

## INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA DA ALUMINA NA DENSIFICAÇÃO DO NITRETO DE SILÍCIO SINTERIZADO COM ALUMINA E CÉRIA

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

### RESUMO

*Neste trabalho, são utilizados óxidos de cério e de alumínio como aditivos formadores de fase líquida, auxiliando a densificação do nitreto de silício. Utilizou-se alumina proveniente da Alcoa com duas distribuições de tamanho de partícula diferentes, com teores de pureza de aproximadamente 99,8%. Foi estudada sua influência sobre a densidade, microestrutura e propriedades mecânicas do material sinterizado. As densidades das amostras foram determinadas geometricamente e pelo método de Arquimedes. A microestrutura foi analisada por DRX, EDS e MEV (em superfícies polidas e polidas/quimicamente atacadas). Foram realizados ensaios de dureza Vickers e tenacidade à fratura para a determinação das propriedades mecânicas do material. Os resultados revelam que o tamanho de partícula da alumina não interfere na densificação do nitreto de silício sinterizado, sendo a variação microestrutural devido somente a diferentes composições.*

Descritores: nitreto de silício, sinterização, aditivos

### INTRODUÇÃO

O nitreto de silício é um material cerâmico que possui baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta resistência mecânica a temperaturas elevadas, estabilidade nas condições de choque térmico e baixo coeficiente de atrito<sup>(1,2)</sup>. Pode ser utilizado para fins estruturais e diversas outras aplicações, tais como: ferramentas de corte<sup>(3)</sup>, componentes eletrônicos (semicondutores e sensores), refratários (fornos e trocadores de calor) e componentes de motores automotivos: aletas de turbinas do turbo-alimentador, extremidades dos pistões, velas de ignição, revestimento para câmara de combustão<sup>(4)</sup> e peças mais compactas de motores para revestimento nas engrenagens de carros de corrida<sup>(5)</sup>.

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<sup>(6,7)</sup>. O mecanismo de sinterização

envolve a solução-reprecipitação de cristais de nitreto, acompanhada pela transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>(8)</sup>

A microestrutura controla todas as propriedades físicas e termomecânicas de cerâmicas à base de nitreto de silício<sup>(9)</sup>. É necessário, portanto, otimizar a quantidade de aditivos de sinterização<sup>(10,11)</sup>, além de utilizar ciclos de sinterização capazes de produzir microestruturas altamente homogêneas e com propriedades otimizadas.

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência do tamanho de partícula da alumina sobre a densidade, microestrutura e propriedades mecânicas do nitreto de silício sinterizado com alumina e céria.

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As matérias primas utilizadas foram: nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  – M11 – H.C. Starck, Berlim, Alemanha) contendo 92,7% de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  inicial; alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Alcoa, A16-SG e A16 UG) e céria ( $\text{CeO}_2$  – calcinado a 500° C/1h<sup>(12)</sup>) a partir do hidróxido de cério 98% puro proveniente da extinta Nuclemon).

As composições estudadas (Tabela I) foram homogêneas em atritor por 6 horas, em meio alcoólico. O pó foi compactado uniaxialmente, com pressão de 70 MPa, em matriz metálica de 10 mm de diâmetro, e as pastilhas prensadas isostaticamente a uma pressão de 200 MPa.

A sinterização sem pressão foi realizada em forno de resistência de grafite, utilizando cadinho de grafite revestido de nitreto de boro, cama protetora de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e atmosfera dinâmica de nitrogênio. Foram mantidas taxa de aquecimento de 15°C/min e temperatura de patamar de 1750°C por 1 hora. As densidades das amostras sinterizadas foram avaliadas geometricamente e pelo método de Arquimedes.

A análise microestrutural das pastilhas foi feita por DRX, MEV e EDS. A preparação envolve polimento das amostras, utilizando pastas de diamante de diferentes granulometrias, desde 15 até 1  $\mu\text{m}$ . As amostras foram observadas em MEV, obtendo-se micrografias a partir de elétrons retro-espalhados, para a observação da homogeneidade das amostras e distribuição dos elementos presentes.

O ataque químico foi feito utilizando hidróxido de sódio a 450° C para a eliminação da fase vítrea, e as

amostras foram novamente observadas em MEV, obtendo-se, então, micrografias a partir de elétrons secundários. Pode-se observar o formato dos grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A distribuição de tamanhos de grãos foi estimada utilizando-se o analisador de imagem Quantikov<sup>(13)</sup>, executado em Windows.

Foram realizadas dez identações nas superfícies polidas das amostras, para avaliação da dureza Vickers e tenacidade à fratura do material. Foi aplicada uma carga de 153,3N, perpendicular à superfície da amostra, mantida por 15 segundos. As identações foram observadas por MEV (elétrons retroespalhados).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

As densidades teóricas das misturas foram avaliadas de acordo com a Tabela I. A relação entre  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi mantida constante em 3:1

Tabela I: Composição das misturas (% peso)

Compo sição	Tipo da $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ce}_2\text{O}_3$ <sup>(d)</sup>	Densidade teórica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
C	UG	90	2,5	7,5	3,32
D	UG	92,5	1,87	5,62	3,28
E	UG	95	1,25	3,75	3,24
H	SG	90	2,5	7,5	3,32
I	SG	92,5	1,87	5,62	3,28
J	SG	95	1,25	3,75	3,24

(d) - Considerou-se a redução do óxido de cério conforme a equação (A)  
 $2 \text{CeO}_2 \rightarrow 1 \text{Ce}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2$  (A)

A determinação dos diâmetros médios de partículas das matérias primas e das misturas foram realizados pelos métodos de sedimentação e emissão de laser, respectivamente. A Tabela II e a Figura 1 apresentam os resultados obtidos. Pode-se observar que o diâmetro médio de partículas das duas aluminas utilizadas é bem diferente, porém todas as composições estudadas apresentam, após homogeneização, diâmetro médio igual a  $0,24\mu\text{m}$ . Este valor foi confirmado por Microscopia Eletrônica de Transmissão de pós referentes a uma das misturas estudadas, onde a quantificação das partículas por Quantikov levou a um diâmetro médio de  $0,2 \pm 0,2\mu\text{m}$ .

Tabela II: Diâmetro médio de partículas das matérias primas utilizadas

Material	Condições	$\phi$ médio ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$ A16-SG	Moída	0,36
$\text{Al}_2\text{O}_3$ A16-UG	Não moída	28,2
$\text{Si}_3\text{N}_4$ M11	-	0,51
$\text{CeO}_2$	Calcinado 500°C/1h	1,94

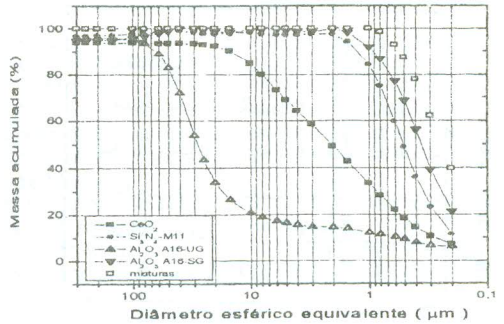


Figura 1: Distribuição do tamanho médio de partículas das matérias primas e das misturas estudadas

Os valores das densidades após a sinterização, perda de massa e porosidade são apresentados na Tabela III.

Tabela III: Resultados obtidos após a sinterização

Amostra	d aparente (%dt)	d geométrica (%dt)	$\delta m$ (%)	Porosidade (%)
C	$96,6 \pm 0,7$	$96,2 \pm 0,7$	5,5	$0,09 \pm 0$
D	$95,2 \pm 0,6$	$95,1 \pm 0,2$	5,9	$0,72 \pm 0,5$
E	$89,7 \pm 0,2$	$89,3 \pm 0,9$	7,9	$3,6 \pm 0,4$
H	$96,5 \pm 0,6$	$96,1 \pm 0,3$	5,3	$0,1 \pm 0$
I	$95,0 \pm 0,2$	$95,4 \pm 0,2$	7,2	$0,67 \pm 0$
J	$90,5 \pm 2,2$	$91,9 \pm 2,4$	6,8	$2,7 \pm 1,9$

Observa-se que as densidades das amostras variam somente em função da composição (% peso das matérias primas), mas nenhuma variação é observada quanto à granulometria das aluminas utilizadas. Isto indica que a alumina menos reativa (UG) foi totalmente dissolvida na fase líquida, não alterando a composição desta em relação à formada com alumina A16-SG.

Os corpos de prova foram analisados por difração de raios-X, tanto na parte interna ( Figura 2) como na parte externa. Estão presentes em todas as amostras as fases  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e silicato. Este pode ser  $\text{Ce}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$ ,  $\text{Ce}_{4,667}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  ou  $\text{Ce}_{10}(\text{SiO}_{3,61}\text{N}_{0,39})_6\text{O}_{1,83}$  devido a grande semelhança quanto aos parâmetros de rede e intensidade dos picos. O silicato tem intensidade bastante reduzida, estando em maior quantidade nas bordas das amostras. Isto evidencia a migração dos cátions de cério para a superfície das amostras durante a sinterização.

Após polimento, as amostras foram observadas em MEV (elétrons retroespalhados), onde pode ser verificada a boa distribuição da fase amorfa e boa homogeneidade das amostras. Após ataque químico, as amostras foram novamente observadas em MEV (elétrons secundários), podendo ser observado o formato alongado dos grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , como apresentado na Figura 3.

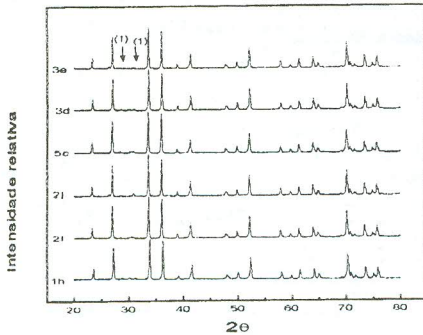


Figura 2: Difratoogramas de raios-X das amostras (centro) sintetizadas a 1750°C/1h (1): silicato de céria. Todos os outros picos são de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

partir dos resultados da Tabela VI é possível considerar que as amostras com alumina de menor granulometria têm os grãos ligeiramente maiores. O aumento dos grãos também ocorre com relação à mesma granulometria variando-se a composição, onde aquelas com menor quantidade de aditivos apresentam grãos com maior diâmetro médio.

Tabela IV: Diâmetro médio dos grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

Amostra	$\phi$ médio dos grão ( $\mu\text{m}$ )
C	$0,53 \pm 0,32$
D	$0,59 \pm 0,32$
E	$0,63 \pm 0,32$
H	$0,62 \pm 0,34$
I	$0,67 \pm 0,30$
J	$0,77 \pm 0,35$

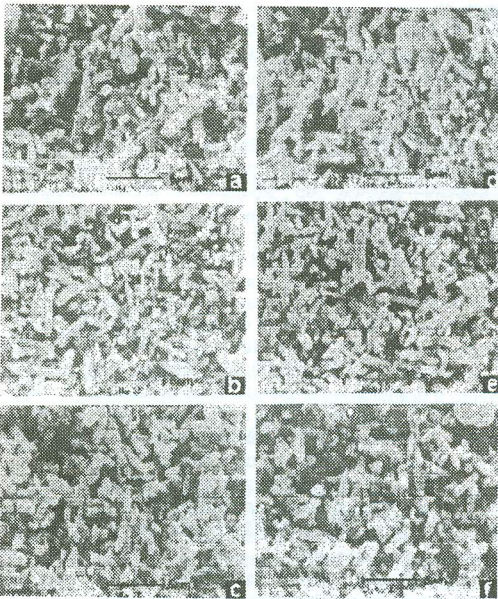


Figura 3: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras polidas e atacadas quimicamente. (a), (b), (c) : amostras C, D, E respectivamente; (d), (e), (f): amostras H, I, J, respectivamente

O tamanho médio dos grãos, estimados pelo programa Quantikov, é apresentado na Tabela IV.

Analisando-se as micrografias, observa-se pouca alteração na microestrutura variando-se a composição e a granulometria da alumina. Porém, a

As identações feitas nas amostras polidas geraram trincas como as apresentadas na Figura 4, onde não se observa diferença significativa quanto aos seus formato e tamanho nas duas amostras de mesma composição.

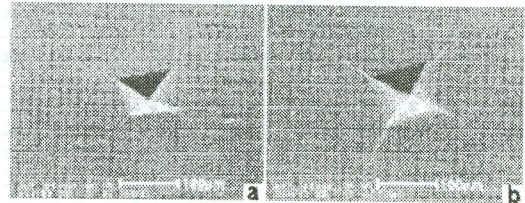


Figura 4 : Identações Vickers. (a): amostra D (alumina UG) e (b): amostra I (alumina SG), ambas possuindo a mesma quantidade de aditivos.

A partir das identações, mediu-se, por microscopia ótica, o comprimento das trincas ( $t$ ) e as diagonais das impressões ( $2d$ ) e obteve-se as médias. Para o cálculo de dureza, foi aplicada a equação (B) e para o cálculo da tenacidade à fratura, utilizou-se a equação (C).

$$H_v = (0,4635 * P)/(d^2) \text{ (GPa)} \quad (B)$$

onde P é a carga aplicada (153,3 N)

$$K_{1C} = 0,16 * H_v * d^{1/2} * (c/d)^{-3/2} \text{ (MPa.m}^{1/2}\text{)} \quad (C)$$

onde  $c = d + t$

Os resultados de dureza Vickers e Tenacidade à Fratura são apresentados na Tabela V. Pode-se observar que os maiores valores são para as amostras que possuem densidade mais elevada, e não variam em função da granulometria da alumina.

Tabela V: Valores de propriedades mecânicas do material sinterizado

Composição	Dureza (GPa)	K <sub>1c</sub> (MPa.m <sup>3/2</sup> )
C	14,4 ± 0,2	8,3 ± 0,8
D	14,1 ± 0,7	7,1 ± 0,7
E	10,7 ± 0,2	5,0 ± 0,2
H	14,0 ± 0,1	7,5 ± 0,2
I	13,9 ± 0,1	7,0 ± 0,6
J	11,0 ± 0,2	4,9 ± 0,3

CONCLUSÃO

Observou-se que, na densificação do nitreto de silício sinterizado com adições de alumina e cêria, o tamanho de partícula da alumina não interfere significativamente na densidade e propriedades mecânicas do material. A variação observada é devido a diferença de composição do material, onde os melhores resultados são encontrados nas composições que apresentam maior quantidade de aditivos de sinterização (10%, com uma relação 3 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Comparando-se as mesmas composições, nota-se que as microestruturas com alumina A-16 SG (mais reativa) têm uma tendência a apresentar grãos ligeiramente maiores. Isto pode ser devido a uma mudança na temperatura de formação de fase líquida, e deverão ser feitos estudos em dilatômetro para melhor avaliação.

Os grãos de β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tendem a ser ligeiramente menores quando há maior quantidade de aditivos, pois forma-se maior quantidade de fase líquida e mais núcleos de β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, limitando o crescimento dos grãos.

AGRADECIMENTOS

Às agências de fomento: PADCT-Novos Materiais, CNPq e PRONEX

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZIEGLER, G.; HEINRICH, J.; WOTTING, G. - Review - Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride - J. Mater. Sci - 22 (1987) 3041-3086
2. POPPER, P. - Applications of silicon nitride - Key Engineering Materials - volumes 89-91 - Silicon Nitride 93 - Trans Tech Publications - 1994 - pg 719-724
3. GNESIN, G. G. & YAROSHENKO, V. P. - Structure and characteristics of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramic cutting tools - idem - pg 737-742
4. KAWAMURA, H. - Thermos constructions made of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the heat insulated engine - idem - pg 713-718
5. UEKI, M.; SATO, Y. FUKUDA, K. - Practical application of silicon nitride ceramics for sliding parts of rotary engine - idem - pg 715-730
6. KNUTSON-WEDEL, M.; FALK, L. K. L.; EKSTROM - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics formed with different metal oxide

additives - control of microstructure and properties - idem - pg 153-158

7. CAMUSAI, N.; THOMPSON, D. P.; MANDAL, H. - Effect of starting composition, type of rare-earth sintering additive and amount of liquid phase on α↔β sialon transformation - J. Euro. Ceram. Soc (17) - 1997 - 599-613
8. ROCHA, JOSÉ CARLOS da - Estudo da Influência das Características do Pó de Nitreto de Silício Sobre a Sinterabilidade e Propriedades Mecânicas do Sinterizado - Tese de doutorado - IPEN/USP - SP - 1994
9. FEUER, H.; WOETTING, G.; GUGEL, E. - Some new aspects of microstructural development during sintering of silicon nitride - Key Engineering Materials - volumes 89-91 - Silicon Nitride 93 - Trans Tech Publications - 1994 - pg 123-128
10. YOON, S.Y.; AKATSU, T.; YASUDA, E. - The microstructure and creep deformation of hot pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with different amounts of sintering additives - J. Mater. Res. (110) - 1996 - 121-126
11. KOADO, N.; WAKAI, F.; YAMAGIWA, M.; NISHIOKA, T.; YAMAKAWA, A. - High temperature deformation of silicon nitride ceramics with different microstructures - Mater Sci and Eng - A206 - 1996 - 45-48
12. ALBANEZ, N. E. F. K. - Obtenção do Óxido de Cério com Alta Área Superficial Específica - Dissertação de mestrado - IPEN/USP - SP - 1996
13. MARTINS PINTO, LÚCIO CARLOS - Quantikov - um analisador microestrutural para o ambiente Windows™ - Tese de doutorado - IPEN/USP - SP - 1996

INFLUENCE OF ALUMINA PARTICLE SIZE ON THE DENSIFICATION OF SINTERED SILICON NITRIDE CONTAINING ALUMINA AND CERIA

ABSTRACT

In this paper ceria and alumina were used as additives to form a liquid phase and to help the densification of silicon nitride. Alumina supplied by Alcoa with two different particle size distribution and 99,8% pure was used in the present work. The particle size influence on the material density, microstructure and mechanical properties was analyzed. Sample densities were determined by dimensional measurements and by the Archimede's method. The microstructure was analyzed by X-ray diffraction, EDS and SEM (polished and polished/chemically etched surface samples). Vickers hardness and fracture toughness were also determined. The results show that the alumina particle size distribution does not affect the densification of sintered silicon nitride. Microstructural variations were observed due to different compositions.

Key words: silicon nitride, sintering, aditives