

SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE NITRETO DE SILÍCIO COM ADIÇÃO DE CONCENTRADO DE TERRAS RARAS

IZABEL RAMOS RUIZ e JOSÉ CARLOS BRESSIANI
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN
Travessa R, 400 - Cidade Universitária
CEP 05508-900 São Paulo - SP

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a sinterização de cerâmicas à base de Si_3N_4 com aditivos formadores de fase líquida. Foram obtidas amostras com adições de Al_2O_3 , AlN , para formar SiAlON com 5, 10, 15 e 20 % em equivalentes de Al e 5 % em massa de concentrado de terras raras. Os resultados mostram que o aumento da concentração de Al proporciona maiores densidades e transformação da fase α para β . Para taxas de aquecimento de $40^\circ\text{C}/\text{min}$ ocorreu um aumento na densidade final. Obteve-se maior densidade para amostras sinterizadas a 1700°C por 30 minutos.

Palavras Chaves: Cerâmicas Covalentes, SiAlON , Sinterização.

ABSTRACT

In this paper, sintering of Si_3N_4 -based ceramics that use additives to form liquid phase were studied. Samples with added Al_2O_3 and AlN were obtained to form SiAlON with 5, 10, 15 and 20 eq % of Al and 5 wt% of rare earth concentrates. The results show that an increase of Al concentration leads to higher densities and $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation. Final density improvement occurs if a heating rate of $40^\circ\text{C}/\text{min}$ is adopted. Higher density was reached for samples sintered at 1700°C during 30 min.

Key Words: Covalent Ceramics, SiAlON , Sintering.

INTRODUÇÃO

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

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

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

A sinterabilidade do SiAlON pode ser sensivelmente aumentada com adições de Y_2O_3 , CeO_2

e outras terras raras^[7]. O controle dos aditivos permite a obtenção de corpos densos apenas com sinterização normal, isto é, sem aplicação de pressão^[6,8]. Neste trabalho estudou-se a influência da adição de concentrado de terras raras, contendo 89% de Y_2O_3 , no SiAlON .

MATERIAIS E MÉTODOS

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

O pó foi conformado na forma de pastilhas com aproximadamente 7 mm de diâmetro e 10 mm de altura, por meio de prensagem uniaxial (50 MPa) e isostática a frio (200 MPa), após o que determinou-se a densidade a verde.

Para estudar o comportamento de densificação do material, mediu-se a variação dimensional ($\Delta L/L_0$) em um dilatômetro NETZSCH, com resistência de grafite e em atmosfera de nitrogênio. Variou-se além da

composição, a taxa de aquecimento (5, 20 e 40 °C/min), a temperatura final de aquecimento (1700 e 1750 °C) e tempo de patamar (15, 30 e 60 minutos). Estes dados estão apresentados na Tabela II.

Após os ensaios de dilatometria, determinou-se a densidade pelo método de Arquimedes e as fases presentes por difração de raios X (CuK α).

Tabela I - Composição das amostras estudadas

| Amostra | Si ₃ N ₄ (%massa) | AlN (%massa) | Al ₂ O ₃ (%massa) | (CTR) ₂ O ₃ (%massa) |
|---------------|--|-----------------|--|---|
| β 5-C5 | 89,150 | 3,583 | 2,267 | 5,000 |
| β 10-C5 | 83,073 | 5,312 | 6,615 | 5,000 |
| β 15-C5 | 77,193 | 6,984 | 10,823 | 5,000 |
| β 20-C5 | 71,502 | 8,602 | 14,896 | 5,000 |

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

| Amostra | Temperatura (°C) | Velocidade de Aquecimento (°C/min) | Tempo de patamar (min) |
|-----------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| 3 β 5-C5 | 1700 | 20 | 60 |
| 4 β 5-C5 | 1750 | 20 | 60 |
| 6 β 5-C5 | 1750 | 40 | 60 |
| 7 β 5-C5 | 1700 | 20 | 30 |
| 8 β 5-C5 | 1700 | 20 | 15 |
| 9 β 5-C5 | 1750 | 5 | 60 |
| 2 β 10-C5 | 1700 | 20 | 60 |
| 2 β 15-C5 | 1700 | 20 | 60 |
| 2 β 20-C5 | 1700 | 20 | 60 |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Influência da Composição na Densificação.

Para estudar a influência da concentração de dopantes foram realizados ensaios a 1700 °C por 60 minutos, com taxa de aquecimento de 20 °C/min, para as amostras contendo 5, 10, 15 e 20 % em equivalentes de Al e 5 % em massa de (CTR)₂O₃. As concentrações destas amostras estão apresentadas na Tabela I.

As curvas de densificação para algumas destas amostras estão apresentadas na Figura 1, onde se pode observar que no aquecimento todas as amostras tiveram comportamento muito semelhante e na temperatura de 1700 °C as amostras com 15 e 20 % em equivalentes de Al tiveram variação de comprimento ($\Delta L/L_0$) mais acentuado. Observando-se os resultados da densidade, Tabela III, nota-se que com o aumento da quantidade de Al₂O₃ adicionado, ocorre maior densificação.

Nos difratogramas de raios X apresentados na Figura 2, observa-se que a amostra com 5 % em equivalentes de Al apresenta ainda uma certa quantidade de fase α e que esta, praticamente desaparece com o aumento da concentração de Al.

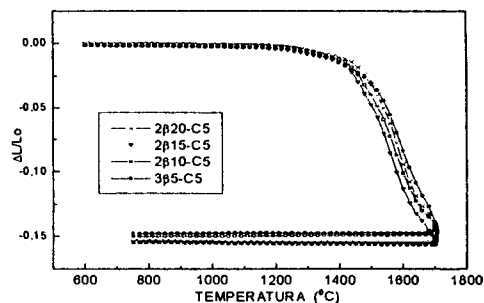


Figura 1 - Curvas $\Delta L/L_0$ das amostras com diferentes composições, sinterizadas a 1700°C.

Tabela III - Variação da densidade em função da concentração, para as amostras sinterizadas a 1700 °C por 60 minutos

| Amostra | %perda de massa | % da densidade teórica |
|-----------------|-----------------|------------------------|
| 3 β 5-C5 | 2,48 | 93,27 |
| 2 β 10-C5 | 2,41 | 97,55 |
| 2 β 15-C5 | 2,5 | 98,46 |
| 2 β 20-C5 | - | 98,91 |

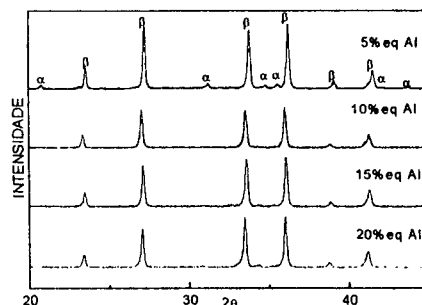


Figura 2 - difratogramas de raios X das amostras com diferentes concentrações, sinterizadas a 1700°C por 60 minutos.

Varição da Velocidade de Aquecimento. As curvas de densificação para diferentes taxas de aquecimento encontram-se na Figura 3. As amostras aquecidas a 20 e 40 °C/min são semelhantes, já na amostra aquecida a velocidade mais lenta fica evidenciado uma pequena inflexão no intervalo de temperatura de aproximadamente 1200 a 1440 °C, devido provavelmente, à formação de fase líquida envolvendo os óxidos (Al₂O₃, SiO₂ e (TR)₂O₃) e a região de maior densificação ocorreu a temperaturas mais baixas que nas outras amostras. Porém, quando se observa a densidade final, apresentada na Tabela IV, nota-se que a amostra sinterizada a 40 °C/min apresentou maior densidade e menor perda de massa. Após a sinterização, independente da velocidade de aquecimento, houve transformação praticamente total, da fase α para a fase β (Figura 4).

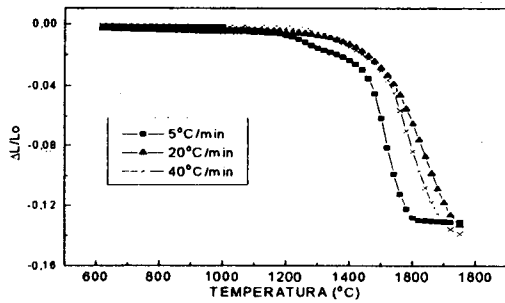


Figura 3 - Curvas $\Delta L/L_0$ das amostras, contendo 5% em equivalentes de Al, sinterizadas a 1750 °C com diferentes velocidades de aquecimento.

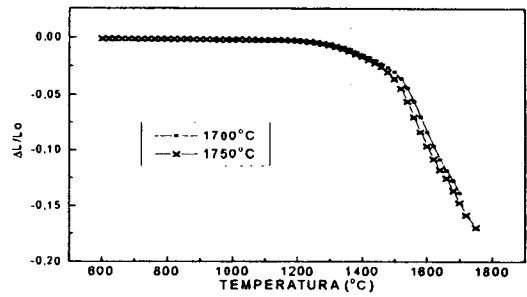


Figura 5 - Curvas de $\Delta L/L_0$ das amostras contendo 5% em equivalentes de Al, sinterizadas a diferentes temperaturas.

Tabela IV - Velocidade de aquecimento, perda de massa e porcentagem da densidade teórica

| Amostra | Velocidade de aquecimento (°C/min) | % perda de massa | % densidade teórica |
|---------|------------------------------------|------------------|---------------------|
| 9β5-C5 | 5 | 2,99 | 94,19 |
| 4β5-C5 | 20 | 3,34 | 92,35 |
| 6β5-C5 | 40 | 2,84 | 96,94 |

Tabela V - Variação da densidade das amostras em função da temperatura final de sinterização

| Amostra | Temperatura (°C) | % perda de massa | % densidade teórica |
|---------|------------------|------------------|---------------------|
| 3β5-C5 | 1700 | 2,48 | 93,27 |
| 4β5-C5 | 1750 | 3,34 | 92,35 |

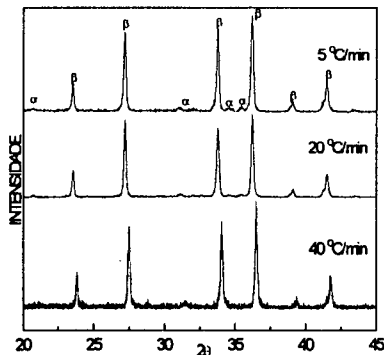


Figura 4 - Difratogramas de raios X das amostras contendo 5% eq de Al, sinterizadas a 1750 °C a diferentes velocidades de aquecimento.

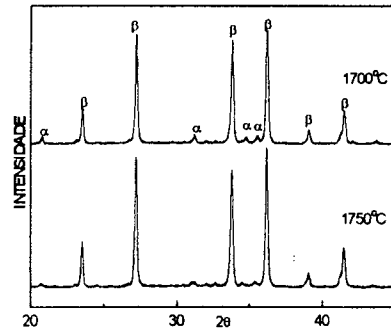


Figura 6 - Difratogramas de raios X das amostras contendo 5% eq de Al, sinterizadas a diferentes temperaturas.

Varição da Temperatura Final de Sinterização. A Figura 5 apresenta as curvas de densificação das amostras sinterizadas a 1700 e 1750°C por 60 minutos, com velocidade de aquecimento de 20 °C/min. Para estas amostras, as curvas de retração são praticamente idênticas, com pequena retração acima de 1700 °C. Com relação à densidade, observa-se na Tabela V, que a amostra sinterizada a 1750 °C apresenta menor densidade e maior perda de massa, devido à decomposição do Si_3N_4 . Por outro lado, nesta amostra houve maior transformação da fase α para a fase β (Figura 6).

Influência do Tempo de Sinterização. Os tempos estudados foram 15, 30 e 60 minutos, na temperatura de 1700 °C. As curvas (Figura 7) mostram que o comportamento de retração é praticamente o mesmo, embora a amostra que permaneceu 30 minutos a 1700 °C tenha apresentado maior densidade (Tabela VI). Na Figura 8 observa-se que com o aumento do tempo de sinterização, ocorre um aumento de fase β formada.

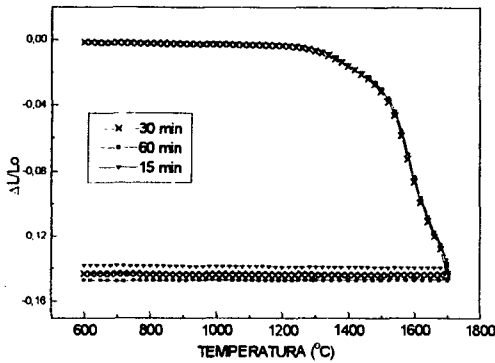


Figura 7 - Curvas de $\Delta L/L_0$ das amostras sinterizadas a 1700 °C em diferentes tempos.

Tabela VI - Variação da densidade das amostras em função do tempo de sinterização a 1700 °C

| Amostras | Tempo de patamar (min) | %perda de massa | % Densidade teórica |
|----------|------------------------|-----------------|---------------------|
| 8β5-c5 | 15 | 1,95 | 87,77 |
| 7β5-c5 | 30 | 2,31 | 95,11 |
| 3β5-c5 | 60 | 2,48 | 93,27 |

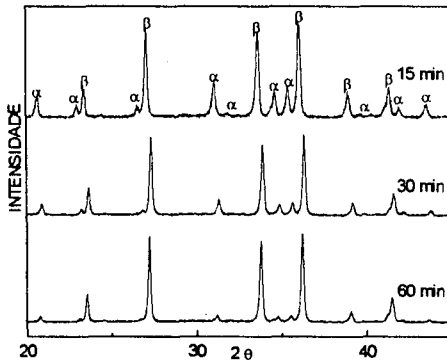


Figura 8 - Difratogramas de raios X das amostras contendo 5 % eq de Al, sinterizadas a 1700 °C por diferentes tempos

CONCLUSÕES

A adição de concentrado de terras raras permitiu a obtenção de SiAlON, por sinterização sem aplicação de pressão, com densidades maiores que 98% da densidade teórica.

A densificação e formação de fase β aumenta com o acréscimo da concentração de Al.

A velocidade de aquecimento influencia na densidade final, mas não na quantidade de fase transformada após a sinterização.

Na temperatura de 1700 °C houve menor perda de massa e maior densidade final que a 1750 °C.

No tempo de 30 minutos a 1700 °C obteve-se os melhores resultados de densidade, mas a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ não se completou.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro do PADCT / FINEP e CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - VICENZINI, P. 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).
- [2] - KNUTSON-WEDEL, M.; FALK, L. K. L. and EKSTRÖM, T.. Si₃N₄ Ceramics Formed with Different Metal Oxide Additives-Control of Microstructure and Properties. Key Engineering Materials. V. 89-91. p 153-57. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland (1994).
- [3] - DUAILIBI, J. F.; RESENDE, D. T. e BRESSIANI, J. C.. Efeito da Adição de Ferro na Densificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas do Nitreto de Silício Sinterizado a Baixas Pressões. Cerâmica (271) 110-14 - Set/Out 1995.
- [4] - KUZJUKEVICS, and ISHIZAKI, K.. Sintering of Silicon Nitride with YAlO₃ Additive. J. Am. Ceram. Soc. 76 [9] 2373-75 (1993).
- [5] - OYAMA, Y.. Solid Solution in the Ternary System, Si₃N₄-AlN-Al₂O₃. Japan. J. Appl. Phys., 11 (1972) 750-51.
- [6] - DREW, R. A. L.. Sialon Nitride and Sialon Ceramics - A Review. Can. Metall. Q., 27 [1], 59-64 (1988).
- [7] - SUGIYAMA, N.; UKYO, Y. and WADA, S.. Phase Relations between α - and β - Sialons in Si₃N₄ (SiO₂) - AlN - Y₂O₃ System. J. Ceram. Soc. of Japan, 101 [7] 729-32 (1993).
- [8] - KIM, N-K.; KIM, D-Y.; KRANZMANN, A.; BISCHOFF, E. and KANG, S-J. L.. Variation of Aluminium Concentration in β -sialon Grains Formed During Liquid-phase Sintering of Si₃N₄-Al₂O₃-Nd₂O₃. J. Mat. Sci.. 28 (1993) 4355-58.