

ESTUDO PRÉVIO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NITRETO DE SILÍCIO SINTERIZADO COM ÓXIDOS DE ALUMÍNIO E CÉRIO.

Juliana Marchi, J.C. Bressiani e Ana Helena A. Bressiani
IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Travessa R, 400 – Cidade Universitária
05508-900 – São Paulo – SP – Brasil
e-mail: jmarchi@net.ipen.br
abressia@net.ipen.br

RESUMO

Neste trabalho, avalia-se as propriedades mecânicas a baixas temperaturas de composições de nitreto de silício sinterizadas a 1750°C/1hora com óxidos de cério e alumínio como aditivos de densificação. A microestrutura foi avaliada utilizando-se as técnicas de difratometria de raios-X, espectroscopia de energia dispersiva, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura à partir de elétrons retro-espalhados. Ensaios de dureza Vickers foram realizados com diferentes cargas (153,3 e 50 N) aplicadas perpendicularmente à superfície polida das amostras. Os resultados obtidos mostram que a dureza Vickers aumenta com a diminuição da carga aplicada e a tenacidade à fratura do material diminui com a diminuição da carga. Melhores resultados são obtidos para composições com maior quantidade de aditivos (maior densidade). Os valores de propriedades mecânicas e EDS se mostram pouco sensíveis a variação da distância em relação à borda das amostras.

PREVIOUS STUDIES OF MECHANICAL PROPERTIES OF SINTERED SILICON NITRIDE WITH ALUMINIUM AND CERIUM OXIDES

ABSTRACT

In this paper, the mechanical properties were evaluated under low temperatures of silicon nitride compositions sintered in 1750°C/1hour using aluminium and cerium oxides as densification additives. The microstructure was evaluated using the techniques of X-ray diffraction, energy dispersive spectroscopy, optical microscopy and scanning electron microscopy using back-scattered beam. Vickers hardness were done with different loads (153,3 and 50 N) applied perpendicularly to polished surface samples. The results aimed show that Vickers hardness rise with decrease of the load applied and the fracture toughness of material decrease with reduction of loading. Better results were obtained for composition with more quantity of additives (higher density). Mechanical and EDS values show themselves less sensitive to distance related to samples extremity variation.

1. Introdução

As cerâmicas avançadas têm mercado potencial muito forte, pois são responsáveis por aproximadamente 25% das vendas industriais, arrecadando anualmente um montante de 20,2 bilhões de dólares^[1]. Dentre as cerâmicas avançadas, destacam-se as com funções de engenharia, e, em especial, as com funções termo-mecânicas.

Nesta classe, as cerâmicas à base de nitreto de silício são amplamente estudadas, pois apresentam alta dureza, baixa densidade e estabilidade térmica e mecânica. São essenciais na aplicação de ferramentas de corte^[2,3], utensílios refratários, termopares e componentes e peças com resistência ao desgaste^[4,5], tais como bocais de foguete, turbinas a gás e peças de motores automotivos (material de revestimento para câmara de combustão, extremidades dos pistões, e nas engrenagens de carros de corrida; velas de ignição; aletas de turbinas do turboalimentador), pois promovem uma boa economia de combustível e baixa emissão de poluentes^[5].

A partir da segunda metade deste século, têm-se desenvolvido vários estudos de densificação do nitreto de silício, envolvendo novas rotas de processamento, aditivos de sinterização, desenvolvimento microestrutural e propriedades. Esse estudo é de fundamental importância para que sejam desenvolvidos melhores produtos, otimizando as suas características singulares.

Para que as cerâmicas de nitreto de silício possuam alta densidade após a sinterização, faz-se necessário o uso de aditivos formadores de fase líquida, em quantidades variáveis dependendo do processo de fabricação utilizado^[7,8]. O tipo e a quantidade de aditivos determinam a natureza e a quantidade das fases nos contornos de grão, que podem afetar a resistência mecânica a altas temperaturas.

A dureza de um material é definida como uma medida da reação de um material ao tipo de tensão imposta. Existem diversos métodos de ensaio de dureza (Brinell, Vickers, Rockwell e Knoop), tendo-se que a ponta de penetração de diamante é forçada contra a superfície da amostra, medindo-se a carga por unidade de área de impressão.

Os diferentes métodos de medidas de dureza podem fornecer informações úteis sobre as propriedades mecânicas de sistemas cerâmicos, incluindo campo de tensão, módulo de elasticidade, parâmetros de tenacidade à fratura e determinação das zonas de compressão na superfície. Permitem também estudos sobre início e propagação de trincas, e discussão sobre preparação, microestrutura e dureza de corpos cerâmicos^[9].

Os valores de tenacidade à fratura podem ser determinados de acordo com várias equações^[9,10], de acordo com a carga aplicada, o tipo de penetrador (em forma de esfera, cone ou pirâmide) e o tipo de impressão (medial/radiana ou Palmquist). Recentemente, desenvolveu-se uma equação para obtenção de valores independentes de tenacidade à fratura para materiais frágeis^[11], tendo como parâmetros a taxa de Poisson, o módulo de elasticidade e a dureza do material. A avaliação de K_{Ic} por este método torna-se promissora, uma vez que os valores obtidos são independentes das características do sistema utilizado.

O objetivo deste trabalho é o estudo das propriedades mecânicas a baixas temperaturas, do nitreto de silício sinterizado com alumina e óxido de cério como aditivos, visando a obtenção de materiais com alta resistência ao desgaste. As propriedades mecânicas são avaliadas por ensaios de dureza Vickers, a partir dos quais determina-se a tenacidade à fratura do material.

2. Materiais e Métodos

As matérias primas utilizadas foram: nitreto de silício (Si_3N_4 – M11 – H.C. Starck, Berlim, Alemanha) contendo 92,7 de α - Si_3N_4 ; alumina (Al_2O_3 – A16-SG e A16 UG, Alcoa) e óxido de cério (CeO_2 calcinado a $500^\circ\text{C}/1\text{h}$ a partir do hidróxido de cério 98% puro, Nuclemon). As composições estudadas foram homogeneizadas em atritor por 6 horas, com velocidade de 300 rpm, utilizando jarro, haste e esferas de Si_3N_4 e meio de moagem álcool isopropílico. Após a homogeneização, as composições foram secas em estufa a 100°C por 24 horas e o pó desaglomerado em almofariz de ágata e passado em peneira malha 200.

O pó foi compactado uniaxialmente, com pressão de 70MPa, em matriz metálica de 10 mm de diâmetro, e as pastilhas compactadas isostaticamente, com pressão de 200 MPa.

A sinterização foi realizada em forno de resistência de grafite, com taxa de aquecimento e temperatura de patamar controladas e atmosfera de nitrogênio. Utilizou-se cadinho de grafite revestido com nitreto de boro e cama de α - Si_3N_4 para evitar a decomposição do material devido as reações de equilíbrio do sistema.

As densidades das amostras sinterizadas foram avaliadas geometricamente e pelo método de Arquimedes. As pastilhas foram cortadas longitudinalmente para análise microestrutural. As técnicas utilizadas são: Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

O preparo das amostras envolve polimento em pastas de diamante de 15 a $1\ \mu\text{m}$. Durante esta etapa, as amostras são constantemente observadas em microscópio óptico, para o acompanhamento do processo de polimento, análise de riscos, poros e arrancamentos. As amostras polidas são observadas em MEV, obtendo-se micrografias à partir de elétrons retro-espalhados, para a observação da homogeneidade da mistura. A avaliação da proporção dos cátions presentes foi feita por EDS com tempos de 100 segundos em áreas selecionadas, mapeadas em função da menor distância em relação a uma das borda das amostras.

As propriedades mecânicas são avaliadas por ensaios de Dureza Vickers. O centro das impressões são mapeados em função da menor distância em relação a uma das bordas das amostras. Este procedimento foi feito para verificar a dependência dos valores de dureza em função desta distância até as bordas das amostras. Realizou-se aproximadamente 40 identificações em cada amostra polida, aplicando-se cargas de 150 N e 50 N perpendicularmente às superfícies polidas das amostras, mantida por 15 segundos. Com os dados relativos as diagonais das impressões e comprimento das trincas, calculou-se dureza Vickers (eq. 1) e tenacidade à fratura do material (eq.2) [11]. Os dados obtidos de EDS e propriedades mecânicas têm o objetivo de verificar uma possível migração dos cátions para a superfície das amostras e sua influência nos valores de dureza e tenacidade à fratura do material.

$$H_v = \frac{0,4635 \times P}{d^2} \text{ (GPa)} \quad (1)$$

H_v = dureza Vickers do material ; P = carga aplicada; d = semi-diagonal da impressão Vickers

$$K_{Ic} = \frac{\left(\frac{c}{18a}\right)^{-1,51}}{\left(\frac{H_v}{E\phi}\right)^{0,4} * \alpha} * \frac{H_v * a^{1/2}}{\phi} \text{ (MPa.m}^{1/2}\text{)}; \alpha = 14 \left[1 - 8 \left(\frac{4\nu - 0,5}{1 + \nu} \right)^4 \right] \quad (2)$$

K_{Ic} = tenacidade à fratura do material ; c = comprimento da trinca + semi-diagonal da impressão Vickers (m) ; a = semi-diagonal da impressão Vickers (m); E = Módulo de Elasticidade (Gpa) ϕ = fator de constricção (3) ν = taxa de Poisson

3. Resultados obtidos e discussão

As misturas foram avaliadas de acordo com a composição e com a distribuição do tamanho de partícula da alumina. Variou-se a porcentagem em peso das matérias primas de acordo com a Tabela I, mantendo a relação 3 Ce₂O₃: 1Al₂O₃. As composições C, D e E (série 1) foram feitas com alumina UG (diâmetro médio de 28,16 µm) e as composições H, I e J (série 2) foram feitas com alumina SG (diâmetro médio de 0,36 µm). As propriedades teóricas^[12] referente a cada composição foram calculadas através da regra das misturas, utilizando valores das propriedades do Ce₂O₃ (devido a redução) e do β-Si₃N₄.

Tabela I: Composição das misturas (% peso) e propriedades teóricas das misturas

| Compo sição | Si ₃ N ₄ | Ce ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Densidade (g/cm ³) | Módulo de elasticidade (Gpa) | Taxa de Poisson |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------|
| C e H | 90 | 7,5 | 2,5 | 3,32 | 288,87 | 0,2436 |
| D e I | 92,5 | 5,62 | 1,87 | 3,28 | 292,48 | 0,2427 |
| E e J | 95 | 3,75 | 1,25 | 3,24 | 296,22 | 0,2404 |

Os valores das densidades após as sinterizações realizadas em forno de resistência de grafite são apresentadas na tabela II.

Tabela II - Resultados obtidos para as diferentes composições após sinterização

| Série | Amostra | geométrica (%dt) | aparente (%dt) |
|-------|---------|------------------|----------------|
| 2 | C | 96,2 ± 0,7 | 96,6 ± 0,7 |
| 2 | D | 95,1 ± 0,2 | 95,2 ± 0,6 |
| 2 | E | 89,3 ± 0,9 | 89,7 ± 0,2 |
| 3 | H | 96,1 ± 0,3 | 96,6 ± 0,6 |
| 3 | I | 95,4 ± 0,2 | 95,0 ± 0,2 |
| 3 | J | 91,9 ± 2,4 | 90,5 ± 2,2 |

Observa-se que variação nas densidades das amostras em função da composição (% peso das matérias primas), indicando que a alumina menos reativa (UG) foi totalmente dissolvida na fase líquida, não alterando a composição desta em relação à formada com alumina A-16 SG.

As amostras de todas as composições foram analisadas por difração de raios-X, apresentando as fases β-Si₃N₄ e silicato de cério (Ce₅Si₃O₁₂N, Ce_{4,667}(SiO₄)₃ ou Ce₁₀(Si_{3,61}N_{0,39})₆O_{1,83}). As amostras com maior quantidade de CeO₂ adicionado apresentam, na borda, a fase Ce₂Si₂O₇. Os picos devido ao silicato de cério têm intensidade bastante reduzida, estando em maior quantidade nas superfícies das amostras. Isto indica uma possível migração dos cátions de cério para a superfície das amostras durante a sinterização, que pode ser mais acentuada nas amostras C e H.

A Figura 1 é um exemplo de micrografia obtida à partir de elétrons retro-espalhados em superfície polida (amostra H), revelando a boa distribuição da fase amorfa e homogeneização da mistura.

Exemplos de trincas provocadas por impressões Vickers nas amostras polidas são apresentados nas Figuras 2 a 6. As trincas foram observadas em microscópio óptico (Figura 2) e microscópio eletrônico de varredura (Figuras 4 e 6), para as duas cargas aplicadas. A propagação das trincas foi observada por MEV (Figuras 3 e 5).

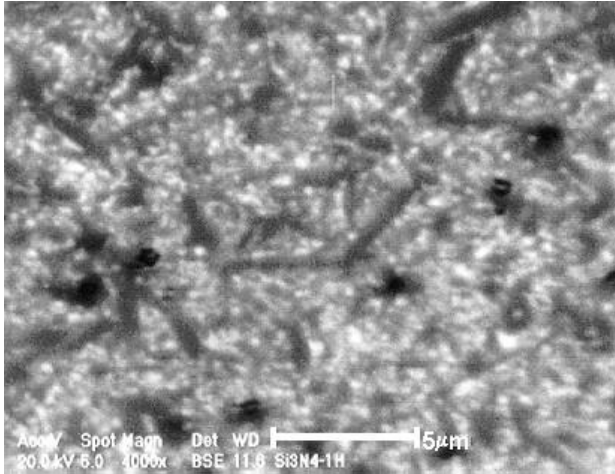


Figura 1: Micrografia eletrônica de varredura de amostra polida (1H) obtida a partir de elétrons retroespalhados

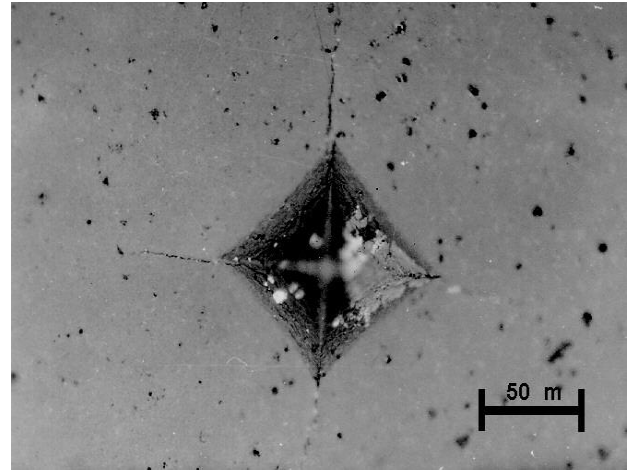


Figura 2: Micrografia óptica de impressão Vickers com carga de 50 N em superfície polida (amostra 1H)

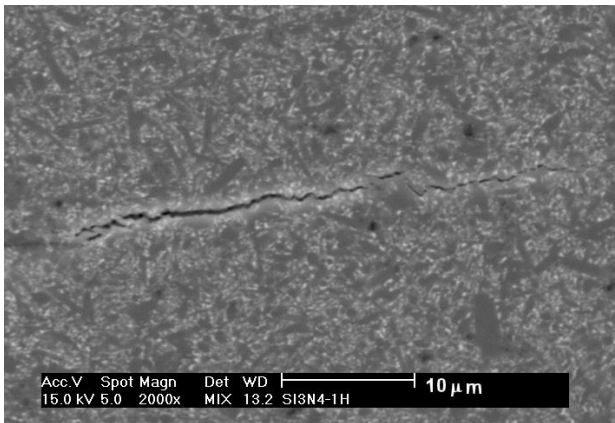


Figura 3: Micrografia eletrônica de varredura de propagação de trinca (carga de 50 N) em superfície polida (amostra 1H)

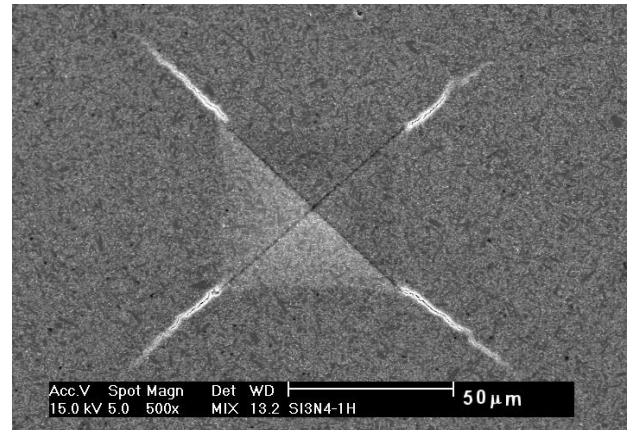


Figura 4: Micrografia eletrônica de varredura de impressão Vickers com carga de 50 N em superfície polida (amostra 1H)

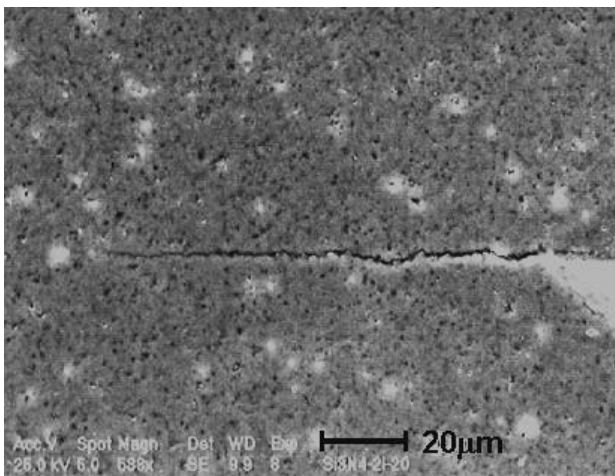


Figura 5: Micrografia eletrônica de varredura de propagação de trinca (carga de 153,3 N) em superfície polida (amostra 2I)

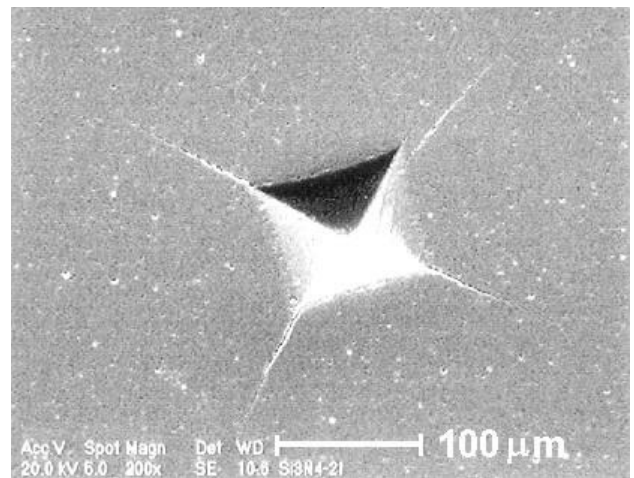


Figura 6: Micrografia eletrônica de varredura de impressão Vickers com carga de 153,3 N em superfície polida (amostra 2I)

)

A partir das impressões, mediu-se, por microscopia óptica, o comprimento das trincas (t) e as diagonais das impressões ($2d$) e obteve-se as médias para cada impressão. Para o cálculo da dureza [9] foi aplicada a equação (1) e para o cálculo da tenacidade à fratura [9] utilizou-se a equação (2).

Os resultados de dureza Vickers e tenacidade a fratura são apresentados na Tabela III, para as duas cargas aplicadas. Pode-se observar que os maiores valores são os das amostras que possuem densidades mais elevada, e não variam em função da granulometria da alumina.

Tabela III: Valores de propriedades mecânicas do material sinterizado

| Composição | Dureza (GPa) | K_{Ic} (MPa.m ^{1/2}) | Dureza (Gpa) | K_{Ic} (MPa.m ^{1/2}) |
|------------|---------------|-----------------------------------|---------------|-----------------------------------|
| | 153,3 N | 153,3 N | 50 N | 50 N |
| C | 14,2 ± 0,4 | 7,0 ± 0,5 | 15,1 ± 0,6 | 4,6 ± 0,2 |
| D | 13,6 ± 0,6 | 6,4 ± 0,6 | 14,3 ± 0,4 | 4,3 ± 0,3 |
| E | 11,3 ± 0,7 | 6,3 ± 0,5 | 11,8 ± 1,1 | 4,2 ± 0,5 |
| H | 14,6 ± 0,4 | 7,1 ± 0,8 | 16,1 ± 3,6 | 4,6 ± 0,6 |
| I | 13,8 ± 0,4 | 6,9 ± 1,9 | 14,8 ± 0,6 | 4,2 ± 0,3 |
| J | 11,2 ± 0,8 | 6,1 ± 0,3 | 11,7 ± 1,2 | 4,2 ± 0,5 |

Os valores encontrados de dureza e tenacidade à fratura estão de acordo com a literatura [13], evidenciando que, para o nitreto de silício, não há uma dependência da carga aplicada (maior de que 1,98 N) na dureza do material. As diferenças observadas são função do processamento, das técnicas de densificação e do uso de diferentes aditivos.

A Figura 7 apresenta os resultados de dureza e tenacidade à fratura, mapeados de acordo com a menor distância em relação à borda, para carga aplicada de 153,3 N. Analisando-se os resultados, a princípio observa-se uma dispersão em torno do valor médio, de modo que os valores apresentados na Tabela III são valores médios de todas as medidas. Observa-se que, para distâncias inferiores à 0,5 mm, não foi possível avaliar as propriedades mecânicas, pois as impressões ficaram muito deformadas. As Figuras 8 e 9 (coluna a) apresentam resultados semelhantes, porém com menor carga aplicada (50 N).

As Figuras 8 e 9 (coluna b) apresentam os resultados da porcentagem atômica dos cátions de cério e alumínio presentes, tabelados em função da menor distância em relação à borda. A Figura 10 é um exemplo de análise por EDS. Foram realizadas aproximadamente 13 contagens de cátions para cada amostra recoberta com ouro.

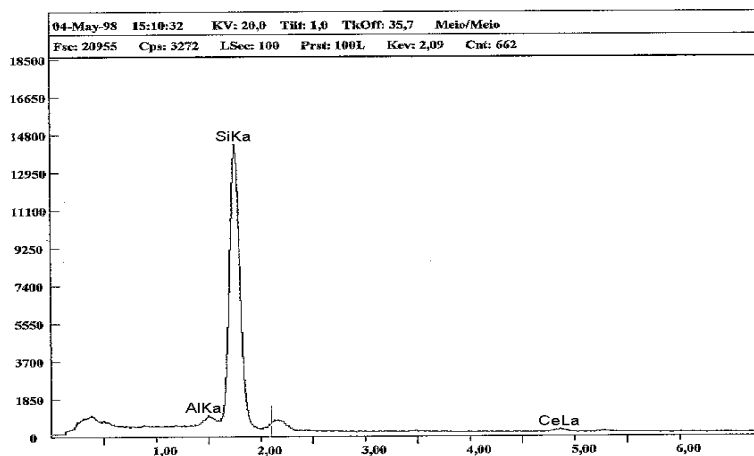


Figura 10: Espectro típico obtido por análise de energia dispersiva (EDS)

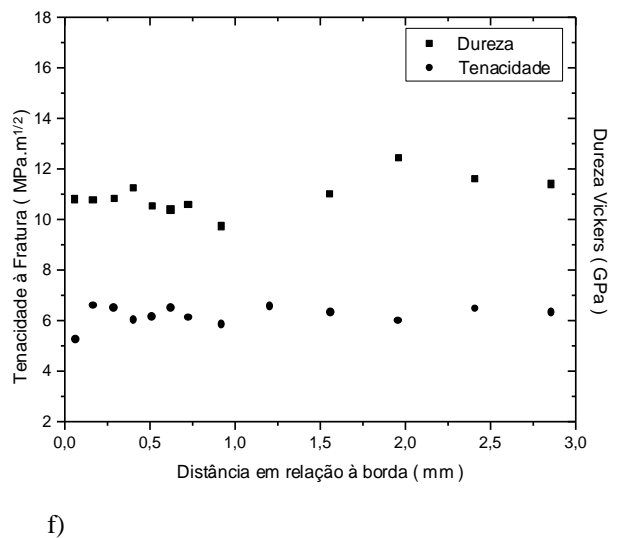
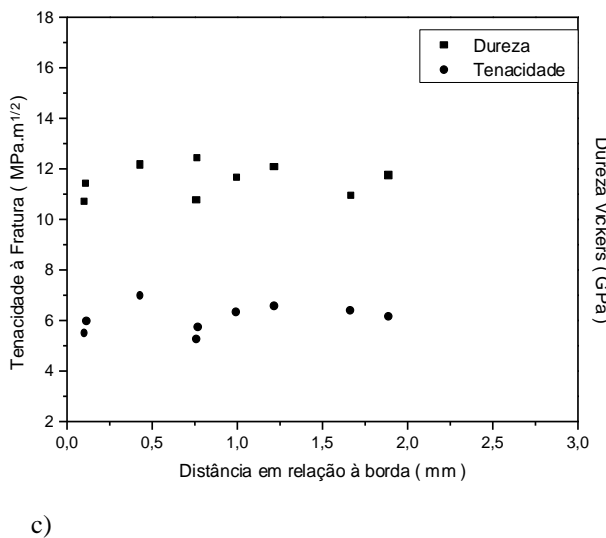
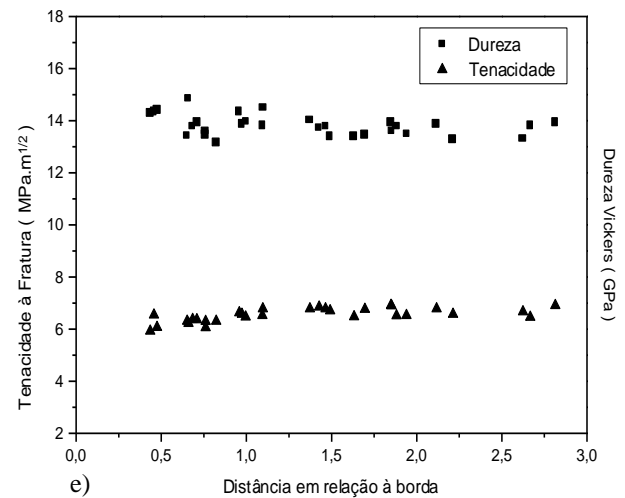
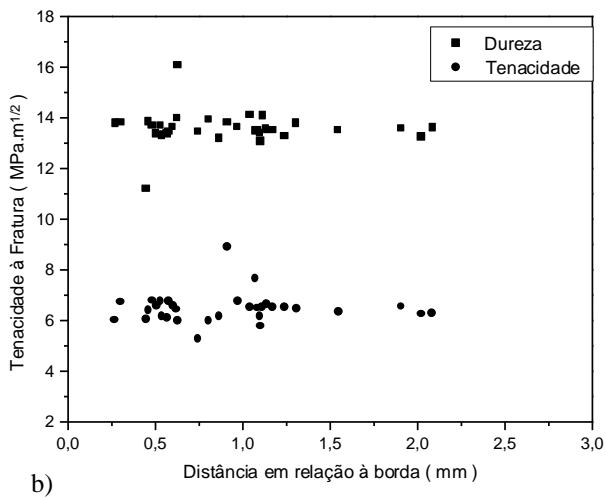
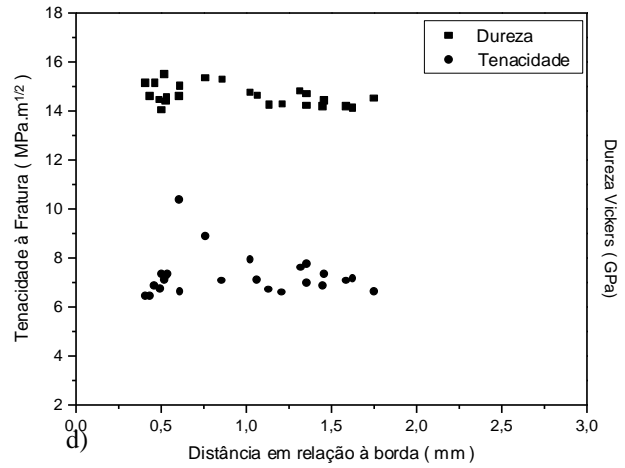
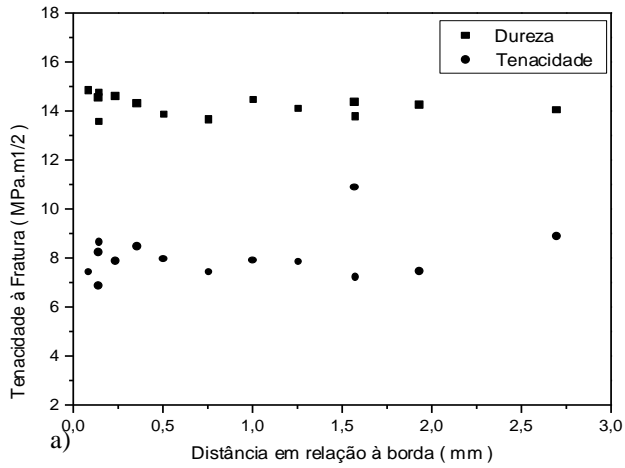


Figura 7: Valores de dureza e tenacidade à fratura obtidos em função da distância em relação a borda. a) amostra C; b) amostra D; c) amostra E; d) amostra H; e) amostra I; f) amostra J

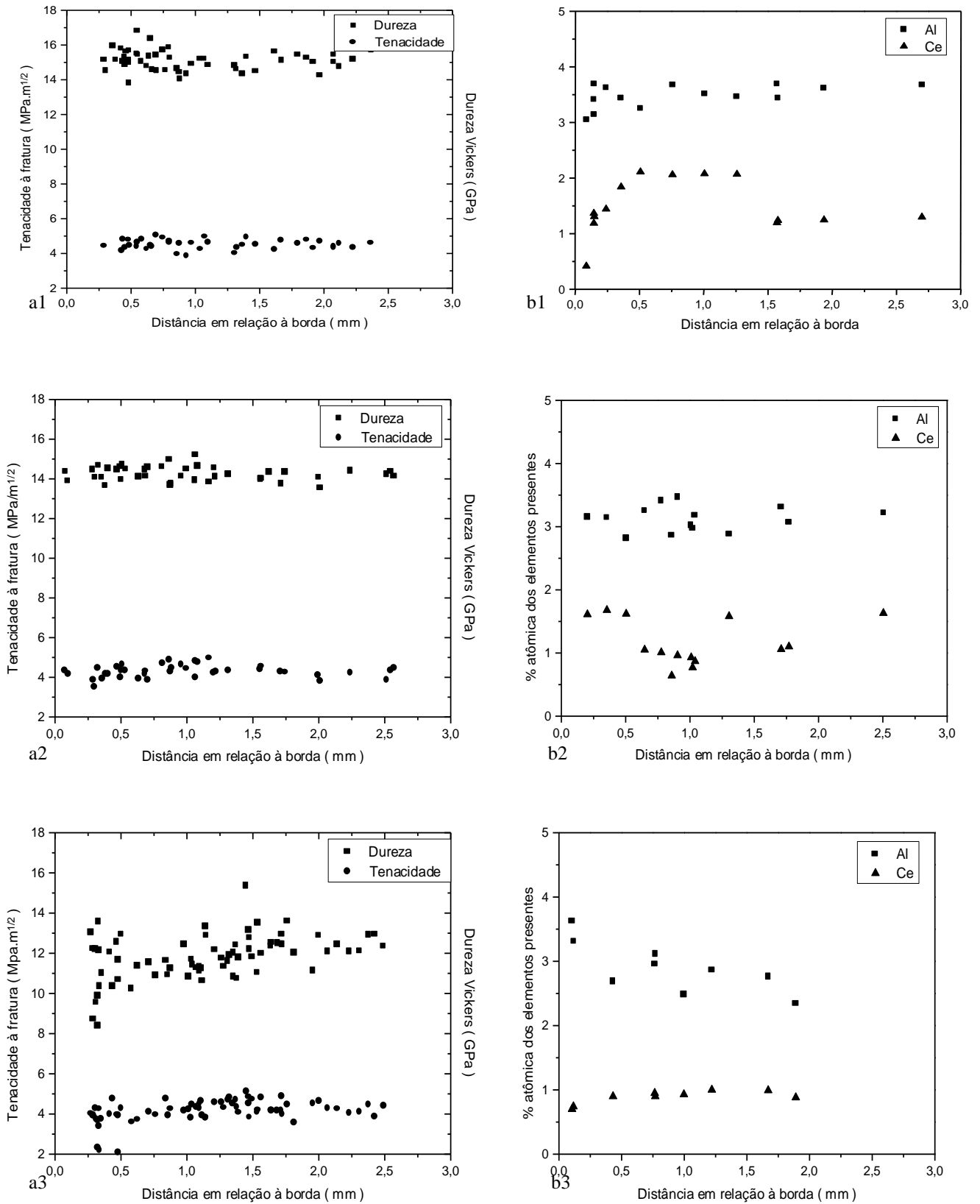


Figura 8: Valores obtidos em função da distância em relação à borda. (a): Dureza e tenacidade à fratura do material; (b): porcentagem atômica dos cátions de cério e alumínio presentes. O restante se refere a concentração atômica de silício. a1 e b1: amostra C; a2 e b2: amostra D; a3 e b3: amostra E.

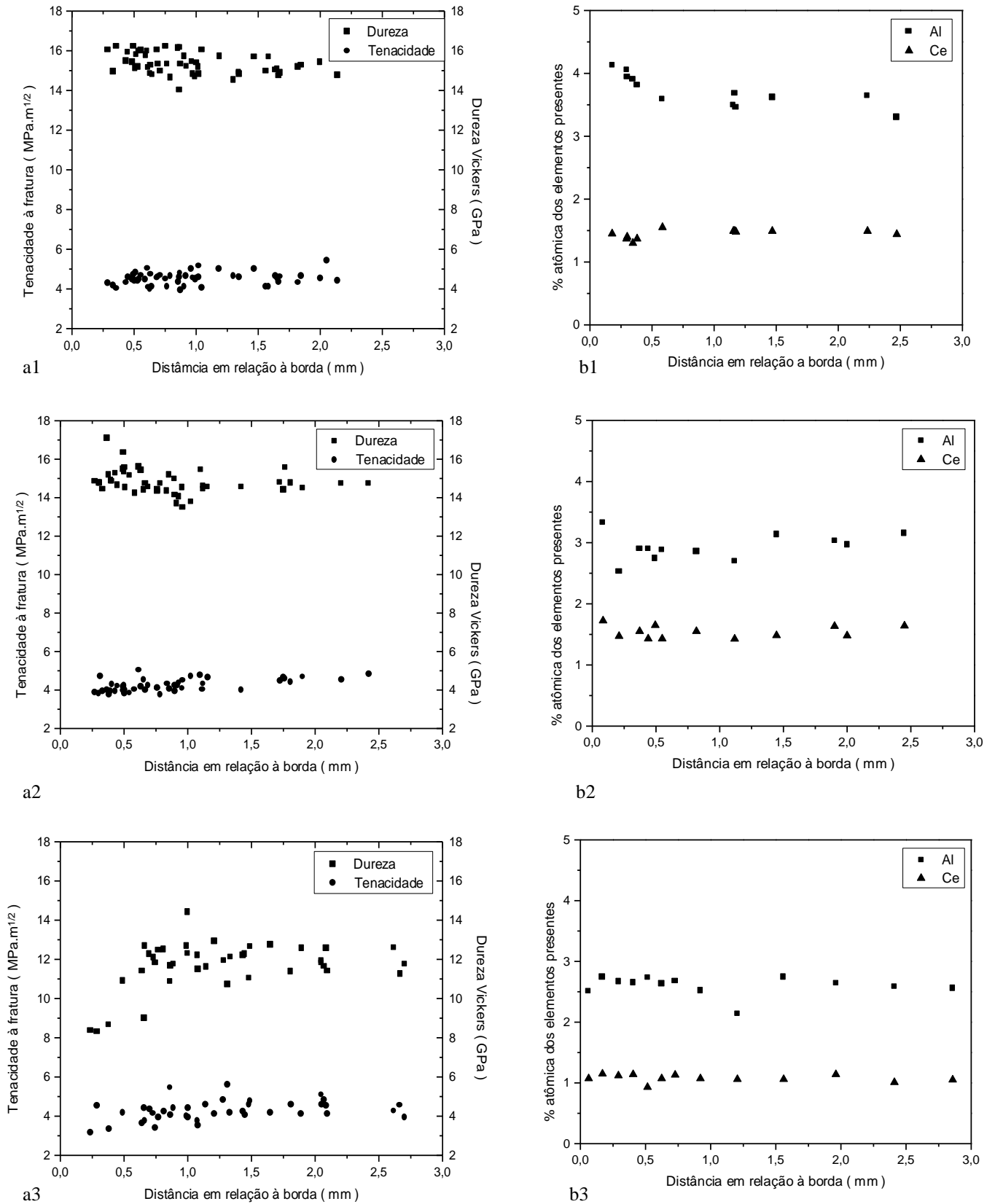


Figura 9: Valores obtidos em função da distância em relação à borda. (a): Dureza e tenacidade à fratura do material; (b): porcentagem atômica dos cátions de cério e alumínio presentes. O restante se refere a concentração atômica de silício. a1 e b1: amostra H; a2 e b2: amostra I; a3 e b3: amostra J

4. Conclusões

As amostras contendo 10% e 7,5% de aditivos apresentaram considerável densificação durante a sinterização sem aplicação de pressão.

Através da análise por difração de raios-X, pode-se observar que a fase predominante é β - Si_3N_4 . Além desta fase foi detectada a fase silicato de céria, com intensidade baixa e maior presença nas bordas das amostras, indicando uma possível migração dos cátions de cério para a superfície durante a sinterização.

As micrografias obtidas à partir de elétrons retroespalhados evidenciam a boa homogeneidade da mistura.

Os resultados de propriedades mecânicas revelam que maiores valores de dureza ocorrem quando a aplicação de menor carga (50N). Comparando-se os resultados de tenacidade à fratura, ocorre comportamento inverso: maiores valores são obtidos quando se aplica maior carga. Os valores de dureza e tenacidade têm comportamento semelhante em função da composição: maiores valores são obtidos para amostras contendo maiores quantidades de aditivos (90% peso de nitreto de silício) e que tem densidade mais elevada. Os melhores resultados foram obtidos para as amostras de composição H.

Para cada amostra, os resultados de EDS e propriedades mecânicas mostram uma dispersão dos valores em torno de um valor médio. Os resultados de EDS não mostram uma tendência clara para a concentração de Ce e Al, assim como para os valores de dureza e tenacidade à fratura, em função da distância em relação à borda. Portanto, não foi detectada migração dos cátions de aditivos de sinterização para a superfície das amostras.

5. Agradecimentos

PADCT- novos materiais, PRONEX e CNPq

6. Referências Bibliográficas

1. KENNEDY, K.; KALIK, S.; BULKLEY, A.; STEELE, A. – Mid-year economic forecast, 1995-1996 – Ceramic Industry (1996) – 25-57
2. GNESIN, G. G. & YAROSHENKO, V. P. – *Structure and characteristics of Si_3N_4 -based ceramic cutting tools* - Key Engineering Materials – volumes 89-91 - Silicon Nitride 93 – Trans Tech Publications – 1994
3. GOMES, J. R.; MIRANDA, A. S.; SILVA, R. F.; VIEIRA, J. R. – *Tribological properties of $\text{AlN-CeO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ cutting materials in unlubricated sliding against tool steel and cast iron* – Mater Sci and Eng A209 (1996) – 277-286M.
4. V. SWAIN - Materials Science and Technology – volume 11 – Structure and Properties of Ceramics – Cap. 3 – Nitride Ceramics – ed VCH – USA – 1996
5. POPPER, P. – *Applications of silicon nitride* - Key Engineering Materials – volumes 89-91 - Silicon Nitride 93 – Trans Tech Publications – 1994
6. UEKI, M.; SATO, Y. FUKUDA, K. – *Practical application of silicon nitride ceramics for sliding parts of rotary engine* - Key Engineering Materials – volumes 89-91 - Silicon Nitride 93 – Trans Tech Publications – 1994
7. KNUTSON-WEDEL, M.; FALK, L. K. L. ; EKSTROM - *Si_3N_4 ceramics formed with different metal oxide additives – control of microstructure and properties* - Key Engineering Materials – volumes 89-91 - Silicon Nitride 93 – Trans Tech Publications – 1994
8. CAMUSAI, N.; THOMPSON, D. P.; MANDAL, H. – *Effect of starting composition, type of rare-earth sintering additive and amount of liquid phase on $\alpha \leftrightarrow \beta$ sialon transformation* – J. Euro. Ceram. Soc (17) – 1997 – 599-613
9. McCOLM, I. J. – Ceramic Hardness – Ed. Plenum Press – New York, 1990
10. DUSZA, J. – Comparison of fracture toughness testing methods applied to $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Si}_3\text{N}_4$ -whisker system – Scripta Metall et Materialia (26) – 1992 – 337-342
11. LIANG, K. L. ; ORANGE, G. ; FANTOZZI, G. – Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials – J. Mater. Sci. 25, 1990, 207-214
12. Engineered Materials Handbook – vol 4- ceramic and glasses – ASM International
13. CHOI, H.J.; KIM, K.M.; LEE, J.G. – Effect of amount and composition of additives on the fracture toughness of silicon nitride – J. Mater. Sci. Letter (15) – 1996 – 375-377