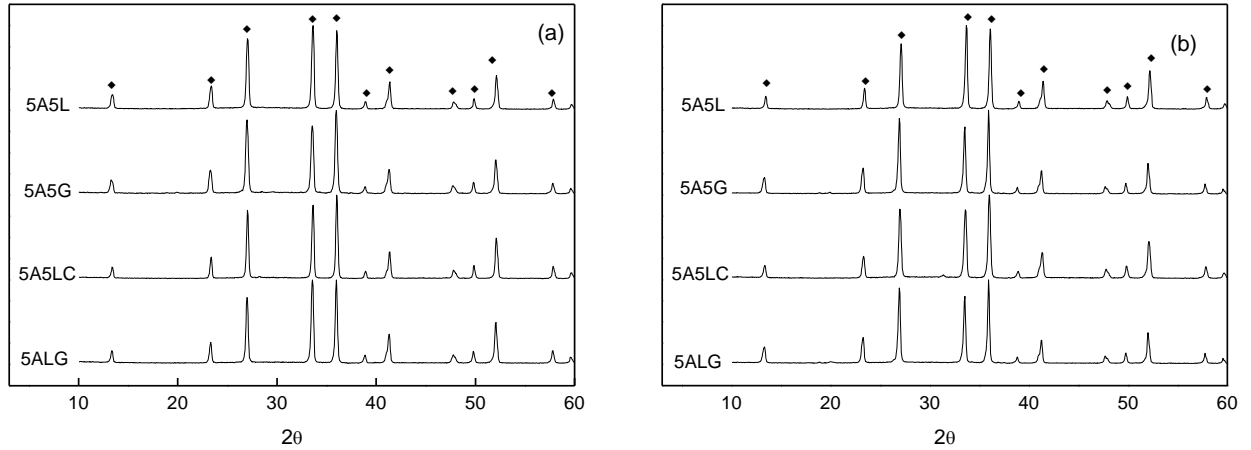


Figura 2: Difratogramas de raios X do centro das amostras (a) obtidas por SSN e (b) obtidas por SSN seguida de HIP - ♦, β -Si₃N₄

Comparando-se os dados da Tabela IV com os dados da Tabela II, observa-se que os valores de dureza estão bastante associados à densidade do material, levando a concluir que a prensagem isostática a quente é bastante eficiente para a produção de materiais com maior dureza.

Tabela IV: Valores de dureza (H_{VS} e H_{VH}) e de tenacidade à fratura (K_{1cS} e K_{1cH}) das amostras após sinterização e após prensagem isostática a quente, respectivamente

amostra	H_{VS} (GPa)	H_{VH} (GPa)	K_{1cS} (MPa.m ^{1/2})	K_{1cH} (MPa.m ^{1/2})
5A5L	13,8	14,6	4,05	3,62
5A5G	11,6	13,0	4,12	3,71
5A5LC	13,8	15,1	4,37	3,92
5ALG	13,1	15,6	4,11	3,81

Ao contrário do que se observou nos valores de dureza, a tenacidade à fratura diminui após HIP. Isto pode ocorrer devido a efeitos como: a) tensões térmicas introduzidas pelo próprio tratamento térmico e/ou diferenciais elevados de dilatação entre as fases preexistentes e possíveis fases cristalizadas e b) arredondamento dos grãos durante o tratamento térmico ⁽⁶⁾. Como, neste trabalho, não houve cristalização da fase amorfa após o tratamento por HIP, atribui-se a redução de K_{1c} ao arredondamento dos grãos, ou seja, à diminuição da razão de aspecto que é um fator de extrema influência sobre a tenacidade à fratura, pois é a forma dos grãos que determina a reorientação do plano da trinca. Grãos com baixa razão de aspecto diminuem a amplitude de deflexão da trinca, facilitando a propagação que é manifestada com a redução da tenacidade ⁽⁹⁾.

CONCLUSÕES

A prensagem isostática a quente influenciou não só a densidade do produto final, mas também o tamanho e a forma dos grãos, como observado pela variação da razão de aspecto.

Devido ao aumento de densidade, ocorreu um incremento nos valores de dureza do material prensado isostaticamente a quente e, em função da diminuição da razão de aspecto dos grãos de nitreto de silício, houve uma redução da tenacidade à fratura. Portanto, pode-se concluir que a prensagem isostática a quente, nas condições aqui empregadas, tende a gerar corpos com maiores valores de dureza, mas com menores valores de tenacidade à fratura.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro do PADCT/FINEP e CNPq. A Izabel R. Ruiz, a Cristiane A. B. Menezes, a Ana Elis L. Cláudio, a Selma L. Silva, a Lea Sarita Montagna e a Carlos Eduardo Teixeira.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. V.A. Izhevskiy, L.A. Gênova, J.C. Bressiani, *Cerâmica*, 45, 291 (1999) 5.
2. K.H. Jack, *J. Mater. Sci.*, 11 (1976) 1135.
3. W.A. Sanders, D.M. Mieskowski, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64 (1985) 304.

4. S.S. Kim, S. Baik, J. Am. Ceram. Soc., 74, 7 (1991) 1735.
5. G.R. Anstis,.; P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc., 64, 9 (1981) 533.
6. R.R.F. Silva, Cinética de sinterização e desgaste de pastilhas de corte do sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-CeO}_2\text{-Al}$, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, Portugal, 1994.
7. J.D. Filho, Efeito da adição do ferro e do silício na densificação, microestrutura e propriedades mecânicas do nitreto de silício, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1994.
8. W.A. Fate, J. Appl. Phys., 46, 6 (1975) 2375.
9. D.B. Marshall, J.E. Ritter, Ceram. Bull., 66, 2 (1987) 309.

COMPARATIVE STUDY OF HARDNESS AND FRACTURE TOUGHNESS OF
SINTERED Si_3N_4 AND PRE-SINTERED Si_3N_4 TREATED BY HIP

ABSTRACT

In this paper it was studied the change in the results of hardness and fracture toughness of silicon nitride samples with additions of La_2O_3 , Gd_2O_3 and Al_2O_3 . The samples were sintered at 1750°C for 1 hour under normal nitrogen atmosphere and some of them were isostatically pressed at 1700°C for 30 minutes under 150 MPa of nitrogen gas. Microstructural features such as porosity, present phases, grain size and shape which affect the hardness and fracture toughness, were analyzed.

Key words: Si_3N_4 , sintering, hardness, toughness