

Estudo do Efeito dos Principais Parâmetros Sobre a Sinterabilidade do Nitreto de Silício Prensado a Quente

José C. Rocha¹, Elza S. Coelho¹, Ana H. A. Bressiani²

1- Instituto Nacional de Tecnologia

2- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Av. Venezuela, 82/603

Cidade Universitária

Rio de Janeiro, R. J.

São Paulo, S.P.

CEP 20.081-310

Caixa Postal 11049 (Pinheiros)

RESUMO

No presente trabalho, a avaliação do efeito dos principais parâmetros associados à densificação, transformação de fase e dureza do nitreto de silício prensado a quente, foi realizada utilizando-se um método estatístico de experimentos. As variáveis consideradas foram: uso de aditivos (itria e alumina), tempo, temperatura, taxa de aquecimento/resfriamento e pressão de prensagem. Como resultado concluiu-se que as variáveis que apresentaram maior efeito sobre as características do densificado foram as adições de itria e alumina e a temperatura de densificação.

Effect of Principal Parameters Upon The Sinterability of Silicon Nitride Densified By Hot Pressing

ABSTRACT

In the present work, the effect of principal parameters associated to the densification, phase transformation and hardness of silicon nitride obtained by hot pressing, was evaluated using a statistic method for experiments. The variables considered in the present study were: additives (yttria and alumina), time, temperature, heating/cooling rates and pressure. As results, was observed that the variables that most influenced upon the characteristics of the silicon nitride ceramics were temperature and addition of yttria and alumina.

1 - INTRODUÇÃO

Cerâmicas estruturais de alto desempenho são materiais que possuem, em si, propriedades tais como, retenção da resistência mecânica até altas temperaturas, elevada dureza, boa resistência à corrosão e erosão, baixo coeficiente de fricção, elevado módulo de elasticidade e baixa densidade. Cerâmicas estruturais são utilizadas como recobrimento, em compósitos e em peças monolíticas. As maiores aplicações destes materiais incluem as ferramentas de corte, componentes resistentes ao desgaste em uma variedade de meios abrasivos, bio-cerâmicas, componentes de motores, em aplicações energéticas e nucleares, dentre outras.

Cerâmicas estruturais são feitas usualmente a partir de compostos óxidos como a alumina e a zircônia parcialmente estabilizada e de compostos predominantemente covalentes, tais como o carbeto de silício e o nitreto de silício; além dos SIALON.

Dentre as cerâmicas estruturais, as covalentes a base de nitreto de silício tem atraído a atenção para o seu desenvolvimento, seja na busca da síntese de pós de características superiores, seja pelo desenvolvimento de composições e métodos de melhor densificação, uma vez que, em função da natureza das ligações covalentes, a sinterabilidade por auto-difusão é limitada. Dos principais métodos de densificação, que incluem: nitreto de silício ligado por reação (Reaction Bonding Silicon Nitride-RBSN), sinterização normal (Normal Sintering of Silicon Nitride-NSSN), prensagem a quente (Hot Pressing-HP) e prensagem isostática a quente (Hot Isostatic Pressing-HIP), a prensagem a quente e a prensagem isostática a quente são os principais, no atual estado da arte, e que permitem obter corpos de Si_3N_4 de maior densificação (99% a 100% da densidade teórica) e melhores propriedades mecânicas.

O objetivo do presente trabalho foi o de estudar a influência das principais variáveis relacionadas à sinterabilidade do nitreto de silício com adições de ítria e alumina, um sistema cerâmico que densificado a quente tem sido utilizado para a produção de componentes estruturais¹⁻⁹, o que foi realizado utilizando-se um planejamento experimental estatístico. As variáveis de controle foram a porosidade aparente, o percentual de transformação $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 e a dureza Vickers.

O planejamento experimental envolveu a utilização da Abordagem Estatística de Plackett-Burman¹⁰⁻¹². Esta abordagem permite se tratar um grande número de variáveis com um pequeno número de experimentos e é baseada em blocos de blocos incompletos para: 8, 12, 16, 20, ... e 100 experimentos (E), em dois níveis (N), superior (+) e inferior (-), existindo ainda outros modelos básicos para: N= 3, 5, e 7. Cada bloco de "N" experimentos é adequado para o estudo de "N-1" variáveis. As Variáveis de estudo foram aquelas de maior influência sobre as características do corpo densificado. A tabela I apresenta o quadro das variáveis com os seus respectivos níveis "+" e "-". A tabela II mostra o quadro de experimentos associados à tabela I.

Tabela I - Quadro de variáveis do programa de experimentos

COD.	VARIÁVEL	NÍVEL	
		+	-
A	Temperatura(°C)	1700	1400
B	Fictícia	0	0
C	Alumina(%)	2,5	0
D	Tempo(h)	1,0	0,5
E	Pressão de prensagem(MPa)	30	10
F	Taxa de aquec./resfr.(°C/min)	20	4
G	Ítria(%)	10	0

Tabela II- Quadro de Experimentos Associados à tabela I

EXPERIMENTO (nº)	VARIÁVEIS						
	D	B	E	C	F	G	A
01	+	+	+	-	+	-	-
02	+	+	-	+	-	-	+
03	+	-	+	-	-	+	+
04	-	+	-	-	+	+	+
05	+	-	-	+	+	+	-
06	-	-	+	+	+	-	+
07	-	+	+	+	-	+	-
08	-	-	-	-	-	-	-

2- METODOLOGIA

As matérias-primas utilizadas foram o nitreto de silício tipo LC-12S, óxido de ítria 99,95%, ambos produzidos pela H.C. STARCK e, alumina A-16SG, produzida pela ALCOA; cujas características são apresentadas na tabela III.

Tabela III- Características das matérias-primas utilizadas

MATÉRIA PRIMA	ÁREA SUPERF. (m ² /g)	ANÁLISE QUÍMICA(% peso)							
		Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂
Si ₃ N ₄	13,0	.159	.361	.015	.075	.011	<.005	.009	-
Y ₂ O ₃	8,1	.007	.008	.003	.019	.007	<.005	.006	-
Al ₂ O ₃	7,2	.017	.025	.039	bal.	.079	<.005	.015	<.001

As medidas de área superficial específica foram feitas através da técnica do BET e a análise química por espectrometria de absorção atômica.

Análise por difração de raios X (DRX) das matérias-primas mostrou que o nitrato de silício é 100% cristalino, contendo 7,6% de β - Si_3N_4 ; a alumina 100% base α e a ítria 100% cristalina.

A preparação da mistura de pó para prensagem foi antecedida por um estudo reológico em meio aquoso que mostrou coincidência de comportamento do nitrato de silício e da alumina, tanto no pH ácido quanto no pH básico. Entretanto, a ítria reagiu em meio ácido, formando complexos, conforme análise por DRX, permanecendo estável em meio básico, no pH favorável a mistura nitrato de silício/alumina, conforme mostrado na figura 1. O estudo reológico foi realizado com um reômetro BROOKFIELD, com sistema de aquisição de dados por computador.

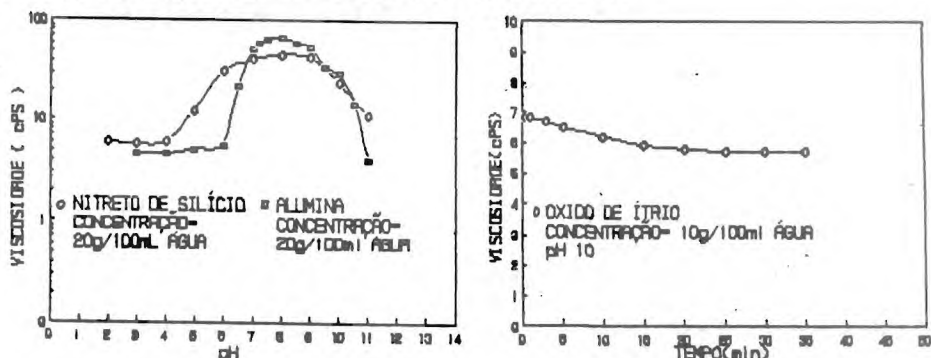


Figura 1- Comportamento reológico do nitrato de silício, ítria e alumina em meio aquoso

A mistura das matérias-primas foi realizada em um moinho tipo "attritor" produzido pela UNION PROCESS, a 600 RPM, por 60 minutos. Os elementos de moagem foram esferas de nitrato de silício e a relação massa de elementos de moagem/massa de material foi de 4. A mistura foi realizada em meio aquoso no pH 10, sem a adição de ligantes ou lubrificantes. O defloculante foi a base de amônia e após a secagem do pó resultante da mistura, o mesmo foi granulado em peneira de malha 60 mesh.

A densificação das composições foi realizada em uma prensa a quente, até 2500°C, produzida pela THERMAL TECHNOLOGY, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando-se matriz de grafite revestida com nitrato de boro. A aplicação da pressão foi realizada gradativamente a partir da temperatura de 1000°C, de forma que a temperatura de densificação selecionada, no início do tempo de patamar, 100% da pressão estivesse aplicada.

A avaliação da sinterabilidade das composições densificadas foi realizada através das medidas da porosidade aparente, conforme a norma NBR 6220 e, da transformação de base do Si_3N_4 , pela conversão das intensidades relativas das raia dos difratogramas em fração em peso das bases presentes. Para o α - Si_3N_4 , a raia de referência foi a da direção [210] e para

o β - Si_3N_4 foi a da direção [101]. A contabilização das fases amorfas foi realizada pela medida da área entre 20° e 50° do "background" dos difratogramas do nitrato de silício completamente cristalino e o da amostra considerada. As medidas de dureza Vickers foram realizadas utilizando-se carga de 10 Kgf e tempo de aplicação da carga de 15 segundos, em um durômetro WOLPERT-WERKE.

A avaliação das características microestruturais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura em amostras seccionadas, por disco adiantado, na direção de aplicação da carga, polidas até 01(um) micrometro. A microestrutura foi revelada por ataque térmico sob atmosfera de nitrogênio, na temperatura de 1600°C para as composições densificadas em 1700°C e em 1400°C para as demais composições. O tempo de ataque foi de 10 minutos.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela IV apresenta os resultados obtidos, calculados para um nível de confiabilidade de 95% do valor médio. As fases denominadas "outras" são cristalinas e não foram identificadas neste trabalho.

Tabela IV- Resultados da programação de experimentos

EXPERIMENTO (n°)	POROSIDADE APARENTE (%)	DUREZA Hv	FASES PRESENTES(%)			
			Si_3N_4		amorfa	outras
			α	β		
01	45,88 + 0,32	34 + 4	92,4	7,6	-	-
02	19,98 + 0,17	688+25	29,6	70,4	-	-
03	0,34 + 0,06	1984+143	51,9	46,8	1,3	-
04	2,20 + 0,09	975+35	38,4	29,9	31,7	-
05	24,02 + 0,19	493+61	57,2	15,4	-	27,4
06	1,18 + 0,06	1280 +84	9,1	82,6	-	8,3
07	3,78 + 0,09	834 +20	70,9	26,9	2,2	-
08	50,30 + 0,40	7 + 3	89,6	10,4	-	-

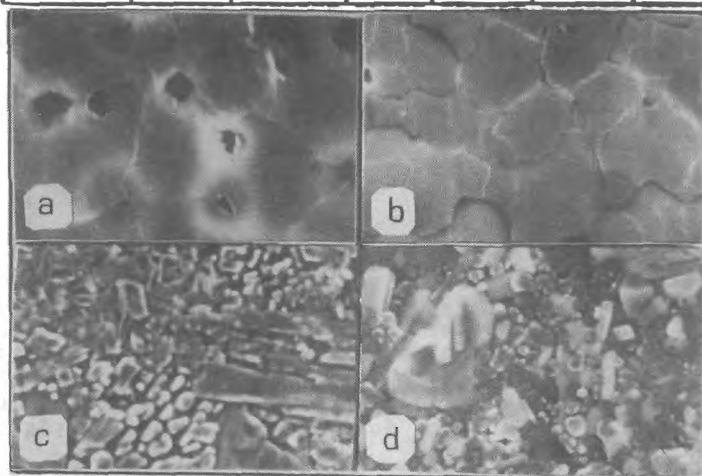
Os efeitos e níveis de significância estatística determinados pelo Teste "t" de Student, de acordo com a abordagem de Plackett-Burman¹⁰⁻¹², são mostrados na tabela V, para significância estatística maior que 90%.

Os resultados da tabela V mostram que as variáveis de maior influência sobre a porosidade aparente foram, respectivamente, a temperatura de prensagem (variável A), a adição de itria (variável G), a adição de alumina (variável C), o tempo de patamar (variável D) e a pressão de prensagem (variável E). A taxa de aquecimento/resfriamento (variável F) apresentou

baixa significância, provavelmente pelo fato da densificação do nitreto de silício não ser por auto-difusão e sim por sinterização assistida pela presença de fases líquidas. A respeito da transformação do nitreto de silício da fase $\alpha \rightarrow \beta$, verificou-se que as variáveis de maior influência foram a temperatura de densificação e a adição de alumina, o que é explicável por questões associadas à termodinâmica das fases presentes. No entanto, embora a adição de itria não apresentasse a significância estatística da alumina na transformação para β - Si_3N_4 , a microestrutura formada foi caracterizada pela presença de grãos colunares, mais favorável às propriedades mecânicas desta cerâmica⁹ (experimentos 03 e 04), ao contrário das composições com somente adição de alumina ao nitreto de silício (experimentos 02 e 06), que apresentaram microestruturas com granulometria do tipo equiaxial, conforme visto na figura 2.

Tabela V- Efeitos e significância estatística para os experimentos realizados

VARIÁVEL	POROS. APAR.(%)		Si_3N_4 (%)		DUREZA HV	
	Ef.	Sig.	Ef.	Sig.	Ef.	Sig.
A	-25,07	98	+42,3	96	+891,5	90
B	- 1,00	-	- 5,1	-	-306,6	-
C	-12,44	97	+25,2	93	+ 75,1	-
D	+ 8,19	96	- 2,4	-	+ 27,5	-
E	-11,33	95	+ 9,5	-	+494,3	-
F	- 0,28	-	- 4,8	-	-181,3	-
G	-21,75	98	-13,0	-	+571,2	-



5/4

Figura 2- Fotomicrografias obtidas em MEV dos experimentos: a)02 , b)06, c)03 e, d)04. 2000 X.

A respeito da dureza, somente a temperatura de densificação apresentou-se estatisticamente significativa no nível considerado, o que credita-se ao fato da forte dependência da dureza com a densidade do material e desta com a temperatura de densificação.

4- CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que a utilização de programações de experimentos, como a Abordagem de Plackett-Burman, constitui-se em importante ferramenta para o estudo do efeito de variáveis potencialmente importantes na otimização dos processos, o que se traduz em maximização de tempo de pesquisa e, conseqüentemente, de eficiência; ao contrário do que ocorre no método clássico de pesquisa, que consiste em estudar o efeito de uma determinada variável conservando todas as outras constantes, em geral ineficiente.

A respeito da otimização do processo de obtenção de cerâmicas de nitrato de silício, de características adequadas ao uso como componentes estruturais e densificadas por prensagem a quente, devem ser consideradas como principais variáveis, as adições de alumina e ítria ao nitrato de silício e a temperatura, foram as que apresentaram os maiores efeitos, embora variáveis, como por exemplo, a pressão de prensagem tivesse influência significativa, principalmente no que se refere à obtenção de densificados de baixa porosidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores do trabalho agradecem ao técnico Michael B. A. Simonson, do CEPEL e à pesquisadora Maria de Fátima S. Lopes da PUC, R.J., pelo auxílio prestado no que se refere à microscopia eletrônica. À pesquisadora Teda M. Caminha pela revisão do texto e aos técnicos Robson O. Centeno e Rafael F. S. Pereira, do INT pelo preparação das fotomicrografias.

5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - SMITH, J. F. e QUACKENBUSH, C. L., A Study of Sintered Si_3N_4 Compositions With Y_2O_3 and Al_2O_3 Densification Additives, International Symposium of Factors in Densification and Sintering of Oxides and Non-oxides Ceramics, Japan, 1978.
- (2) - BAIK, S. e RAY, R., Liquid-Phase Bonding of Silicon Nitride Ceramics, J. Amer. Ceram. Soc., 70(5); c-105-107(1985).
- (3) - HIROSAKI, N., OKADA, A. e MATOBA, K., Sintering of Si_3N_4 With the Addition of Rare-earth Oxides, J. Amer. Ceram. Soc., 71(3); c-144-c-147 (1988).

- (4) - QUACKENBUSH, C. L. , SMITH, J. T. e FRENCH, K. H. , Sintering, Properties and Fabrication of $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$ based Ceramics, in Progress in Nitrogen Ceramics, ed. F. L. Riley, USA, p. 669-682, 1982.
- (5) - UCHIDA, N. e KOIZUMI, M., Fabrication of Si_3N_4 With Metal Nitride Additives by Isostatic Hot- Pressing, J. Amer. Ceram. Soc., 68(2); c-38-c-40(1985).
- (6) - BOWEN, L. J. , CARRUTHERS, T. G. e BROOK, R. V., Hot Pressing of Si_3N_4 and Li_2O as Additives, J. Amer. Ceram. Soc., 61(7-8); 335-339(1978).
- (7) - LEE, F. e BOWMAN, K. J., Texture and Anisotropy in Silicon Nitride, J. Amer. Ceram. Soc. 75(7); 1748-1755(1992).
- (8) - EKSTRON, T. e NYGREN, M., Sialon Ceramics, J. Amer. Ceram. Soc., 75(2); 259-276(1992).
- (9) - GOVIAL, R. K., Uniaxial Tensile and Flexural Stress Rupture Strength of Hot-pressed Si_3N_4 , J. Amer. Ceram. Soc.. 65(1); 15-21(1982).
- (10) - PLACKETT, R. L. e BURMAN, J. P., The Design of Optimum Multifactorial Experiments, Biometrika, vol. 33, 305-325(1946).
- (11) - ESCALERA, S.J. e GRACIOSO, J. E., Programação de Experimentos pela Abordagem estatística de Plackett-Burman, trabalho apresentado no III Encontro Nacional de Tratamento de Minérios, Belo Horizonte, 1975.
- (12) - CASSA, J.C.S. , Seleção de Variáveis de Processo e Programação de Experimentos pela Abordagem Estatística de Plackett-Burman, Anais do 1º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, São Paulo, 1976.