



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INFLUENCIA DA ADIÇÃO DE CARBETOS (NbC, TaC, SiC E TiC)  
NA SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS  
A BASE DE  $\text{Si}_3\text{N}_4$

ANA CAROLINA DE SOUZA COUTINHO

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:  
Dra. Ana Helena De Almeida Bressiani

SAO PAULO  
2005

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CARBETOS (NbC, TaC, SiC E TiC) NA SINTERIZAÇÃO  
DE CERÂMICAS À BASE DE Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

ANA CAROLINA DE SOUZA COUTINHO



Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do grau de doutor em Ciências  
na Área de tecnologia Nuclear – Materiais

Orientadora:  
Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

São Paulo  
2005

Aos meus pais, Luiz Alberto e Irene, por me incentivarem e apoiarem durante esses anos.

Para Maria Laura, minha irmã e grande amiga.

Ao meu marido Alexandre, meu amigo, companheiro, meu porto seguro....

## AGRADECIMENTOS

À Dra. Ana Helena, pela orientação deste trabalho e por ser um exemplo de vida. Seus ensinamentos, em todos os âmbitos, são bens valiosos que devem ser aprendidos e divulgados.

Ao Dr. Jose Carlos Bressiani, pela viabilização deste trabalho.

Ao IPEN pela acolhida e convívio prazeroso por todos estes anos.

À Fapesp pela bolsa de doutorado (projeto 01/01889-4).

Ao CNPq e ao Pronex.

Ao Dr. Luis Antonio Genova, pela oportunidade oferecida e amizade, ao Msc. Vanderlei Ferreria por todos os auxílios prestados durante execução deste trabalho.

Aos colegas da divisão de materiais cerâmicos, pelo agradável convívio.

Aos técnicos Celso, Rene, Nildemar e Glauson pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

Ao Laboratório de Metalografia, pelo auxílio na preparação de amostras e análise de imagens, em especial ao Glauson que está sempre prontamente disposto a ajudar.

Ao Laboratório de Metalurgia do Pó, pelo peneiramento de pós e corte de amostras.

Ao Laboratório de difração de raios X, em especial ao Dr. Nelson pelas discussões e análises.

A Dra. Sonia Regina, pela utilização da balança analítica, discussões e sugestões.

Ao Laboratório de Ensaios Mecânicos da Escola Politécnica, pelos ensaios de dureza Vickers.

À Dra. Ivana pelas análises de BET.

As minhas queridas amigas Dolores e Liana, pelo apoio nas horas de sufoco e nossos momentos de descontração. Às minhas novas irmãs, muito obrigada.

Ao amigo Valter Ussui, pela boa vontade, bom humor, incentivo e prontidão em auxiliar em questões de laboratório, imagem, informática e por ser o amigo que é!

Ao meu querido amigo Nelsinho, que me deu confiança para terminar este trabalho e por ser uma pessoa muito especial. Meu agradecimento a este grande amigo!

Ao Rafael (Téo) pela amizade e auxílio.

Aos amigos do “chá das cinco”, Liana, Dolores, Marco, Valter, Téo, Ana Helena, Odília e Emília. Estes momentos foram valiosos para a descontração no dia a dia, que às vezes se torna árduo sem estas pausas.

As minhas amigas de sala (e sala ao lado) Juliana, Christiane, Deiby, Marco, Renata, Luciana e Sandra.

Aos meus pais, Luiz Alberto e Irene, mais uma vez e sempre, muito obrigada. Vocês são as pessoas que mais acreditam em mim e tornam todos os caminhos tortuosos meros caminhos prazerosos. A minha admiração por vocês serem o que são. A minha irmã Laura, por ser minha amiga e grande torcedora.

Ao meu marido Alexandre, por estar constantemente ao meu lado me incentivando, por ser meu amigo, namorado, companheiro, cúmplice. Muito obrigada!

As minhas tias Márcia e Marta, por serem minhas amigas e incentivadoras.

Aos meus amigos, Vanessa, Alex, Patrícia, Daniel, Yuri, Gian, Eliane, Chirles, Roberto Okito, Martin e Luizir.

A todos meus sinceros agradecimentos.

Ana Carolina

# INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CARBETOS (NbC, TaC, SiC E TiC) NA SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

## RESUMO

Ana Carolina de Souza Coutinho

As cerâmicas são materiais com propriedades únicas, que possibilitam grande variedades de aplicações: desde materiais simples para a construção civil até peças com alta tecnologia associada para motores de automóveis e turbinas de aviões. Dentre os materiais cerâmicos, pode-se destacar o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que tem sido muito estudado devido à excelente combinação de propriedades termomecânicas. Neste trabalho foi estudada a sinterização, interações químicas, físicas e propriedades mecânicas de compósitos à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com adição de 5, 10 e 20% vol. de SiC, TiC, TaC e NbC. A sinterização foi estudada por dilatométrica, a microestrutura por microscopia eletrônica de varredura, transmissão e difração de raios X. A adição de uma segunda fase provoca alterações na cinética de sinterização e o efeito da segunda fase está relacionado não apenas à dificuldade de movimentação das partículas e transporte de massa durante a sinterização, mas também com reações envolvendo a fase adicionada e o nitreto de silício ou os aditivos de sinterização. Em todos os compósitos é observada a completa transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, indicando que a quantidade de líquido no sistema é suficiente para a transformação de fase. A presença de partículas de TiC influencia significativamente a cinética de sinterização e a densificação dos compósitos. Durante a sinterização ocorrem reações entre o nitreto de silício e o TiC, formando as fases TiCN e SiC. A adição de NbC provoca pequenas alterações na cinética de sinterização do material, mas a densidade final obtida é alta. O TaC apresenta a menor influência na cinética de sinterização do nitreto de silício. As partículas de TaC não interfere significativamente no processo de sinterização. A adição de 10% vol. de TaC e NbC melhoram a tenacidade à fratura do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A dureza dos compósitos 10% vol. TaC (12,3GPa) e 10%vol. NbC (13,1GPa) são menores que a do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sem adição de carbetos (13,8GPa), entretanto o valor de tenacidade à fratura dos compósitos, 10%vol. TaC (6,7MPa.m<sup>-1/2</sup>) e 10%vol. NbC (6,7MP.m<sup>-1/2</sup>) são maiores que do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (4,7MPa.m<sup>-1/2</sup>). Constatou-se que a adição de NbC e TaC ao Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> proporcionou aumento de tenacidade à fratura sem comprometer a significativamente a dureza do material.

# INFLUENCE OF THE ADDITION OF CARBIDES (NbC, TaC, SiC E TiC) ON SINTERIZATION OF $\text{Si}_3\text{N}_4$ BASED CERAMICS

## Abstract

Ceramics is a material with unique properties and a wide variety of applications, ranging from raw materials used in civil construction up to car engines and aircraft turbines requiring high technology parts. Among these materials,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  has been widely studied due to its excellent combination of thermomechanical properties. The present study focuses on sintering process, chemical interactions, present phases and mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  based composites with addition of 5, 10 and 20% vol. of SiC, TiC, TaC and NbC. . The kinetics of sintering has been studied by means of dilatometry, sintering in graphite resistance furnace, the microstructure by scanning and electronic transmission microscopy and phases determined by X-ray diffraction. The addition of second phase change the sintering kinetics and the effect of the second phase is related not only the difficult of movement of the particles and mass transportation, but also to the reactions between silicon nitride, second phase and sintering additives. It was observed the complete  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase transformation. The presence of TiC influences significantly the sintering kinetics of the composite. It was observed chemical interaction between  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and TiC. The particles of TiC react with  $\text{Si}_3\text{N}_4$  causing the TiCN and SiC phases. The addition of NbC influences the sintering kinetics but high final density was observed. The addition of TaC purports a lesser influence on densification of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . The mechanical properties are superior than those observed in monolithic  $\text{Si}_3\text{N}_4$  when of 10%vol. TaC and NbC was added to  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . The hardness of the composites 10%vol. TaC (12,3GPa) and 10%vol. NbC (13,1GPa) are minor than that observed in monolithic  $\text{Si}_3\text{N}_4$  however the fracture toughness os the composites are better than those observed in monolithic  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . The addition of NbC and TaC to  $\text{Si}_3\text{N}_4$  enhance the fracture toughness and shows to be very promising materials.

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução .....</b>	<b>2</b>
<b>2. Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>5</b>
2.1. Histórico.....	5
2.2. Nitreto de Silício.....	9
2.2.1. Estrutura Cristalina .....	10
2.2.2. Sinterização do Nitreto de Silício .....	13
2.3. Carbetos de Silício.....	20
2.3.1. Estrutura Cristalina e Poltipismo .....	22
2.3.2. Sinterização de Carbetos de Silício .....	23
2.4. Carbetos de metais de transição.....	25
2.5. Compósitos de Matriz Cerâmica.....	27
2.6. Compósitos à base de Nitreto de Silício .....	30
2.6.1. Sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ .....	30
2.7. Avaliação das Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos .....	35
2.7.1. Dureza.....	35
2.7.2. Tenacidade à fratura.....	37
2.8. Dureza e tenacidade à fratura de compósitos cerâmicos .....	41
2.8.1. Mecanismos de Tenacificação nos Compósitos Particulados.....	42
<b>3. Materiais e Métodos.....</b>	<b>48</b>
3.1. Matérias Primas .....	48
3.2. Métodos .....	48
<b>4. Resultados e Discussão .....</b>	<b>55</b>
4.1. Caracterização das Matérias Primas .....	55
4.2. Estudo de Sinterização e formação de fases do compósito $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TaC}$ .....	61
4.3. Estudo de sinterização do compósito $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NbC}$ .....	74
4.4. Sinterização e formação de fases do compósito $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ .....	88
4.5. Avaliação das propriedades mecânicas dos compósitos.....	136
<b>5. Conclusões .....</b>	<b>142</b>
<b>6. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>144</b>

Neste primeiro capítulo são abordados conceitos gerais de engenharia de materiais e cerâmica e são apresentados os objetivos deste trabalho.

## 1. Introdução

A engenharia de materiais constitui a base para o desenvolvimento de novas tecnologias, uma vez que novos materiais para as mais diversas aplicações são necessários. Dentre os materiais podem-se destacar as cerâmicas, que são materiais inorgânicos, com excelentes propriedades, que se adaptam a diferentes aplicações.

Os materiais cerâmicos são constituídos, em geral, por fases cristalinas e amorfas, e as principais classes são os silicatos, os óxidos, os carbetos, e os nitretos. O nitreto de silício foi o primeiro material da família dos nitretos desenvolvido para aplicações de engenharia. Foi observado inicialmente em 1857 por Deville e Wohler e posteriormente, em 1910, por Weiss e Engelhardt<sup>[1]</sup>. Após o aquecimento de silício metálico a 1320°C em atmosfera de N<sub>2</sub>, foi observada a formação de uma camada acinzentada cuja fórmula química foi determinada como sendo Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Alguns estudos realizados logo após a sua descoberta mostraram que este novo composto não se fundia, mas sim se decompunha a 1877°C. Somente após um século de sua descoberta é que Delley e seus colaboradores obtiveram nitreto de silício denso por prensagem a quente com magnésia, alumina e berília, como aditivos<sup>[2]</sup>.

Um dos primeiros usos do nitreto de silício foi como tijolo refratário para alto-forno nos anos 50 do século XX. Nessa época também foi usado em termopares, cadinhos para metais fundidos e bocais de foguete<sup>[2]</sup>. Na década de 60 do século XX, o interesse pelo Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> começou a crescer, particularmente na Inglaterra, devido ao seu potencial para uso em turbinas a gás<sup>[3]</sup>. Na década de 70 do século XX, foram grandes os esforços nos Estados Unidos para produzir turbinas a gás totalmente cerâmicas – de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[3],[4]</sup>.

Desde a década de 70 do século XX as pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido de melhor compreender o papel dos aditivos de sinterização na densificação e no desenvolvimento microestrutural do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[4],[5]</sup>.

Na década de 80 houve um rápido desenvolvimento dos materiais cerâmicos à base de nitreto de silício visando seu uso em aplicações estruturais. Vários estudos tem como objetivo entender a influência da microestrutura no comportamento mecânico, levando ao desenvolvimento de materiais com melhores propriedades e maior confiabilidade<sup>[6]</sup>.

A introdução de uma segunda fase, formando um compósito, se mostrou promissora para o desenvolvimento de materiais para aplicações estruturais. Um exemplo desse tipo de

material é o compósito  $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{TiC}+\text{Co}$ , onde o TiC permanece como uma fase dispersa que proporciona aumento de tenacidade e o Co aumenta a resistência ao impacto. Este compósito é usado para usinagem de ferro fundido com alta velocidade de corte ou para corte de ligas a base de Ni.

A busca por materiais que apresentem alta dureza associada a alta tenacidade à fratura é objeto de muitos estudos. Novos materiais têm sido estudados, visando oferecer uma alternativa aos materiais já utilizados pelas indústrias e que além de apresentarem melhor conjunto de propriedades tenham menor custo e maior vida útil. Neste contexto pode-se incluir o nitreto de silício, que tem mostrado grandes vantagens para a utilização onde é necessária resistência mecânica em alta temperatura.

O objetivo deste trabalho foi estudar a densificação de cerâmicas à base de nitreto de silício e avaliar a influencia da adição de carbetos particulados na densificação, transformação  $\alpha$ - $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , microestrutura, propriedades mecânicas, formação de fases cristalinas durante a sinterização e possíveis interações químicas entre os constituintes destes compósitos. Os compósitos com adições de NbC e TaC, estudados neste trabalho, são materiais inéditos na literatura e outros já conhecidos e estudados.

Neste trabalho, buscou-se utilizar somente técnicas convencionais para o processamento de materiais cerâmicos e de baixo custo de produção. Desta forma os pós foram preparados utilizando-se a rota tradicional de preparação de pós e todas as experiências de sinterização foram realizadas em forno de resistência de grafite, sem aplicação de alta pressão.

Na Revisão Bibliográfica são abordados os principais aspectos dos materiais usados neste trabalho, nitreto de silício, carbetos de silício e carbetos. É descrita a forma como foram descobertos o nitreto e o carbetos de silício, a sua evolução histórica, os processos de sinterização e os principais usos. Os compósitos de matriz cerâmica são descritos e classificados de acordo com o tipo de reforço utilizado. Na literatura, o  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  é o principal compósito à base de nitreto de silício estudado. Neste capítulo é apresentada a sinterização deste material assim como os métodos para obtê-lo denso.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Histórico

A história da humanidade está intimamente relacionada ao desenvolvimento de novos materiais. Tal importância é observada na forma como as eras relativas ao desenvolvimento humano são designadas: era da Pedra, do Cobre, do Bronze e do Ferro<sup>[1]</sup>. Devido à grande importância que os materiais exercem, surgiu na década de 60, do século XX, a Ciência dos Materiais. Morris Cohen<sup>[7]</sup> define Ciência e Engenharia dos Materiais como “a área da atividade humana associada à geração e aplicação de conhecimentos que relacionem composição, estrutura e processamento às suas propriedades e usos”. Desta maneira fica claro que o desempenho de um material está diretamente relacionado à síntese e ao processamento do material e às propriedades, que por sua vez, estão relacionadas à composição e estrutura do material. A ligação entre estrutura, síntese, propriedades e desempenho pode ser representada por um tetraedro, apresentado na Figura 1.

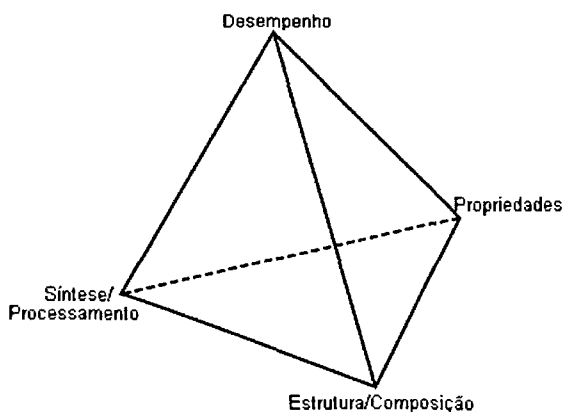


Figura 1 – Correlação entre as propriedades, estrutura, performance e síntese dos materiais<sup>[1]</sup>

O conceito de ciência dos materiais envolve todos os materiais usados. De maneira abrangente, pode-se classificar os materiais em 3 grandes classes: metálicos, poliméricos e cerâmicos<sup>[8]</sup>.

Os materiais cerâmicos são normalmente combinações de metais com elementos não metálicos. Os principais tipos são: óxidos, nitretos e carbetos. Também se enquadram nesta

classe de materiais os cimentos e os vidros. Do ponto de vista de ligações químicas, os materiais cerâmicos possuem ligações iônicas, covalentes ou iônica e covalente. Em vários aspectos são materiais que apresentam grande variedade de uso; desde materiais simples para a construção civil até peças com alta tecnologia utilizadas em motores de automóveis, foguetes, satélites e aviões, como ferramentas de corte, sensores ou materiais estruturais<sup>[9]</sup>.

Antes mesmo do uso de materiais metálicos, a cerâmica já era utilizada pelo homem pré-histórico. No Egito e no Oriente o uso de recipientes de argila queimada tem início entre 7000 e 6000 a.C.. Alguns dos primeiros recipientes não eram nem sequer queimados<sup>[10]</sup>.

Os primeiros habitantes do Japão, conhecidos como “Jomon”, produziam peças cerâmicas de diferentes tipos e estilos. A Figura 2 apresenta um vaso proveniente de “Aomori Prefecture” no nordeste do Japão, notável pela excelente qualidade da argila e pela decoração sofisticada<sup>[11]</sup>.



Figura 2– Vaso japonês para armazenamento de comida, pertencente ao período Médio Jomom, datado de ~2500-1500 a.C<sup>[12]</sup>.

No mesmo período, os povos neolíticos que habitavam a China produziam vasos com extraordinárias pinturas decorativas. A Figura 3 apresenta duas peças cerâmicas produzidas pelos chineses durante a fase Majiayao, que durou de 8000 a 2000 a.C<sup>[12]</sup>.



Figura 3 – Exemplos de produtos cerâmicos produzidos na China antiga <sup>[12],[13]</sup>.

Já na era Cristã, o mais notável trabalho cerâmico foi o desenvolvimento de cerâmica branca na China. A manufatura de porcelana "azul e branco" começou no fim da dinastia Yuan (1280-1368), com o uso do cobalto puro importado da Pérsia. Esse "azul maometano", como é às vezes chamado, resultou igualmente de uma nova técnica, mais aperfeiçoada. As melhores porcelanas desse tipo datam do começo da dinastia Ming (1368-1644)<sup>[14]</sup>. A Figura 4 apresenta um exemplar de porcelana branca produzido durante a dinastia Choson (1392–1910), na Coreia no final do século XVII.

Em 1708 um jovem químico alemão, Fredrich Bottger, sob orientação do físico Count von Tschirnhaus, descobriu que a porcelana fina, semelhante à produzida na China, poderia ser produzida a partir da queima de um corpo cerâmico contendo argila, resistente ao fogo, com adições de materiais que se fundiam durante a queima<sup>[15]</sup>. Esta descoberta revolucionou tanto a economia, por não ser mais necessário a importação de porcelanas, como a engenharia cerâmica, que deixou de ser uma ciência empírica para se tornar mais científica. A cerâmica deixou de ser meramente um produto de argila queimada, mas tornou-se uma nova classe de materiais, que necessitava de novos desenvolvimentos. Esse novo conceito revolucionário foi o início do desenvolvimento da cerâmica moderna<sup>[16]</sup>.

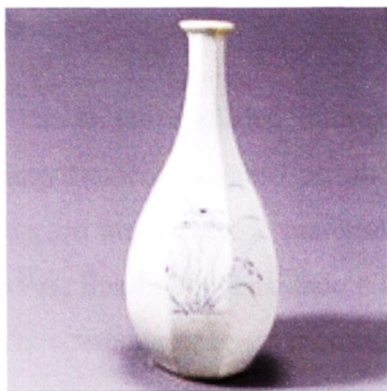


Figura 4 – Vaso de porcelana branca produzido na Coreia - Museu Nacional da Coreia, em Seoul <sup>[17]</sup>.

No século XVIII, outras descobertas marcaram o desenvolvimento dos materiais cerâmicos, como o método da colagem por barbotina em molde poroso e a queima em fornos tipo túnel. Com a introdução da energia a vapor no século XIX, foram mecanizados vários processos, como a mistura de pós e a prensagem. Com o desenvolvimento de novas tecnologias, foi possível identificar as fases da sílica por microscopia ótica e sintetizar o carbeto de silício. A descoberta do método de produção industrial do carbeto de silício, pelo Dr. Edward Goodrich Acheson, foi o início do uso de materiais cerâmicos para aplicações tecnológicas.

Atualmente as indústrias de cerâmicas tradicionais empregam alto grau de tecnologia, com controle de processos e qualidade cada vez mais eficiente e produtivo. A divisão entre cerâmica tradicional e avançada está ficando a cada dia mais desatualizada, pois muitas das técnicas antes exclusivas das cerâmicas avançadas, foram incorporadas ao processamento de materiais tradicionais.

As cerâmicas são classificadas de acordo com suas funções em: eletroeletrônicas, magnéticas, ópticas, químicas, térmicas, mecânicas, biológicas e nucleares. Como alguns exemplos de aplicação para as cerâmicas pode-se citar diversos componentes de naves espaciais, satélites, usinas nucleares, implantes ósseos, aparelhos de som e vídeo, suporte de catalisadores para automóveis, sensores (de gases, umidade e outros), ferramentas de corte, brinquedos, acendedores de fogão, etc <sup>[18]</sup>.

## 2.2. Nitreto de Silício

O nitreto de silício possui várias propriedades interessantes para aplicação como material de engenharia. O bom comportamento quanto ao choque térmico e a resistência mecânica em altas temperaturas o tornam um excelente material para uso em turbinas a gás, como aletas, anéis de vedação e rotores. Sua baixa densidade e alta resistência mecânica, em altas temperatura, viabiliza seu uso em componentes para motores automotivos<sup>[19],[20]</sup>.

Comparando o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com outros materiais cerâmicos avançados, como carbetos de silício, zircônia e alumina, o nitreto de silício apresenta excelente combinação de propriedades (Tabela 1).

Tabela 1 – Propriedades de diferentes materiais cerâmicos<sup>[20],[21]</sup>

Propriedade	$\text{Si}_3\text{N}_4$	SiC	$\text{ZrO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	3,18	3,21	5,5-6,1	3,98
Temp. de fusão/decomposição ( $^\circ\text{C}$ )	1877	2700	2715	2073
Dureza Vickers (GPa)	8-19	20-30	10-15	18-23
Tenacidade à Fratura ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	2-7,5	2-8	5-18	2,7-4,2
Módulo de Young (GPa)	300-330	414	140-200	380

A obtenção de melhores performances em relação às propriedades mecânicas é o objetivo das pesquisas que vêm sendo desenvolvidas<sup>[20]</sup>. Os materiais à base de nitreto de silício em uso e em pesquisa são apresentados na Figura 5.

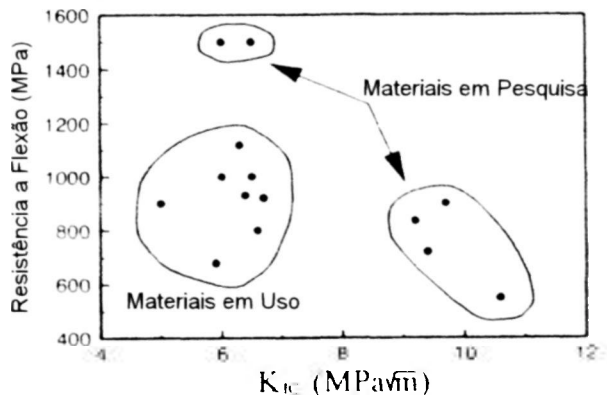


Figura 5 - Localização dos materiais à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em uso e em pesquisa, quanto a tenacidade à fratura e a resistência a flexão<sup>[20]</sup>

As aplicações para o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são as mais variadas. Desde componentes mecânicos até implantes e próteses. Um dos principais usos do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é como ferramenta de corte (Figura 6), sendo utilizada desde o início dos anos 80. Devido às suas propriedades é possível aumentar a velocidade de corte e tornar o processo ininterrupto, sendo ideal para o uso em ferros fundidos, aços e ligas de Ni. O uso de uma cobertura de diamante confere maior resistência ao desgaste, prolongando a vida útil da ferramenta<sup>[20]</sup>.



Figura 6 – Ferramentas de corte de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[22]</sup>

### 2.2.1. Estrutura Cristalina

O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é formado por átomos de Si e N que se ligam por fortes ligações covalentes (~70%) em tetraedros, onde cada átomo de silício ocupa a posição central do tetraedro e os quatro vértices são ocupados por átomos de N (Figura 7)<sup>[23]</sup>. O tetraedro se liga de tal forma

com outros tetraedros que cada átomo de N é comum a 3 deles. Cada átomo de Si possui 4 átomos de N como vizinhos mais próximos assim como cada átomo de N tem 3 átomos de Si ao seu redor<sup>[23]</sup>.

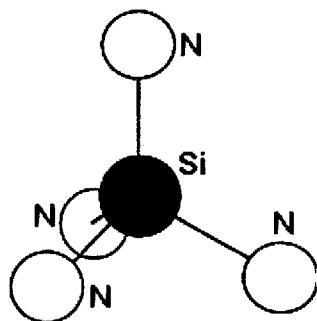


Figura 7 – Tetraedro básico de nitreto de silício formado por átomos de Si e N<sup>[23]</sup>

O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  apresenta duas formas alotrópicas designadas de  $\alpha$  e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Figura 8), sendo que a fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  possui estrutura trigonal e a fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , estrutura hexagonal. A célula unitária da estrutura  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  possui longos canais, paralelos ao eixo c, com diâmetro de aproximadamente 0,15nm, que permitem a difusão de átomos no interior da estrutura<sup>[23],[24]</sup>.

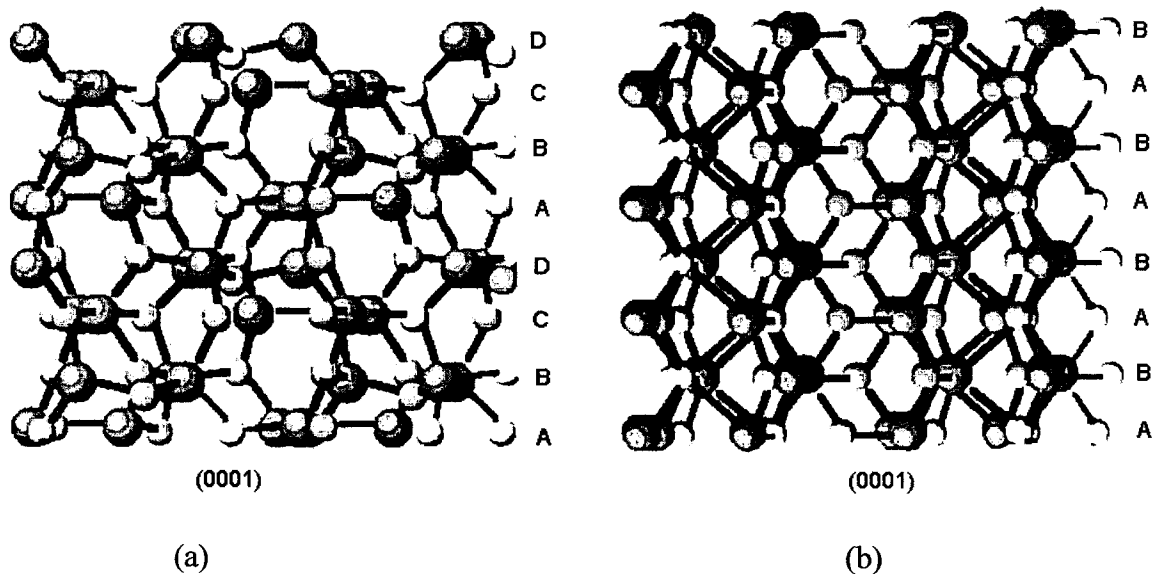


Figura 8 – Estruturas tridimensionais alotrópicas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : (a) fase  $\alpha$  e (b) fase  $\beta$ <sup>[24]</sup>

Algumas propriedades para as duas estruturas do nitreto de silício são apresentadas na Tabela 2 <sup>[25]</sup>.

Tabela 2 – Propriedades das estruturas  $\alpha$  e  $\beta$  <sup>[25]</sup>.

Propriedade	Estrutura $\alpha$	Estrutura $\beta$
a (nm)	0,775-0,777	0,759-0,761
c (nm)	0,516-0,569	0,271-0,292
c/a	~0,70	~0,37
Estrutura cristalina	Trigonal	Hexagonal
Densidade teórica (g/cm <sup>3</sup> )	3,168-3,188	3,20

Além das duas fases ( $\alpha$  e  $\beta$ ), uma nova fase do nitreto de silício foi descoberta em 1999 por Zerr et al <sup>[26]</sup>. A nova fase foi observada enquanto eram realizadas pesquisas com o objetivo de produzir  $C_3N_4$  a partir de cristais  $\beta$ - $Si_3N_4$ . Para a produção da fase  $C_3N_4$  é necessário o uso de alta temperatura e alta pressão e o  $\beta$ - $Si_3N_4$  foi utilizado como agente nucleante (sementes) da fase  $C_3N_4$ . Entretanto, após aplicação de alta temperatura (> 2000 K) e alta pressão (> 15GPa) foi observada uma fase diferente da esperada. Essa fase foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão e por espectroscopia Raman e a estrutura foi determinada como do tipo espinélio, com átomos de Si e N. A nova fase foi denominada como nitreto de silício, c- $Si_3N_4$  <sup>[26]</sup>.

A estrutura do espinélio é normalmente descrita como cúbica de face centrada distorcida, com fórmula geral  $AB_2X_4$  (A e B são os cátions e X é o ânion) e grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ . A posição do ânion não possui simetria fixa, podendo variar ao longo da direção  $\langle 111 \rangle$ , o que dá margem para um parâmetro livre, denominado “parâmetro do espinélio”, denotado  $u$  <sup>[27]</sup>. No caso do  $Si_3N_4$ , as posições octaédricas e tetraédricas são ocupadas pelos átomos de Si. Portanto uma fórmula mais precisa para o c- $Si_3N_4$  seria  $Si^{[4]}[Si^{[6]}]_2N_4$  <sup>[27]</sup>.

O c- $Si_3N_4$  pode ser obtido por reação entre o Si e o N em pressões variando entre 15 e 30GPa e temperatura de 2000K ou por transformação como consequência do choque das fases  $\alpha$  e  $\beta$ - $Si_3N_4$  em pressões acima de 20GPa.

Sekine et al <sup>[28]</sup> produziu c- $Si_3N_4$  por “impacto”, utilizando como precursores: pó de  $\beta$ - $Si_3N_4$  puro e uma mistura de  $\alpha$  e  $\beta$ - $Si_3N_4$  (96% de  $\beta$ - $Si_3N_4$  e 4% de  $\alpha$ - $Si_3N_4$ ). Os pós foram misturados com cobre e colocados em recipientes de cobre ou platina e sofreram impactos de

projéteis de cobre ou platina. Variando a velocidade do projétil entre 1,5 e 2,1 km/s, foi possível obter picos de pressão de 12 a 115 GPa e temperatura superior a 3000K. A duração dessas condições de temperatura e pressão foi de aproximadamente 1 $\mu$ s. Os produtos foram isolados e analisados por difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. O máximo rendimento de obtenção de c-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi 80%, a 50GPa/2400K. Foi observada a decomposição do nitreto de silício. O tamanho médio das partículas situou-se entre 10 e 50nm. Quanto ao  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Sekine afirmou que não ocorre transformação nestas condições. Mais tarde o mesmo autor relatou que o  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pode ser transformado em c-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, com maior rendimento que o obtido quando é usado  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[29],[30]</sup>.

O c-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> apresenta-se como um pó acinzentado, quando sintetizado por técnicas de choque, e sendo observada uma camada de óxido amorfa sobre a superfície das partículas, como no  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[27]</sup>.

## 2.2.2. Sinterização do Nitreto de Silício

Devido à natureza covalente das ligações químicas, o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> possui baixo coeficiente de auto-difusão e portanto não pode ser densificado pelo processo de sinterização no estado sólido<sup>[24],[25]</sup>. A densificação ocorre pelo processo de sinterização via fase líquida, onde são necessários óxidos (em geral de terras raras e elementos de transição) como aditivos de sinterização. Para obter corpos densos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é necessário: (i) o uso de pós ultra-finos; (ii) pressão positiva durante a sinterização; (iii) temperatura de sinterização adequada; (iv) estabilização das pressões parciais de equilíbrio dos componentes de Si e N usando uma camada protetora de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, exceto em sinterização por prensagem a quente e prensagem isostática a quente, e; (v) o uso de aditivos para formação de fase líquida durante a sinterização<sup>[23],[31],[32],[33]</sup>.

Um dos aspectos fundamentais para a boa densificação do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é a utilização de aditivos de sinterização que formem um líquido apropriado para a densificação<sup>[34],[35]</sup>. Para que o aditivo seja efetivo, ele deve apresentar: estabilidade química em temperatura elevada; possibilidade de formação de líquido na temperatura de sinterização; e o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ser solúvel para que o processo de solução-reprecipitação ocorra<sup>[24]</sup>.

Em geral, os aditivos de sinterização permanecem nos contornos de grãos e pontos triplos como uma fase secundária (amorfa ou cristalina). O uso de óxidos de terras raras, como aditivos de sinterização, teve início com o intuito de se obter fases intergranulares mais refratárias e melhorar as propriedades mecânicas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Para determinadas condições de sinterização (temperatura, atmosfera e tempo) a composição do líquido tem influência direta na densificação e no desenvolvimento da microestrutura<sup>[36]</sup>.

Aditivos do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  são amplamente utilizados, em diferentes proporções, como auxiliar na densificação de cerâmicas à base de nitreto de silício. O  $\text{Y}_2\text{O}_3$  pode ser substituído por outros óxidos terras raras, como  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . O estudo dos diagramas de equilíbrio, binários ou ternários, destes sistemas são ferramentas fundamentais para o estudo de sinterização via fase líquida do nitreto de silício. As fases sólidas cristalinas previstas nos sistemas  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , devem ser analisadas uma vez que podem influenciar a sinterização do material e modificar as propriedades finais do material<sup>[37],[38]</sup>.

O diagrama do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  é apresentado na Figura 9. A temperatura eutética para este sistema é de aproximadamente  $1300^\circ\text{C}$ . Todos os óxidos de terras raras apresentam comportamento semelhante, em relação à formação de fase líquida, quando são misturados à alumina e à sílica<sup>[39]</sup>. A vantagem do uso desses óxidos é que após a sinterização pode haver a formação, nos contornos de grãos, de filmes de oxinitretos de silício e terras raras com maior refratariedade<sup>[38]</sup>.

Durante o resfriamento, o líquido se solidifica principalmente como uma fase amorfa sendo que em alguns casos há a cristalização parcial do líquido<sup>[37]</sup>.

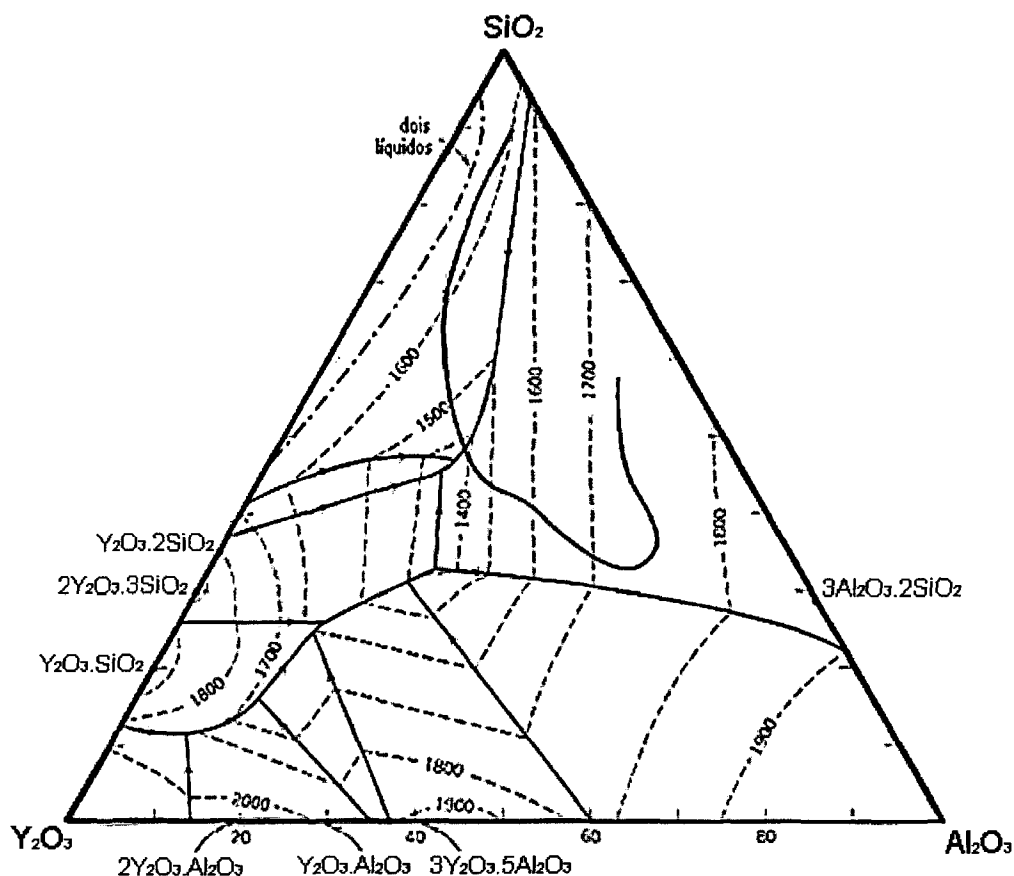


Figura 9 – Região formadora de vidro para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Diagrama montado a partir de dados obtidos na literatura<sup>[39]</sup>

A região formadora de vidro situa-se na região rica em sílica do diagrama de equilíbrio deste sistema<sup>[39]</sup>.

A introdução de uma pequena quantidade de nitrogênio (proveniente da atmosfera de sinterização ou da dissociação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ao sistema  $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , modifica a temperatura e a viscosidade do líquido que se forma durante a sinterização<sup>[42]</sup>.

A região formadora de vidro do sistema Y-Si-Al-O-N a  $1700^\circ\text{C}$  é mostrada na Figura 10, com quantidade máxima de nitrogênio na composição  $\text{Y}_3\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_9\text{N}_3$ . Cada região na figura corresponde à quantidade de nitrogênio no sistema em porcentagem equivalente (eq.%). A maior região formadora de vidro equivale a incorporação de 10 eq.% de N<sup>[43]</sup>.

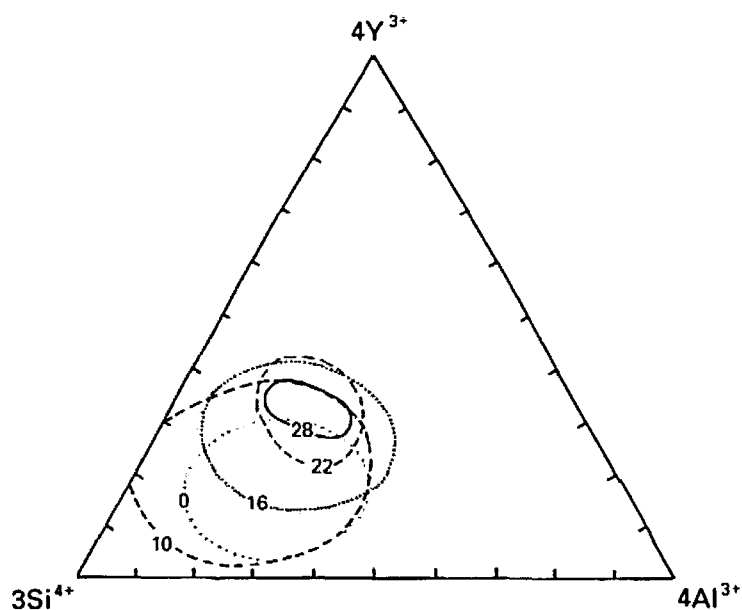


Figura 10 – Região formadora de vidro, a 1700°C, no sistema Y-Si-Al-O-N<sup>[43]</sup>

O nitrogênio incorporado ao sistema é ligado quimicamente, ao silício, por ligações covalentes, e pode substituir o oxigênio e produzir uma estrutura fortemente ligada<sup>[42]</sup>.

A transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a nucleação e o crescimento dos grãos nitreto de silício dependem fortemente das características da fase líquida. A química da fase líquida em conjunto com as características dos pós de partida e as condições de processamento, são fatores determinantes para o desenvolvimento da microestrutura e as propriedades do nitreto de silício<sup>[37]</sup>.

A viscosidade do líquido é um dos fatores que determina a morfologia dos grãos formados de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Líquidos que apresentam alta viscosidade favorecem a produção grãos com alta razão de aspecto e líquidos com baixa viscosidade, grãos equiaxiais. No caso de líquidos com baixa viscosidade a difusão é rápida e a redução na energia de superfície se torna a força motriz do processo, resultando em uma microestrutura com grãos equiaxiais<sup>[44],[45]</sup>.

A molhabilidade do líquido no sólido é fundamental para a densificação do nitreto de silício. A cinética de molhabilidade do líquido também é determinada pela viscosidade. Quando o líquido se forma, três fases encontram-se em equilíbrio no sistema: vapor-sólido-líquido. A molhabilidade do líquido no sólido é medida pelo ângulo de contato que se forma entre as duas fases (Figura 11)<sup>[9]</sup>.

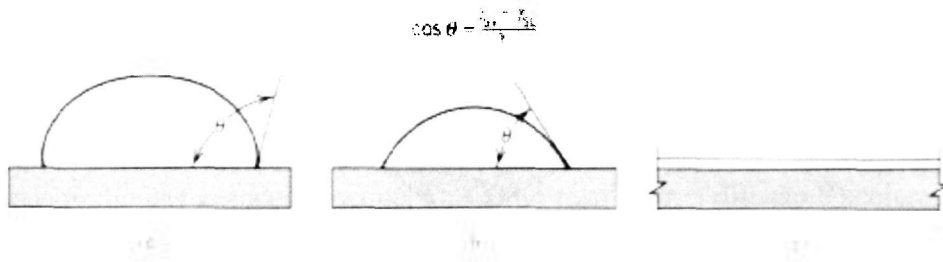


Figura 11 – Ilustração das situações de molhamento ou não-molhamento de um sistema em equilíbrio, em função do ângulo de contato  $\theta$  ( $^\circ$ ). (a) não-molhamento ( $\theta > 90^\circ$ ); (b) molhamento ( $\theta < 90^\circ$ ); e (c) espalhamento ( $\theta = 0^\circ$ )<sup>[9]</sup>.

O molhamento ocorre para ângulos de contato menores que  $90^\circ$  (Figura 11 b) e o não molhamento ocorre para ângulos superiores a  $90^\circ$ . No caso de ângulos de contato inferiores a  $90^\circ$ , há o favorecimento da união entre as partículas e, no caso de ângulos maiores que  $90^\circ$ , ocorre a separação entre as partículas. Durante o primeiro estágio da sinterização via fase líquida, a união entre as partículas é responsável pelo rearranjo das partículas<sup>[9]</sup>.

O processo de sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pode ser dividido em três etapas, de acordo com a representação da Figura 12, descritos por Kingery<sup>[9]</sup>.

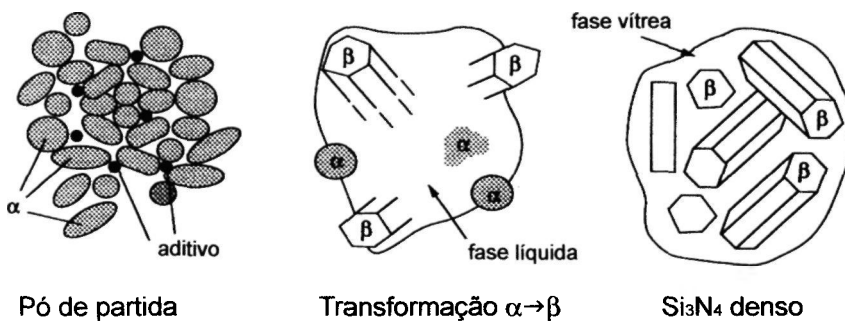


Figura 12 - Mecanismo de solução reprecipitação para a sinterização via fase líquida do  $\text{Si}_3\text{N}_4$

No primeiro estágio há a formação de um líquido eutético, formado pela reação dos aditivos de sinterização com a  $\text{SiO}_2$  presente na superfície das partículas do pó de nitreto de

silício. A presença do líquido, em quantidade suficiente e com baixa viscosidade, promove o rearranjo das partículas e, como consequência, uma pequena densificação.

Com o aumento da temperatura tem o início o processo de solução-reprecipitação, onde a força motriz para o processo é a alta solubilidade do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  no líquido, nos pontos de contato entre as partículas grandes e pequenas. Como resultado, a difusão é acelerada e, como consequência, a densificação também.

O terceiro estágio deste processo é a coalescência, que não contribui significativamente para a densificação do material. Neste estágio o crescimento dos grãos torna-se predominante, o que, devido ao esforço para minimizar a energia superficial dos grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , em muitos casos, é acompanhada de uma mudança desfavorável da morfologia idiomórfica, ou seja, grãos com forma alongada, para uma estrutura de grãos mais equiaxiais<sup>[9]</sup>.

Como resultado do processo de sinterização via fase líquida, a microestrutura de corpos densos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  apresenta principalmente duas fases cristalinas:  $\alpha$  e  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , e uma fase secundária (de silicatos ou oxinitretos).

A estrutura alongada dos grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  e a composição da fase secundária possuem forte influência nas propriedades do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Melhorias na tenacidade à fratura podem aumentar a confiabilidade mecânica necessária para aplicações estruturais<sup>[9, [42][43][44]</sup>.

#### **2.2.2.1. Transformação $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$**

A transformação de fase e o crescimento dos grãos de nitreto de silício são aspectos de grande importância para o controle da microestrutura, tanto em materiais monolíticos, como em compósitos. A diferença de solubilidade, entre as fases  $\alpha$  e  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  no líquido que se forma durante a sinterização é o principal fator que controla a transformação  $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Portanto, a escolha do aditivo de sinterização é fundamental para que a transformação de fase e a densificação ocorram. A fase líquida deve ser adequada para que a solubilização da fase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  ocorra até atingir a saturação de átomos de Si e N e a precipitação de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  seja possível. Embora existam vários trabalhos <sup>[19, [24, [32][42]-[46,]</sup> que mostram a evolução da microestrutura do nitreto de silício, o mecanismo de crescimento de grãos alongados ainda não é bem compreendido, devido à complexidade das relações que envolvem a transformação  $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  e o crescimento de grãos<sup>[47]</sup>.

O crescimento dos grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ocorre na direção planar (perpendicular ao eixo c) e na direção basal (paralela ao eixo c), sendo que o primeiro apresenta taxa de crescimento muito maior, originando grãos alongados. Quando o crescimento do plano basal é interrompido por um plano prismático, ocorre a obstrução esférica (“*steric hindrance*”)<sup>[48]</sup>. A Figura 13 apresenta os tipos de obstrução esférica. No primeiro caso, os planos prismáticos são dominantes e interrompem o crescimento planar. Nos casos 2 e 3 os planos basais são predominantes e ocorre a diminuição do diâmetro do grão (esquema 2) e o plano prismático é dissolvido pelo grão alongado (3).

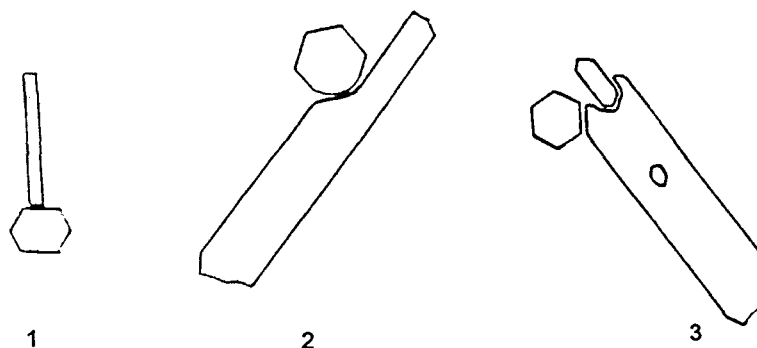


Figura 13 – Esquema mostrando possíveis formas de obstrução esférica que interferem no crescimento dos grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ <sup>[48]</sup>

O mecanismo de crescimento de grão, no caso da sinterização via fase líquida, é controlado pela difusão através da fase líquida ou pela reação interfacial nas interfaces sólido/líquido<sup>[47],[49]</sup>.

A lei que governa o crescimento de grãos a partir da fase líquida, representada pela Eq. 1, foi determinada a partir das equações empíricas propostas por Lifshitz<sup>[50]</sup> e Slyozov<sup>[50]</sup>, onde a sinterização difusão, e por Wagner<sup>[51]</sup>, onde a sinterização é controlada por reações interfaciais.

$$r^n - r_o^n = \kappa t \quad \text{Eq. 1}$$

Sendo: r, o tamanho médio dos grãos,  $r_o$ , o tamanho médio inicial dos grãos,  $\kappa$ , a constante cinética e t, o tempo.

De acordo com teoria proposta por Lifshitz e Slyozov, o crescimento de grão ocorre por difusão quando  $n=3$  e pela teoria de Wagner, por reação na interface sólido/líquido, quando  $n=2$ .

Em geral, os grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  crescem a partir do líquido supersaturado e apresentam-se como cilindros facetados, alinhados na direção (0001), enquanto que a base deste cilindro apresenta forma arredondada<sup>[47]</sup>.

Os primeiros trabalhos que descrevem o fenômeno de transformação de fase do nitreto de silício, afirmam que a nucleação homogênea ocorre a partir do líquido supersaturado, de acordo com a teoria de nucleação e crescimento<sup>[52]</sup> ou através da nucleação heterogênea, onde os grãos de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  agem como sítios nucleantes para os grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ <sup>[53]</sup>.

Posteriormente<sup>[54]</sup> constatou-se que os dados experimentais não podem ser explicados por estes modelos sendo observado que, caso a nucleação homogênea ocorra, é de pouca importância para a definição da microestrutura do material. Em grãos de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  a nucleação heterogênea não é observada e, de acordo com Petzow e Hoffmann<sup>[48]</sup>, a transformação de fase ocorre principalmente pela dissolução das partículas de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  no líquido e precipitação de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  em partículas de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  pré-existentes no pó (crescimento epitaxial).

### **2.3. Carbetos de Silício**

O carbetos de silício foi primeiramente produzido em 1890 por Edward G. Acheson. Com o intuito de produzir diamante artificial, este pesquisador aqueceu uma mistura de argila e coque com um arco de carvão até que a mistura estivesse fundida e aquecida em altíssima temperatura. Após o resfriamento, a massa foi examinada, tendo sido observada a presença de algumas regiões mais escuras. Esse material sólido possuía altíssima dureza e, como o diamante, cortava o vidro. A análise realizada revelou que o novo material era constituído de silício e carbono – SiC. Com o objetivo de produzir industrialmente este novo material, foram feitas algumas alterações no experimento original para que fosse possível reagir sílica com carbono e produzir SiC<sup>[55]</sup>.

O carbetos de silício, desde a sua descoberta, foi usado como material abrasivo. Durante a 2ª Grande Guerra Mundial foi usado como elemento resistivo em fornos<sup>[56]</sup>.

A obtenção de SiC denso só foi possível a partir de 1974, quando S. Prochazka<sup>[56]</sup> mostrou que o uso de boro, juntamente com carbono, como aditivo de sinterização era eficiente para obter SiC denso. A partir disto foi possível produzir corpos densos de SiC por sinterização sem aplicação de pressão externa.

Desde a década de 70, do século XX foi descrito o uso de SiC como material estrutural<sup>[56]</sup>. As pesquisas que envolvem o desenvolvimento de SiC tentam correlacionar o método de obtenção do material denso com as características e propriedades do produto final. Os materiais obtidos são para as mais diversas áreas de aplicação<sup>[56]</sup>. Pode-se destacar o uso em semi-condutores industriais, componentes para motores, partes de foguetes, como abrasivos, refratários, como componentes de defesa (armaduras pessoais – cerca de 50% mais leves que as convencionais fabricadas de aço), em tanques de guerra, etc<sup>[57]</sup> (Figura 14).

Como propriedades mais importantes das cerâmicas à base de carbeto de silício, destacam-se a baixa densidade, alta resistência a temperaturas elevadas (superiores a 1100°C), alta dureza (inferior somente ao diamante e o carbeto e nitreto de boro), alta resistência à oxidação e ao choque térmico, alta resistência térmica e mecânica, resistência à abrasão e à corrosão. Além disso, o carbeto de silício mantém um alto grau de estabilidade volumétrica, por uma larga faixa de temperatura<sup>[2]</sup>.



Figura 14 – Armaduras e banco para helicópteros de SiC<sup>[57]</sup>

### 2.3.1. Estrutura Cristalina e Politipismo

A unidade estrutural fundamental do carbetto de silício é formada por um tetraédro de  $\text{SiC}_4$  (ou  $\text{CSi}_4$ ), com um átomo de silício no centro e quatro átomos de carbono nos vértices (ou um átomo de carbono no centro e 4 átomos de silício nos vértices). A Figura 15 apresenta o tetraédro básico esquematicamente<sup>[58]</sup>.

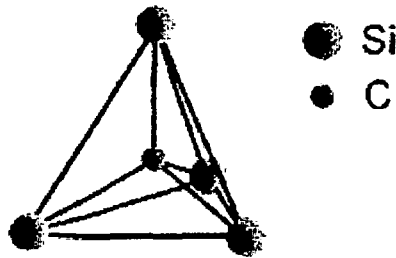


Figura 15 – Tetraédro da estrutura fundamental do  $\text{SiC}$ <sup>[58]</sup>

A principal característica estrutural do  $\text{SiC}$  é o politipismo, ou seja, a alteração na seqüência de empilhamento atômico sem provocar alterações na estequiometria. Embora uma grande quantidade de politipos do  $\text{SiC}$  seja conhecida e documentada, apenas alguns deles são considerados termodinamicamente estáveis. De forma geral, é comum referir-se ao politipo cúbico como  $\beta\text{-SiC}$  e a todos os outros (hexagonal ou romboédrico) como  $\alpha\text{-SiC}$ <sup>[58]</sup>.

Existem várias notações que descrevem os politipos do  $\text{SiC}$ . A mais comum é a notação de Ramsdell, que especifica o número de repetições de uma determinada camada ao longo da direção de empilhamento ( $[111]$  no caso da estrutura cúbica e  $(0001)$  no caso das outras redes) e o tipo de estrutura da rede de Bravais (C-cúbica, H-hexagonal e R-romboédrica). Os politipos que ocorrem mais frequentemente, de acordo com a notação de Ramsdell, são o 2H, 3C, 4H, 15R e 6H<sup>[56]</sup>.

Existe um grande interesse em determinar os parâmetros de rede dos politipos de  $\text{SiC}$  e entender o desenvolvimento microestrutural e a transformação de fase que ocorre durante a sinterização via fase líquida do  $\text{SiC}$ . Em trabalho recente, Jimenez et al<sup>[59]</sup> determinou os parâmetros de rede dos politipos, em materiais sinterizados via fase líquida, pelo método de Rietveld. Jimenez observou que a estrutura cristalina do politipo  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  sofre uma distorção após a sinterização via fase líquida.

### 2.3.2. Sinterização de Carbetos de Silício

A sinterização de cerâmicas à base de carbetos de silício pode ocorrer tanto por difusão no estado sólido, como via fase líquida. As fortes ligações covalentes entre os átomos de Si e C fazem com sejam necessários aditivos de sinterização. Para obter corpos densos, sem aditivos, é necessária aplicação de pressão, simultânea à alta temperatura<sup>[58]</sup>.

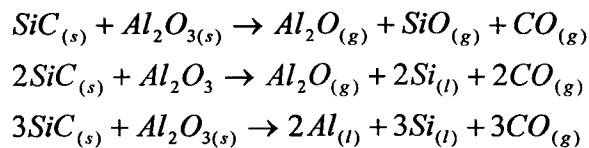
Na sinterização no estado sólido do carbetos de silício também são usados aditivos de sinterização. Os dois aditivos mais comuns são o boro, que reduz a energia superficial dos grãos e o carbono, que reage com a sílica residual presente na superfície do SiC<sup>[60]</sup>. Esses aditivos permitem alcançar altas densidades em temperaturas superiores a 2000°C<sup>[60]</sup>. O uso do boro junto com o carbono foi primeiramente proposto por Prochazka em 1973<sup>[61]</sup>.

O interesse na sinterização sem pressão via fase líquida vem crescendo nos últimos anos. Os aditivos de sinterização mais utilizados são Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> combinada com Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou YAG (5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>[62]</sup>. No caso do uso de YAG é possível obter corpos de SiC com densidades muito próximas à densidade teórica, em temperaturas de sinterização menores que as usadas na sinterização no estado sólido<sup>[62]</sup>.

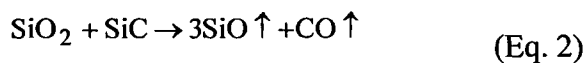
Os processos que ocorrem durante a sinterização via fase líquida do SiC são, em muitos aspectos, semelhantes aos que ocorrem durante a sinterização do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[58]</sup>. Os aditivos de sinterização reagem com a SiO<sub>2</sub>, sempre presente nas partículas de SiC e formam um líquido que permite que o processo de solução-reprecipitação ocorra e promova a densificação. Durante a sinterização do SiC ocorrem processos tanto de solução-reprecipitação (no caso da transformação β→α-SiC), como de crescimento de grãos, a partir de partículas pré existentes<sup>[62]</sup>.

Foram observadas as estruturas “core/rim” nos grãos de SiC após a sinterização<sup>[63,64]</sup>. Esse tipo de estrutura é comum em cerâmicas à base de nitreto de silício e está relacionada ao processo de solução-reprecipitação. A sinterização de α-SiC via fase líquida resulta em uma microestrutura mais fina, ou seja, grãos com pequena razão de aspecto. Já no caso de sinterização via fase líquida, onde o pó de partida encontra-se principalmente na fase β-SiC, ocorrem a transformação β→α-SiC e o crescimento dos grãos, fazendo com que os grãos apresentem alta razão de aspecto<sup>[62,65]</sup>.

A escolha do aditivo de sinterização tem grande influência durante a sinterização. Os óxidos interagem com o SiC e produzem gases que provocam grande perda de massa e porosidade no material sinterizado<sup>[66]</sup>. A reatividade entre o SiC e alguns metais e óxidos metálicos foi estudada por Negita<sup>[66]</sup>. Dentre os metais, os aditivos mais eficientes são o Ni, Al, Co, Fe e B. Os óxidos metálicos eficientes, de acordo com este estudo, são Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> e óxidos de terras raras. No caso de adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem ocorrer as seguintes reações de decomposição do SiC.



Além do efeito da alumina, também pode ocorrer a perda de massa durante a sinterização devido à reação do SiC com a SiO<sub>2</sub> (Eq.2), presente na superfície das partículas, produzindo SiO e CO gasoso.



Para evitar esse efeito alguns autores propuseram o uso de AlN combinado com a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e alguns óxidos de terras raras<sup>[64],[65]</sup>. Essas combinações têm se mostrado efetivas como aditivos de sinterização para o SiC. O aumento da concentração de N no líquido, que se forma durante a sinterização, faz com que a viscosidade do líquido diminua e permita que o processo de solução-reprecipitação ocorra<sup>[58],[65]</sup>.

No caso da sinterização via fase líquida do SiC, a atmosfera de sinterização influencia a transformação de fase e conseqüentemente a microestrutura<sup>[67]</sup>. Nader et al<sup>[68]</sup> estudaram a transformação β→α-SiC em atmosfera de argônio e nitrogênio. Para este estudo foi utilizada a mistura de pós: 1:9 de α-SiC e β-SiC e aditivo de sinterização Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e AlN. Os resultados indicam que após a sinterização a 1925°C por 4 horas, a transformação de fase ocorre mais rapidamente em atmosfera de argônio que em nitrogênio. Além disso, a transformação é acelerada quando é aplicada maior pressão de argônio e diminui em maior pressão de nitrogênio. A influência da atmosfera de sinterização foi atribuída à presença da fase líquida durante a sinterização. Um aumento da pressão de argônio leva ao aumento da dissolução de

SiC no líquido e, no caso do nitrogênio, o aumento de pressão leva a uma maior dissolução de nitrogênio devido à solubilidade preferencial do nitrogênio em relação ao SiC. Segundo Ortiz et al<sup>[69]</sup>, a transformação  $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC diminui quando se utiliza atmosfera de nitrogênio devido à estabilização da fase  $\beta$ -SiC na presença de  $N_2$ .

#### **2.4. Carbetos de metais de transição**

Os materiais mais importantes além dos óxidos cerâmicos, como a alumina e a zircônia e dos nitretos, são os carbetos, como os carbetos de silício, titânio e outros metais de transição. Esses materiais foram desenvolvidos a tais níveis de performance, que os seus usos não se limitam a componentes estruturais com resistência ao desgaste ou em motores automotivos e de maquinários <sup>[2]</sup>.

O carbono forma uma variedade de compostos binários muito diferentes em relação à estrutura e às propriedades. Com os elementos da primeira, segunda e terceira colunas da tabela periódica (Famílias IA, IIA e IIIA), o carbono forma sais, derivados do metano ( $C^{4-}$ , p.ex.  $Al_4C_4$ ) ou do acetileno ( $C^{2-}$ , p.ex.  $CaC_2$ ). Estes carbetos são moles, translúcidos (se altamente puros) e eletronicamente não condutores. Os carbetos formados com elementos da família IIIA são opacos.

Os carbetos com relevância tecnológica são aqueles formados com elementos das famílias IVA, VA e VIA, assim como os das famílias VIIA e VIIIA. Estes materiais apresentam alta dureza e condutividade elétrica. Dentre os carbetos deste último grupo, pode-se destacar o SiC e o  $B_4C$  que possuem propriedades próximas às do diamante, dureza excepcionalmente alta e semicondutividade.

As propriedades únicas, observadas nos carbetos de metais de transição, são resultado do tipo de ligação química apresentada por estes compostos – uma mistura de ligações covalentes, iônicas e metálicas simultâneas.

A estrutura cristalina dos carbetos metálicos é geralmente governada pela razão do raio atômico do metal e do átomo de carbono. Iniciando com a rede de empacotamento fechada do elemento metálico, a incorporação sucessiva de átomos de carbono nas posições octaédricas resulta na formação de estruturas com várias camadas ocupadas por carbono<sup>[70]</sup>. Cada átomo de metal e de carbono tem oito vizinhos mais próximos (Figura 16)<sup>[2]</sup>.

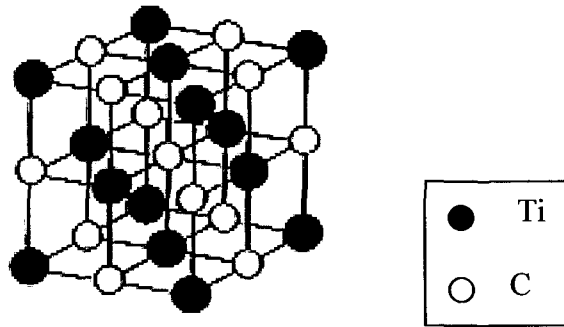


Figura 16 – Estrutura cristalina do TiC.

A unidade básica dos carbetos consiste de dois átomos de cada espécie. A composição real dos carbetos de metais de transição possuem grandes variações não estequiométricas, representadas pela fórmula  $MC_x$ , onde  $x$  é a razão carbono metal. Com  $x$  variando entre 0,5 e 0,97, a estrutura cristalina do carbeto não se altera. A deficiência de carbono é devido às vacâncias de átomos de carbono na subrede. Uma vez que a redução na estequiometria é relacionada à redução de ligações C-M relativas a  $x=1$ , a concentração de vacâncias influenciam sistematicamente as propriedades relacionadas à força de ligação, como energia coesiva, ponto de fusão, constante elástica, dureza e comportamento quanto a deformação plástica em alta temperatura<sup>[2]</sup>.

Os principais métodos de obtenção de carbetos podem ser divididos em 5 grupos: síntese a partir do elemento; redução dos óxidos do metal por carbono; deposição a partir de fases gasosas; eletrólise de sais fundidos e precipitação química<sup>[71]</sup>.

A produção industrial de carbetos de metal de transição ocorre por redução-carbotérmica dos óxidos ou hidróxidos com carbono preto em fornos de indução, com temperaturas entre 1500 e 2000°C (ZrC, HfC, VC, NbC, TaC) ou entre 2000 e 2200°C (TiC) em vácuo ou atmosfera de hidrogênio<sup>[2]</sup>.

Além das aplicações já bem conhecidas de carbetos, como reforço em concretos, para aumento da resistência ao desgaste em calçadas e escadas com circulação intensa ou como material para polimento, existe ainda uma gama de outras aplicações para produtos fabricados com carbetos monolítico. Pode-se destacar seu uso na áreas mecânicas, químicas, térmicas e elétrica.

## 2.5. *Compósitos de Matriz Cerâmica*

Compósitos são materiais que apresentam mais de uma fase e são obtidos pela combinação de diferentes matérias-primas para obter vantagens e melhorias que nenhum dos componentes poderia fornecer isoladamente<sup>[72]</sup>. Um exemplo bastante simples de material compósito é a construção de casas de “pau-a-pique”. Neste tipo de construção são utilizados dois materiais, barro e madeira, para fazer a estrutura e tornar a moradia mais resistente a variações climáticas.

Uma importante aplicação tecnológica de materiais compósitos é na indústria aeroespacial de compósitos de fibras de carbono. A fibra de carbono é embebida em uma matriz, por exemplo, polimérica, em uma ou mais orientações, produzindo um material resistente com propriedades únicas. Um destes materiais foi desenvolvido pela Nasa, utilizando fibras de carbono e uma matriz de polimérica, poliamida. Este material compósito é auto-lubrificante, possui alta resistência mecânica e é utilizado em componentes de jatos militares e aeroespaciais<sup>[72],[73]</sup>.

Os compósitos de matriz cerâmica constituem uma classe específica de compósitos onde a fase predominante, que incorpora e envolve em escala microestrutural as demais fases, é constituída de material cerâmico.

Podem ser divididos em dois grupos: microcompósitos e nanocompósitos. Nos microcompósitos, a segunda fase possui tamanho micrométrico e pode se apresentar na forma de partículas, plaquetas, whiskers ou fibras dispersas na matriz. A distribuição da fase nanométrica nos nanocompósitos pode ser intergranular, intragranular, intra/intergranular e nano/nanocompósito. A Figuras 17 e 18 apresentam os tipos de compósitos descritos, de acordo com o tipo de reforço<sup>[74],[75]</sup>.

Para a escolha dos constituintes de um compósito cerâmico é primordial que cada constituinte mantenha sua integridade durante o processamento e uso. Materiais que reajam quimicamente, sejam solúveis uns nos outros, ou formem eutético com baixo ponto de fusão não podem ser combinados. Deve-se observar que as incompatibilidades podem ser minimizadas durante o processamento, mas podem se manifestar durante a aplicação do compósito em temperaturas elevadas. A Tabela 3 apresenta materiais compósitos desenvolvidos nos últimos anos<sup>[33]</sup>.

Tabela 3 – Materiais aplicados em cada arranjo microestrutural de compósitos de matriz cerâmica [76]

Tipo de Compósito	Constituintes: matriz-reforço
Particulados	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC}$ , $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$
Plaquetas	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_{pl}$ ; $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_{pl}$
Fibras curtas (Whiskers)	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$ ; $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w$
Fibras longas: paralelas	Vidro-C; vidro-SiC
Fibras longas: camadas cruzadas	Vidro-C; vidro-SiC; SiC-SiC
Fibras longas: trama de tecido	C-C; SiC-SiC

A preparação de compósitos cerâmicos depende do tipo de reforço utilizado. Para os compósitos formados com longas fibras foram desenvolvidas técnicas especiais. Já os compósitos de matriz cerâmica, reforçadas com particulados, podem ser obtidos com a utilização de técnicas convencionais de processamento de pós, de maneira similar às cerâmicas monolíticas [74].

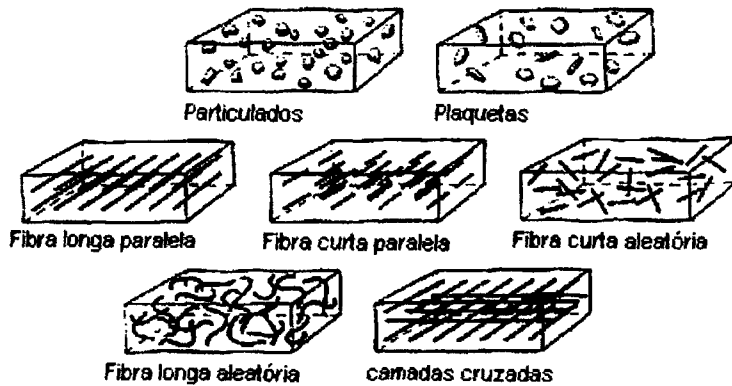


Figura 17 – Ilustração esquemática do tipo de reforço dos microcompósitos cerâmicos [74]

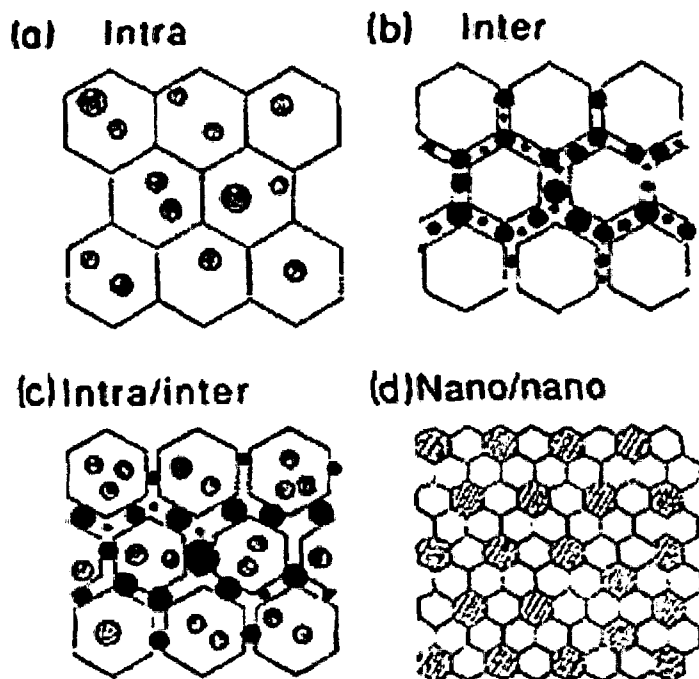


Figura 18 – Classificação dos nanocompósitos quanto a posição da segunda fase<sup>[74]</sup>.

As propriedades dos compósitos com particulados são dependentes não somente das propriedades e frações das fases constituintes, mas também de outras características da microestrutura do compósito. Alguns parâmetros microestruturais que influenciam as propriedades dos compósitos de matriz cerâmica, são<sup>[75]</sup>:

- ✓ Porosidade: possui forte efeito na resistência à fratura, dureza, módulo de elasticidade e condutividade térmica;
- ✓ Tamanho de grão da matriz: acima de um certo tamanho, os grãos em materiais cerâmicos podem atuar como falhas determinantes da resistência, mais do que os poros. Consequentemente, um tamanho de grão pequeno na matriz é considerado desejável;
- ✓ Tamanho de partícula do reforço: este parâmetro é importante, particularmente nas cerâmicas tenacificadas com zircônia, uma vez que o tamanho da partícula de zircônia afeta a transformação martensítica. No entanto o tamanho do reforço também é importante para outros sistemas, como por exemplo o compósito alumina-diboreto de titânio.

- ✓ Propriedades do contorno de grão: a composição e as propriedades dos contornos de grão têm influência nas propriedades mecânicas e físicas do compósito.

Estes efeitos microestruturais são suficientes para modificar as propriedades esperadas, que são expressas por modelos ou pela regra das misturas aplicada aos materiais compósitos. Quando duas fases são misturadas, muitas das propriedades do compósito apresentam valores intermediários entre as duas fases. Utilizando a regra das misturas é possível fazer uma avaliação das propriedades do compósito considerando-se as propriedades de cada fase em separado<sup>[9],[6]</sup>.

### **2.6. Compósitos à base de Nitreto de Silício**

O principal sistema compósito, à base de nitreto de silício, é o  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ , com adições de SiC na forma de fibras, whiskers e partículas (nano- ou micrométricas). A adição de SiC ao nitreto de silício apresenta várias vantagens. A principal delas é conferir maior dureza associada à melhores valores de tenacidade à fratura. A adição de SiC pode dificultar a densificação do material e portanto métodos alternativos para a produção deste compósito são utilizados.

#### **2.6.1. Sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$**

Para a obtenção de compósitos à base de nitreto de silício com adição de carbetos de silício foram desenvolvidos métodos onde o produto final apresentasse alta densidade associada a boas propriedades mecânicas.

O processo convencional de processamento de pós consiste em misturar e homogeneizar os pós de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e SiC juntamente com os aditivos de sinterização. As partículas de SiC, no entanto, podem dificultar a densificação do nitreto de silício, impedindo a movimentação das partículas de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  durante a formação de líquido e rearranjo das partículas, e dificultando a difusão de átomos através do líquido durante a solução e reprecipitação do  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  <sup>[77]</sup>. Para contornar este problema, a aplicação de pressão é uma

maneira de se obter compósitos totalmente densos, entretanto envolve alto custo de produção. A obtenção de compósitos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , por sinterização sem aplicação de pressão, é uma forma simples e econômica de processamento<sup>[46],[78]</sup>.

Alguns tratamentos térmicos, com aplicação simultânea de pressão, podem ser realizados após a sinterização do compósito. Foi observado aumento significativo da densidade de compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_3/\text{SiC}$ , submetidos em sinterização, sem aplicação de pressão, a  $1850^\circ\text{C}$  e subsequente tratamento térmico em prensa isostática a quente (HIP), a  $1800^\circ\text{C}$ , com pressão ( $\text{N}_2$ ) de 150MPa por 2 horas<sup>[78]</sup>.

O uso de aditivos, que sejam eficientes na sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e do SiC, é uma possibilidade para obter altas densidades dos compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ . A mistura, na proporção 3:5, de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com pós de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e SiC permite obter compósitos denso após a sinterização em temperatura de aproximadamente  $1900^\circ\text{C}$  e pressão positiva de  $\text{N}_2$ <sup>[79]</sup>.

Durante a sinterização do compósito, foi observado que as partículas de SiC dificultam o rearranjo das partículas de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e o transporte de massa pelo contorno de grão, inibem a transformação  $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  e retardam o início da densificação, devido ao efeito “*pinning*”. Este efeito está associado ao retardamento do início da densificação, em compósitos, e à limitação do crescimento do grão da matriz. Como consequência, os grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  são menores que os observados em  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sem adição de carbetto e a densificação se torna difícil<sup>[80]</sup>.

A densidade final do compósito, a porosidade residual e a microestrutura estão relacionadas com a quantidade e o tamanho das partículas de SiC utilizada<sup>[80]</sup>.

As partículas de SiC podem agir como sítios nucleantes para o  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Foram observadas partículas de SiC tanto nos contornos de grãos, como dentro de grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ <sup>[81]</sup>. Normalmente o transporte de massa e o início da transformação  $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ocorre entre  $1550^\circ\text{C}$  e  $1700^\circ\text{C}$ , em consequência do processo de solução-reprecipitação. Yang et al<sup>[81]</sup> observaram a existência de grãos  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  em temperaturas menores que as de início da solução-reprecipitação. Yang concluiu que as partículas de SiC (no caso descrito, menores que as partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) agem como sítios nucleantes para o  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (Figura 19).

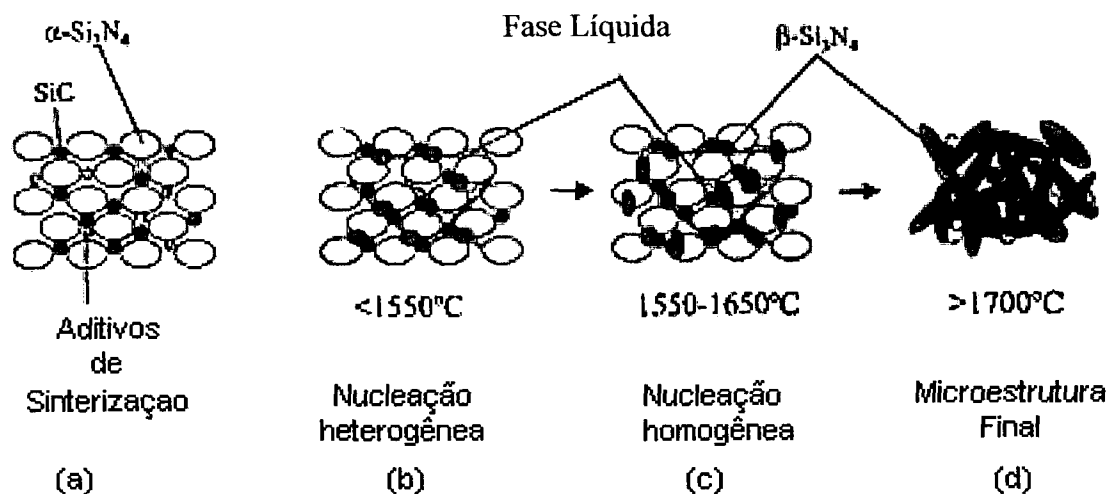


Figura 19 – Transformação de fase de compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ : nucleação heterogênea<sup>[81]</sup>.

Pan et al<sup>[82]</sup> propuseram uma hipótese de ocorrência de rotação das partículas de  $\text{SiC}$  durante o crescimento dos grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  que exclui a possibilidade de que as partículas de  $\text{SiC}$  sejam sítios nucleantes de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Essa hipótese é baseada no fato de que em alguns grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que possuem inclusões de  $\text{SiC}$ , algumas interfaces são livres de fase líquida residual. A hipótese proposta afirma que em inclusões, com orientação cristalográfica diferente da orientação da matriz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ocorre a rotação das partículas de  $\text{SiC}$  e formação de contornos facetados, o que explicaria a ausência de fase líquida residual. A Figura 20 apresenta esquematicamente o modelo proposto.

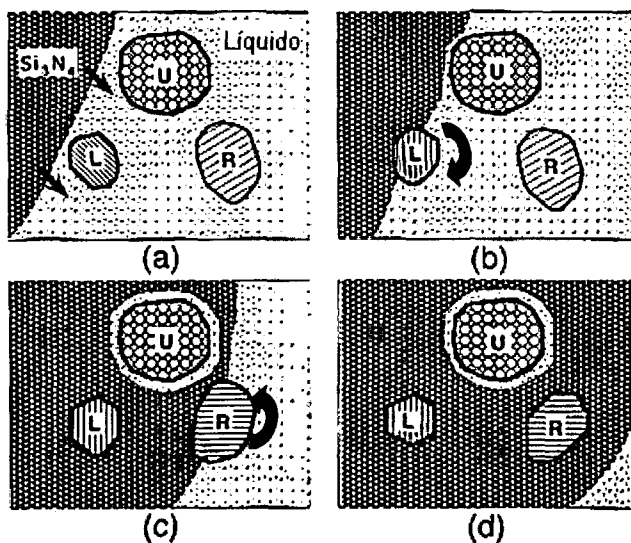


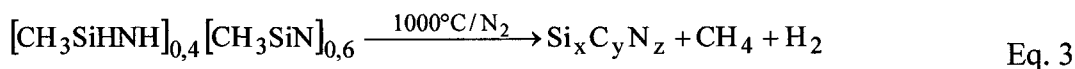
Figura 20 - Processo esquemático, que descreve o modelo proposto por Pan et al<sup>[82]</sup> (a) partículas de SiC estão imersas no líquido formado durante a sinterização e o grão de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  cresce a partir da esquerda para a direita (de acordo com a indicação das setas); (b) com o crescimento do grão de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , as partículas L e U se tornam inclusões no grão de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; observar o movimento em sentido horário da partícula L, com um ângulo de  $45^\circ$  para diminuir a energia de interface; (c) as partículas L e U estão completamente inclusas no grão de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e a partícula R gira, em sentido anti-horário, com um ângulo de  $30^\circ$ . Observar que a superfície da partícula U é recoberta pela fase líquida devido à diferença de orientação cristalográfica em relação ao grão de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (d) todas as partículas são inclusões da matriz de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . As partículas L e R apresentam superfícies facetadas.

As interações que ocorrem entre o SiC e os aditivos de sinterização também devem ser consideradas. Zhou et al<sup>[83]</sup> observaram que a quantidade de fase secundária diminui, durante a sinterização, com o aumento da quantidade de SiC adicionada ao  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . As reações entre o SiC e os aditivos de sinterização tem como produto gases voláteis, que provocam a perda dos aditivos. Estas reações são dependentes da temperatura e da pressão de  $\text{N}_2$  durante a sinterização.

Os métodos de produção de pós cerâmicos, a partir de precursores poliméricos, têm sido utilizados para produzir matérias-primas cerâmicas com alta pureza. Dentre os métodos utilizados se destacam a deposição química a vapor (CVD), a tecnologia do sol-gel e a pirólise

polimérica. Estes métodos utilizam precursores poliméricos com baixa massa molecular<sup>[84]</sup>. Este método é utilizado para obter compósitos à base de nitreto de silício com adição de SiC. Para obter estes compósitos, utilizam-se alguns polímeros, que após a decomposição produzem pós cerâmicos em vários sistemas. A decomposição térmica do Polissiloxano produz materiais cerâmicos no sistema Si-C-O, oxicarbeto de silício. Polissilanos e Policarbossilanos produzem materiais cerâmicos contendo SiC<sub>1+x</sub> com concentração de C maior que a do SiC puro. E os Polissilazanos produzem materiais cerâmicos no sistema Si-C-N, carbonitreto de silício.

A decomposição térmica do poli(hidrodometil)silazano (Eq.12), em atmosfera de N<sub>2</sub> ou Ar em temperatura de 1000°C, produz o carbonitreto de silício (Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>)

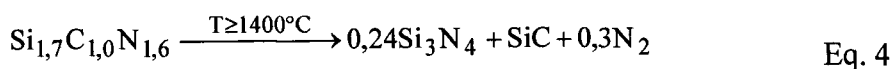


No caso da reação descrita acima, a análise química do carbonitreto formado indica que, em média, há 58,9% em massa de Si, 12,6% em massa de C e 26,8% em massa de N, que resulta na fórmula química Si<sub>2,0</sub>N<sub>1,8</sub>C<sub>1,0</sub> e uma quantidade de O livre de aproximadamente 0,5% em massa. Se for considerado que todo o N está ligado com o Si na forma de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e o restante do silício está ligado com o C na forma de SiC, pode-se esperar que a composição do carbonitreto de silício seja 67% em massa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 27% em massa de SiC e 4% em massa de C livre<sup>[84]</sup>. Carbonitreto de silício produzidos a partir de diferentes precursores apresentam diferentes composições molares.

Obter peças a partir da pirólise direta de peças poliméricas com grande volume é muito difícil. Essa limitação é devido ao aprisionamento de gases que são produzidos durante a decomposição térmica e que podem provocar o trincamento da peça. Para evitar esse problema as peças poliméricas a verde devem ter uma estrutura de poros abertos para permitir a eliminação de gases e tamanho de poros pequenos o suficiente para que possa ser fechado no final da pirólise, durante a etapa de sinterização subsequente à pirólise e em maior temperatura<sup>[84],[85]</sup>.

A cristalização destes materiais inicia-se em temperaturas acima de 1000°C (a presença de carbono faz com que a temperatura de início de cristalização seja maior). Desta forma o

produto amorfo ( $\text{Si}_x\text{N}_y\text{C}_z$ ), obtidos da pirólise de polímeros, produz  $\alpha\text{-SiC}$  e  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  em temperaturas superiores a  $1400^\circ\text{C}$ , em atmosfera de  $\text{N}_2$  ou  $\text{Ar}$  ( Eq. 4 ).



## **2.7. Avaliação das Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos**

### **2.7.1. Dureza**

A dureza de um material não é uma propriedade única, mas uma medida da reação elástica do material ao tipo de força imposta a ele. Desta forma, a dureza é função do método de teste e da natureza dinâmica da avaliação do processo de acordo com as diferentes cargas. Uma grande variedade de testes de dureza foi desenvolvida: teste do risco, Ploughing Teste, Cutting Teste, Teste de Abrasão, Teste de erosão, Damping Teste, Rebound Teste e Teste Estático de impressão<sup>[86]</sup>. Com esta gama de testes é impossível obter uma unidade padrão para a dureza de materiais.

Para materiais frágeis, a dureza pode ser obtida por testes simples como impressão Vickers, Knoop, Berkovich e Rockwell. Dentre todos, a impressão Vickers é a maneira mais simples de determinar a dureza e a tenacidade à fratura de materiais cerâmicos<sup>[86]</sup>.

O ensaio para a determinação da dureza Vickers consiste no uso de uma pirâmide de diamante de base quadrada com ângulo de  $136^\circ$  que é forçada sobre a superfície polida da amostra com carga previamente determinada. A dureza é determinada através dos valores das diagonais da impressão segundo equações propostas na literatura<sup>[87]</sup>.

A dureza de um material é sempre caracterizada por um único valor numérico, entretanto, em materiais cerâmicos, o uso de cargas muito baixas leva a valores extremamente altos de dureza, o que não reflete a dureza real do material. Com o aumento da carga, o valor obtido de dureza tende a diminuir até atingir um valor constante independente da carga aplicada. A carga, a partir da qual a dureza se torna constante, é denominada carga crítica. A

Figura 21 apresenta a variação da dureza em função da carga aplicada em materiais frágeis [86,188].

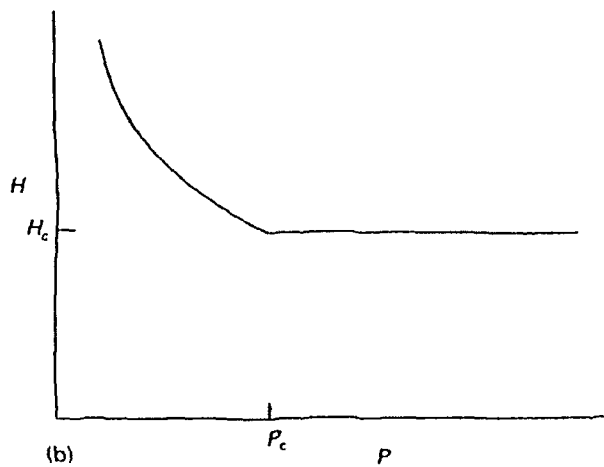


Figura 21 - Variação da dureza em função da carga aplicada. ( $P$  é carga aplicada,  $P_c$  é carga crítica,  $H$  é dureza Vickers e  $H_c$  é dureza crítica) [88]

Um exame desta curva mostra ponto de transição onde a dureza deixa de ser dependente da carga e torna-se constante [88].

Alguns parâmetros influenciam nos valores medidos de dureza: (a) tamanho de grão: quanto menor o tamanho de grão mais duro é o material; (b) carga aplicada: com cargas muito baixas a impressão é muito superficial; (c) temperatura: com o aumento da temperatura, há variação no valor da dureza; (d) pureza do material: impurezas podem causar o endurecimento do material, ou ao contrário, uma fase secundária vítrea pode ocasionar a diminuição da dureza; (e) superfície: a superfície deve estar polida e plana; (f) porosidade: uma amostra com alta porosidade possui dureza muito reduzida. A densidade é fator primordial [86].

A dureza e a microdureza de materiais à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  variam muito dependendo do método de densificação, porosidade, composição química, orientação cristalográfica entre outros fatores [89]. Cerâmicas à base de nitreto de silício apresentam valores de dureza que variam de 8 a 19 GPa (Dureza Vickers).

### 2.7.2. Tenacidade à fratura

A impressão Vickers em superfícies polidas é acompanhada pela formação de trincas em cada vértice da impressão. Primeiramente foi considerado que as trincas eram devido à medida de dureza. A primeira hipótese de que essas trincas pudessem dar uma indicação da tenacidade do material foi proposta por Palmqvist em 1957, enquanto trabalhava com compósitos <sup>[90,91]</sup>.

A determinação da tenacidade à fratura, em materiais cerâmicos, pela medida do comprimento das trincas é muito utilizada devido à facilidade e rapidez de obtenção dos resultados <sup>[92]</sup>.

Uma diversidade de trincas pode ser gerada nos materiais frágeis pelo contato de um indentedor. Estudos revelam 5 tipos principais de trincas, ilustrados na Figura 22 <sup>[93]</sup>.

- ✓ Trinca Cônica: normalmente gerada por tensão elástica de indentadores esféricos ou pontiagudos. Ela se propaga da superfície para o interior com um ângulo característico em relação ao eixo de aplicação da carga, após a nucleação de uma trinca circular na periferia do contato;
- ✓ Trinca Radial: é formada, em geral, pelo uso de indentadores agudos (como Vickers e Knoop) ou por carga excessiva de indentadores esféricos. Este perfil conduz à formação de uma zona elásto-plástica de onde se formam as trincas, paralelas ao eixo de aplicação de carga;
- ✓ Trincas Medianas: também se propagam paralelamente ao eixo de aplicação da carga e podem ser geradas abaixo da zona de deformação plástica, em forma de círculos ou segmentos circulares truncados pelo contorno da zona de deformação ou superfície do material;
- ✓ Trincas Half-Penny: são trincas resultantes de indentadores Vickers. Durante o carregamento há a presença de uma componente elástica, responsável pelo crescimento da trinca, e durante o descarregamento uma componente plástica responsável pela propagação superficial da trinca;
- ✓ Trincas Laterais: são também geradas em baixo da zona de deformação. Correm paralelas à superfície ou muito próximas e tem formato circular.

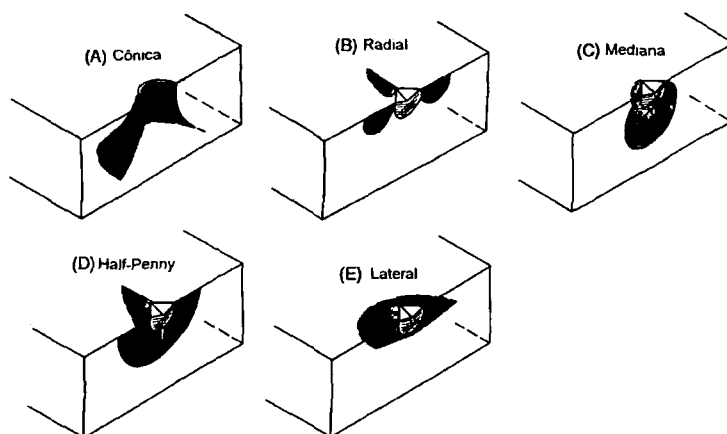


Figura 22 - Tipos de perfil de trinca possível obtidos em ensaio de dureza <sup>[93]</sup>

Quando se usa penetrador de contato agudo, como Vickers ou Knoop, o tipo de trinca formado pode ser: radial/mediana (half-penny) ou Radial (Palmqvist), onde há a formação de um campo elasto/plástico que governa as propriedades do material <sup>[87],[94]</sup>.

As trincas produzidas por deformação elasto/plástico, por impressão Vickers, podem ser classificadas em dois sistemas principais: aqueles que se formam no plano mediano, que contém o eixo de aplicação de carga, e aqueles que se formam lateralmente em planos quase paralelos à superfície do material. No primeiro sistema estão as trincas do tipo radial/mediana e no segundo as trincas radiais (ou Palmqvist). A Figura 23 apresenta a geometria das trincas, radial/mediana e Palmqvist, formadas por impressão Vickers <sup>[87]</sup>.

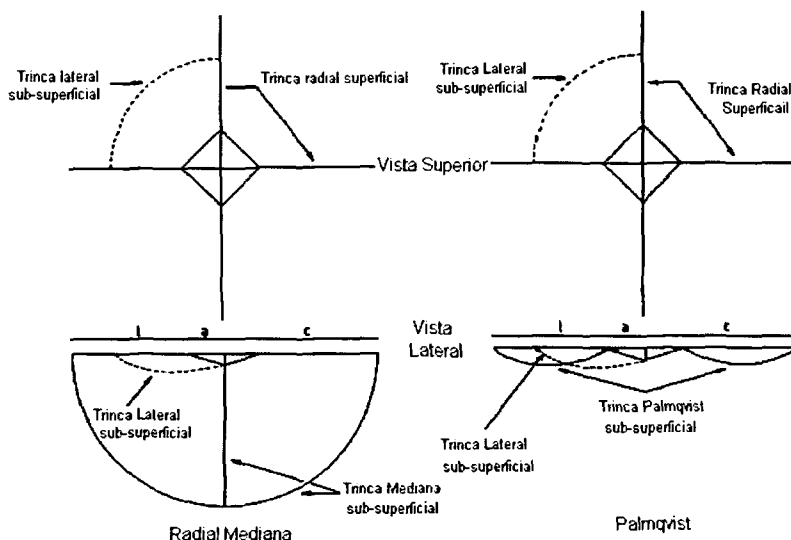


Figura 23 - Perfil das trincas formadas por impressão Vickers [87]

Um grande número de equações para determinar a tenacidade à fratura de materiais frágeis através de impressão Vickers é proposto pela literatura. Essa variedade dificulta a obtenção de valores confiáveis. Há uma divergência significativa nos resultados de tenacidade à fratura dependendo da escolha. De acordo com o tipo de trinca, formada no material, há várias equações que podem ser utilizadas para o cálculo da tenacidade a fratura.

Antes da escolha da equação para o cálculo da tenacidade à fratura é necessário determinar o tipo de trinca formada no material em questão. Cook et al [93] propuseram algumas condições ( Tabela 4) que devem ser satisfeitas para a determinação do tipo de trinca.

Tabela 4– Condições para determinação do tipo de trinca em materiais frágeis [93].

<b>Palmqvist</b>	<b>Half-penny</b>
$P/l$ independente da carga	$P/c^{3/2}$ é independente da carga
$\ln P \times \ln l$ linear, com coeficiente angular entre 0,5 e 1.	$\ln P \times \ln c$ linear, com coeficiente angular entre 1 e 2.
$c/a < 3$	$c/a > 3$

Onde: **P** é a carga aplicada; **c** é o comprimento da trinca; **a** é a semidiagonal da impressão;  $l=a+c$ .

Em 1990, Liang et al <sup>[95]</sup> propuseram uma equação universal (Eq. 5), válida para qualquer perfil de trinca, que obteve resultados bastante coerentes com os obtidos por outras equações ou mesmo por outros métodos de determinação da tenacidade.

$$K_{Ic} = \frac{\left(\frac{c}{a}\right)^{(c/18a)-1,51}}{\left(\frac{\phi}{Ha^{1/2}}\right)\left(\frac{H}{E\phi}\right)^{0,4}} \alpha \quad (\text{Eq.5})$$

$$\alpha = 14 \left[ 1 - 8 \left( \frac{4\nu - 0,5}{1 + \nu} \right)^4 \right]$$

onde:  $K_{Ic}$  é tenacidade à fratura do material ( $\text{MPa m}^{1/2}$ );  $H$  é a dureza Vickers (GPa);  $\phi$  é o fator de constrição;  $\alpha$  é a constante para o material, em função da razão de Poisson;  $a$  é a meia diagonal da impressão (m);  $e, c = l+a$ , onde  $l$  é o comprimento da trinca (m).

A obtenção da tenacidade à fratura por impressão Vickers possui grandes vantagens, como: o uso de amostras de pequenas dimensões,; a preparação é simples, sendo apenas necessária uma superfície plana e polida. A pirâmide de diamante para a impressão Vickers é a mesma usada para testes de dureza; a medida da trinca pode ser feita em microscópio óptico sem grandes dificuldades, além da rapidez e baixo custo<sup>[91]</sup>.

Apesar dessas vantagens, existem algumas desvantagens, como a precisão com que a trinca é medida. Todas as teorias propostas na literatura assumem que as trincas são formadas durante o ensaio de dureza, o que pode não ser verdadeiro para todos os materiais. Como a trinca pode se propagar após o ensaio, as medidas das trincas devem ser realizada logo após o ensaio, para minimizar este efeito nos resultados de tenacidade à fratura. Outra desvantagem é a quantidade de equações propostas pela literatura e a discrepância de resultados obtidos por impressões Vickers e outros métodos convencionais <sup>[91]</sup>.

## 2.8. Dureza e tenacidade à fratura de compósitos cerâmicos

Os materiais cerâmicos de interesse tecnológico raramente apresentam deformação plástica em temperaturas inferiores a 1000°C. Conseqüentemente, a resistência destes materiais é determinada pela extensão da trinca catastrófica que se desenvolve após uma sollicitação mecânica<sup>[6]</sup>. Uma das maneiras de melhorar a resistência mecânica das cerâmicas é reduzir a extensão desta trinca. Para obter tais melhorias, a introdução de uma segunda fase se mostrou bastante promissora<sup>[6]</sup>. A Figura 24 apresenta duas formas de tenacificação em materiais compósitos. A primeira é a deflexão de trinca na qual a trinca circunda a segunda fase que está na forma de particulado ou fibra. A trinca é desviada do seu plano original, onde a força motriz para a propagação da trinca é reduzida localmente pelo desvio da trinca. Isto acarreta em crescimento lento da trinca, aumentando a tenacidade do material. Outra forma de melhorar a tenacidade é a utilização de grande fração volumétrica de fibras longas e paralelas; neste caso as trincas atravessam a matriz perdendo energia ao atingir as fibras. Este mecanismo é chamado de ponteamento e ocorre por meio de rompimento das ligações elásticas entre a matriz e a fibra<sup>[6]</sup>.

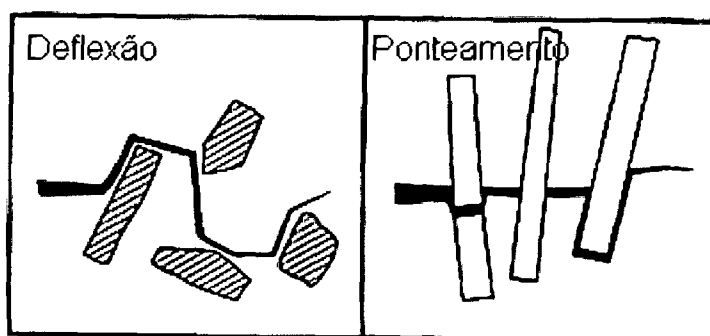


Figura 24 – Mecanismo de tenacificação de materiais compósitos<sup>[6]</sup>

Para a tenacificação de um material, alguns parâmetros microestruturais devem ser considerados. A fração volumétrica dos constituintes dos compósitos, o formato da segunda fase (particulado, fibra, etc.), a dimensão da segunda fase e a orientação das fibras na matriz<sup>[96]</sup>.

Outros fatores, não geométricos, também devem ser levados em consideração, como expansão térmica, propriedades elásticas e mecânicas dos constituintes e propriedades das interfaces entre a matriz e a fase reforçante<sup>[96]</sup>.

### 2.8.1. Mecanismos de Tenacificação nos Compósitos Particulados

Um dos principais objetivos ao se adicionar um reforço particulado a uma matriz é o controle da microestrutura e melhora das propriedades mecânicas do material. O controle da microestrutura é fundamental para criar mecanismos de tenacificação como deflexão ou ramificação da trinca. Estes mecanismos fazem com que a tensão na ponta da trinca seja distribuída e conseqüentemente a energia necessária para a propagação da trinca, maior.

**Deflexão de trinca:** deflexão de trinca é o mecanismo de tenacificação de compósitos mais comuns. A adição de particulado com alto módulo de elasticidade, pode fazer com que a trinca, ao se deparar com estas partículas, as contorne. Este desvio da trinca é denominado deflexão e ao tornar o caminho da trinca tortuoso, há uma maior perda de energia, aumentando a tenacidade do material. Alguns fatores influenciam a deflexão de trinca: (a) tamanho e razão de aspecto do particulado; (b) compatibilidade química entre a matriz e o particulado; (c) diferença entre os coeficientes de expansão térmica da matriz e do particulado<sup>[96]</sup>.

A microestrutura do nitreto de silício favorece este tipo de mecanismo de tenacificação, já que é composta de grãos alongados de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ou seja, com alta razão de aspecto<sup>[9]</sup>. A Figura 25 apresenta a influência da razão de aspecto dos grãos de nitreto de silício na deflexão de trinca.

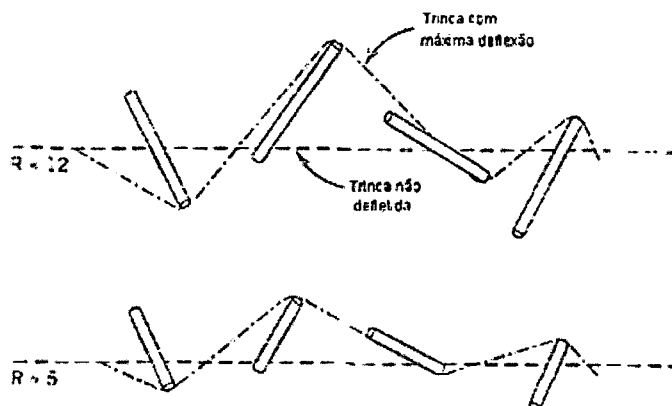


Figura 25 – Influência da razão de aspecto na deflexão de trinca<sup>[9]</sup>

**Microtrincamento:** a introdução de partículas pode causar microtrincamento ao redor da partícula devido à diferença de coeficiente de expansão térmica. Esse microtrincamento irá distribuir a energia de uma trinca para várias menores conduzindo o aumento da tenacidade, pois a energia necessária para a propagação de várias trincas pequenas é maior que a energia necessária para a propagação de uma trinca<sup>[96]</sup>.

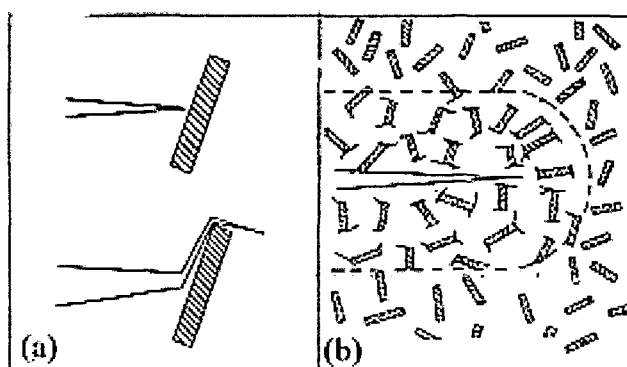


Figura 26 - Mecanismos de tenacificação: (a) deflexão; (b) microtrincamento<sup>[6]</sup>

**Ramificação de trinca:** quando ocorre a divisão da ponta da trinca em duas trincas, ou seja a ramificação, ocorre a divisão da energia para a propagação de trincas concorrentes. Este

mecanismo pode ser comum em compósitos cerâmicos particulados, mas dificilmente ocorre sozinho. Normalmente a ramificação da trinca resulta da combinação do microtrincamento e da deflexão de trinca<sup>[6]</sup>.

**Tenacificação por transformação de fase:** este mecanismo envolve transformação de fase do particulado (quando este sofre uma transformação envolve aumento de volume (Figura 27) apresenta o mecanismo de tenacificação por transformação de fase<sup>[96]</sup>.

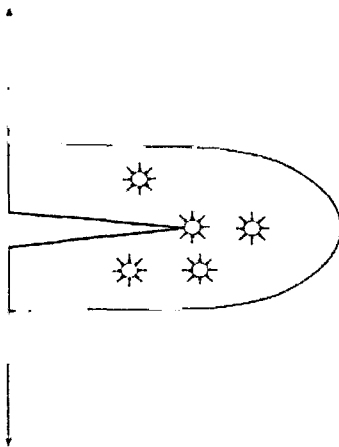


Figura 27 – Tenacificação por transformação de fase<sup>[96]</sup>

Este método de tenacificação é muito estudado em compósitos de  $Al_2O_3$  com adição de zircônia estabilizada. A alteração de volume associada à transformação de fase nas partículas de zircônia promove um aumento da tenacidade do material. A transformação de fase nas regiões próximas a ponta da trinca diminuem a energia para propagação da trinca<sup>[96]</sup>.

No caso do nitreto de silício, a baixa tenacidade à fratura é uma das principais propriedades que limitam seu uso. Essa dificuldade pode ser contornada pela introdução de reforços, formando compósitos. Em nitreto de silício é comum o uso de SiC como segunda fase tanto na forma de fibras, whiskers, partículas ou plaquetas<sup>[46]</sup>.

As propriedades mecânicas do nitreto de silício e dos compósitos à base de nitreto de silício possuem uma complexa relação com as características morfológicas dos grãos (diâmetro médio, razão de aspecto, distribuição de tamanhos, estrutura mono- ou bimodal, etc), as características físicas e químicas da interface, o estado de tensão residual presente no

material, entre outros. A presença de grãos alongados, ou seja, com alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro) do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  influenciam a tenacificação do material.

Desde o final da década de 70<sup>[97]</sup>, sabe-se que a presença de grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  permite obtenção de melhorias na tenacidade à fratura. Os mecanismos tenacificadores de cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são semelhantes aos observados em compósitos. Os principais mecanismos tenacificantes promovidos pela presença de grãos alongados e partículas reforçantes são o microtrincamento, a deflexão de trinca e a ramificação de trinca<sup>[98]</sup>.

Inicialmente, um grande esforço foi realizado com o objetivo de se desenvolver metodologias que proporcionassem a obtenção de microestruturas com reforços “*in-situ*”<sup>[50],[51][99-[101]</sup>. Entretanto, nem toda microestrutura que apresenta grãos alongados reflete em melhoria na tenacidade à fratura do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Foi observado que a morfologia dos grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  deve ser rigidamente controlada, quanto ao comprimento, diâmetro e razão de aspecto.

Como a tenacificação do material não depende exclusivamente da presença de grãos alongados, a trinca deve se propagar pela interface entre o grão reforçante e a fase vítrea (propagação intergranular), provocando uma maior dissipação de energia pela formação de novas superfícies, pelo aumento de seu trajeto e pelo destacamento de grão<sup>[102-[104]</sup>.

A literatura cita dois principais mecanismos que influenciam o modo como a trinca se propaga. São eles:

- Diferenças entre o coeficiente de expansão entre a matriz, a fase reforçante e a fase intergranular;
- A estrutura de ligações atômicas que se formam na interface  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , fase vítrea e o reforço.

Alguns trabalhos<sup>[102-[105]</sup> relacionam valores de tenacidade à fratura à composição química da fase intergranular. A análise da propagação de trincas formadas por indentação revela que o plano da trinca, quando intercepta o eixo longitudinal do grão alongado de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , pode se propagar pela interface ou fraturar o grão, dependendo do ângulo de incidência ( $\theta$ ) da trinca no grão. Na Figura 28 é apresentada, de forma esquemática, esta interação, trinca/grão alongado, mostrando o ângulo de incidência e o mecanismo de deslocamento interfacial. Pode-se observar que quanto mais o ângulo de incidência se aproxima de  $90^\circ$ , maior a dificuldade da trinca desviar-se pela interface e, portanto, maior é a probabilidade de

ocorrer uma fratura transgranular. Neste caso, a presença de uma interface mais resistente, com a presença de reforços, por exemplo, aumentaria a tenacidade à fratura do material.

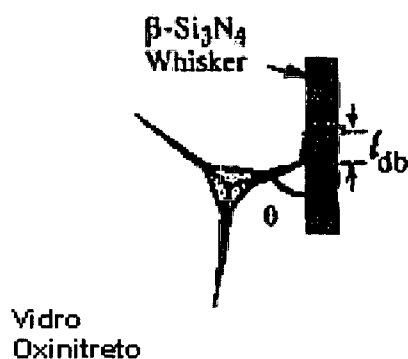


Figura 28 – Trinca defletida ao longo da interface vidro/reforço, com ângulo  $\theta$ . A distância que a trinca se propaga,  $l_{db}$ , está associada ao ângulo de incidência da trinca<sup>[103]</sup>.

A análise do comprimento de propagação da trinca na interface ( $l_{db}$ ) versus o ângulo de incidência da trinca, permite observar a existência de um ângulo de incidência crítico ( $\theta_{crit}$ ), acima do qual não se dá a propagação pela interface, ou seja, a trinca rompe o grão reforçante (whisker) e assim não se tem o mecanismo de tenacificação. Portanto, quanto maior o  $\theta_{crit}$ , maior a possibilidade de se processar mecanismos de tenacificação do material<sup>[103]</sup>.

Um fator importante em relação às propriedades mecânicas destes compósitos é o tamanho dos grãos de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e o “tamanho” das trincas que se formam no material. A literatura cita estes fatos como um dos responsáveis pela tenacificação dos compósitos à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[79]</sup>.

Neste capítulo é apresentado o procedimento experimental utilizado para a elaboração dos compósitos e os materiais utilizados para a execução deste trabalho.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. *Matérias Primas*

Para o estudo de compósitos de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MeC}$  (onde Me = Si, Ti, Ta e Nb), foram utilizadas as seguintes matérias primas:

- $\text{Si}_3\text{N}_4$  – M11 H.C. Starck – Alemanha, com 92,7% de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ;
- $\text{Y}_2\text{O}_3$  – Aldrich Chemical – EUA;
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  – A16/SG – Alcoa – EUA;
- SiC – H.C. Starck – Alemanha. Foram usados dois tipos de pós de SiC:
  - ✓  $\alpha\text{-SiC}$  (UF25), com três granulometrias denominados:  $\alpha\text{-UF05}$ ,  $\alpha\text{-UF15}$  e  $\alpha\text{-UF25}$ ;
  - ✓  $\beta\text{-SiC}$  ( $\beta\text{HP}$ );
- TiC – HV90 – H.C. Starck – Alemanha;
- TaC – HGS – H.C. Starck – Alemanha;
- NbC – HGS – H.C. Starck – Alemanha;

#### 3.2. *Métodos*

Os pós foram caracterizados quanto à área de superfície específica, distribuição do tamanho de partículas e morfologia.

Para a determinação da superfície específica dos pós de partida foi utilizada a técnica de adsorção gasosa – BET (ASAP 2010, Micromeritics), que consiste em determinar a quantidade de gás adsorvida na superfície das partículas em função da pressão parcial.

A distribuição granulométrica dos pós de partida foi obtida por espalhamento a laser (Cilas modelo 1064), e a morfologia dos pós de carbetos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (Philips Modelo XL30). As amostras para esta análise foram preparadas por dispersão em acetona P.A.. Algumas gotas dessa dispersão foram colocadas em suporte metálico, previamente polido em suspensão de diamante e após secagem em estufa, as amostras foram recobertas com ouro (“sputtering”).

Após a caracterização dos pós, foram preparados compósitos com diferentes quantidades, em volume, de carbetos. Para a preparação dos compósitos foi utilizada a rota

tradicional de processamento de pós. O fluxograma a seguir apresenta a metodologia adotada (Figura 29).

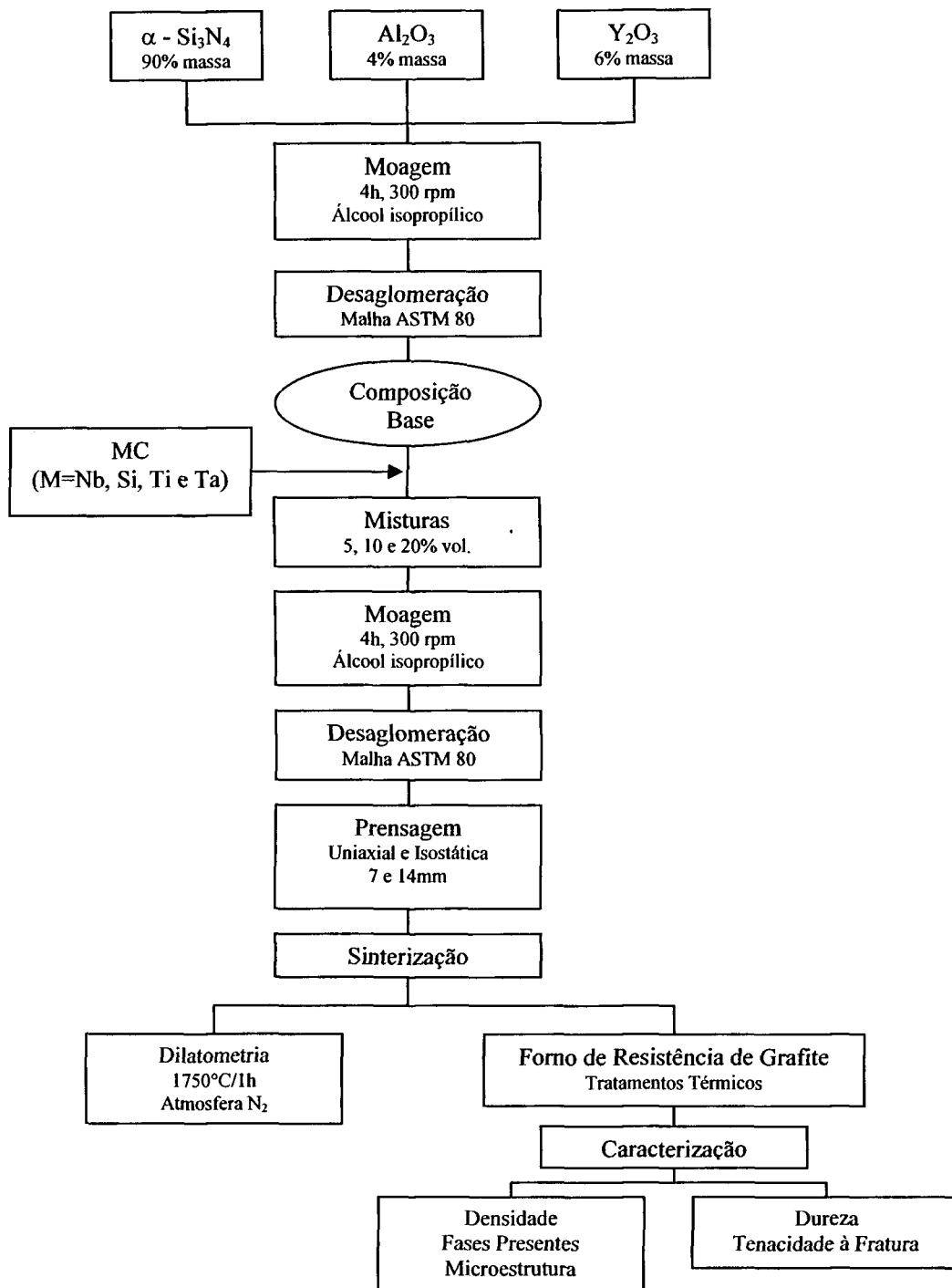


Figura 29 – Fluxograma do processamento utilizado para obtenção dos compósitos a base de nitreto de silício

A composição base (CB) é constituída de 90% em massa de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 6% em massa de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e 4% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os pós foram misturados em moinho de alta energia, por 4 horas, rotação 300 rpm em álcool isopropílico como meio líquido. Após a moagem a composição foi seca em rotoevaporador e pesada, de acordo com a quantidade necessária para obter composições com 5%, 10% e 20% em volume de MeC. As densidades teóricas das composições base foram calculadas pela regra das misturas.

Após a preparação, as misturas foram desaglomeradas e a distribuição granulométrica determinada pela técnica de espalhamento a laser.

As amostras foram compactadas uniaxialmente em matriz metálica, com diâmetro de 7 ou 14mm, com pressão de 20MPa (Prensa Schulz), e isostaticamente, a frio, com pressão de 200MPa (Prensa National Forge).

A sinterização foi realizada por dois processos: em dilatômetro (NETZSCH modelo DIL 402 E/7) e em forno de resistência de grafite (Thermal Technologies, Santa Barbara, USA). O tratamento térmico utilizado em dilatômetro foi: taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1750^\circ\text{C}$ , patamar de 1 hora, em fluxo de  $\text{N}_2$ . O resfriamento foi controlado até  $500^\circ\text{C}$ , com taxa de  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ . Na curva de taxa de retração linear em função da temperatura é observada um pico em aproximadamente  $1000^\circ\text{C}$ , que corresponde ao início da medida de temperatura pelo pirômetro. A partir dos resultados obtidos na sinterização assistida por dilatômetro, foram determinadas as condições para a sinterização em forno de resistência de grafite, descritos a seguir.

Os tratamentos térmicos utilizados foram:

### Amostras com 5%, 10 % e 20% em volume de MeC

#### Tratamentos

- I. Taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1750^\circ$ , patamar de 1 hora;
- II. Taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1800^\circ\text{C}$ , patamar de 1 hora;

Amostras com 20% em volume de MeC

**Tratamentos**

- III. Taxa de aquecimento de 20°C/min e dois patamares: 1500°C, por 30 minutos e 1800°C, de 1 hora;
- IV. Taxa de aquecimento de 20°C/min e dois patamares: 1600°C, por 30 minutos e 1800°C, de 1 hora;
- V. Taxa de aquecimento de 5°C/min, até 1800°C, patamar de 1 hora;
- VI. Taxa de aquecimento de 20°C/min até 1400°C, patamar de 1h;
- VII. Taxa de aquecimento de 20°C/min até 1500°C, patamar de 1h;
- VIII. Taxa de aquecimento de 20°C/min até 1600°C, patamar de 1h;
- IX. Taxa de aquecimento de 20°C/min até 1700°C, patamar de 1h;
- X. Taxa de aquecimento de 20°C/min e dois patamares: 1750°C, de 1h e 1850°C, de 1h;

As temperaturas dos patamares intermediários, nos tratamentos térmicos das amostras com 20% MC, foram determinadas levando-se em consideração as temperaturas dos picos observados durante a sinterização assistida por dilatômetro. Todos os tratamentos foram realizados com cama protetora, CB, e pressão de N<sub>2</sub> (~5atm).

As medidas de densidade aparente foram realizadas pelo método de Archimedes, utilizando balança analítica, de acordo com a equação:

$$\rho = \frac{M_s}{M_u - M_i} \rho_{H_2O}$$

Foram realizadas várias medidas de densidade em todas as amostras e o desvio padrão é menor que 0,01%.

As fases presentes foram determinadas por difração de raios X, nas amostras sinterizadas em forno de resistência de grafite e cortadas longitudinalmente, para obter resultados significativos do interior da amostra. Foram utilizados dois equipamentos para obtenção dos espectros de raios X: marca Bruker-AXS modelo D8 Advance e Rigaku, modelo DMAX 2000. As condições para análise foram: 2θ de 10 a 90°, passo de 0,02 e 1segundo.

O método de Rietveld foi utilizado para quantificar as fases presentes nos compósitos. A coleta de dados foi realizada, utilizando-se passo de  $0,02^\circ$ , 8 segundos por passo e  $2\theta$  de  $10$  a  $80^\circ$ . O programa de refinamento utilizado foi o GSAS.

Para a análise microestrutural, por microscopia eletrônica de varredura (Philips, modelo XL 30), a superfície das amostras foi polida em suspensão de diamante até  $1\ \mu\text{m}$  e atacada por plasma  $2\ \text{CF}_4:1\ \text{O}_2$ , em diferentes tempos, devido à diferença de composição e densidade dos compósitos.

Para a análise por microscopia eletrônica de transmissão (JEOL JEM 200C), primeiramente foram cortadas “fatias” da amostra com espessura de aproximadamente  $200\ \mu\text{m}$  e discos, em cortadora abrasiva (South Bay Technology Inc. modelo 360) com diâmetro de aproximadamente três milímetros. A amostra foi desbastada (Dimpler South Bay Technology Inc. modelo 515) até  $80\ \mu\text{m}$  com abrasivo de diamante e polida com suspensão de diamante  $1\ \mu\text{m}$ . Após o polimento, de ambos os lados, foi feito um desbaste no centro da amostra. Após o desbaste, a amostra tem espessura de aproximadamente  $80\ \mu\text{m}$  na borda e  $15\ \mu\text{m}$  no centro. Em seguida o centro da amostra é desbastado com um feixe de íons (Ion Bean Thinning, Edwards, IBT 200) até formar um furo central, onde a borda tenha uma espessura tal que seja transparente ao feixe de elétrons. A amostra foi recoberta com carbono e observada em microscópio eletrônico de transmissão. A identificação das fases foi realizada pela análise do diagrama de difração de elétrons de áreas selecionadas, utilizando o software DIFPAT.

As propriedades mecânicas dos compósitos e da composição base foram avaliadas por ensaio de dureza Vickers (Buehler – VMT-7). A determinação da carga crítica foi realizada nos compósitos com maior densidade, aplicando-se cargas de 50 a 500N, por 15 segundos na superfície polida.

Após a determinação da carga crítica, foram realizadas 5 impressões em cada amostra, mantendo uma distância de pelo menos 2 vezes e meia o tamanho das trincas, a partir do término da trinca. As trincas e as diagonais das impressões foram medidas logo após o ensaio no próprio equipamento.

A dureza foi determinada segundo a equação (Eq. 6):

$$H_v = \frac{P}{A} = \frac{2P \operatorname{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} \quad (\text{Eq.6})$$

$$H_v = \frac{1,8544P}{d^2}$$

onde:  $H_v$  é a dureza Vicker (GPa),  $P$  é a carga aplicada (N),  $A$  é a área da impressão Vickers ( $\text{m}^2$ ) e  $d$  é a diagonal da impressão Vickers (m).

A tenacidade à fratura foi determinada utilizando-se a equação universal (Eq.7), válida para qualquer perfil de trinca.

$$K_{Ic} = \frac{\frac{c}{a}^{(c/18a)-1,51}}{\left(\frac{\phi}{H_v a^{1/2}}\right) \left(\frac{H_v}{E\phi}\right)^{0,4} \alpha} \quad (\text{Eq.7})$$

$$\alpha = 14 \left[ 1 - 8 \left( \frac{4\nu - 0,5}{1 + \nu} \right)^4 \right]$$

Onde:  $K_{Ic}$  é tenacidade à fratura do material ( $\text{MPa m}^{1/2}$ );  $H$  é a dureza Vickers (GPa);  $\phi$  é o fator de constrição;  $\alpha$  é a constante para o material, em função da razão de Poison;  $a$  é a meia diagonal da impressão (m);  $e, c = l+a$ , onde  $l$  é o comprimento da trinca (m).

Neste capítulo é apresentada a discussão dos resultados obtidos para cada compósito. Os resultados de sinterização, fases presentes e microscopia são discutidos separadamente para cada compósito. Inicialmente é apresentada a caracterização de todas as matérias primas utilizadas. Ao final é feito um comparativo das propriedades mecânicas dos compósitos.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização das Materias Primas

As matérias primas foram caracterizadas quanto à área de superfície específica, distribuição granulométrica e morfologia. A Tabela 5 apresenta as medidas de área de superfície específica para os pós de partida.

Tabela 5 – Área de superfície específica das matérias primas utilizadas

Material	Área de Superfície Específica (m <sup>2</sup> /g)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	14,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,0
α-SiC (UF05)	6,3
α-SiC(UF15)	16,6
α-SiC (UF25)	24,2
β-SiC (βHP)	5,2
TiC	4,3
TaC	1,0
NbC	1,8

A caracterização da granulometria e da morfologia dos pós de partida estão apresentadas nas Figura 30 e 31. Pode-se observar a ampla faixa de distribuição granulométrica dos carbetos. Os pós de α-SiC UF25 e α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> são de menor dimensão, comparativamente aos demais carbetos. Algumas partículas que constituem os carbetos de Si, Ti, e Ta apresentam formato facetado. As partículas de NbC apresentam morfologia arredondada.

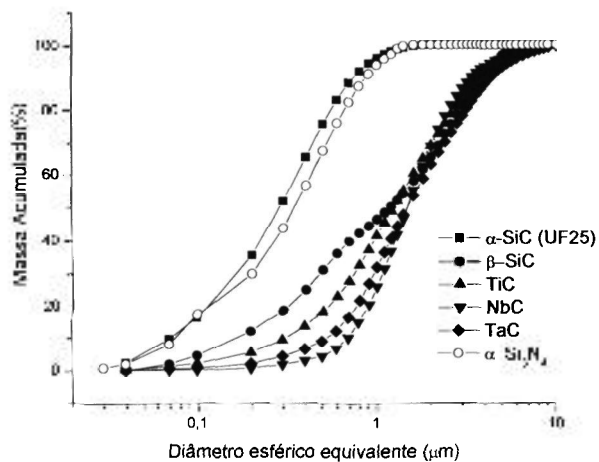


Figura 30 – Distribuição granulométrica dos pós de partida utilizados para obtenção de compósitos à base de nitreto de silício, obtidos por espalhamento de laser

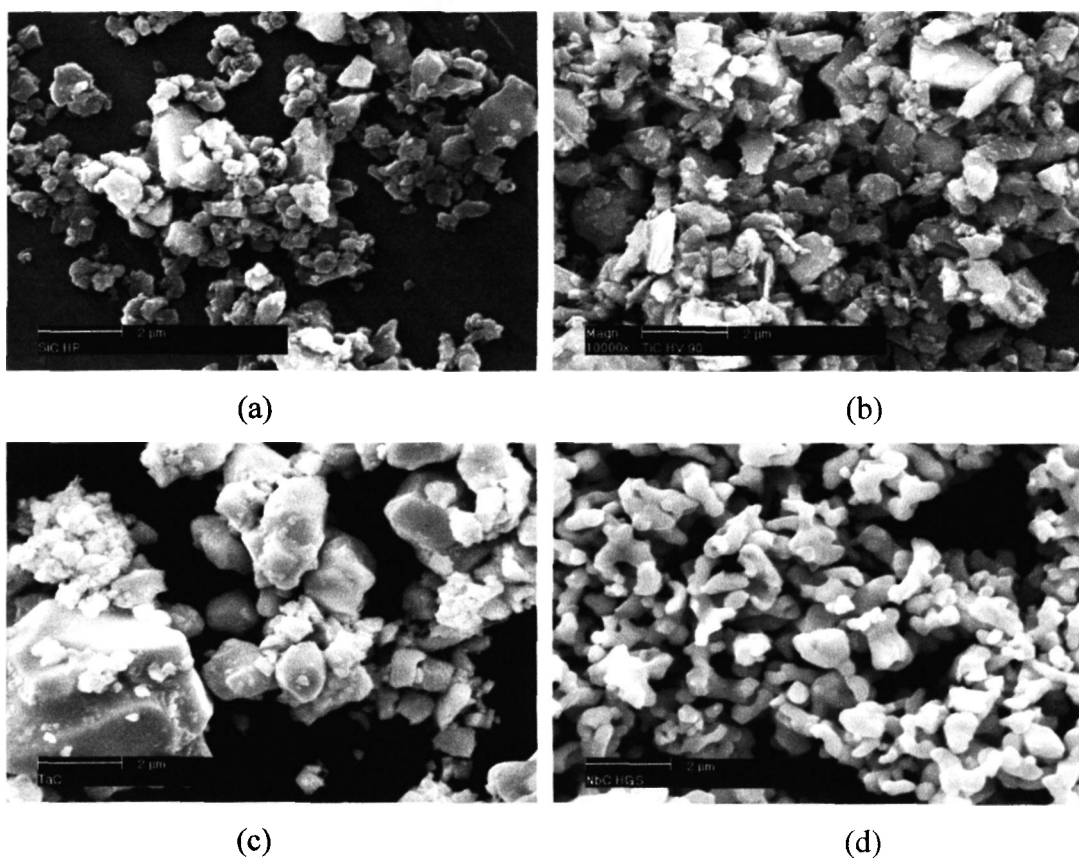


Figura 31 – Micrografias, obtidas por MEV, dos pós de carbetos utilizados como segunda fase nos compósitos à base de nitreto de silício: (a)  $\beta$ -SiC ( $\beta$ HP); (b) TiC; (c) TaC; e (d) NbC.

A morfologia dos três diferentes pós de  $\alpha$ -SiC é apresentada na Figura 32. Observa-se que as partículas de  $\alpha$ -SiC UF05 (Figura 31c) apresentam formato irregular e superfícies facetadas; os pós UF15 e UF25 também apresentam formato irregular mas, com superfícies arredondadas e menores tamanho de partícula.

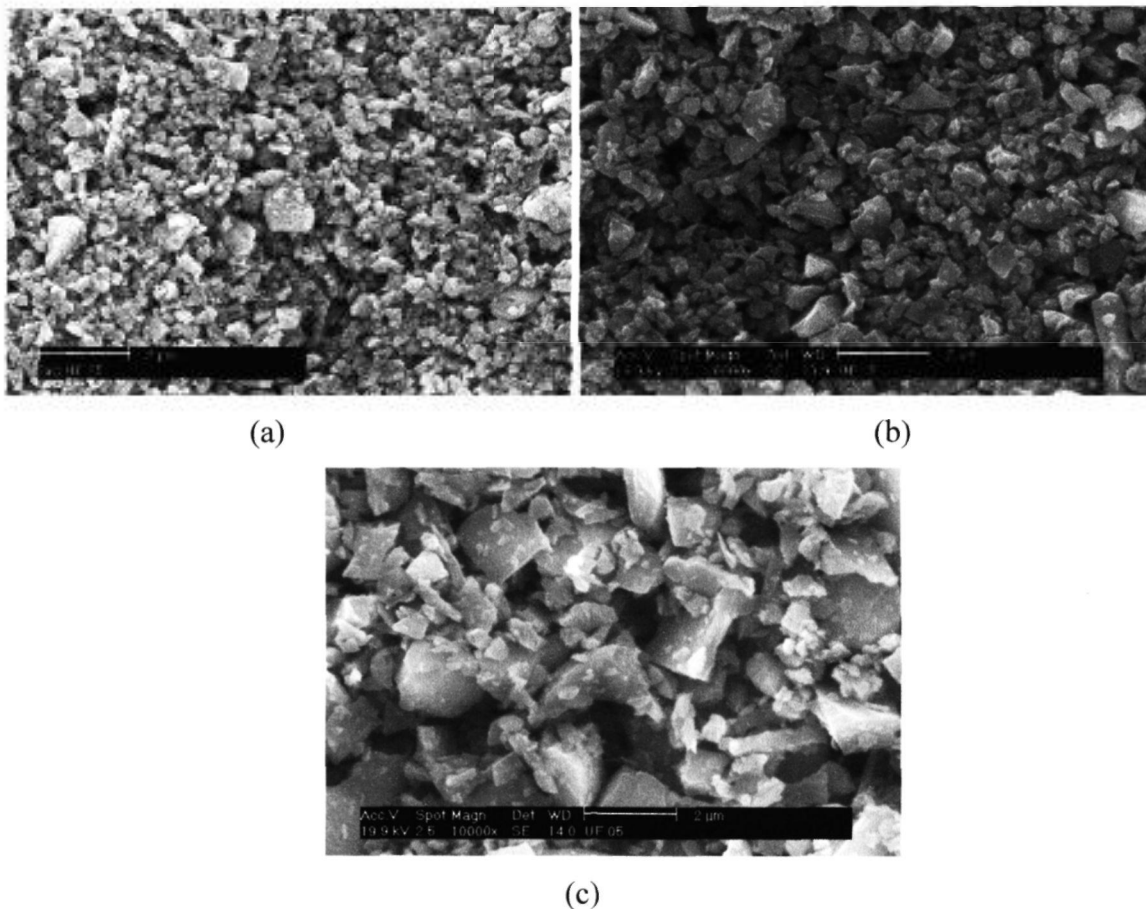


Figura 32 – Micrografias, obtidas por MEV, dos diferentes pós de  $\alpha$ -SiC: (a)  $\alpha$ -SiC UF25; (b)  $\alpha$ -SiC UF 15; e (c)  $\alpha$ -SiC UF05

Valores relativos à distribuição de tamanho de partícula e a área de superfície específica dos diferentes pós de  $\alpha$ -SiC são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Características do pó de  $\alpha$ -SiC com diferentes granulometrias utilizadas para o estudo da influência da granulometria da segunda fase em compósitos à base de nitrato de silício

Material	Distribuição de Tamanho de Partícula			Área de Superfície Específica ( $m^2/g$ )	
	( $\mu m$ )				
	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$		
$\alpha$ -SiC	UF 05	0.28	1.14	3.79	6.3
	UF 15	0.12	0.44	1.04	16.6
	UF 25	0.07	0.28	0.74	24.2

A distribuição granulométrica dos diferentes pós de  $\alpha$ -SiC são comparados na Figura 33. O pó  $\alpha$ -SiC UF05 apresenta partículas distribuídas homogeneamente, mas diâmetro esférico equivalente muito superior que os outros dois pós de  $\alpha$ -SiC.

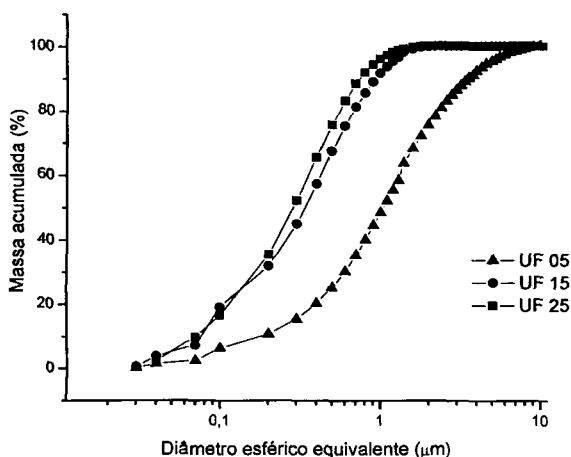
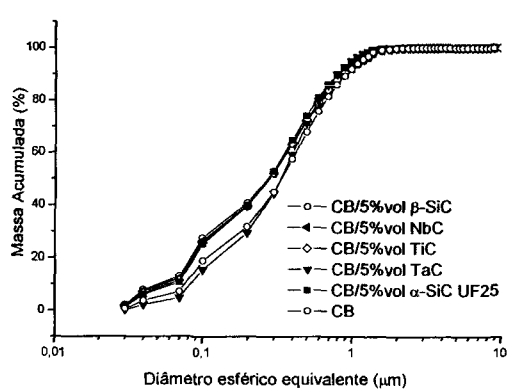
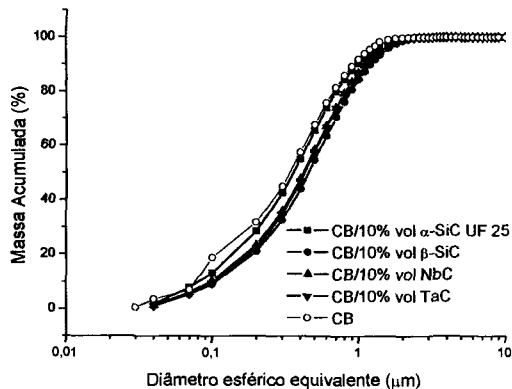


Figura 33 – Distribuição granulométrica dos pos de  $\alpha$ -SiC, com diferentes granulometrias.

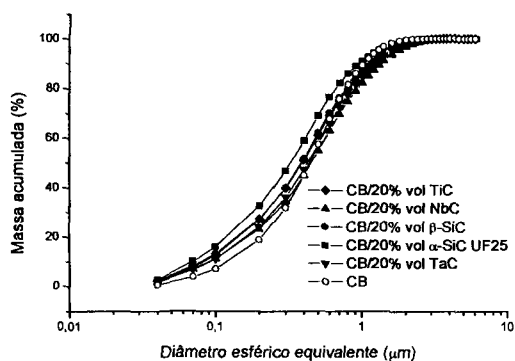
Após o processamento dos pós, cada mistura foi caracterizada por espalhamento a laser. As misturas apresentam distribuição granulométrica homogênea - Figura 34.



(a)



(b)



(c)

Figura 34– Distribuição granulométrica das composições em estudo compostos com:

(a) 5% vol; (b) 10% vol; e (c) 20% vol de carbetos

A área de superfície específica das misturas foi determinada por adsorção gasosa. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Área de superfície específica das composições em estudo

Amostras	5% vol MeC	10% vol MeC	20% vol MeC
α-SiC (UF25)	16,6	15,7	16,8
β-SiC	16,5	14,0	14,6
TiC	16,4	-	14,5
TaC	14,2	10,6	9,7
NbC	15,7	12,4	10,1

A densidade a verde das amostras foi determinada pelo método geométrico (Tabela 8).

Tabela 8 – Densidade teórica e a verde das amostras compactadas

Amostra	CB+5% vol MeC			CB+10% vol MeC			CB+20% vol MeC		
	Dt (g/cm <sup>3</sup> )	Dv(%Dt) ( $\phi$ 7mm)	Dv(%Dt) ( $\phi$ 14mm)	Dt (g/cm <sup>3</sup> )	Dv(%Dt) ( $\phi$ 7mm)	Dv(%Dt) ( $\phi$ 14mm)	Dt (g/cm <sup>3</sup> )	Dv(%Dt) ( $\phi$ 7mm)	Dv(%Dt) ( $\phi$ 14mm)
CB/ $\alpha$ -SiC	3,29	57	56	3,29	57	56	3,28	56	59
CB/ $\beta$ -SiC	3,29	57	56	3,29	56	56	3,28	57	56
CB/TiC	3,38	57	56	-	-	-	3,62	57	55
CB/TaC	3,83	57	57	4,36	57	56	5,42	56	56
CB/NbC	3,51	56	56	3,73	57	57	4,16	57	56

#### 4.2. Estudo de Sinterização e formação de fases do compósito $Si_3N_4 + TaC$

A cinética de sinterização do compósito  $Si_3N_4/TaC$ , com adição de 20% em volume de TaC, foi estudada por sinterização assistida por dilatômetro. As curvas de retração linear, taxa de retração linear e densidade relativa em função da temperatura são apresentadas nas Figura 35 e 36. A taxa de retração linear em função da densidade relativa é apresentada na Figura 37.

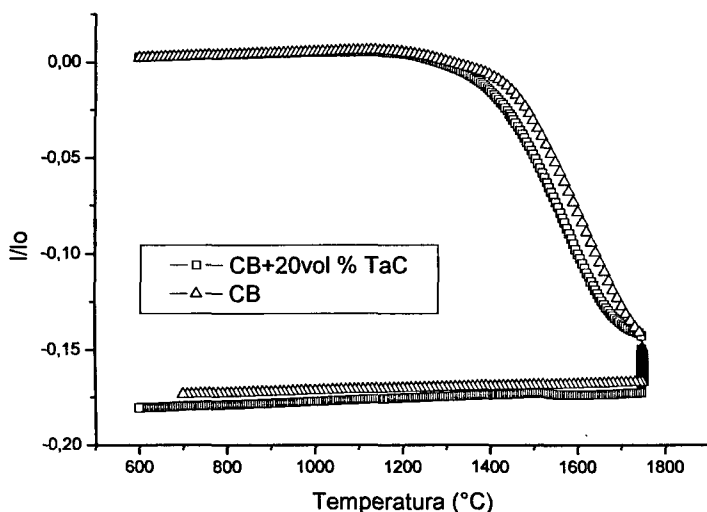


Figura 35 – Retração linear em função da temperatura de compósitos à base de  $Si_3N_4$ : CB e CB+TaC

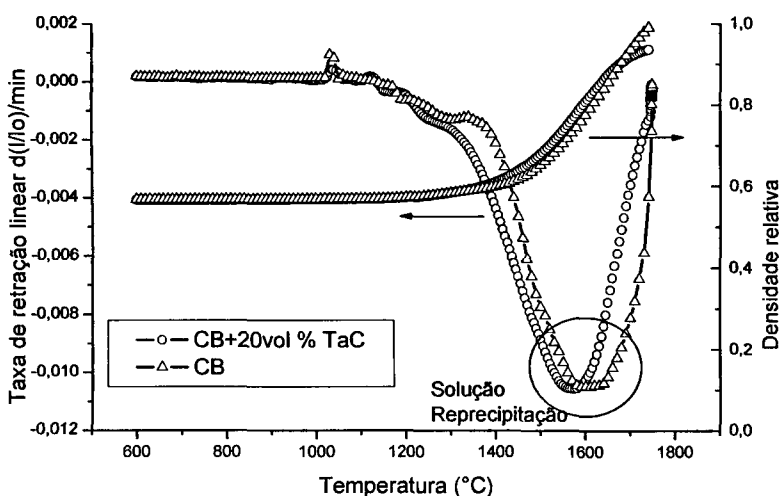


Figura 36 – Taxa de retração linear e densidade relativa em função da temperatura de compósitos à base de  $Si_3N_4$ : CB e CB+TaC

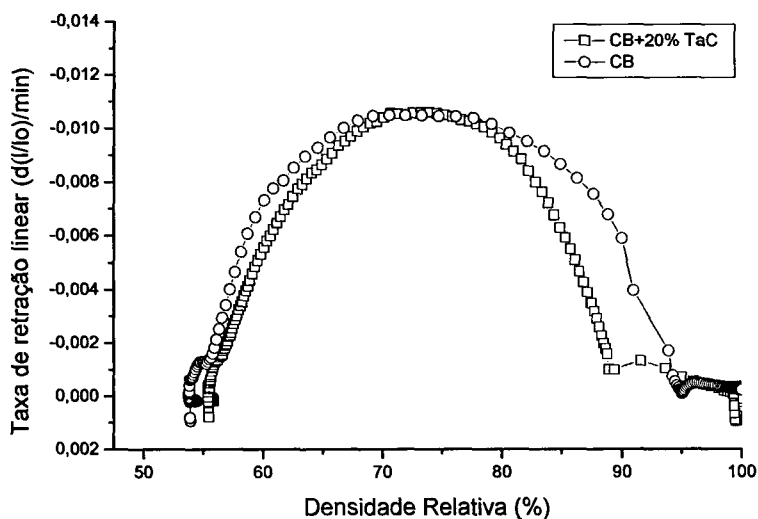


Figura 37 – Curva de taxa de retração linear em função da densidade relativa da composição base e do compósito contendo 20%vol. TaC

O comportamento observado, quanto à retração linear do compósito, é semelhante ao observado para a composição base. O início da retração ocorre aproximadamente na mesma temperatura e durante o patamar a 1750°C/1h, há retração.

A curva de taxa de retração linear, em função da temperatura, foi construída a partir da derivada da curva de retração linear. Comparando a curva de taxa de retração linear da CB com a curva do compósito, pode-se observar que a presença de partículas de TaC não interferem significativamente no processo de solução-reprecipitação. A única alteração observada na sinterização do compósito, devido à presença de partícula de segunda fase foi em relação à temperatura em que ocorre a solução-reprecipitação (Figura 36). Para a CB a solução-reprecipitação ocorre em ~1600°C, enquanto que para o compósito ocorre em ~1570°C.

A curva de taxa de retração linear em função da densidade relativa do compósito apresenta comportamento semelhante à da composição base. Observa-se que o início da densificação do compósito inicia após o início da densificação da composição base e termina antes da composição base.

O efeito da adição de diferentes proporções de TaC foi estudada por sinterização normal. Amostras com 5, 10 e 20% em volume de TaC foram sinterizadas a 1750°C e 1800°C, por 1 hora, em forno de resistência de grafite. As densidades dos compósitos obtidas (Tabela 9) apresentam uma pequena diminuição com o aumento da quantidade de TaC adicionada, mas mesmo com adições de 20% em volume, a densidade obtida é elevada. A perda de massa observada é praticamente constante e provavelmente se deve a volatilização dos aditivos óxidos de sinterização.

Tabela 9 – Densidade relativa dos compósitos Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TaC sinterizados em forno de resistência de grafite.

Amostra	SINTERIZAÇÃO				
	Dt (g/cm <sup>3</sup> )	1750°C/1h		1800°C/1h	
		%Dt	Perda de massa (%)	%Dt	Perda de massa (%)
CB	3.30	97	2.1	98	3.0
CB+5%vTaC	3.83	96	3,2	98	4,4
CB+10%vTaC	4.36	96	1.7	97	2.7
CB+20%vTaC	5.42	94	1.9	97	2.9

A análise por difração de raios X (Figura 38, 39 e 40) indica que após a sinterização do compósito, as fases presentes são  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TaC e fases devido a cristalização dos aditivos de sinterização. A presença de fases cristalinas devido a cristalização do líquido ocorreu nos compósitos com 5, 10 e 20%vol. TaC. A formação destas fases, do sistema Y-SiAlON, é prevista pelos diagramas de equilíbrio do sistema Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A fase Y<sub>10</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>18</sub>N<sub>4</sub> foi descoberta em 1975 por R.J.Wills, após a sinterização de nitreto de silício com adição de alumina e ítria como aditivos<sup>[106]</sup>. A formação da fase Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>6</sub>, identificada anteriormente por Ekström et al<sup>[107]</sup>, está relacionada com a presença de pequenas quantidades de carbono. O carbono reduz o oxigênio, e em atmosfera rica em nitrogênio favorece a formação de compostos no sistema Si-Y. Essa fase cristaliza-se em temperatura de aproximadamente 1400°C. A quantidade de carbono livre no pó TaC, segundo o fabricante, é aproximadamente 0,25%. Esse carbono deve reagir com o oxigênio, provocando a formação de Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>6</sub>.

A hipótese proposta para a boa densificação deste compósito está relacionada a formação da fase Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>6</sub>. O carbono reage com o oxigênio do líquido para formar a fase

$Y_2Si_3N_6$  e modifica a razão  $Y_2O_3/Al_2O_3$ <sup>[108]</sup>. Com a mudança desta razão, a molhabilidade se altera<sup>[108]</sup> e pode modificar o processo de solução-reprecipitação, em comparação com a CB.

Um aspecto importante a ser considerado refere-se a diferença de intensidade observada entre os picos das fases TaC e  $\beta$ - $Si_3N_4$ , conseqüência da diferença de raio iônico entre os átomos Si, N, C e Ta<sup>[109]</sup>.

Como já mencionado, a curva de taxa de retração linear em função da temperatura indica que a máxima retração do compósito, devido ao processo de solução-reprecipitação, ocorre em  $\sim 1570^\circ C$ . Assim sendo, com objetivo de analisar o efeito da aplicação de patamares na temperatura onde ocorre a maior taxa de retração, foram realizados dois tratamentos térmicos a  $1800^\circ C$  com patamares intermediários de  $1500^\circ C$  e  $1600^\circ C$ , na amostra 20% vol. TaC e um tratamento com taxa de aquecimento de  $5^\circ C/min$  foi realizado para verificar a influência da cinética de sinterização na densidade e formação de fases cristalinas. As densidades obtidas após estes tratamentos térmicos são apresentadas na Tabela 10.

A densidade do compósito apresenta uma ligeira diminuição com a aplicação de patamares por 30 min a  $1500^\circ C$  e  $1600^\circ C$  e manteve-se constante com a aplicação do tratamento com taxa de aquecimento  $5^\circ C/min$  até  $1800^\circ C$  a densidade do compósito se elevou ligeiramente. A perda de massa permaneceu constante após estes tratamentos.

Os resultados de difração de raios X para os tratamentos com aplicação de patamares intermediários e o tratamentos com taxa de  $5^\circ C/min$  (Figura 41 e 42) indicam a presença das fases  $\beta$ - $Si_3N_4$  e TaC e picos associados à cristalização de fases secundárias. A fase  $Y_2Si_3N_6$  identificada é a mesma que ocorre após a sinterização a  $1750^\circ C/1h$  e  $1800^\circ C/1h$ .

Tabela 10 – Densidade do compósito 20% vol. TaC após tratamentos térmicos

	Tratamento Térmico							
	1800°C/1h (taxa 20°C/min)		1500°C/30 min + 1800°C/1h		1600°C/30 min + 1800°C/1h		1800°C/1h (taxa 5°C/min)	
	%Dt	Perda de Massa (%)	%Dt	Perda de Massa (%)	%Dt	Perda de Massa (%)	%Dt	Perda de Massa (%)
20%vol TaC	97	2,9	95	2,8	95	2,7	98	2,8

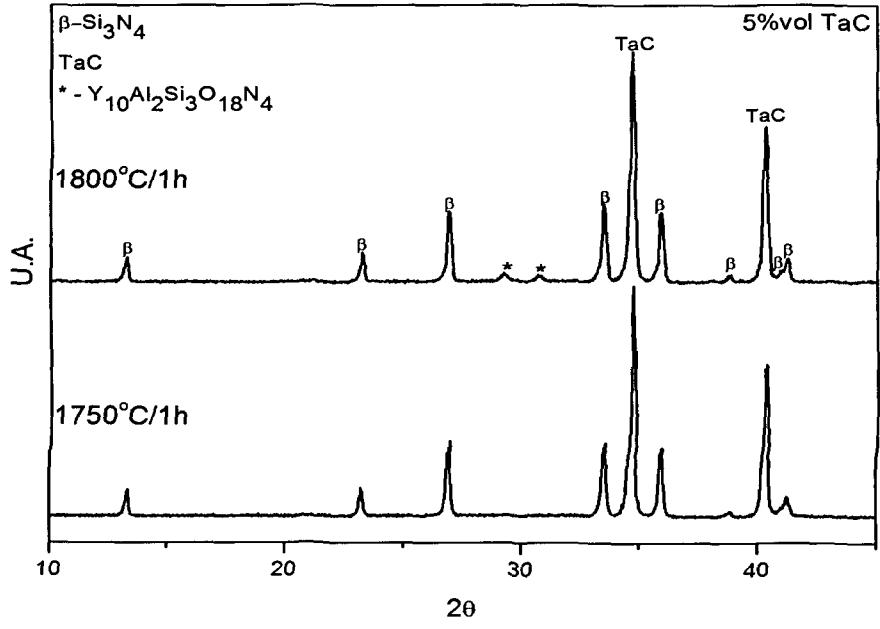


Figura 38 – Difratoograma do compósito com 5% vol. TaC, sinterizado a 1750°C/1h e 1800°C/1h

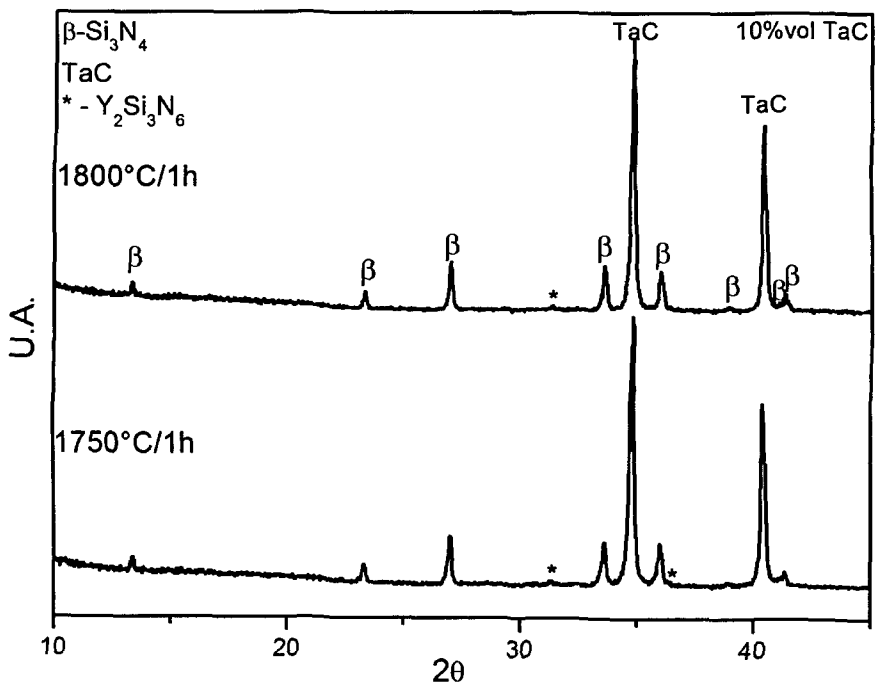
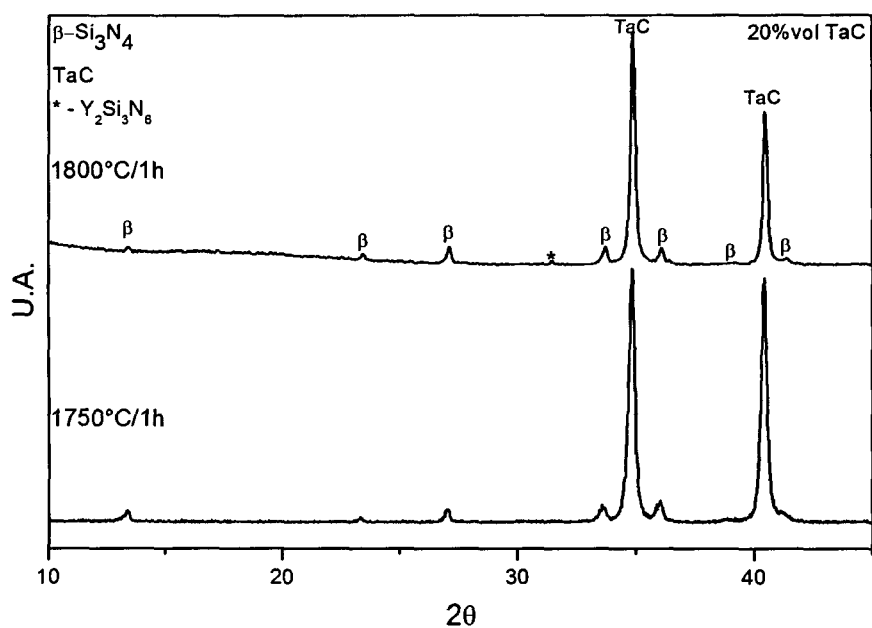


Figura 39 – Difratoogramas do compósito com 10% vol. TaC, sinterizados a 1750°C/1h e a 1800°C/1h



(c)

Figura 40 – Difratoogramas dos compósitos com 20%vol de TaC, sinterizados a 1750°C/1h e 1800°C/1h

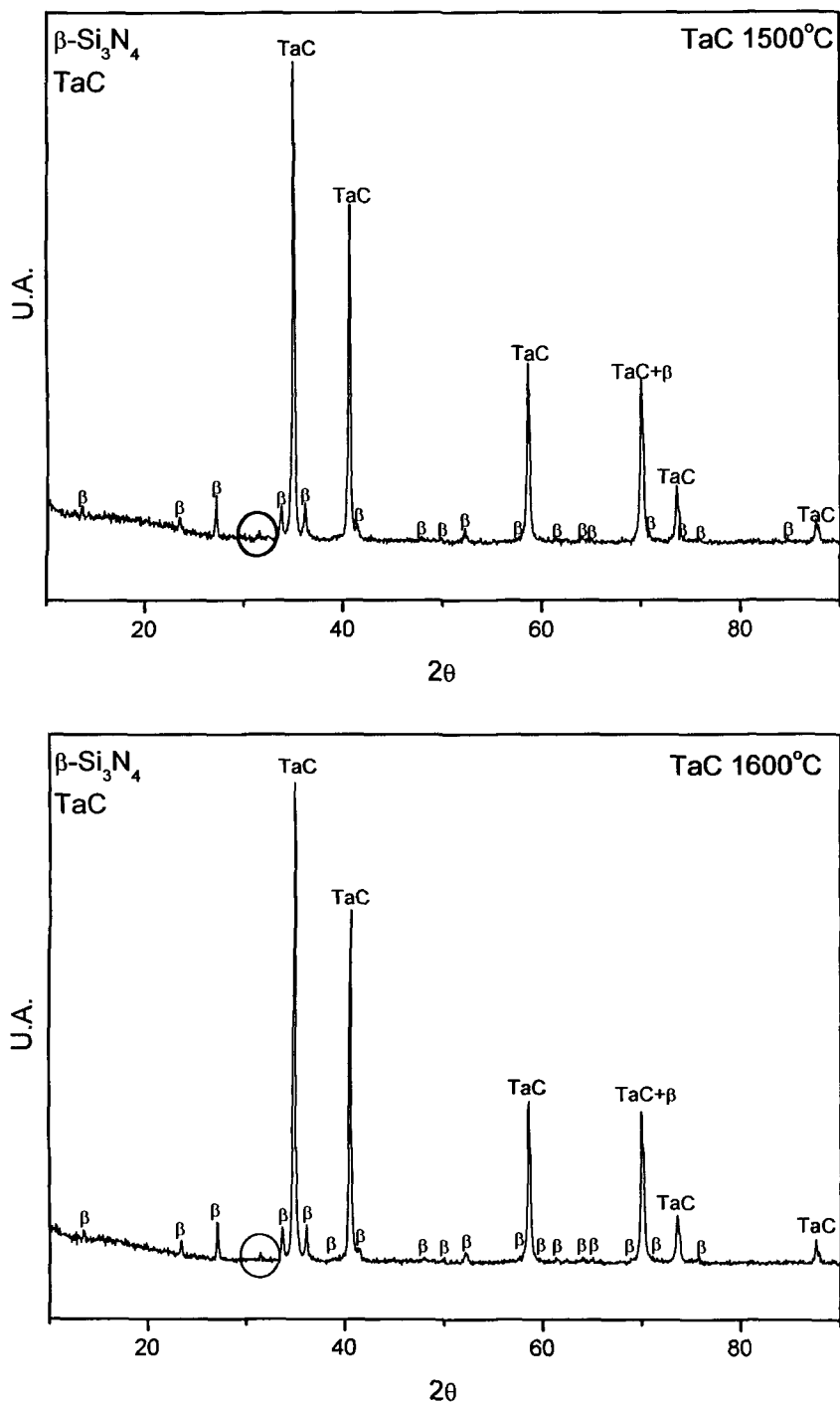


Figura 41 – Difratomogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1800°C/1h, com patamares intermediários de 1500°C e 1600°C. A fase em destaque é  $Y_2Si_3N_6$

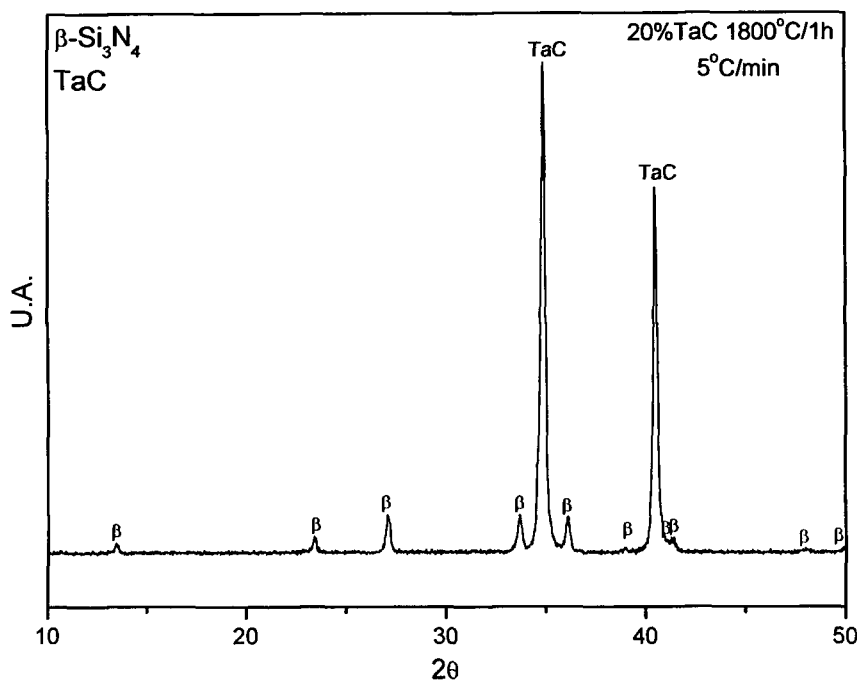


Figura 42 – Difratoformas de raios X após tratamento com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de 1800°C/1h

Foram realizados vários tratamentos térmicos, na faixa de temperatura de 1400°C a 1850°C, nas amostras com 20% em volume de TaC (Item 3.1), com objetivo de analisar os fenômenos que ocorrem durante a sinterização deste compósito. A densidade do compósito apresenta comportamento semelhante ao da CB (Tabela 11). Observa-se que após o tratamento a 1400°C/1h a densidade do compósito é superior à densidade da CB, entretanto a densidade do compósito após o tratamento a 1500°C/1h é inferior à da CB. Essa diferença permanece praticamente constante em todos os tratamentos até 1800°C/1h. Esta diferença deve estar associada à dificuldade mecânica que as partículas de TaC impõe ao processo de solução-reprecipitação no compósito. A densidade do compósito após o tratamento a 1800°C/1h é muito semelhante à densidade observada na CB após o mesmo tratamento.

A perda de massa do compósito e da composição base é bastante semelhante e aumenta com o aumento da temperatura de sinterização.

Tabela 11 – Densidade relativas obtidas após tratamentos térmicos em várias temperaturas

Tratamento Térmico	Composição			
	CB		20%vol TaC	
	Dt (%Dt)	Perda de massa (%)	Dt (%Dt)	Perda de massa (%)
1400°C/1h	68	0,4	70	0,7
1500°C/1h	84	1,8	82	0,9
1600°C/1h	92	2,0	90	1,0
1700°C/1h	97	1,3	94	1,6
1750°C/1h	97	2,1	94	1,9
1800°C/1h	98	3,0	97	2,9
1750°C/1h+1850°C/1h	98	6,3	99	3,8

Não houve interação entre o TaC com os aditivos de sinterização ou com o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Figura 43 (a)), ou seja, o TaC é inerte quimicamente. Após o tratamento a 1500°C, observam-se picos das fases  $\alpha$  e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e com o aumento da temperatura, a fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  se transforma em  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e só a fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e TaC estão presentes nas amostras tratadas termicamente em temperaturas mais elevadas. Após os tratamentos térmicos a 1500°C/1h e a 1600°C/1h, a fase  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  foi identificada (Figura 43). Esta fase é prevista pelo diagrama quaternário  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -YN (Figura 44) e pelo binário  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  (Figura 45). A fase  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  deve se formar em temperatura acima de 1500°C, de acordo com o diagrama binário  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ , por reação no estado sólido<sup>[37]</sup>.

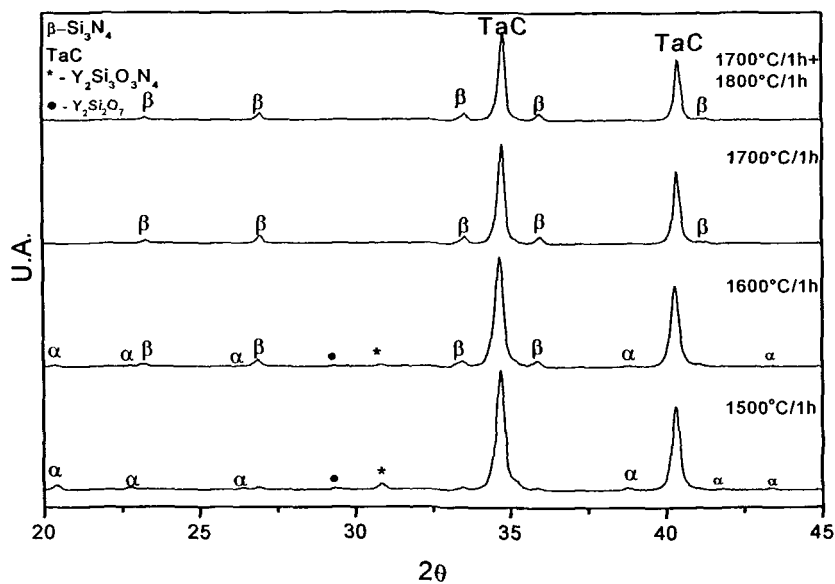


Figura 43 – Difratomogramas de raios X do composto 20% vol. TaC após os tratamentos térmicos

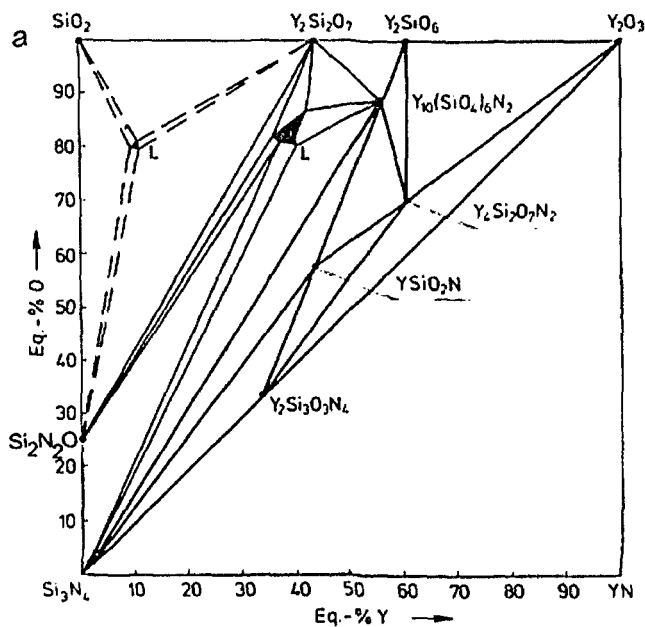


Figura 44 – Isothermas a 1550°C do sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{YN}$ <sup>[37]</sup>

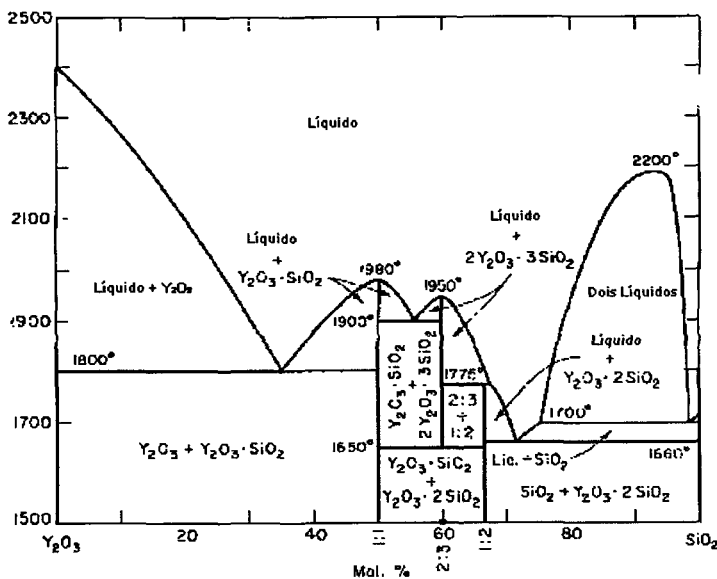


Figura 45 – Diagrama binário do sistema  $Y_2O_3-SiO_2$  [41]

A análise microestrutural dos compósitos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura na superfície polida e atacada por plasma  $2CF_4:1O_2$ . As microestruturas da composição base e dos compósitos são apresentadas nas Figura 46, 47, 48 e 49.

A microestrutura observada por microscopia eletrônica de varredura é típica de cerâmicas à base de  $Si_3N_4$ : grãos alongados de  $\beta-Si_3N_4$ , dispersos em uma fase formada pelos aditivos de sinterização. Nos compósitos pode-se observar a presença de grãos alongados de  $\beta-Si_3N_4$ , semelhantes aos grãos observados na composição base, e partículas de TaC nos contornos de grãos. A presença de TaC faz com que os grãos de  $\beta-Si_3N_4$  sejam menores que os observados na composição base.

Observa-se que a distribuição dos grãos de TaC se apresenta homogênea (Figura 47 a 49), indicando que houve boa molhabilidade do líquido nas partículas durante a sinterização. Em algumas regiões dos compósitos com adições de 10 e 20%vol. é possível observar que as partículas de segunda fase bloqueiam o crescimento dos grãos de  $\beta-Si_3N_4$  (indicadas nas Figura 48 e 49). Alguns grãos de  $\beta-Si_3N_4$  apresentam a estrutura do tipo “core-rim”, resultantes da nucleação heterogênea. O crescimento de grãos  $\beta-Si_3N_4$  também é obstruído por outros grãos de  $\beta-Si_3N_4$ . Nas micrografias pode-se observar a obstrução esférica dos grãos de  $\beta-Si_3N_4$  (Figura 46).

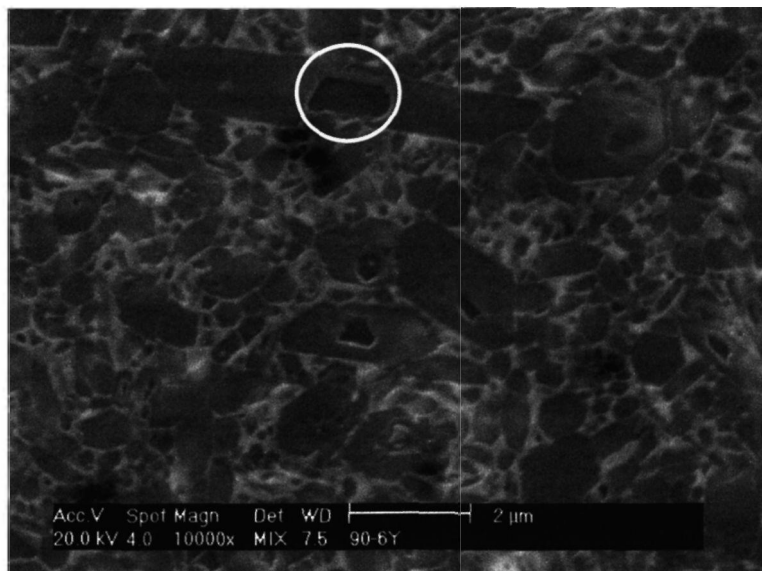


Figura 46 - Microscopia eletrônica de varredura da CB, sinterizada a 1750°C/1h. A região em destaque indica a estrutura do tipo “core-rim”.

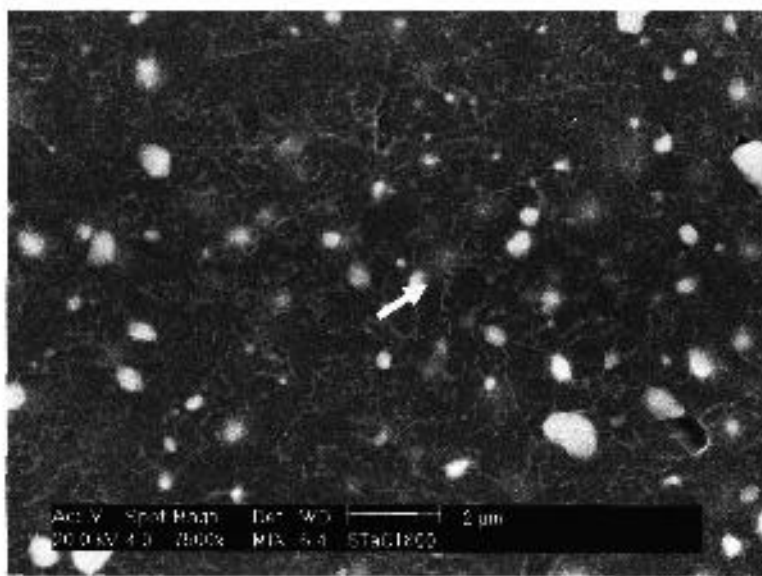
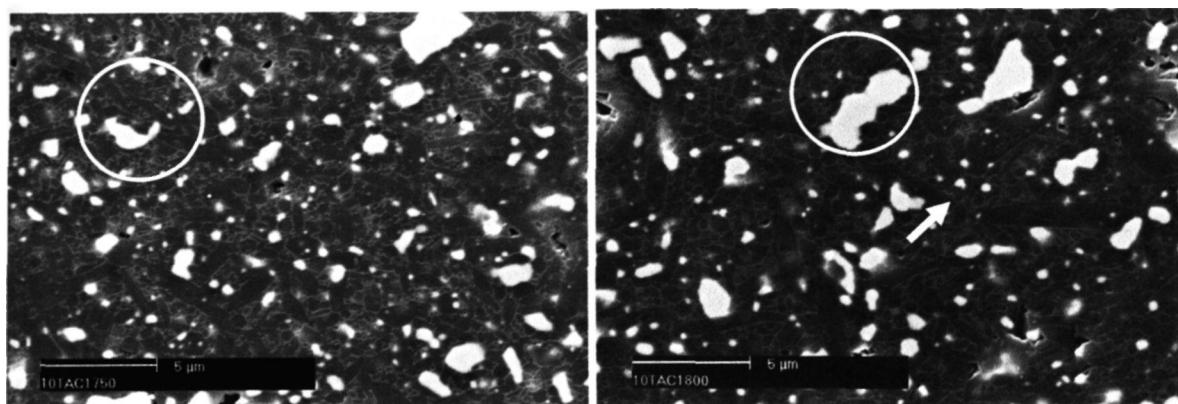


Figura 47 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 5%TaC sinterizada a 1800°C/1h



(a)

(b)

Figura 48 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a) CB+10%TaC sinterizada a 1750°C/1h; (b) 10%TaC sinterizada a 1800°C/1h. A região em destaque indica que a presença de partículas de TaC dificultam o crescimento de grãos.

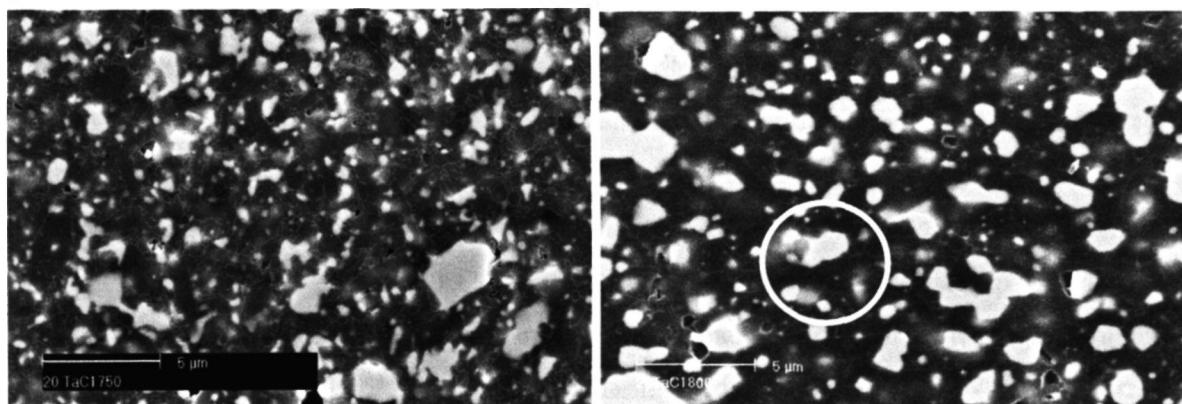


Figura 49 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a) CB+20%TaC sinterizada a 1750°C/1h; (b) 20%TaC sinterizada a 1800°C/1h

### 4.3. *Estudo de sinterização do compósito $Si_3N_4/NbC$*

A cinética de sinterização dos compósitos contendo 10 e 20% em volume de NbC foi estudada. O tratamento térmico utilizado para a sinterização em dilatômetro foi o mesmo tanto para a amostra contendo 10% em volume de NbC como para a amostra contendo 20% em volume de NbC: taxa de aquecimento de 20°C/min até 1750°C, patamar de 1h e resfriamento controlado até 500°C, com taxa de 30°C/min.

Foram traçadas curvas de retração linear, taxa de retração linear e densidade relativa, em função da temperatura e taxa de retração linear em função da densidade relativa. Na curva de retração linear em função da temperatura (Figura 50), observa-se que o comportamento quanto à densificação do compósito é semelhante ao da CB, iniciando a retração aproximadamente na mesma temperatura (~1200°C). A retração total observada nos compósitos é praticamente igual à observada para a composição base

A curva de taxa de retração linear em função da temperatura (Figura 51) indica que há alteração na cinética de sinterização do compósito devido à presença de partículas de segunda fase. Observa-se uma diminuição da taxa de retração linear em ~1500°C e um novo aumento da taxa de retração linear em ~1550°C. O mesmo comportamento é observado para a amostra contendo 10% em volume de NbC, com menor intensidade. Comparando os dois resultados (10 e 20% em volume de NbC) com a CB, conclui-se que a presença de NbC interfere na cinética de sinterização.

A variação da taxa de retração linear em função da densidade relativa é apresentada na Figura 52. A variação no início da curva é devido à diferença de densidade a verde das amostras. Observa-se que a presença de partículas de NbC modificam a sinterização do nitreto de silício, principalmente durante o processo de solução-reprecipitação.

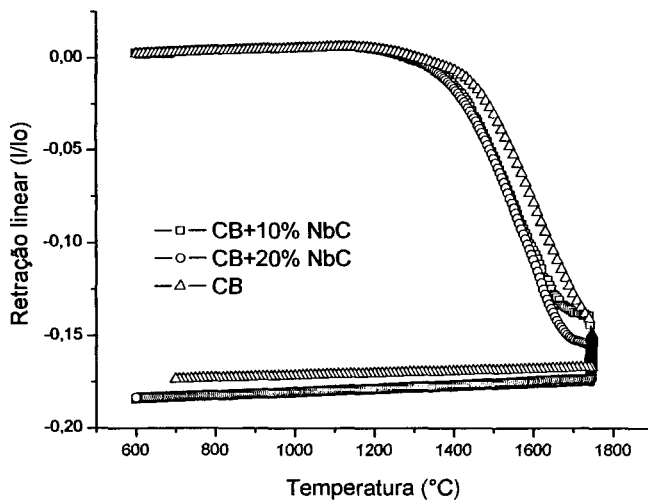


Figura 50 – Retração linear em função da temperatura, dos compostos  $\text{Si}_3\text{N}_4/10\%$  vol NbC e  $\text{Si}_3\text{N}_4/20\%$  vol NbC e da composição base (CB)

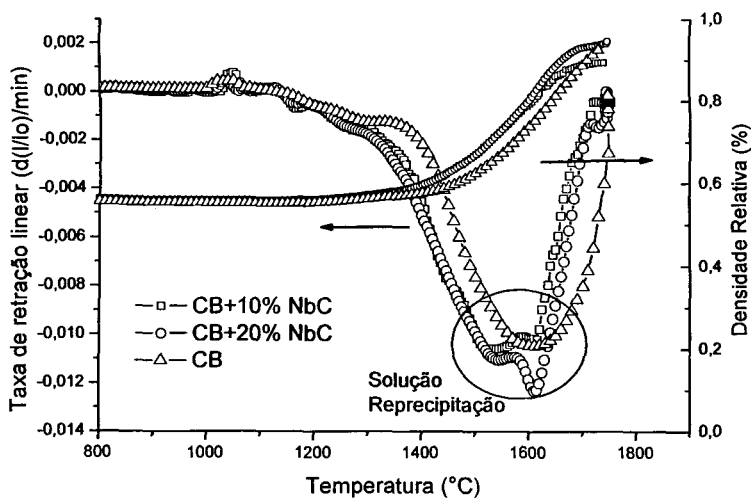


Figura 51 – Taxa de retração linear em função da temperatura dos compostos  $\text{Si}_3\text{N}_4/10\%$  vol NbC e  $\text{Si}_3\text{N}_4/20\%$  vol NbC e da composição base (CB)

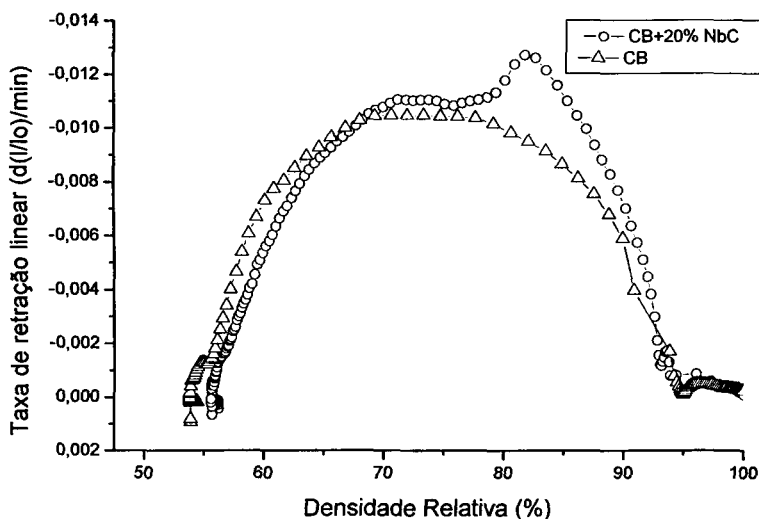


Figura 52 – Curva de taxa de retração linear em função da densidade relativa da composição base e do compósito contendo 20%vol. NbC

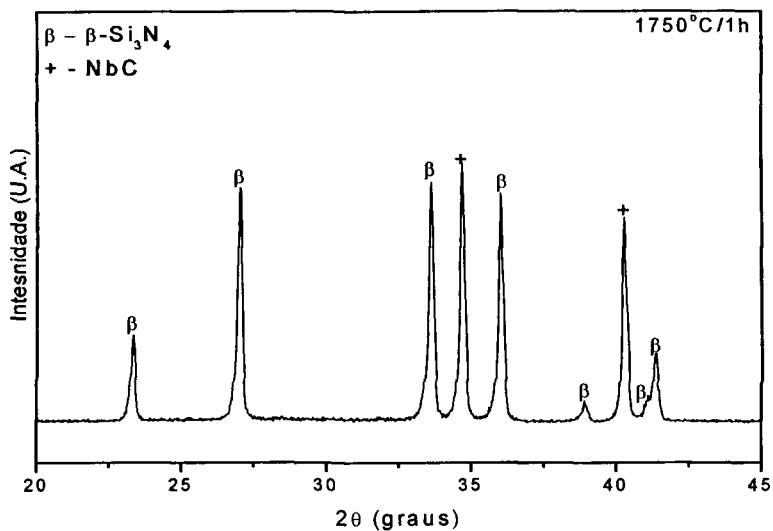
Com o objetivo de avaliar o efeito da adição de diferentes proporções de NbC na densificação do nitreto de silício, foram adicionados 5, 10 e 20% em volume de NbC e as amostras foram sinterizadas, em forno de resistência de grafite a 1750°C e 1800°C por 1h, sob atmosfera de N<sub>2</sub>. As densidades dos compósitos obtidas após a sinterização são apresentadas na Tabela 12. Observa-se que após a sinterização em forno de resistência de grafite a densidade é praticamente a mesma para o compósito e para CB, independente da quantidade de NbC adicionada.

Tabela 12 – Densidade relativa dos compósitos sinterizados em forno de resistência de grafite.

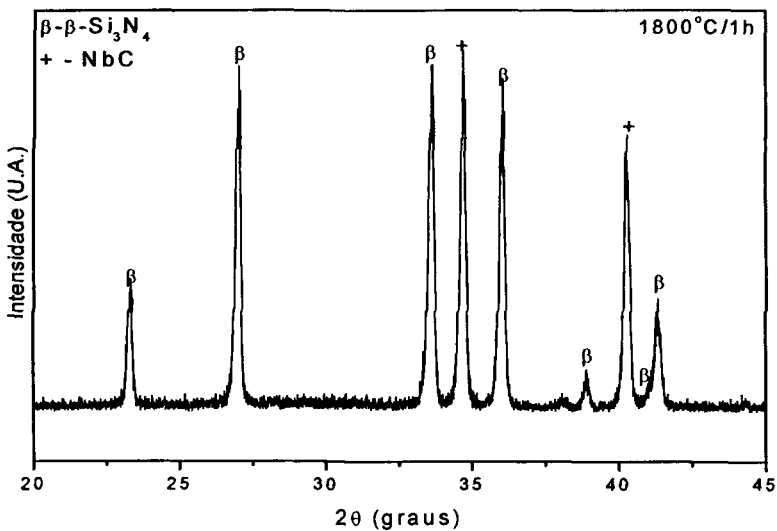
Amostra	Dt (g/cm <sup>3</sup> )	SINTERIZAÇÃO			
		1750°C/1h		1800°C/1h	
		%Dt	Perda de massa (%)	%Dt	Perda de massa (%)
CB	3,30	97	2,1	98	3,0
CB+5%vNbC	3,51	98	2,9	98	3,1
CB+10%vNbC	3,73	97	2,0	98	4,5
CB+20%vNbC	4,16	96	3,0	99	4,2

As fases presentes após a sinterização em forno de resistência de grafite, foram determinadas por difração de raios X (Figura 53 a 55). Foram encontrados picos referentes às

fases  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e NbC, indicando que houve a completa transformação  $\alpha$ - $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que a quantidade de líquido no sistema é suficiente e adequada para que a sinterização ocorra e o NbC é inerte quimicamente quando adicionado ao nitreto de silício.

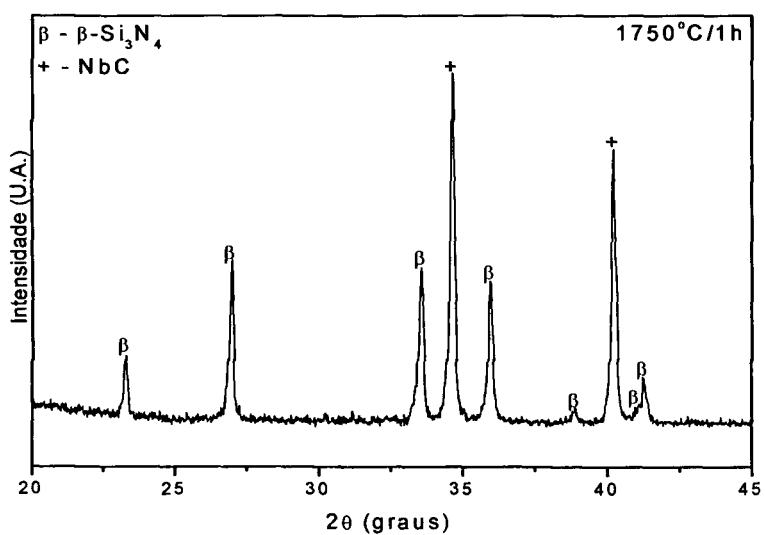


(a)

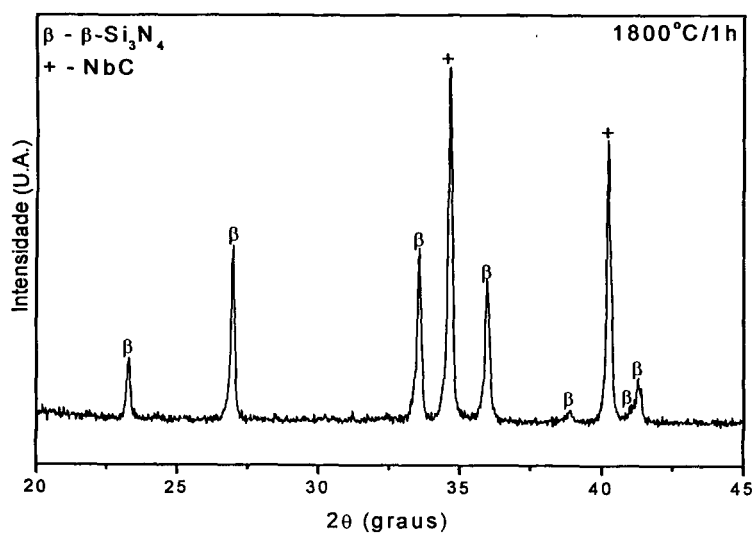


(b)

Figura 53 – Difratoogramas de raios X do composto com adição de 5%vol de NbC sinterizado a: (a) 1750°C/1h; (b) 1800°C/1h.

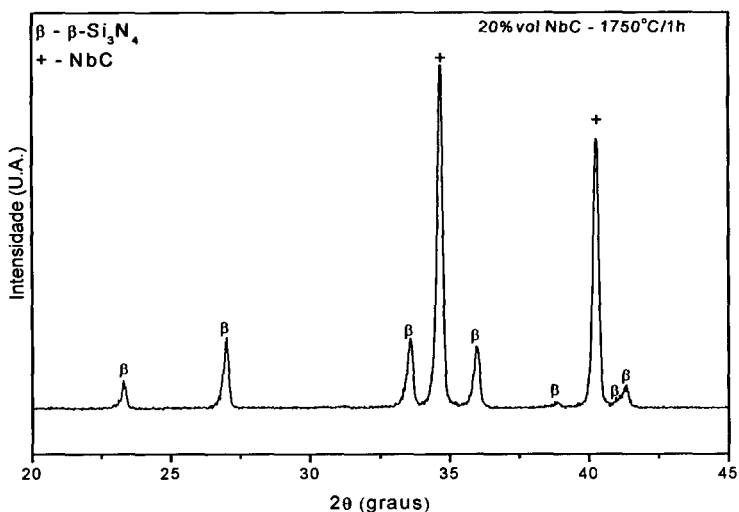


(a)

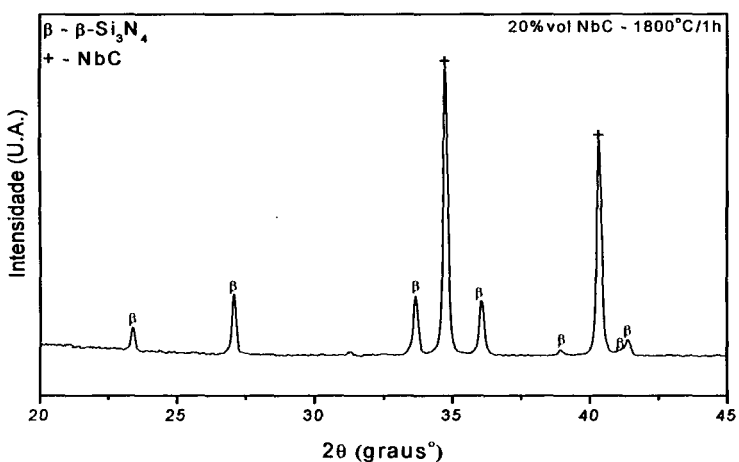


(b)

Figura 54 – Difratoformas de raios X do compósito com adição de 10%vol de NbC sinterizado a: (a) 1750°C/1h; (b) 1800°C/1h



(a)



(b)

Figura 55 – Difratoogramas de raios X do compósito com adição de 20%vol de NbC sinterizado a: (a) 1750°C/1h; (b) 1800°C/1h

Foram realizados três tratamentos térmicos em diferentes condições, com o objetivo de analisar a densificação e as fases presentes após sinterização a 1800°C/1h, com patamares intermediários a 1500°C por 30 minutos, a 1600°C por 30 minutos e um tratamento mais lento, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. A densidade e a perda de massa após estes tratamentos térmicos são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Densidade e perda de massa após diferentes tratamentos térmicos nos compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4/20\%\text{vol NbC}$ . (Dt é densidade teórica)

Tratamento Térmico	Densidade (%Dt)	Perda de massa (%)
1500°C/30 min +1800°C/1h	97	3,9
1600°C/30 min +1800°C/1h	98	3,9
1800°C/1h (taxa 5°C/min)	99	4,2
1800°C/1h (taxa 20°C/min)	99	4,0

A aplicação de patamares intermediários e o tratamento com taxa de 5°C/min não influenciaram a densificação do compósito. Observa-se alta densidade, superiores a 97% e perda de massa abaixo de 4,5%

As fases presentes foram determinadas por difração de raios X e os difratogramas obtidos são apresentados nas Figura 56, 57 e 58.

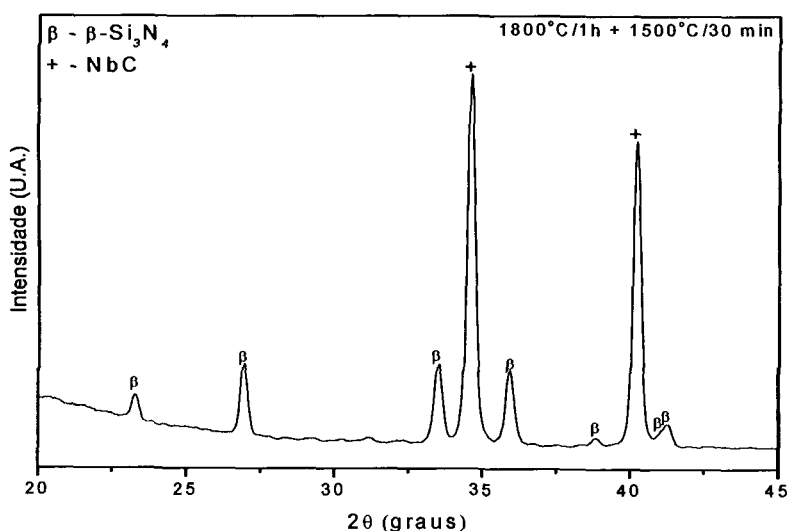


Figura 56 – Difratogramas de raios X do compósito  $\text{Si}_3\text{N}_4/20\%\text{vol NbC}$ , sinterizado a 1800°C/1h com patamar intermediário a 1500°C/30 min

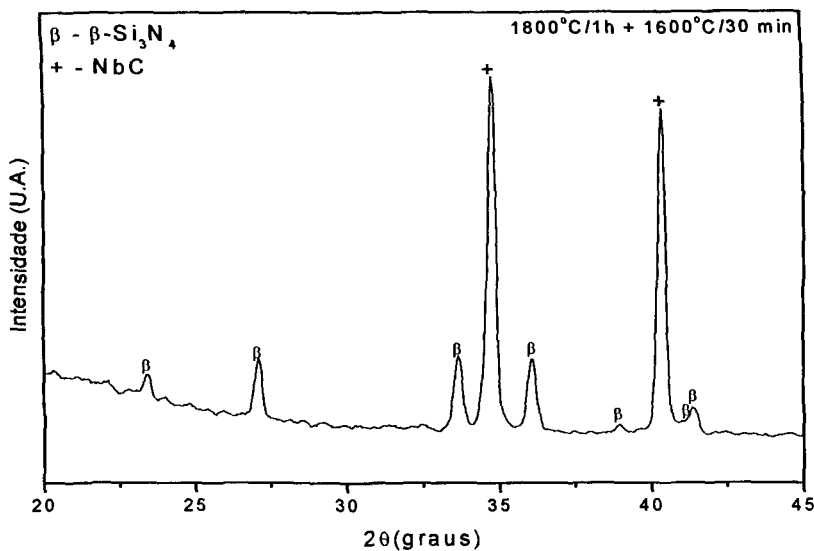


Figura 57 – Difratoograma de raios X do compósito  $\text{Si}_3\text{N}_4/20\%$  vol NbC, sinterizado a  $1800^\circ\text{C}/1\text{h}$ , com patamar intermediário a  $1600^\circ\text{C}/30\text{ min}$

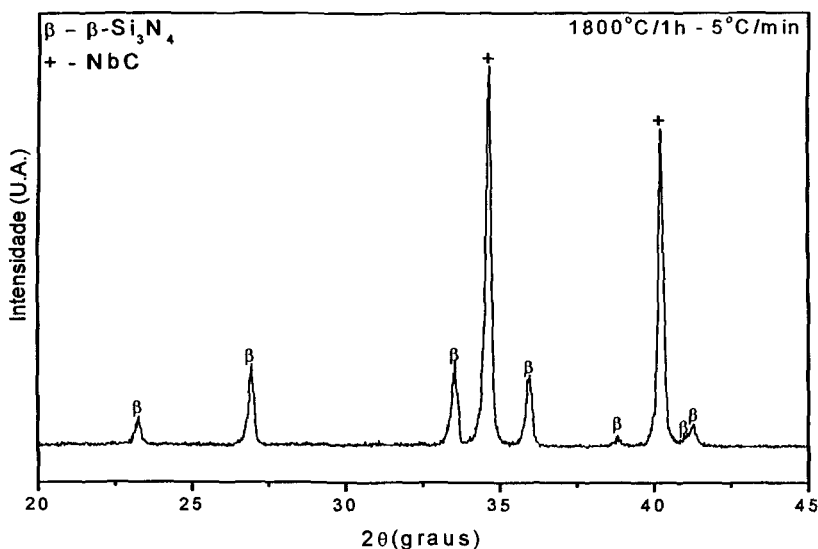


Figura 58 – Difratoograma de raios X do compósito  $\text{Si}_3\text{N}_4/20\%$  vol NbC, sinterizado a  $1800^\circ\text{C}/1\text{h}$ , com taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$

Nos três tratamentos as únicas fases identificadas foram  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e NbC. Não foram encontrados indícios de que há formação de fases cristalinas secundárias durante estes tratamentos térmicos. A densificação obtida para este compósito pode estar relacionada ao fato

de o NbC permanecer inerte quimicamente durante a sinterização e não ocorrer a formação de fases cristalinas devido a reação entre os aditivos de sinterização.

Para analisar os fenômenos que ocorrem durante o processo de sinterização, foram realizados tratamentos térmicos, em diferentes temperaturas, nos compósitos contendo 20% em volume de NbC. As temperaturas de tratamento térmico são 1400°C/1h, 1500°C/1h, 1600°C/1h, 1700°C/1h e 1750°C/1h + 1850°C/1h. A evolução da densidade é apresentada na Figura 59.

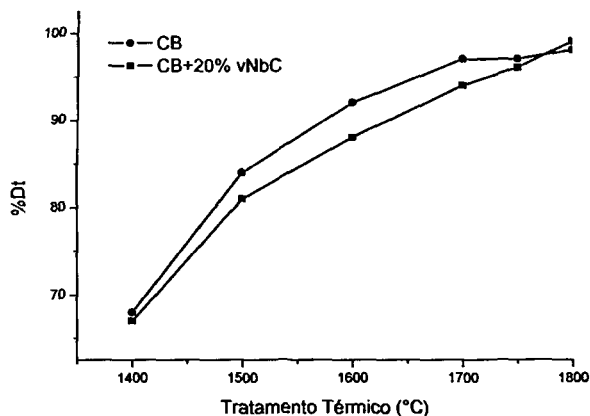


Figura 59 – Densidade em função do tratamento térmico do compósito 20% vol. NbC e da composição base

O comportamento quanto a densificação, indica que com o aumento da temperatura do tratamento térmico, a diferença entre a densidade do compósito e da CB se torna maior. Essa diferença de densidade deve estar relacionada com a presença de partículas de NbC. Conforme os processos envolvidos na sinterização via fase líquida se iniciam maior a diferença de densidade observada. Isto indica que as partículas de NbC devem estar dificultando a sinterização do material. O efeito das partículas de NbC é mais pronunciado no intervalo entre 1500°C e 1700°C, quando a difusão se inicia e a transformação de fase do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ocorre.

As análises por difração de raios X do compósito e da composição base são apresentadas nas Figura 60 a 64. Observa-se que não ocorrem reações entre os aditivos de sinterização e a segunda fase e que a diminuição da taxa de retração linear observada nos

resultados de dilatometria estão relacionados unicamente com a presença das partículas inertes de NbC. A temperatura de transformação de fase não se altera com a adição de NbC.

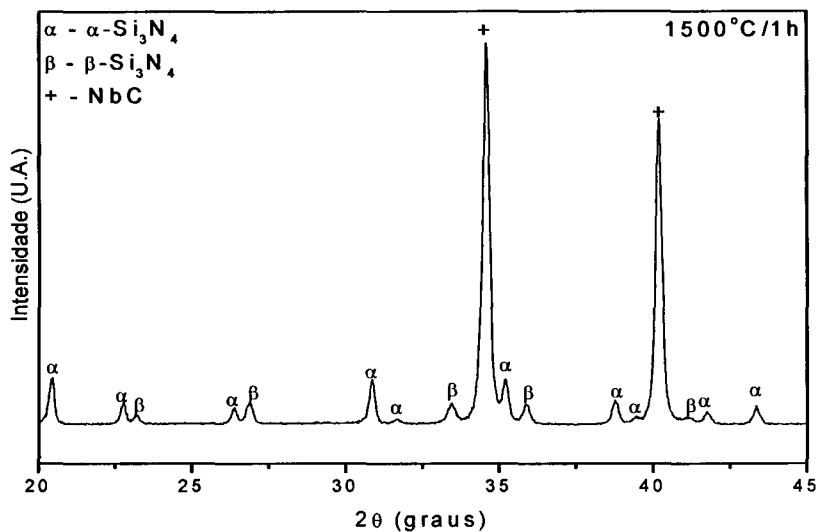


Figura 60 – Difratoograma de raios X do composto  $\text{Si}_3\text{N}_4/20\%$  vol. NbC, após o tratamento térmico a 1500°C/1h

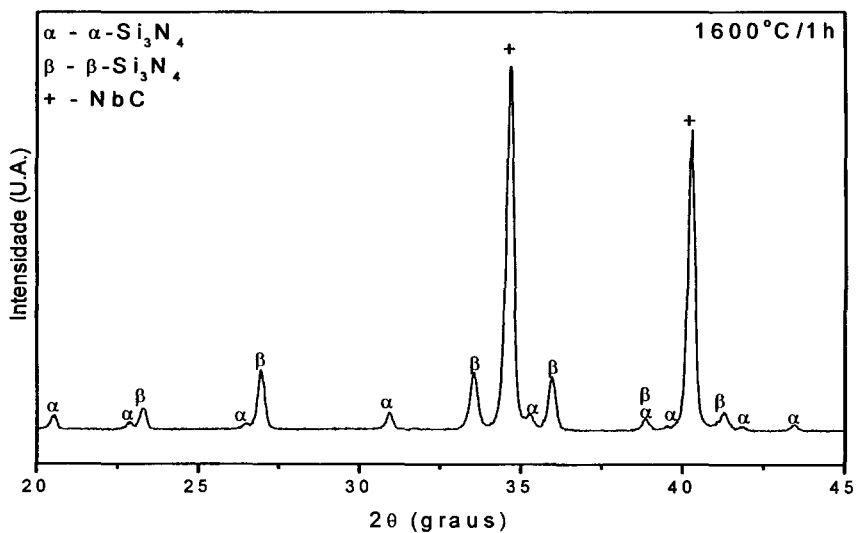


Figura 61 – Difratoograma de raios X do composto  $\text{Si}_3\text{N}_4/20\%$  vol NbC, após o tratamento térmico a 1600°C/1h

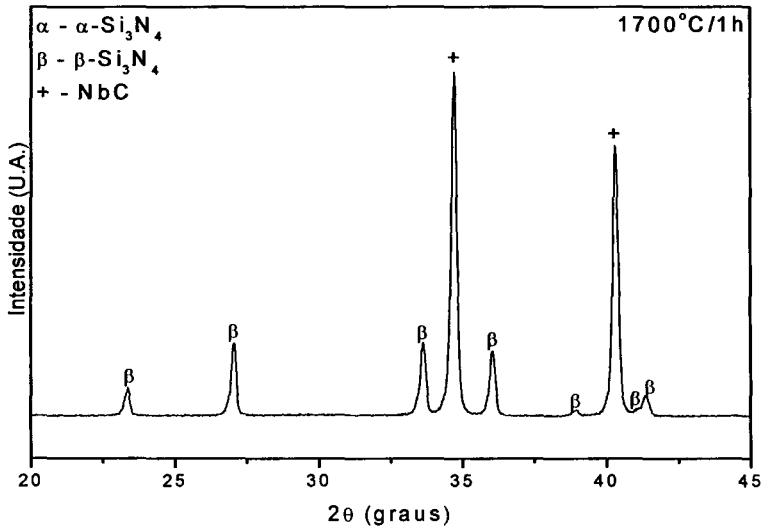


Figura 62 - Difratoograma de raios X do composto  $\text{Si}_3\text{N}_4/20\%$  vol NbC, após o tratamento térmico a 1700°C/1h

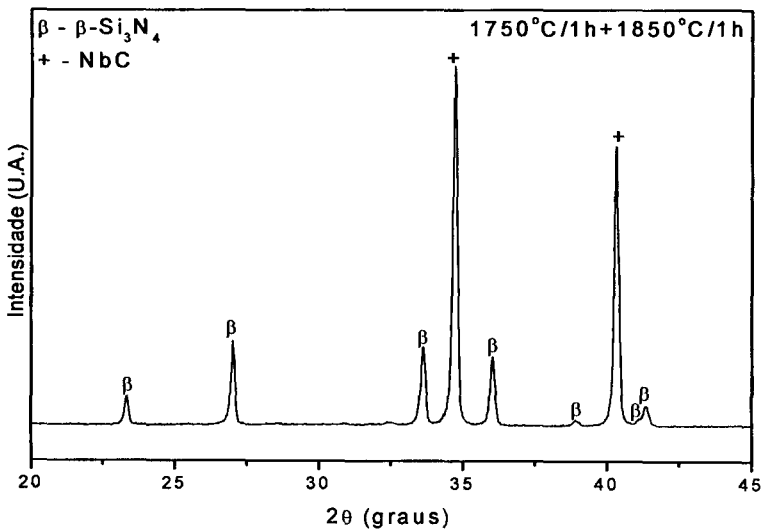


Figura 63 - Difratoograma de raios X do composto  $\text{Si}_3\text{N}_4/20\%$  vol NbC, após o tratamento térmico a 1750°C/1h+1850°C/1h

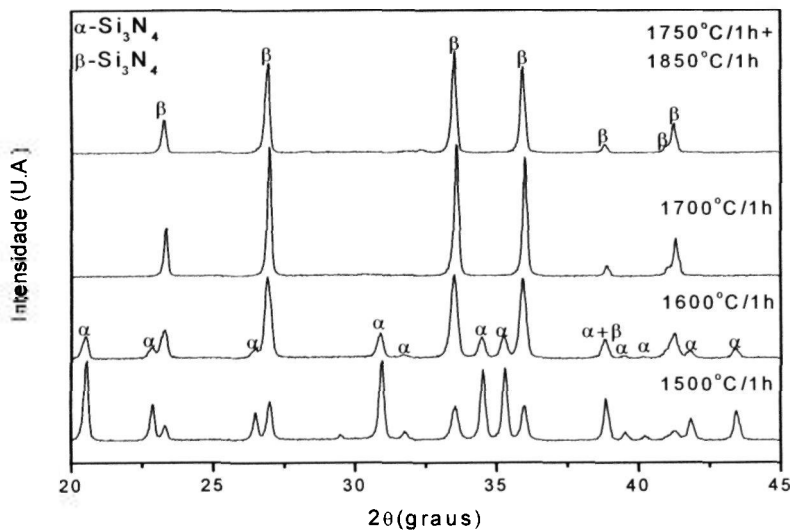


Figura 64 – Difração de raios X da CB em diferentes temperaturas de tratamentos térmicos

A microestrutura do compósito foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias são apresentadas nas Figura 65, 66 e 67.

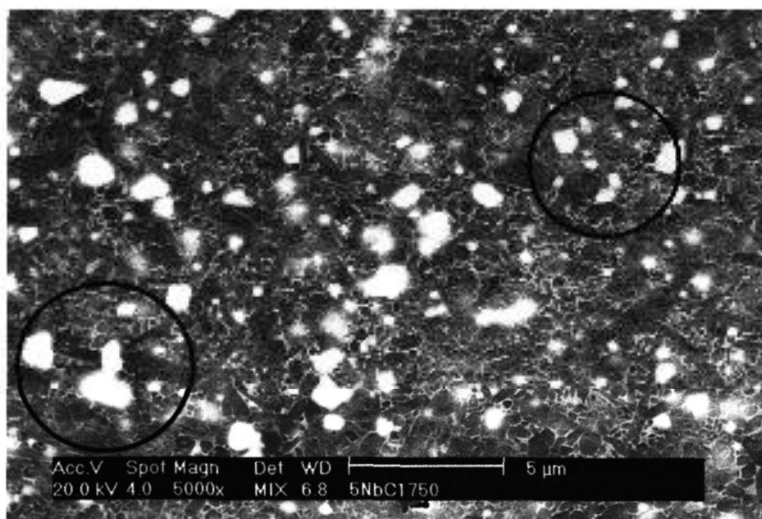


Figura 65 – Micrografias eletrônicas de varredura do compósito  $\text{Si}_3\text{N}_4/5\%$  vol NbC, sinterizado a  $1750^\circ\text{C}/1\text{h}$

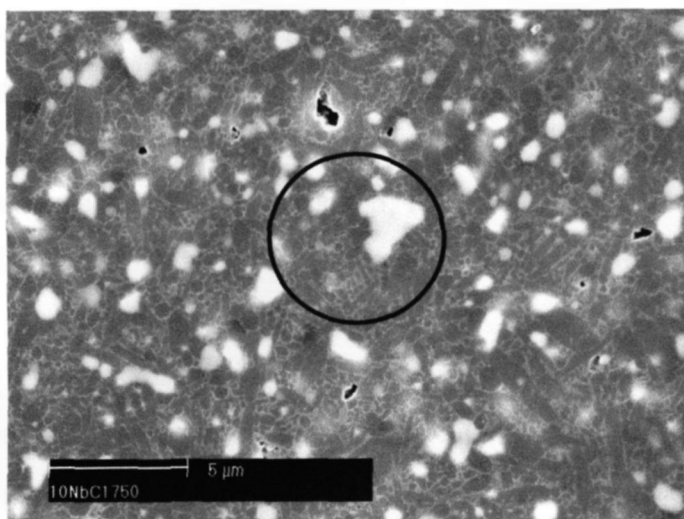


Figura 66 - Micrografias eletrônicas de varredura do composto  $\text{Si}_3\text{N}_4/10\%$  vol NbC, sinterizado a  $1750^\circ\text{C}/1\text{h}$

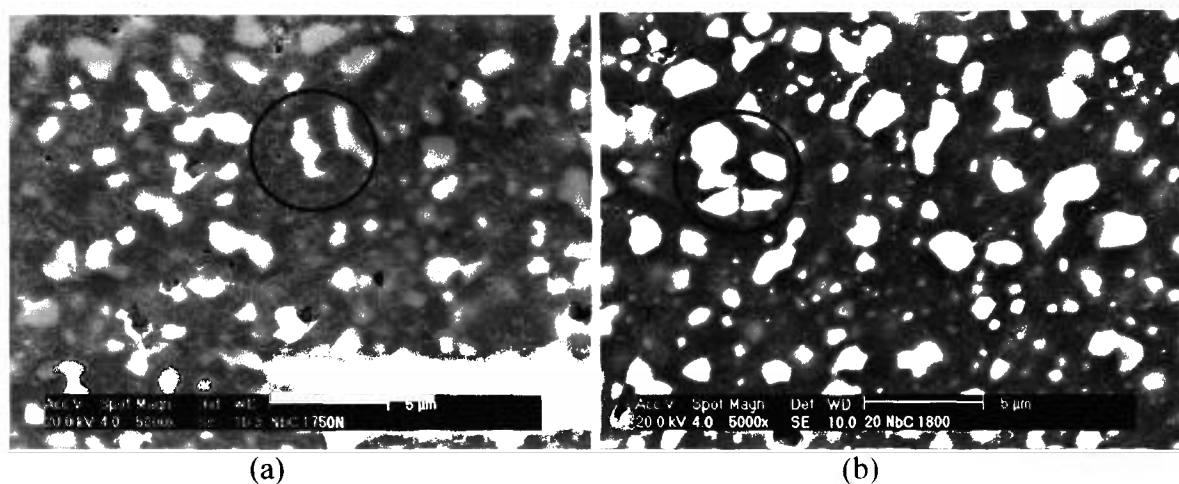


Figura 67 - Micrografias eletrônicas de varredura do composto  $\text{Si}_3\text{N}_4/20\%$  vol NbC, sinterizado a: (a)  $1750^\circ\text{C}/1\text{h}$ ; e (b)  $1800^\circ\text{C}/1\text{h}$

A microestrutura observada é característica das cerâmicas à base de nitreto de silício, com grãos alongados de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  e uma fase intergranular, que neste caso específico devem ser amorfas, uma vez que não foram identificados, nas análises por difração de raios X, picos referentes à cristalização dos aditivos de sinterização. Os grãos de NbC localizam-se principalmente em posições intergranulares. Não foram encontrados indícios de que o NbC

sirva como sítio nucleante para o  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . As microestruturas dos compósitos (5, 10 e 20% vol.) apresentam-se homogêneas, tanto em relação à distribuição dos grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , quanto em relação à distribuição dos grãos de NbC.

Nas microestruturas dos compósitos com 5, 10 e 20% vol. NbC é possível observar que o crescimento dos grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  é bloqueado pelos grãos de NbC (regiões indicadas nas micrografias).

Comparando a microestrutura do compósito 20% vol. NbC sinterizado a 1750°C/1h e a 1800°C/1h observa-se que o aumento de temperatura não influenciou o tamanho dos grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Em ambas as amostras é possível observar regiões de obstrução esférica e o bloqueio do crescimento dos grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  por partículas de NbC.

#### 4.4. Sinterização e formação de fases do compósito $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$

Para este estudo foram adicionadas partículas de  $\alpha\text{-SiC}$  e  $\beta\text{-SiC}$  em proporções de 5, 10 e 20% em volume à CB, como descrito no item 3.1. de Materiais e Métodos. O efeito da adição de partículas de  $\alpha\text{-SiC}$  com diferentes granulometrias foi estudado nas amostras contendo 20% vol.  $\alpha\text{-SiC}$ .

As curvas de retração linear, taxa de retração linear e densidade relativa em função da temperatura, dos compósitos com 20% em volume de  $\alpha\text{-SiC}$  e  $\beta\text{-SiC}$  são apresentadas nas Figura 68 e 69. A curva de taxa de retração linear em função da densidade relativa é apresentada na Figura 70.

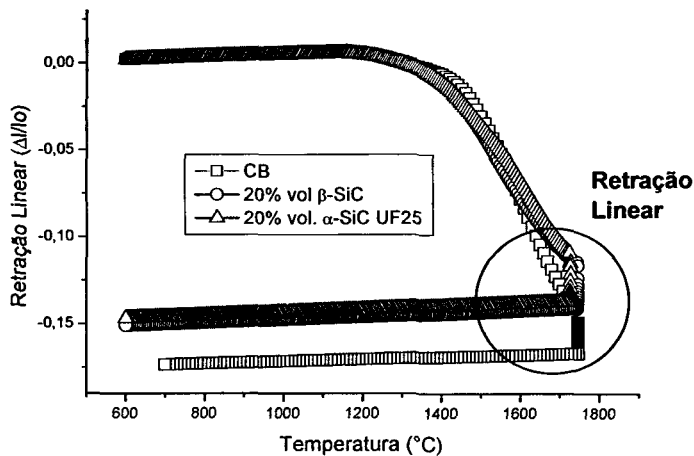


Figura 68 – Retração linear em função da temperatura de compósitos à base de nitreto de silício: CB e CB/SiC

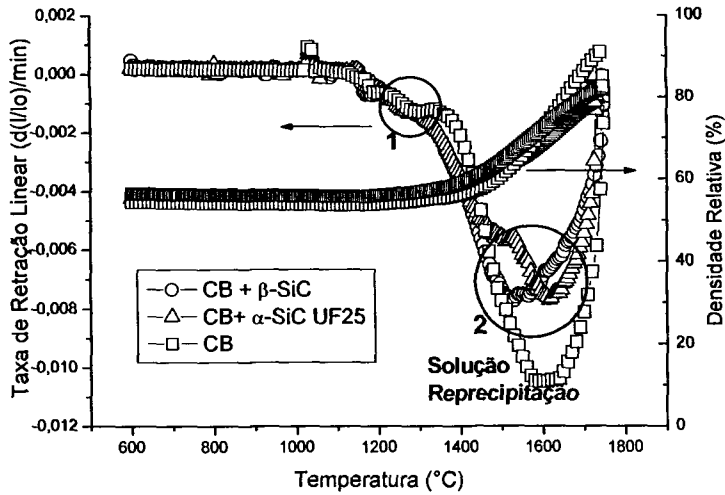


Figura 69 – Taxa de retração linear e densidade relativa em função da temperatura.

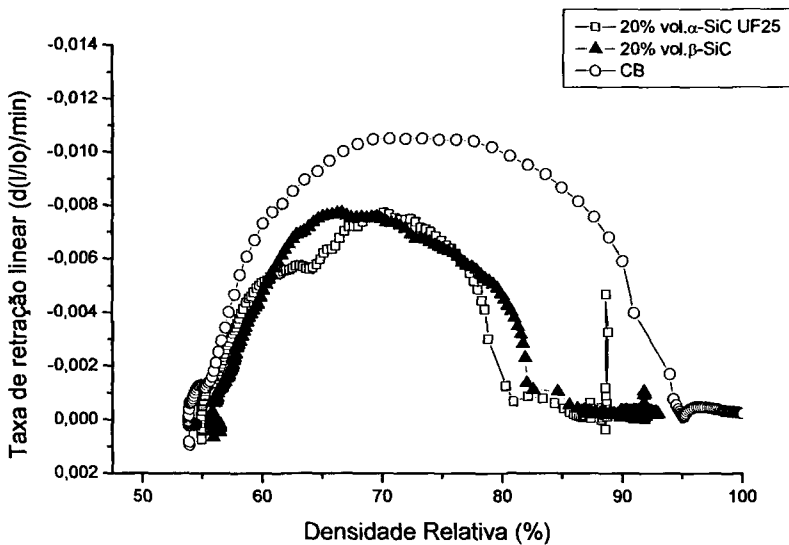


Figura 70 – Curva de taxa de retração linear em função da densidade relativa da composição base e dos compostos 20%vol.  $\alpha$ -SiC UF25 e 20% vol.  $\beta$ -SiC

O início da retração dos compostos (CB+ $\beta$ -SiC e CB+ $\alpha$ -SiC UF25) e da CB ocorre aproximadamente na mesma temperatura ( $\sim 1170^{\circ}C$ ) e durante o patamar, a  $1750^{\circ}C$ , é observada retração da CB e dos composto. Embora o comportamento seja semelhante, a presença de partículas de segunda fase faz com que a retração linear total do composto seja menor que a retração observada na CB (Figura 68).

O efeito das partículas de SiC na densificação dos compósitos é melhor observada na curva de taxa de retração linear em função da temperatura, Figura 69. Os picos de máxima retração que ocorrem na cinética de sinterização dos compósitos estão indicadas. O primeiro pico (1) ocorre em temperatura em torno de 1200°C e está relacionada com a formação de fase líquida e rearranjo das partículas. A temperatura de formação de líquido é a mesma tanto para os compósitos como para a CB, indicando que não ocorrem reações entre os aditivos de sinterização e a fase secundária, até esta temperatura. Com o aumento da temperatura, é observado um aumento da taxa de retração linear da composição base e a máxima taxa de retração da CB é observada a ~1650°C. Nesta faixa de temperatura ocorre o processo de solução-reprecipitação, característico da sinterização via fase líquida de cerâmicas à base de nitreto de silício. A adição de 20% em volume de SiC, faz com que a cinética de sinterização seja alterada. No compósito 20% vol.  $\alpha$ -SiC UF25 são observados dois picos de retração e estes picos devem estar relacionados ao efeito “pinning” do SiC. A máxima taxa de retração deste compósito é observada em aproximadamente 1650°C. A taxa de retração linear do compósito contendo  $\beta$ -SiC não apresenta diminuição, como observada no compósito com  $\alpha$ -SiC UF25, entretanto a máxima taxa de retração é observada em aproximadamente 1575°C. O SiC, quando adicionado ao  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , dificulta o rearranjo das partículas de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e inibem a transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , devido ao efeito “pinning”<sup>[110]</sup>.

Apesar da distribuição de tamanho de partícula do material  $\alpha$ -SiC UF25 ser menor do que o  $\beta$ -SiC, a adição de  $\alpha$ -SiC interfere na cinética de sinterização do compósito. O  $\beta$ -SiC, por ser metaestável, pode estar reagindo com os aditivos de sinterização fazendo com que a densidade total seja menor.

As curvas de taxa de retração linear em função da densidade relativa (Figura 70) indicam que as partículas de SiC tem grande influência na densificação do compósito. Observa-se que vários mecanismos atuam e modificam a densificação do compósito.

A partir dos resultados de dilatométrica, foram determinadas condições de tempo e temperatura para a sinterização em forno de resistência de grafite: 1750°C/1h e 1800°C/1h. As amostras com 14 mm de diâmetro, contendo 5, 10 e 20%vol. de  $\alpha$ -SiC e  $\beta$ -SiC foram sinterizadas nestas temperaturas e os valores de densidades e perda de massa são apresentadas Tabela 14.

Tabela 14 – Densidades dos compósitos Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/α-SiC, sinterizados a 1750°C/1h e a 1800°C/1h

Compósito	1750°C/1h		1800°C/1h	
	Dt (%)	Perda de massa (%)	Dt (%)	Perda de massa (%)
CB	97	2,1	98	3,0
CB/5% vol α-Si C	98	2,1	99	2,2
CB/5% vol β-Si C	98	2,2	99	2,3
CB/10% vol α-SiC	89	1,6	95	1,8
CB/10% vol β-SiC	90	1,6	96	1,7
CB/20%vol α-SiC	86	1,6	98	1,8
CB/20%vol β-SiC	85	1,4	98	2,0

A adição de 5% vol. de carbetto de silício (α ou β) não influencia significativamente a densificação do nitreto de silício. Observa-se que após a sinterização, nas duas temperaturas de sinterização utilizadas, a densidade e a perda de massa do compósito são praticamente iguais à da composição base. A adição de 10% vol. de carbetto de silício modifica a densificação do material, e para obter elevada densidade (≥95% Dt) é necessário aumentar a temperatura de 1750°C/1h, para 1800°C/1h. As densidades observadas são inferiores à observada na composição base e a perda de massa permanece baixa. Quando é adicionado 20% vol., a densidade do compósito sinterizado a 1750°C/1h é bastante inferior à da CB e após a sinterização a 1800°C/1h a densidade observada é semelhante à da CB.

As fases presentes após a sinterização foram analisadas por difração de raios X (Figura 71 a 76). Nos compósitos com adição de 5% vol. observa-se somente a presença das fases α-SiC, β-SiC e β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; nos compósitos com 10 e 20%vol. β-SiC são observados picos de fases cristalinas contendo os elementos dos aditivos de sinterização - Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e Y<sub>10</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>18</sub>N<sub>4</sub>, resultantes da cristalização desse material.

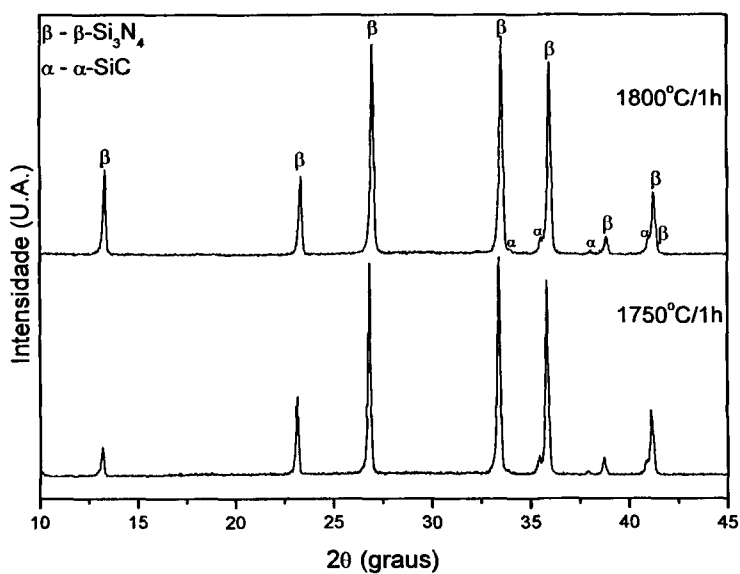


Figura 71 – Difratomogramas de raios X do compósito com 5% vol de  $\alpha$ -SiC UF25, sinterizados a 1750°C/1h e a 1800°C/1h

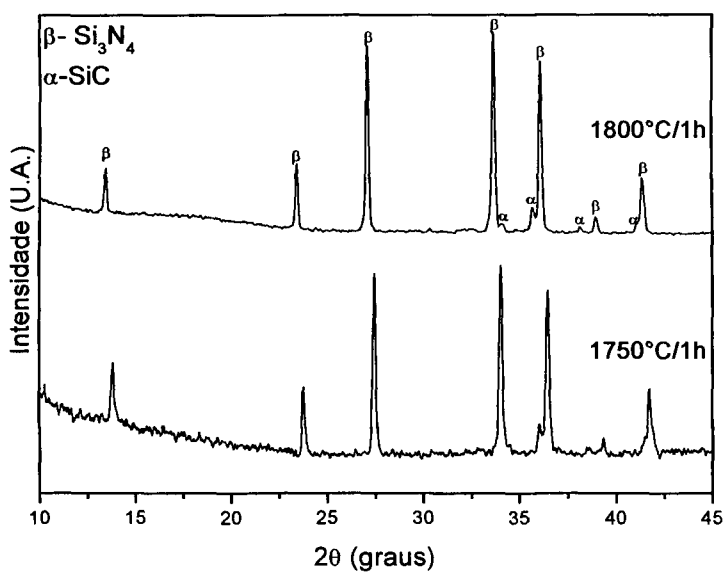


Figura 72 – Difratomogramas de raios X do compósito com 10% vol de  $\alpha$ -SiC UF 25, sinterizadas a 1750°C/1h e a 1800°C/1h

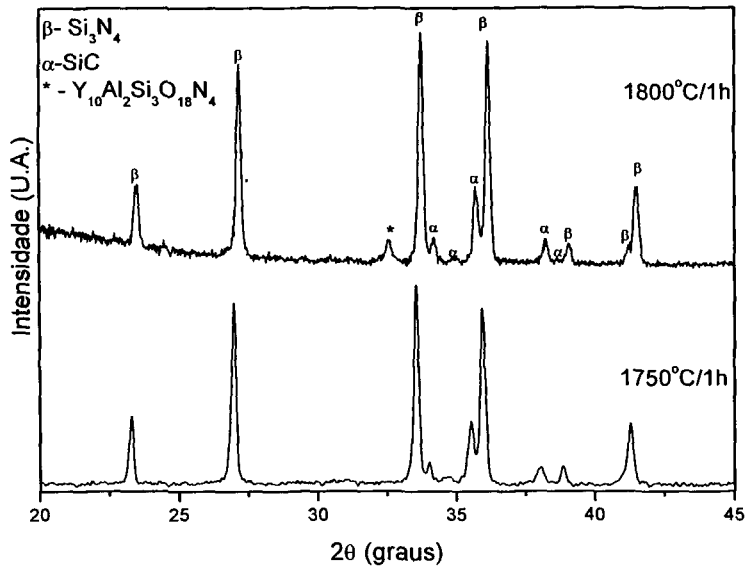


Figura 73 – Difratomogramas de raios X do compósito com 20% vol de  $\alpha$ -SiC UF25, sinterizados a 1750°C/1h e a 1800°C/1h.

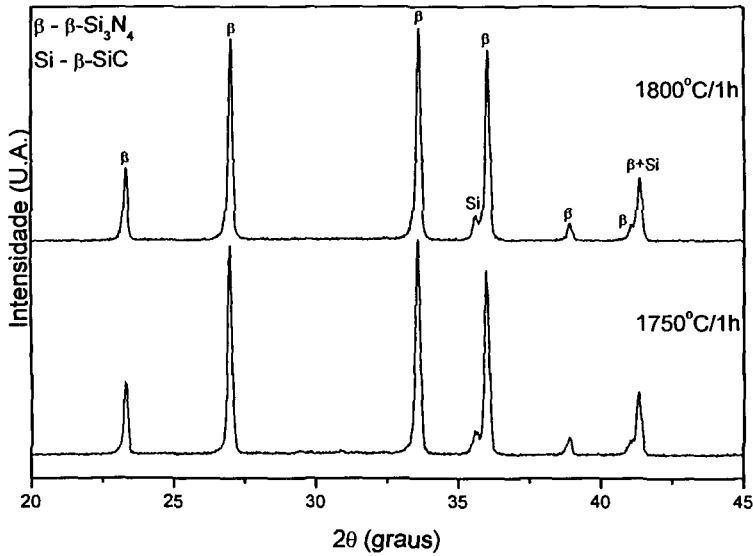


Figura 74 – Difratomogramas de raios X do compósito com 5%vol de  $\beta$ -SiC, sinterizados a 1750°C/1h e a 1800°C/1h.

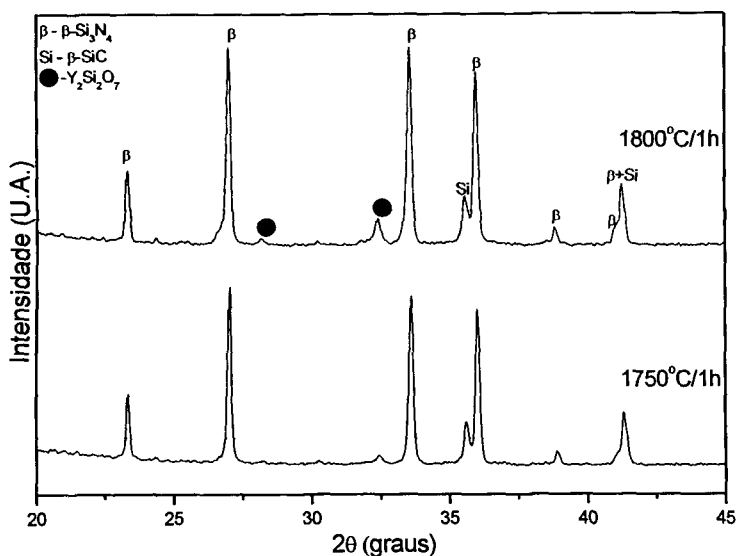


Figura 75 – Difratomogramas de raios X do composto 10%vol de  $\beta$ -SiC, sinterizado a 1750°C/1h e a 1800°C/1h

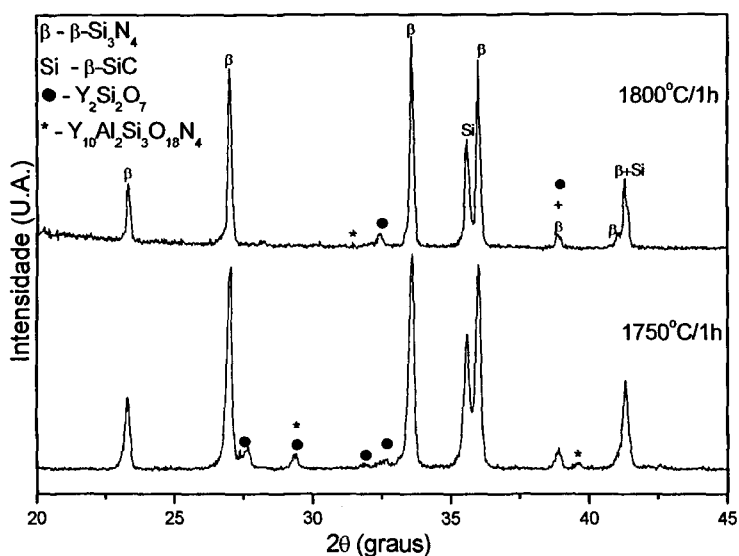
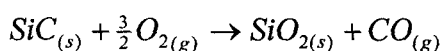


Figura 76 – Difratomogramas de raios X do composto com 20% vol de  $\beta$ -SiC, sinterizados a 1750°C/1h e a 1800°C/1h

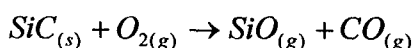
Para analisar a evolução das fases durante a sinterização, foram realizados tratamentos térmicos em diferentes temperaturas: 1400°C/1h, 1500°C/1h, 1600°C/1h, 1700°C/1h e 1750°C/1h+1850°C/1h. Após cada tratamento térmico a densidade e as fases presentes foram determinadas.

As densidades após os tratamentos térmicos são apresentadas na Tabela 15. Observa-se que após o tratamento a 1400°C/1h a densidade da CB é ligeiramente superior a densidade dos compósitos e com o aumento da temperatura a diferença de densidade entre os compósitos e a CB aumenta. A diferença de densidade observada entre a composição base e o compósito está relacionada com a presença das partículas de SiC e com a formação de fases cristalinas secundárias. Esses dois fatores interferem na densificação do nitreto de silício e estão de acordo com os resultados de dilatométrica, onde as três curvas, retração linear, taxa de retração linear e densidade relativa em função da temperatura são iguais até 1450°C, diminuindo depois as taxas para os compósitos.

Em relação à perda de massa, observa-se que os compósitos tratados termicamente a 1400°C/1h, 1500°C/1h e a 1600°C/1h apresentam ganho de massa. Este ganho de massa pode estar associado à oxidação da camada superficial das partículas de carbetto de silício. O mecanismo de oxidação de cerâmicas à base de carbetto de silício envolve a formação de uma camada passivadora, muito fina de SiO<sub>2</sub>, ou outro óxido de silício, na superfície das partículas deste material, fazendo com que haja um ganho de massa, de acordo com a reação<sup>[111]</sup>:



Em temperaturas mais elevadas, uma camada ativa pode se formar, fazendo com haja perda de massa, de acordo com a reação<sup>[112]</sup>:



A perda de massa ocorrida durante os tratamentos térmicos a 1400°C/1h, 1500°C/1h e 1600°C/1h deve estar associada à formação da camada passiva e a perda de massa em maior temperatura deve estar associada à formação da camada ativa.

Tabela 15 – Densidade e perda de massa dos compósitos e da CB após tratamento térmico em diferentes temperaturas

Tratamento Térmico	CB		20%vol $\alpha$ -SiC		20%vol $\beta$ -SiC	
	%Dt	Perda de	%Dt	Perda de	%Dt	Perda de
		Massa (%)		Massa (%)		Massa (%)
1400°C/1h	68	0,64	65	-1,3	65	-0,5
1500°C/1h	84	1,8	71	-4,0	72	-3,0
1600°C/1h	92	2,0	80	-2,0	82	-0,4
1700°C/1h	97	1,3	85	1,3	85	1,6
1750°C/1h+1850°C/1h	98	6,3	98	2,7	97	2,7

As fases presentes foram determinadas por difração de raios X (Figura 77 e 78). Observa-se que a relação das fases  $\alpha$  e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se altera com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Nos compósitos existem pequenos picos relativos à fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> até 1700°C e na CB nesta mesma temperatura não é mais observada a fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Normalmente o transporte de massa e a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ocorre entre 1550°C e 1700°C, em consequência do processo de solução reprecipitação<sup>[81],[113]</sup>. Entretanto, como após o tratamento térmico à 1700°/1h dos compósitos ainda existem traços da fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a adição de SiC deve estar prejudicando a transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

A análise dos difratogramas (Figura 78 e 79), após os tratamentos térmicos dos compósitos, permite observar a presença de fases secundárias cristalinas formadas no sistema Y-SiAlON, com composição próxima de Y<sub>10</sub>Si<sub>12</sub>Al<sub>17</sub>O<sub>57</sub>N<sub>5</sub>. A formação destas fases cristalinas nos sistemas Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é prevista em uma larga faixa de composições<sup>[37]</sup>.

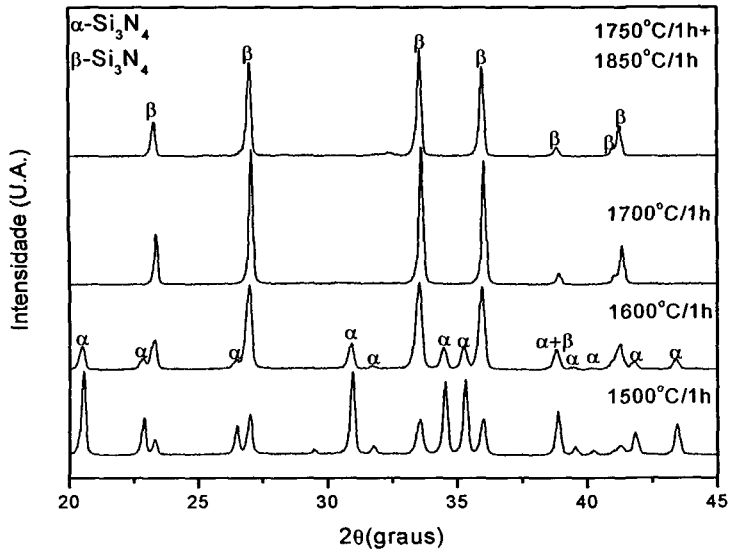


Figura 77 – Difratomogramas de raios X da CB, após tratamentos térmicos a 1500°C, 1600°C, 1700°C e 1750°C/1850°C, por 1 hora.

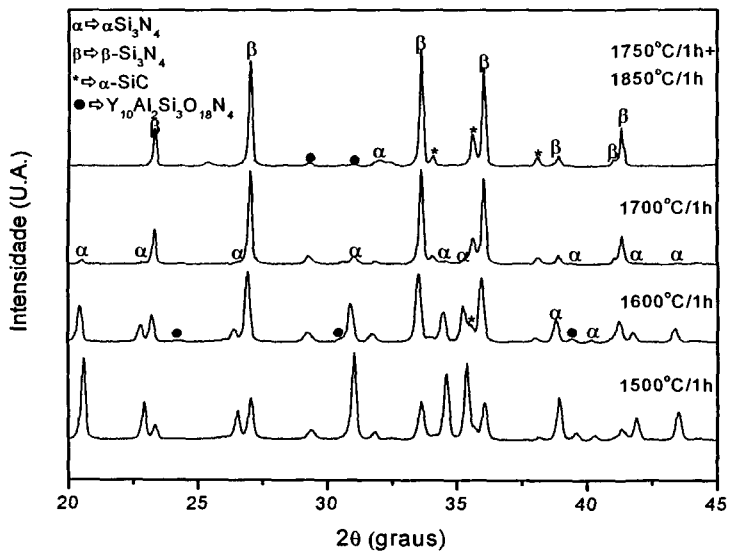


Figura 78 – Difratomogramas de raios X das amostras contendo 20% vol. de  $\alpha$ -SiC, em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

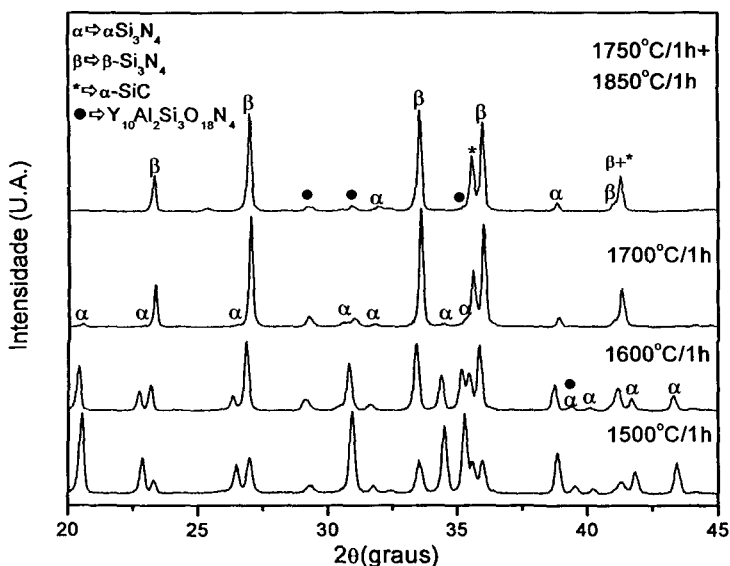


Figura 79 – Difratomogramas de raios X das amostras contendo 20% vol.  $\beta$ -SiC, em diferentes temperaturas de tratamento térmico

A variação da porcentagem em peso de cada fase durante os tratamentos térmicos foi quantificada utilizando o método de Rietveld. A Figura 80 apresenta a variação da quantidade das fases  $\alpha$  e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A quantidade de fases não é 100% devido a presença das fases  $\alpha$ -SiC e outras fases secundárias de Y-SiAlON. Observa-se que até 1600°C a fase predominante é  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

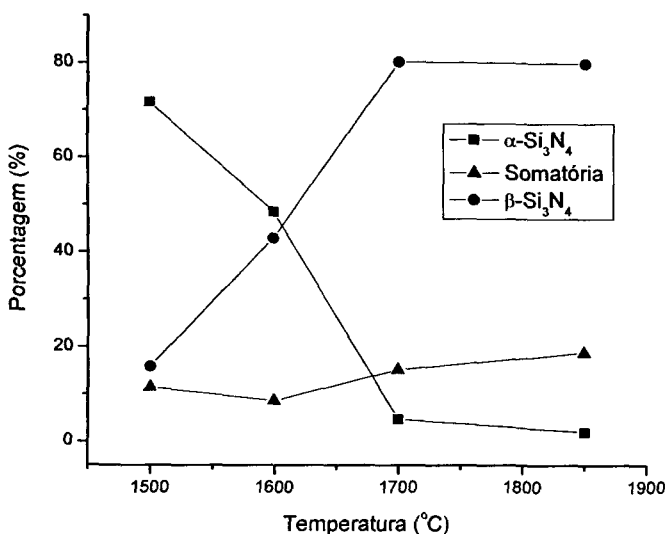


Figura 80 – Variação da quantidade das fases  $\alpha$  e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em função da temperatura de tratamento térmico para a composição 20% vol.  $\beta$ -SiC

Foram realizados tratamentos térmicos a 1800°C/1h com patamares intermediários de 1500°C e 1600°C por 30 minutos, com taxa de aquecimento de 20°C/min e outro tratamento com taxa de aquecimentos de 5°C/min e apenas o patamar de 1800°C/1h, com o objetivo de verificar a influência de tratamentos térmicos mais longos na densificação do compósito. A Tabela 16 apresenta a densidade e a perda de massa dos compósitos após os diversos tratamentos térmicos. Observa-se que após os tratamentos com patamares intermediários a densidade do compósito é menor que a observada no tratamento sem patamar intermediário e o tratamento com taxa de 5°C/min apresenta a menor densidade. A aplicação de patamares intermediários pode promover a formação de fases cristalinas secundárias durante a sinterização e estas fases podem prejudicar a densificação do compósito.

Tabela 16 – Densidade e perda de massa após diferentes tratamentos térmicos nos compósitos com 20% vol. de SiC

	Tratamento Térmico							
	1800°C/1h (taxa 20°C/min)		1500°C/30 min + 1800°C/1h		1600°C/30 min + 1800°C/1h		1800°C/1h (taxa 5°C/min)	
	%Dt	Perda de Massa (%)	%Dt	Perda de Massa (%)	%Dt	Perda de Massa (%)	%Dt	Perda de Massa (%)
20%vol α-SiC	98	1,8	93	2,2	94	1,7	78	2,2
20%vol β-SiC	98	2,0	92	2,0	92	1,4	81	2,4

A análise dos difratogramas indicam a presença de Y-SiAlON após tratamentos térmicos com aplicação de patamares intermediários -

Figura 81.

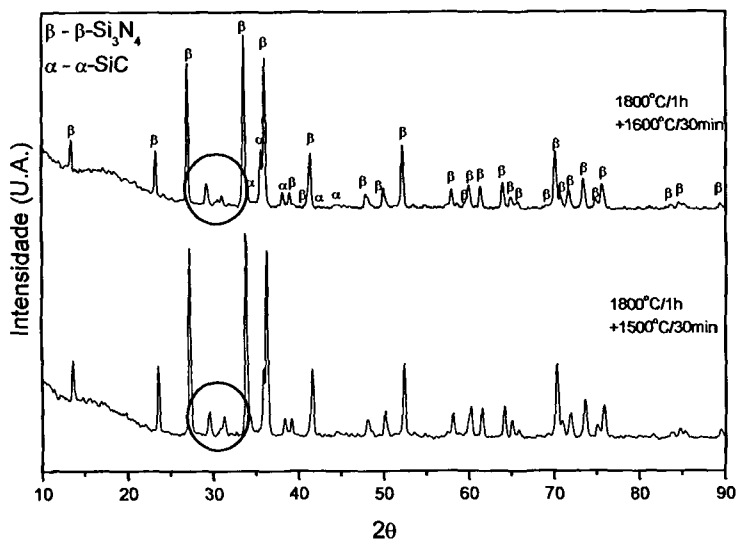


Figura 81 – Difração de raios X do compósito com 20%vol. α-SiC após tratamento térmico a 1800°C/1h, e patamar intermediário de 1500°C e 1600°C por 30 minutos. As regiões indicam os picos referentes às fases secundárias cristalinas.

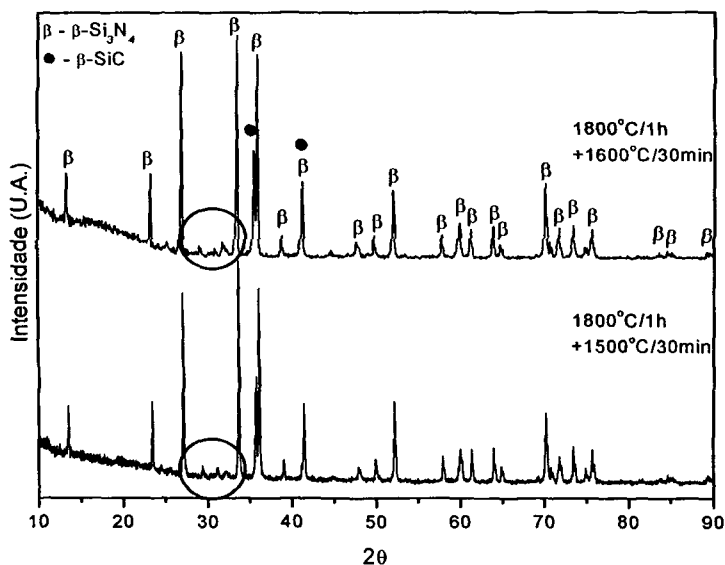


Figura 82 - Difração de raios X do compósito com 20%vol. β-SiC após tratamento térmico a 1800°C/1h, e patamar intermediário de 1500°C e 1600°C por 30 minutos. As regiões indicam os picos referentes às fases secundárias cristalinas.

A cristalização de fases no sistema Y-SiAlON em temperaturas de aproximadamente 1500°C é um fator que pode influenciar a densificação do material. A densificação do compósito é mais lenta que a da CB nessa temperatura (Figura 69), permitindo a cristalização destas fases, que provavelmente não se dissolvem em temperatura de sinterização mais elevada. Não são observados picos referentes à fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, indicando que a transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi completa.

Após o tratamento térmico a 1800°C/1h, com taxa de aquecimento de 5°C/min, observa-se a presença de picos das fases  $\alpha$  e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A presença da fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pode estar relacionada à dificuldade que as partículas de SiC impõem ao processo de sinterização e à formação de fases no sistema Y-SiAlON. Com o tratamento mais lento, pode haver a formação de fases cristalinas, no início do processo de sinterização, que se estabilizam, diminuindo a quantidade total de líquido no sistema e prejudica a transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

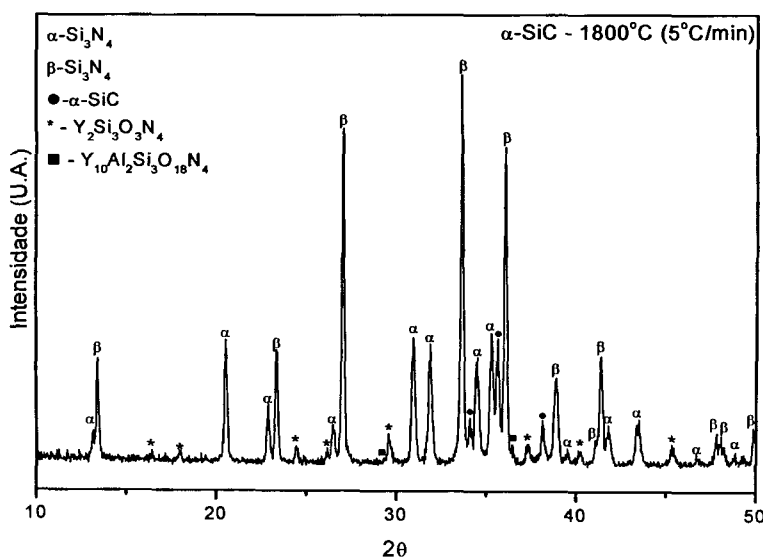


Figura 83 – Difratoograma do compósito com 20% vol.  $\alpha$ -SiC após tratamento térmico a 1800°C/1h, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

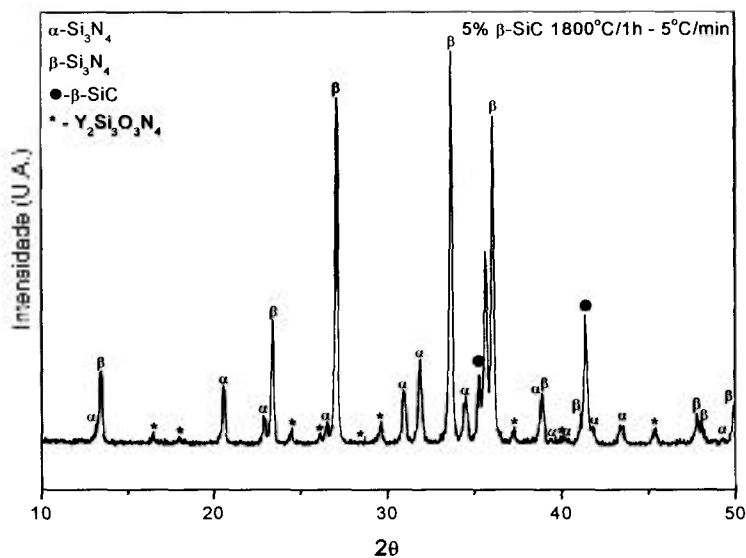
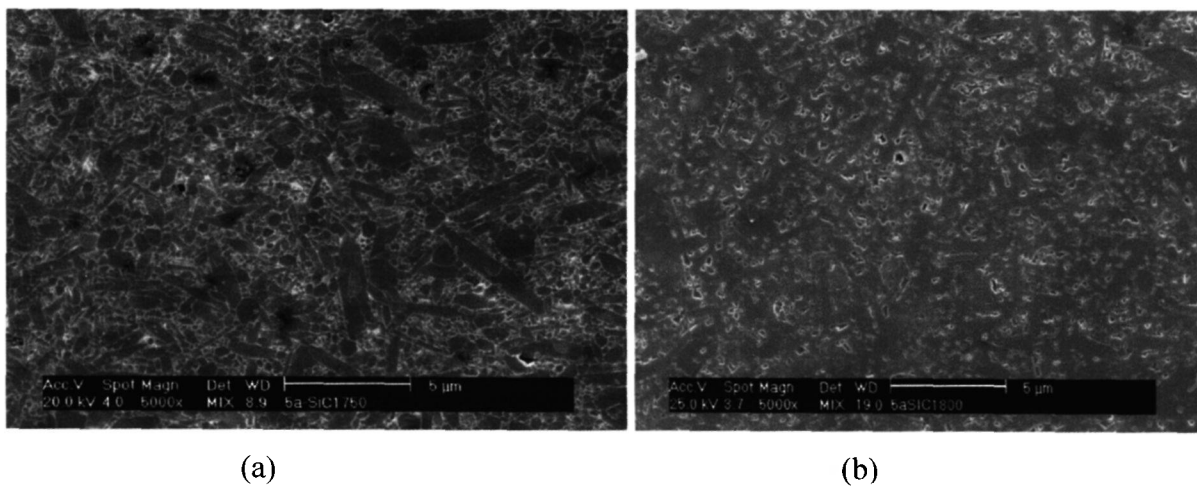


Figura 84 - Difratograma do compósito com 20% vol.  $\beta$ -SiC após tratamento térmico a  $1800^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ , com taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, após polimento e ataque por plasma  $\text{CF}_4$ , dos compósitos sinterizados a  $1750^{\circ}\text{C}/1\text{h}$  e a  $1800^{\circ}\text{C}/1\text{h}$  são apresentadas a seguir.



(a)

(b)

Figura 85 – Micrografia do compósito CB+5%vol  $\alpha$ -SiC sinterizados a: (a)  $1750^{\circ}\text{C}/1\text{h}$  e (b)  $1800^{\circ}\text{C}/1\text{h}$

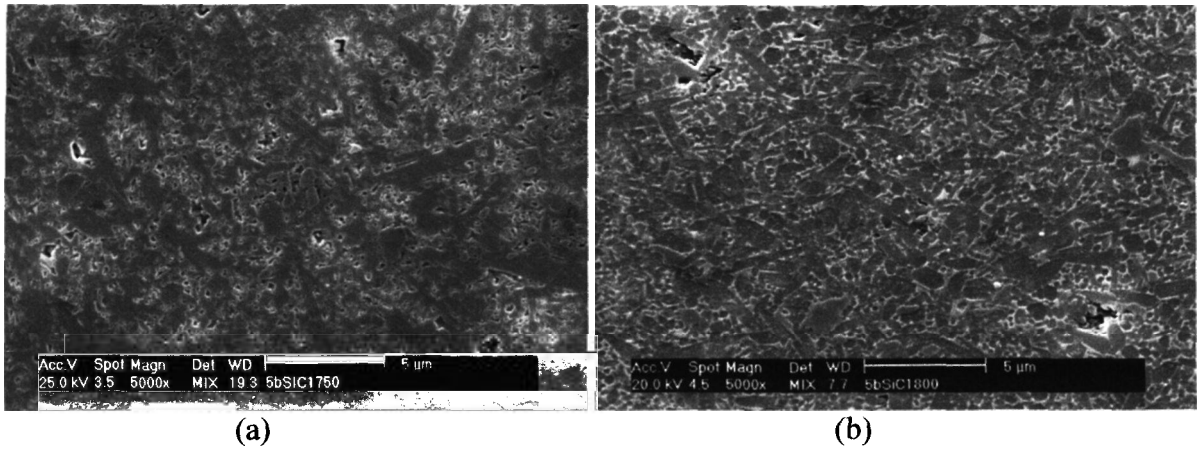


Figura 86 – Micrografia do compósito CB+5%vol  $\beta$ -SiC sinterizados a: (a) 1750°C/1h e (b) 1800°C/1h

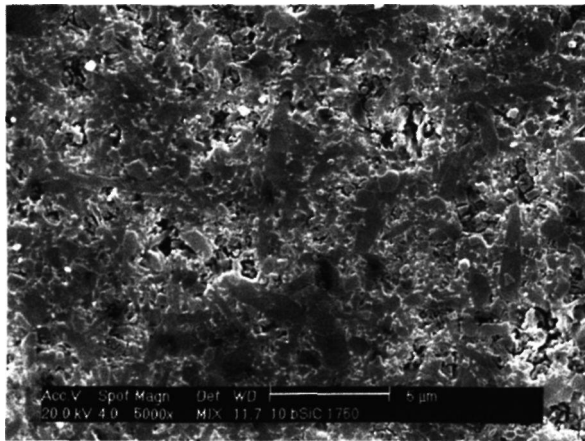


Figura 87 - Micrografia do compósito CB+10%vol  $\beta$ -SiC sinterizados a 1750°C/1h

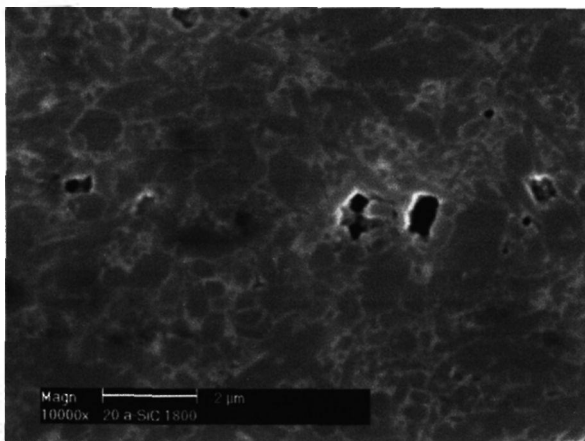
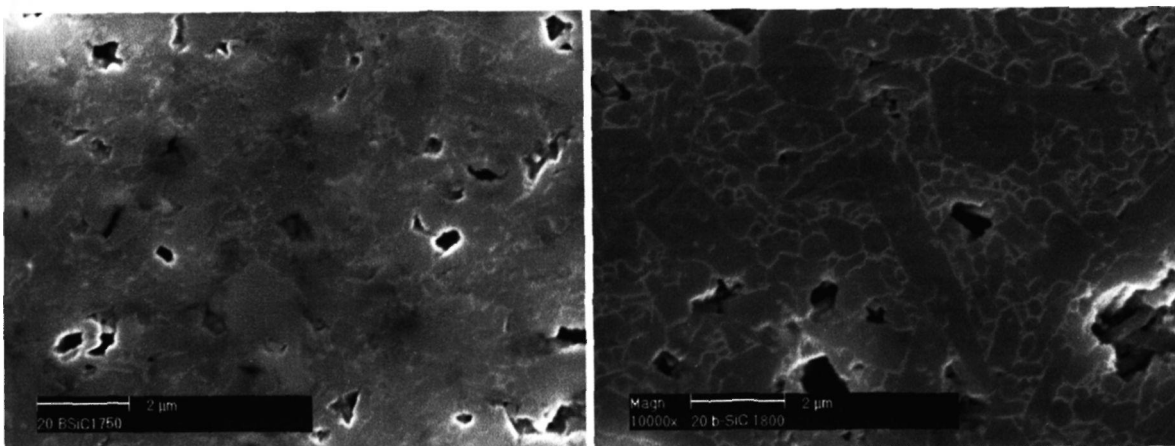


Figura 88 - Micrografia do compósito CB+20%vol  $\alpha$ -SiC sinterizados a 1800°C/1h



(a)

(b)

Figura 89 - Micrografia do compósito CB+20%vol  $\beta$ -SiC sinterizados a: (a) 1750° C/1h e (b) 1800°C/1h

Os compósitos apresentam grãos alongados de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Não foi possível pela técnica de caracterização utilizada distinguir grãos de SiC e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Quando é adicionado 5% vol. de SiC (Figura 85) observa-se pouca porosidade residual nas amostras e com o aumento da quantidade de SiC a porosidade aumenta(Figura 89).

Em algumas regiões é possível observar a estrutura “core-rim”. Estas estruturas estão relacionadas à nucleação heterogênea do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. No caso de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> monolítico partículas pré-existent de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no pó de partida agem como sítios nucleantes para a formação de grãos de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. No caso do compósito, a estrutura “core-rim” pode estar relacionada também com nucleação heterogênea em partículas de SiC. O mecanismo foi descrito por Yang et al <sup>181</sup> e Pan et al <sup>182</sup>.

Para analisar o efeito do tamanho de partícula de  $\alpha$ -SiC na sinterização dos compósitos, foram adicionados três granulometrias diferentes à CB.

Superfícies de fratura das amostras 20% vol.  $\alpha$ -SiC com adições de  $\alpha$ -SiC UF 05, UF15 e UF25 e da composição base (CB) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 90 a 92).

A superfície de fratura da CB apresenta grãos hexagonais de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e regiões com alta densidade. As superfícies de fratura dos compósitos, com adição de  $\alpha$ -SiC UF25 e UF15, apresentam-se semelhantes à da CB. Observa-se regiões densas, onde é possível identificar

grãos hexagonais, provavelmente de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Quando o  $\alpha$ -SiC mais grosseiro, UF05, é adicionado ocorre a formação de grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  com alta razão de aspecto. Comparando a superfície de fratura para as duas temperaturas de sinterização, observa-se que os grãos são maiores quando a sinterização ocorre a  $1800^\circ\text{C}/1\text{h}$ .



Figura 90 – Superfície de fratura da CB, após sinterização a  $1750^\circ\text{C}/1\text{h}$

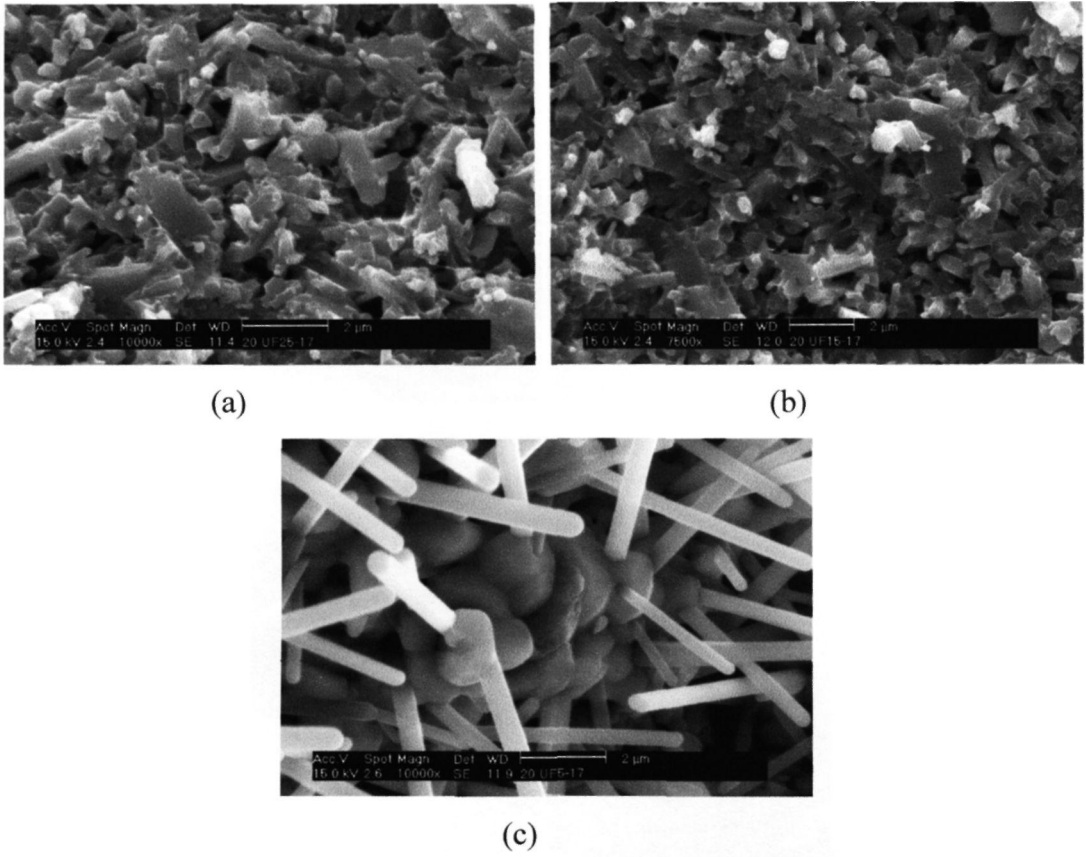


Figura 91 – Superfícies de fratura do composto 20% vol.  $\alpha$ -SiC com diferentes granulometrias, sinterizado a 1750°C/1h,: (a) UF25; (b) UF15; e (c) UF05

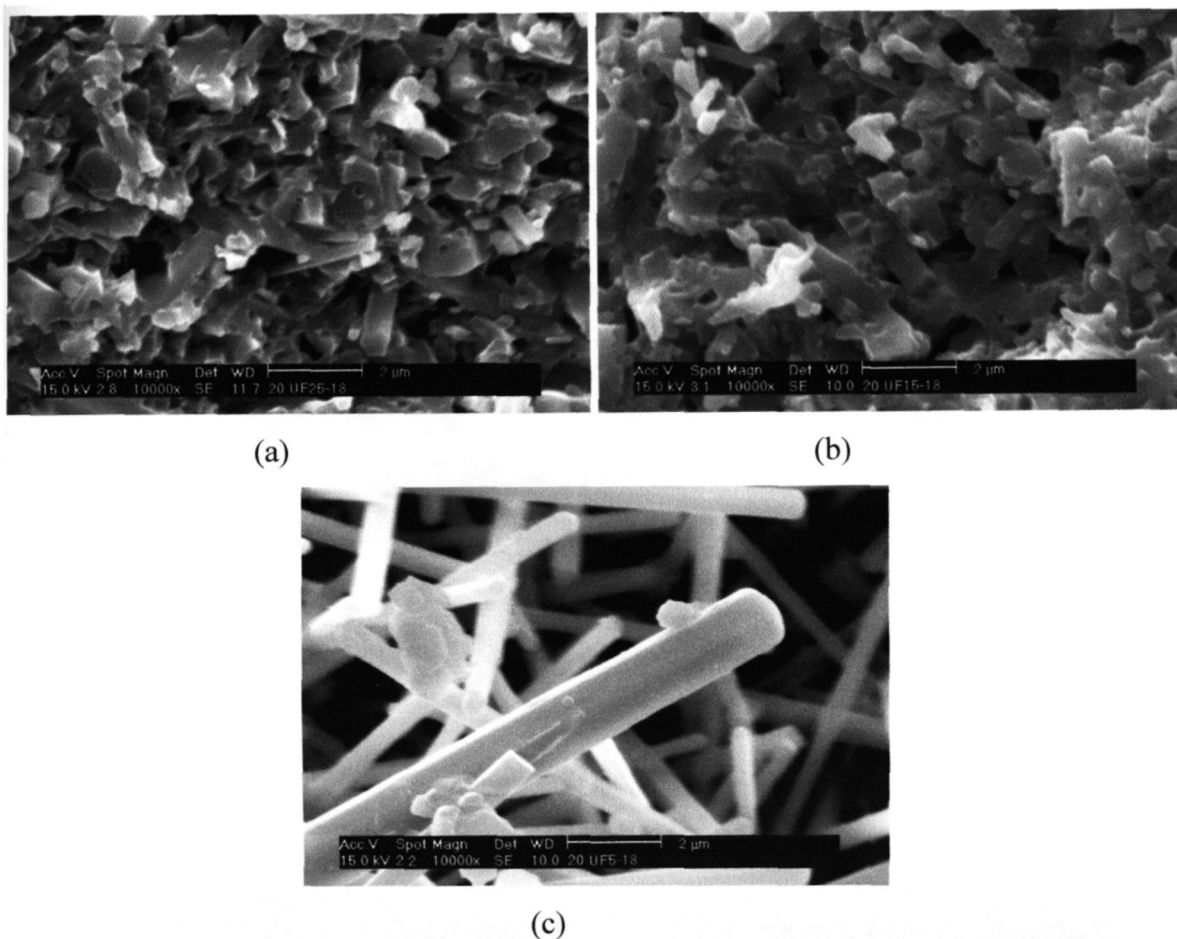


Figura 92 – Superfícies de fratura do compósito 20% vol.  $\alpha$ -SiC com diferentes granulometrias, sinterizado a 1800°C/1h: (a) UF25; (b) UF15; e (c) UF05

As partículas mais finas de  $\alpha$ -SiC dificultam o rearranjo das partículas de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e fazem com que o início da solução-reprecipitação ocorra em maior temperatura (Figura 69). Durante a sinterização, as partículas de  $\alpha$ -SiC UF25 e UF15, permanecem dispersas no líquido e podem dificultar a difusão dos átomos de Si e N durante o processo de solução-reprecipitação.

A adição de  $\alpha$ -SiC mais grosseiro modifica a morfologia e o tamanho dos grãos de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Em algumas regiões, das amostras contendo  $\alpha$ -SiC mais grosseiro (Figura 93), é observada a presença de grãos de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com alta razão de aspecto, com morfologia semelhantes às obtidas em síntese por fase vapor de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[113]</sup>.

Existem regiões onde é possível observar a presença de grãos de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formando-se a partir da fase secundária (Figura 94). Para verificar a composição desta fase secundária

foram feitas análises por espectroscopia de energia dispersiva, EDS, nas regiões indicadas na Figura 95.

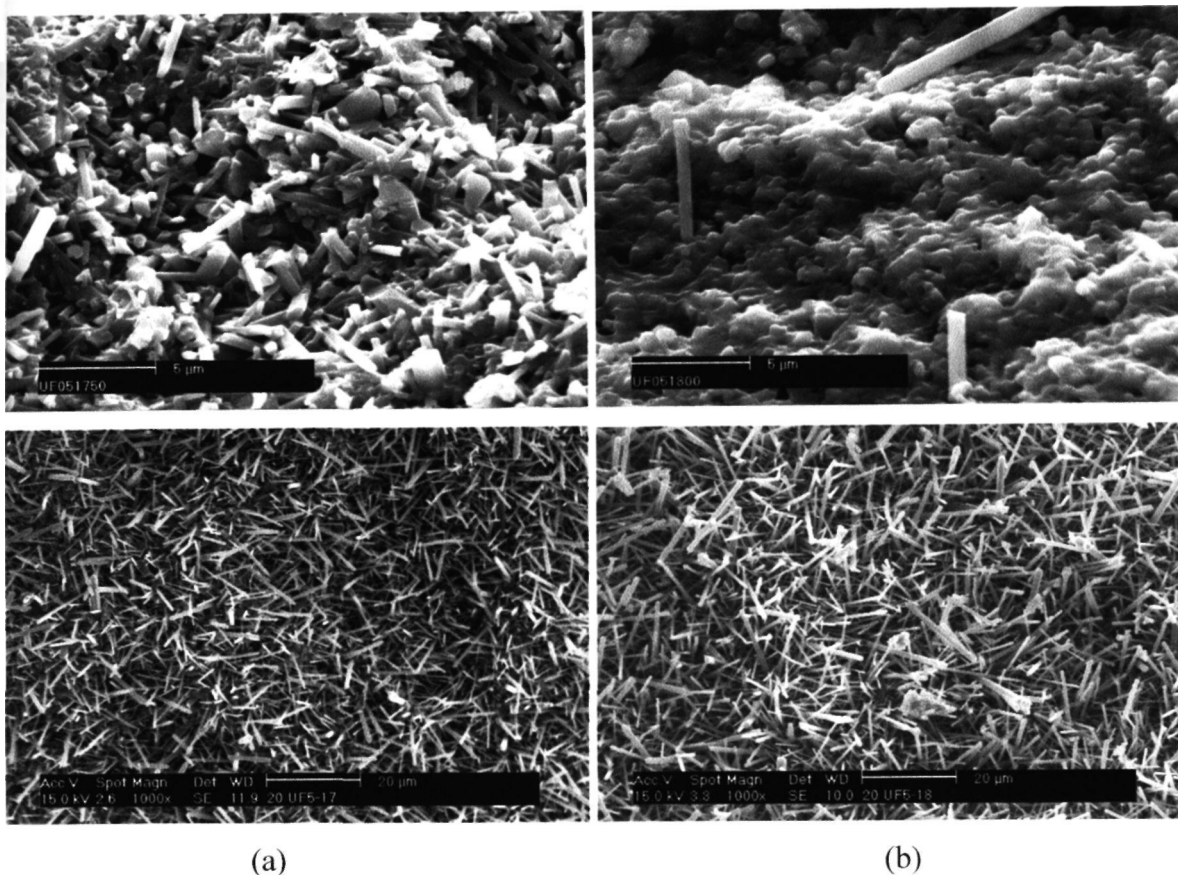


Figura 93 – Superfície de fratura das amostras CB+20vol%  $\alpha$ -SiC UF05, sinterizada a:

(a) 1750°C; e (b) 1800°C por 1h.

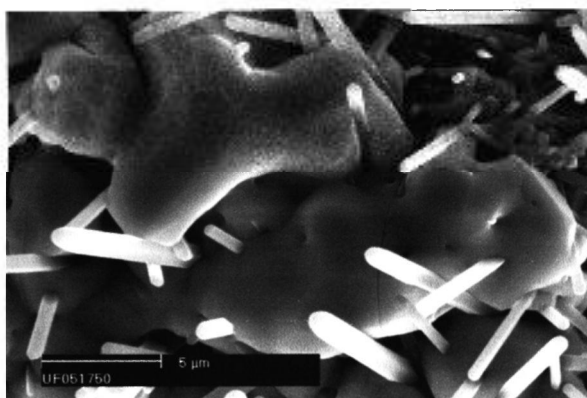


Figura 94 – Formação de grãos de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir da fase contendo aditivos de sinterização; amostra sinterizada a 1750°C/1h.

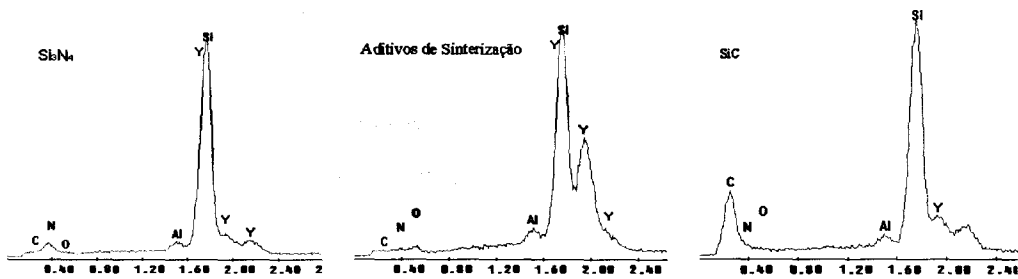


Figura 95 - Superfície de fratura e análise por EDS da amostra CB+20% vol  $\alpha$ -SiC UF05 sinterizada à 1750°C por 1h.

A fase secundária observada contém os elementos dos aditivos de sinterização, portanto esta é a fase que se formou durante a sinterização devido a reação entre os aditivos ( $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$ ). A análise por EDS dos grãos com alta razão de aspecto, revelou a presença dos átomos de Si e N, portanto, grãos de  $\beta$ - $Si_3N_4$ . Outros grãos, com morfologia irregular, foram analisados e verificou-se a presença de átomos de Si e C, portanto grãos de SiC.

O crescimento de grãos com alta razão de aspecto deve estar associado a mecanismos via fase vapor, que é o principal mecanismo de crescimento de cristais com alta razão de aspecto. Este mecanismo foi descoberto em 1964 por Wagner e Ellis<sup>[114]</sup>, em experimentos com crescimento de cristais em substrato de silício com partícula de Au na superfície. Quando o sistema foi aquecido, em vácuo, formou-se uma pequena “gota” da liga Au-Si na superfície do substrato e logo em seguida foi introduzido  $H_2$  e  $SiCl_4$ , criando um sistema com a presença

de vapor, sólido e líquido. De acordo com este mecanismo o cristal cresce por precipitação do Si do líquido para a interface sólido-líquido.

A formação de grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  com alta razão de aspecto deve estar relacionada com este mecanismo. Para explicar a formação destes grãos é proposto um modelo baseado nas observações de Wagner e Ellis.

A presença de partículas de  $\alpha$ -SiC, com granulometria grosseira, provoca a formação de uma estrutura que dificulta o rearranjo das partículas de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e durante o processo de solução-reprecipitação formam regiões onde os gases, formados devido a volatilização do material (aditivos de sinterização e  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), são aprisionados e promove o crescimento de grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  com alta razão de aspecto via fase vapor. A presença de grãos alongados de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ocorre em grandes regiões da amostra, ou seja, nas regiões onde as partículas grosseiras de  $\alpha$ -SiC se concentram. Em outras regiões foi observada a presença destes grãos alongados (Figura 93), mas em pequena quantidade. O processo proposto de crescimento de grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  é apresentado esquematicamente na Figura 96.

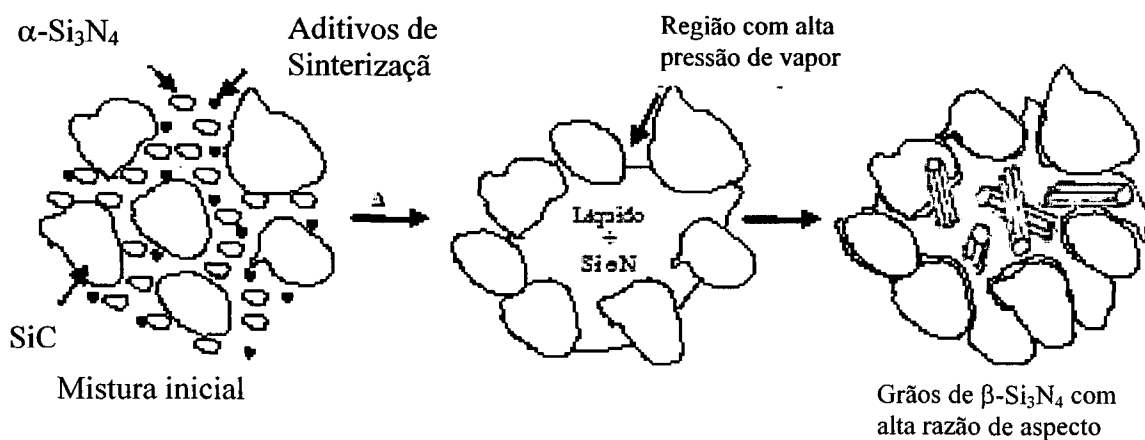


Figura 96 – Modelo esquemático do processo de formação de grãos alongados de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  no compósito  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\alpha$ -SiC

As densidades obtidas após a sinterização, comparadas com a densidade da CB, são apresentadas na Tabela 17. A densidade do compósito com adição de  $\alpha$ -SiC mais fino (UF25), após a sinterização a  $1750^\circ\text{C}/1\text{h}$ , é menor que a densidade observada na CB. Isto pode ser explicado por que a quantidade de líquido no compósito 20%vol.  $\alpha$ -SiC UF25 é menor que a

quantidade presente na amostra CB e como a área de superfície específica das partículas de  $\alpha$ -SiC é maior, dificulta a molhabilidade das partículas e o rearranjo para que a difusão ocorra. A quantidade de líquido presente no sistema não é suficiente para molhar todas as partículas. Com o aumento da temperatura de sinterização, embora a quantidade de líquido seja a mesma, a viscosidade do líquido diminui, molha as partículas e melhora o processo de difusão.

Tabela 17 – Densidade dos compósitos com adição de  $\alpha$ -SiC com diferentes granulometrias

Amostra	Sinterização	
	1750°C/1h	1800°C/1h
	%Dt	%Dt
CB	97	98
20% vol. $\alpha$ -SiC UF 25	85	98
20% vol. $\alpha$ -SiC UF 15	88	91
20% vol. $\alpha$ -SiC UF 05	87	90

No caso da adição de  $\alpha$ -SiC UF15 e UF05, após a sinterização a 1750°C/1h a densidade é maior, comparada com a densidade dos compósitos contendo  $\alpha$ -SiC UF25, devido a menor área de superfície específica do SiC e conseqüentemente a molhabilidade é maior. No entanto, a densidade após a sinterização a 1800°C/1h é menor, em relação à CB e ao compósito com adição de  $\alpha$ -SiC UF25 devido ao tamanho das partículas, que neste caso interferem na densificação, por efeito “*pinning*”. O compósito com adição de  $\alpha$ -SiC UF05 (mais grosso) “trava” a densificação devido a formação dos grãos via fase vapor. Os grãos formados via fase vapor apresentam alta razão de aspecto e o aumento da temperatura de sinterização favorece o crescimento de grãos maiores que os observados na sinterização a 1750°C/1h. Esse crescimento prejudica a densificação do compósito.

Os resultados de difração de raios X (Figura 99) indicam que após a sinterização a 1750°C/1h houve completa dissolução da fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, pois não são observados picos referentes à fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Nas micrografias destas amostras são observadas regiões onde há formação de grãos alongados a partir de uma fase “amorfa” (Figura 94 e 95). A análise desta

fase por EDS, mostra que esta fase é rica em Y, Al, Si, O e N e o grão precipitando desta fase é  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Nas micrografias das amostras sinterizadas a  $1800^\circ\text{C}/1\text{h}$  essas regiões ricas em Y, Al, O, Si e N com grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  se formando não são observadas, indicando uma possível redistribuição dessa fase devido à temperatura elevada.

Diversas regiões da superfície de fatura da amostra 20% vol.  $\alpha$ -SiC UF05 sinterizada a  $1750^\circ\text{C}/1\text{h}$  foram analisadas e a formação de grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  via fase vapor é sempre observada.

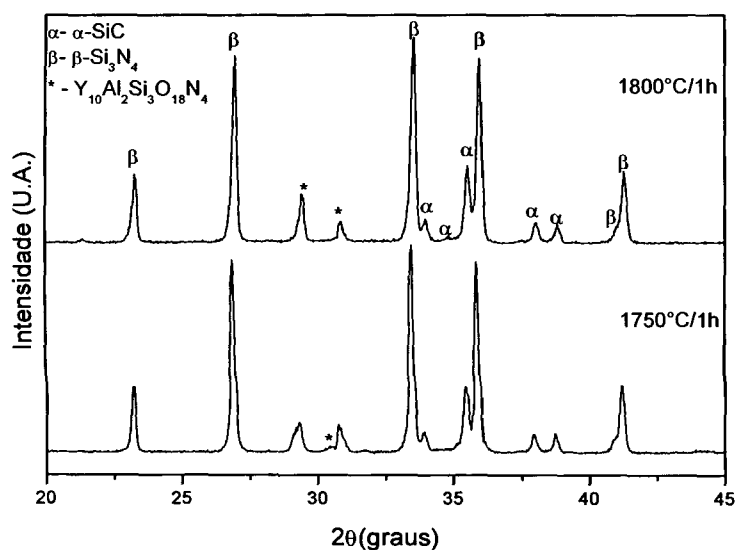


Figura 97 – Difratomogramas da amostra com adição de 20% vol.  $\alpha$ -SiC UF05, sinterizadas a  $1750^\circ\text{C}/1\text{h}$  e a  $1800^\circ\text{C}/1\text{h}$ .

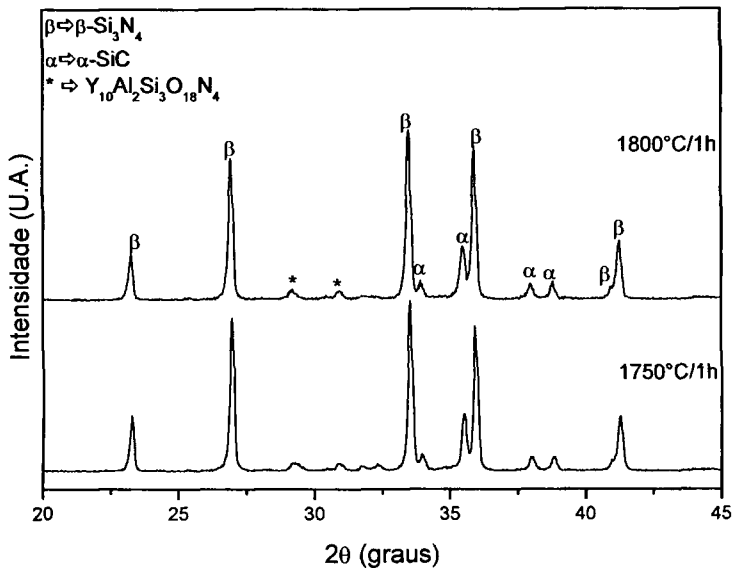


Figura 98 - Difratoformas da amostra com adição de 20% vol.  $\alpha$ -SiC UF15, sinterizadas a 1750°C/1h e a 1800°C/1h.

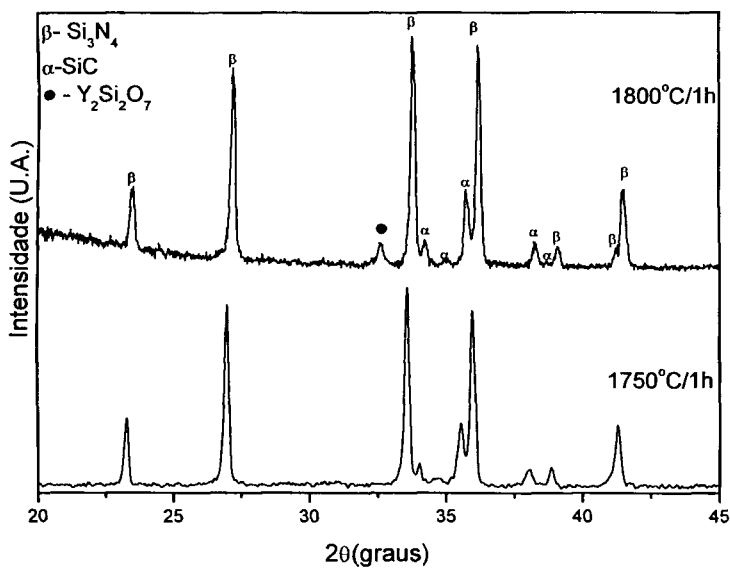


Figura 99 – Difratoformas de raios X das amostras com adição de  $\alpha$ -SiC UF 25, sinterizadas, à 1750°C/1h e 1800°C/1h.

4.5. Sinterização e interação química do compósito  $Si_3N_4/TiC$

O compósito  $Si_3N_4/TiC$  foi avaliado quanto a cinética de sinterização, por dilatometria, e fases presentes, por difração de raios X. Foram estudados compósitos com adições de 5 e 20% em volume de TiC.

As curvas de retração linear, taxa de retração linear e densidade relativa em função da temperatura são apresentadas na Figura 100 e 101.

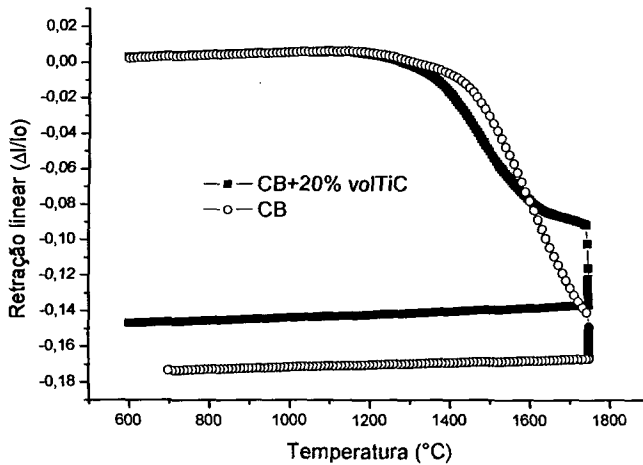


Figura 100 – Curva de retração linear em função da temperatura da composição base e do compósito contendo 20% vol. TiC

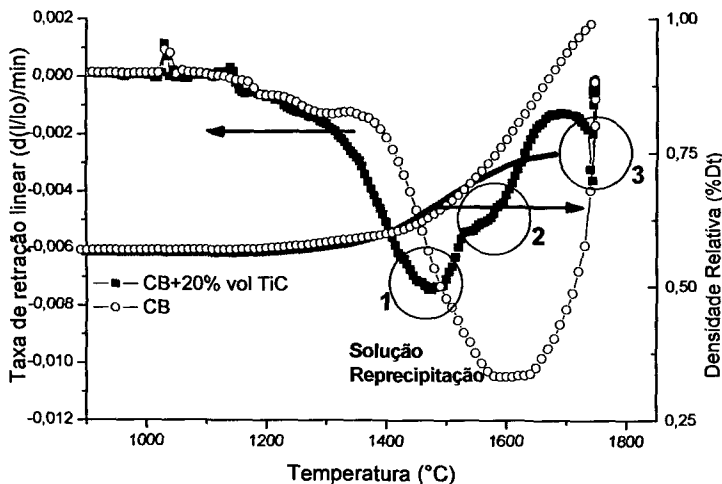


Figura 101 – Curva de taxa de retração linear e densidade relativa em função da temperatura da composição base e do compósito contendo 20% vol. TiC

A curva de retração linear apresenta comportamento semelhante à curva da CB e as duas apresentam retração durante o patamar. O início da retração ocorre aproximadamente na mesma temperatura ( $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ) tanto para o compósito como para a CB, mas a retração total observada do compósito é inferior à observada na CB.

Na curva de taxa de retração linear, em função da temperatura da amostra CB e do compósito, é observada um pequeno pico na taxa de retração linear a aproximadamente  $1200^{\circ}\text{C}$  (Figura 101), devido à formação de líquido e rearranjo das partículas. Com o aumento da temperatura, tem início o processo de solução-reprecipitação da CB, com máxima taxa de retração a aproximadamente  $1600^{\circ}\text{C}$ . Na curva de taxa de retração linear, em função da temperatura do compósito, são observados três picos (pico 1, pico 2 e pico 3 - Figura 101) referentes a alterações na taxa de retração linear. Essas alterações devem estar relacionadas com a presença de TiC e com interações químicas entre os constituintes.

A variação da densidade em função da taxa de retração é apresentada na Figura 102. A variação no início da curva é devida à diferença de densidade a verde das amostras.

A composição CB apresenta alta taxa de densificação até atingir densidade relativa de  $\sim 70\%$ . O principal processo de densificação é a solução-reprecipitação, mas a partir de densidade relativas de  $70\%$  há um decréscimo da taxa de retração. A curva de taxa de retração linear em função da densidade relativa do compósito apresenta comportamento distinto. São verificados diversos mecanismos, que modificam a evolução da densificação. Essas variações devem estar associadas interações químicas que ocorre entre o TiC e o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

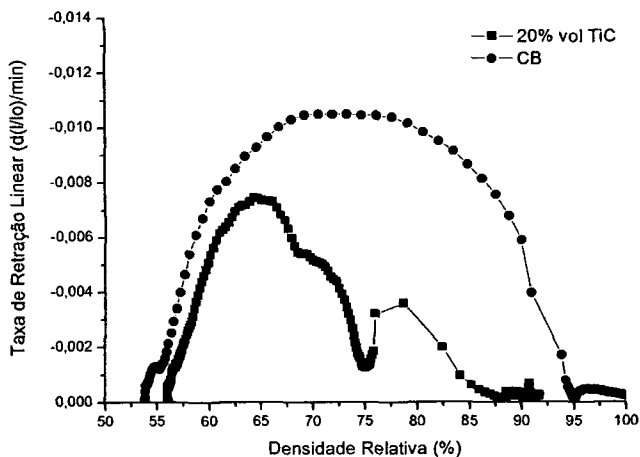


Figura 102 – Curva de taxa de retração linear em função da densidade relativa da composição base e do compósito contendo 20% vol. TiC

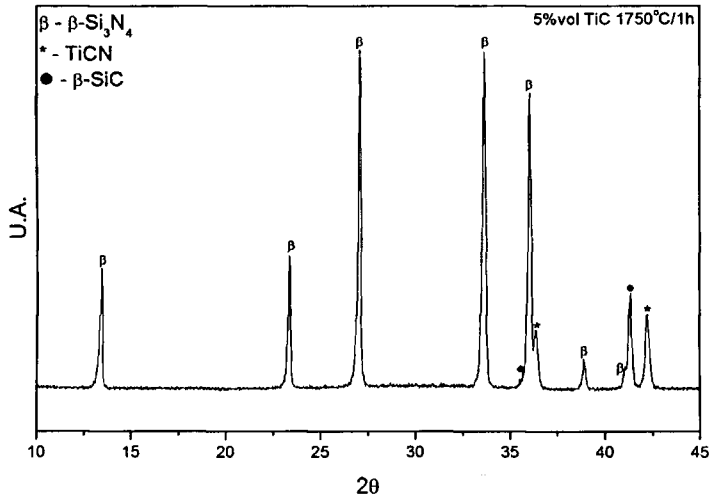
Para avaliar a densidade e possíveis interações químicas entre os constituintes do compósito, foram sinterizadas amostras com adição de 5 e 20% vol de TiC em duas temperaturas. A primeira temperatura utilizada é a mesma do patamar aplicado na sinterização em dilatômetro, 1750°C/1h. Outra amostra foi sinterizada a 1800°C/1h. Os valores de densidade aparente obtidos e a perda de massa são apresentados na Tabela 18 e os difratogramas são apresentados na Figura 103 e 104.

Tabela 18 – Densidade relativa e perda de massa dos compósitos com 5 e 20%vol TiC sinterizado a 1750°C/1h e a 1800°C/1h

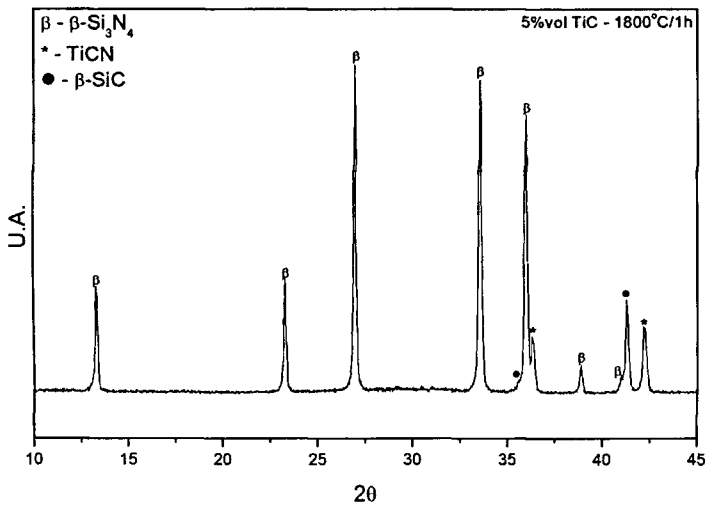
Amostra	SINTERIZAÇÃO				
	1750°C/1h		1800°C/1h		
	Dt (g/cm <sup>3</sup> )	%Dt	Perda de massa (%)	%Dt	Perda de massa (%)
CB	3,30	97	2,1	98	3,0
CB+5%v TiC	3,38	93	2,5	89	2,8
CB+20%v TiC	3,62	86	2,6	92	3,4

A densidade do compósito com adição de 5% vol. TiC, sinterizado a 1750°C/1h, é superior que a densidade do compósito sinterizado a 1800°C/1h. O difratograma (Figura 103) indica a presença das fases  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiCN e  $\beta$ -SiC. Nenhuma fase resultante da cristalização

dos aditivos de sinterização foi observada. No compósito com adição de 20%vol TiC, a densidade aumenta com o aumento da temperatura de sinterização. A perda de massa deste compósito é semelhante à perda de massa observada na composição base. A presença de maior quantidade de TiC favoreceu a formação de fases cristalinas secundárias (Figura 104).

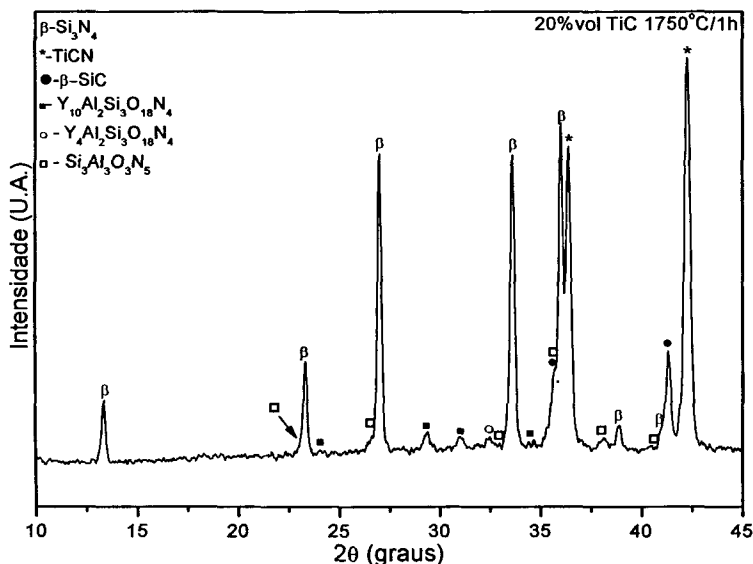


(a)

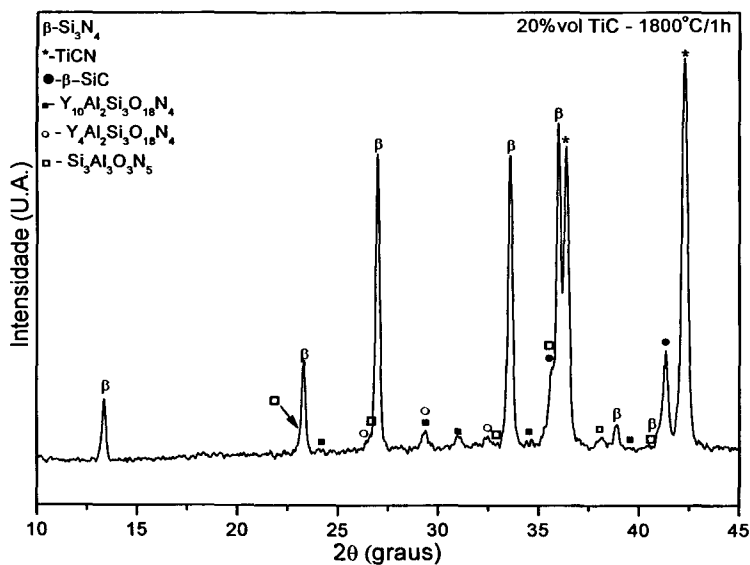


(b)

Figura 103 – Difratoograma de raios X do compósito com adição de 5% vol TiC, sinterizados a: (a) 1750°C/1h e (b) 1800°C/1h



(a)



(b)

Figura 104 – Difratoograma de raios X do composto com 20% vol TiC, sinterizados:

(a) 1750°C/1h e (b) 1800°C/1h

Segundo a literatura, a fase TiCN é formada a partir de 1100°C, na presença de TiC e N<sup>[115]</sup>. Durante o tratamento térmico foi utilizada atmosfera de N<sub>2</sub> e a reação pode estar ocorrendo por reação do nitrogênio da atmosfera com o TiC, ou com o nitrogênio resultante da decomposição do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, já que há a formação de β-SiC.

Para analisar se a atmosfera de sinterização tem influência na formação da fase  $\beta$ -SiC e TiCN foram realizadas duas sinterizações em atmosfera inerte de Ar. As temperaturas de patamar são: 1700°C/1h e 1800°C/1h. As fases presentes foram analisadas por difração de raios X (Figura 105 e 106).

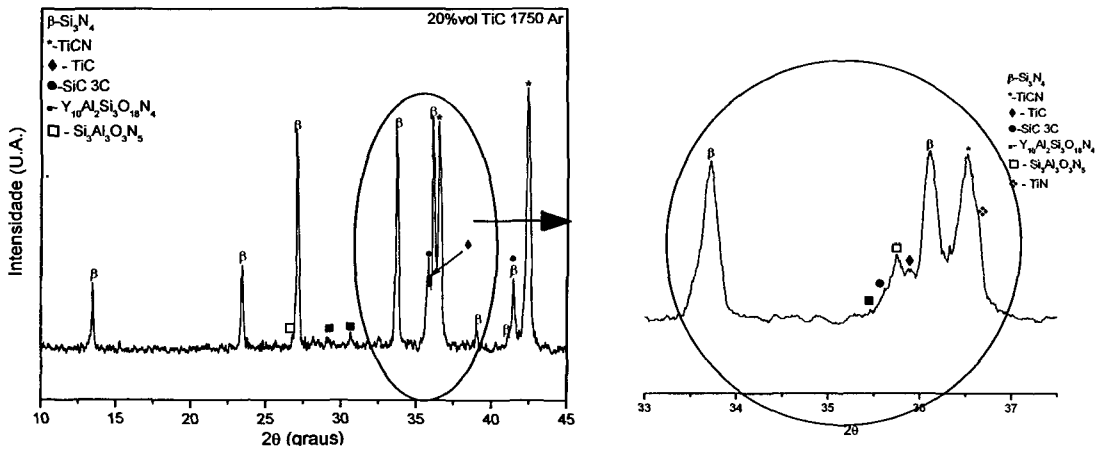


Figura 105 – Difratoograma de raios X do compósito 20%vol TiC sinterizado em atmosfera inerte de Ar a 1700°C/1h

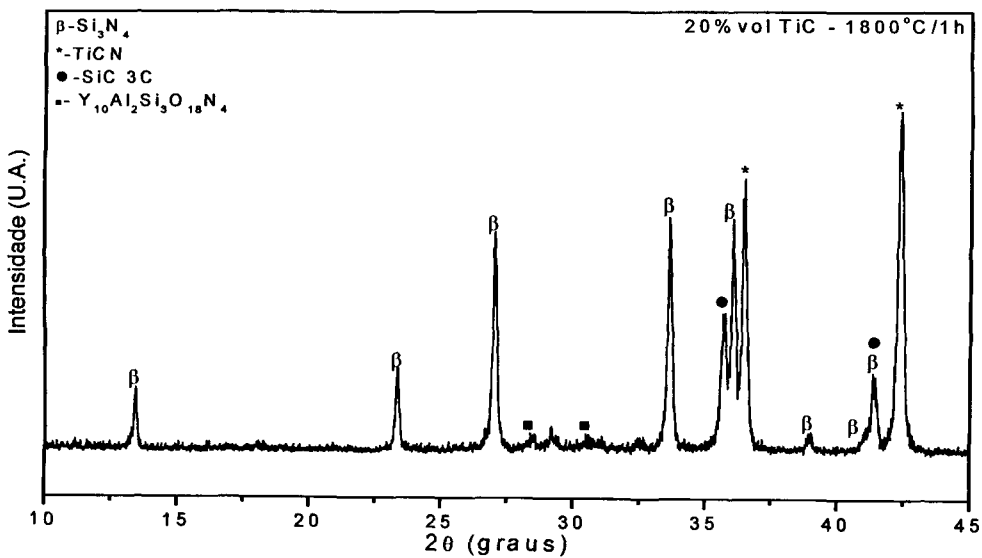
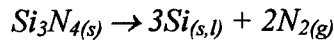


Figura 106 – Difratoograma de raios X: 20%vol TiC, sinterizada em atmosfera inerte de Ar a 1800°C/1h

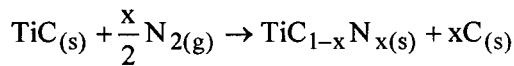
As fases presentes, após a sinterização com Ar, são as mesmas fases observadas na sinterização com N<sub>2</sub>, além da fase TiC. A presença de β-SiC, após a sinterização com Ar, indica que o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se decompõe e reage com o C livre para formar SiC. A única fonte de nitrogênio, neste caso, é a decomposição do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

O nitreto de silício se decompõe de acordo com a reação<sup>[116]</sup>:



$$\begin{aligned} \Delta G_T^{\circ}(J.mol^{-1}) &= \Delta G_T^{\circ}(Si_3N_4)(J.mol^{-1}) = -RT \ln(P_{N_2}^2) \\ &= 723,8 - 315T(K)T(K) \geq 1685 \\ &= 874,5 - 405T(K)T(K) \geq 1685 \end{aligned}$$

O TiC é um composto não estequiométrico com estrutura cristalina do tipo NaCl, onde os átomos de Ti ocupam as posições octaédricas. A formação da fase TiCN envolve difusão em estado sólido, onde os átomos de C, da rede do TiC, são substituídos por átomos de N, formando carbonitreto de titânio, de acordo com a reação<sup>[117]</sup>:



A interação química entre carbetos de titânio e nitreto de silício é fortemente dependente da pressão parcial de nitrogênio. O diagrama termodinâmico proposto na literatura (Figura 107) indica regiões de estabilidade termodinâmica do nitreto de silício, do carbetos de titânio, do carbonitreto de titânio, do carbetos de silício e do nitreto de titânio, em função da pressão parcial de nitrogênio<sup>[117]</sup>.

Grescovich et al<sup>[118]</sup> por de análises termodinâmicas mostraram que o nitreto de silício se decompõe em uma faixa de temperatura de 1600°C a 1900°C sob pressão de 0,1MPa de N<sub>2</sub> e em atmosfera de Ar, a partir de 1300°C. Durante os tratamentos térmicos a pressão foi de ~80psi (~0,5 MPa), permitindo sua decomposição e a formação de SiC.

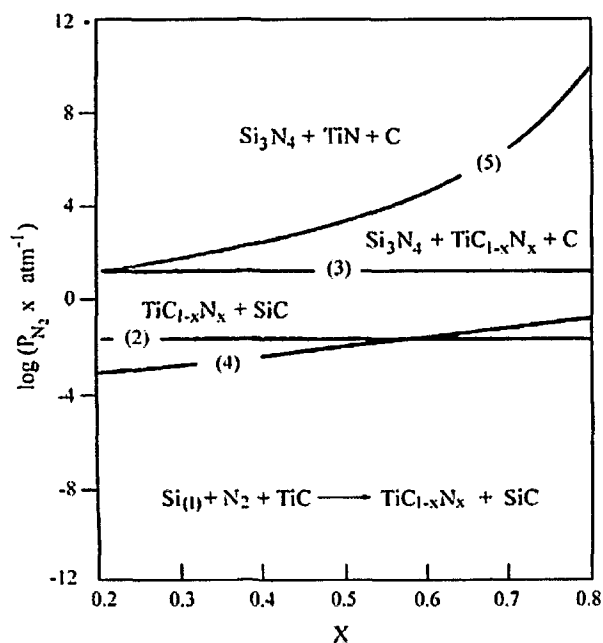


Figura 107 – Estabilidade termodinâmica do TiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 1750°C<sup>[118]</sup>

As densidades obtidas após os tratamentos térmicos com Ar e N<sub>2</sub> são comparadas na Tabela 19.

Tabela 19 – Densidade do compósito 20% vol. TiC, sinterizado a 1700°C/1h e 1800°C/1h em atmosfera de Ar e N<sub>2</sub>

		SINTERIZAÇÃO				
		1700°C/1h		1800°C/1h		
Amostra	Dt (g/cm <sup>3</sup> )	%Dt	Perda de massa (%)	%Dt	Perda de massa (%)	
20%vol TiC	Ar	3,62	77	8,0	89	12,4
	N <sub>2</sub>		86	2,4	92	3,4

A densidade após a sinterização em atmosfera de Ar é menor que a densidade observada após a sinterização em atmosfera de N<sub>2</sub> e a perda de massa é maior. A diferença de densidade e perda de massa pode estar relacionada às reações que ocorrem durante a sinterização. A presença do pico de TiC nas amostras sinterizadas em Ar indica que durante a sinterização em atmosfera de nitrogênio ocorre a decomposição do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e a atmosfera de

nitrogênio é uma das fontes de nitrogênio para que ocorra a formação da solução sólida TiCN. Quando é usada atmosfera de Ar, a quantidade de nitrogênio disponível para a reação é menor e conseqüentemente a pressão parcial é menor, fazendo com que a perda de massa seja maior e a densidade menor.

A curva de taxa de retração linear, em função da temperatura indica que a aproximadamente 1500°C e a 1600°C ocorrem alterações na taxa de retração linear. Os primeiros resultados sugerem que estes picos estão relacionados com a formação da solução-sólida de TiCN e ao processo de solução-reprecipitação. Tendo como objetivo avaliar a influência da aplicação de patamares intermediários nestas temperaturas, foram realizados dois tratamentos térmicos, com patamares intermediários de 30 min nas temperaturas citadas e patamar a 1800°C/1h. A densidade e a perda de massa após estes tratamentos térmicos são apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20 – Densidade e perda de massa do compósito 20% vol. TiC sinterizado a 1800°C/1h, com patamares intermediários de 1500°C e 1600°C, por 30 minutos

	%Dt	Perda de massa (%)
1800°C/1h	92	3,4
1500°C/30 min+1800°C/1h	93	3,5
1600°C/30 min+1800°C/1h	93	3,4
1800°C/1h (taxa de 5°C/min)	87	3,5

A aplicação de patamares intermediários não influencia a densidade final do compósito. A perda de massa também permanece constante.

A análise por difração de raios X (Figura 108 e 109) evidencia a formação das fases  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -SiC e da solução sólida TiCN. A fase Y<sub>10</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>18</sub>N<sub>4</sub>, resultante da cristalização dos aditivos de sinterização, foi identificada. As fases identificadas após o tratamento com aplicação de patamar intermediário a 1500°C por 30 min são as mesmas que foram identificadas após os tratamentos a 1800°C/1h sem patamar intermediário. Após a aplicação

do patamar a 1600°C/1h observa-se, adicionalmente às fases já identificadas anteriormente, a fase  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ .

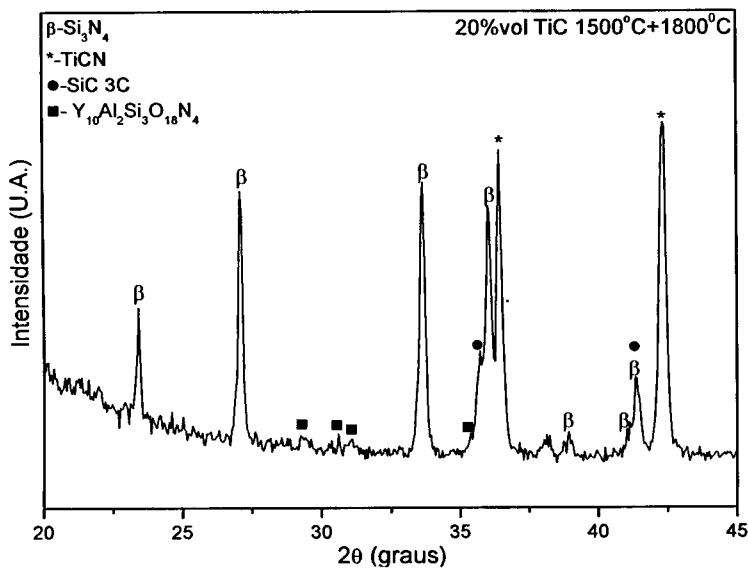


Figura 108 – Difratoograma de raios X do compósito 20%vol TiC, sinterizado a 1800°C/1h com aplicação de patamar intermediário a 1500°C por 30min.

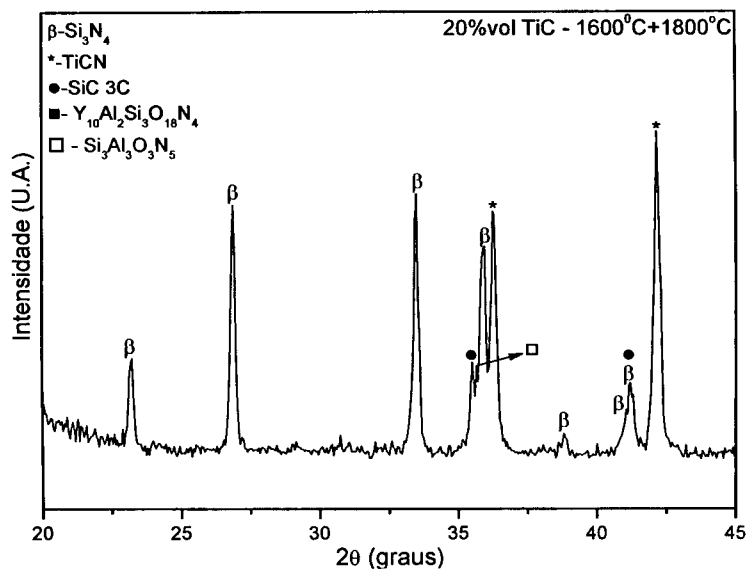


Figura 109 - Difratoograma de raios X do compósito 20%vol TiC, sinterizado a 1800°C/1h com aplicação de patamar intermediário a 1600°C por 30min.

A influência da cinética de sinterização na densidade e na formação de fases cristalinas foi avaliada utilizando-se um tratamento com taxa de aquecimento de 5°C/min. As fases

esentes foram determinadas por difração de raios X, Figura 110. A densidade obtida após o tratamento térmico é apresentada na Tabela 20.

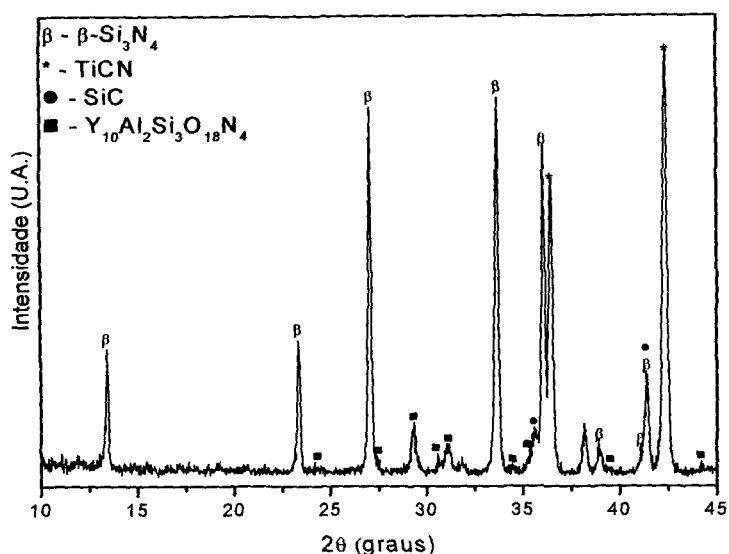


Figura 110 – Difratoograma de raios X do compósito contendo 20% vol. TiC, sinterizada a 1800°C com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min.

As fases presentes são as mesmas observadas anteriormente,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta$ -SiC, TiCN e a fase resultante da cristalização dos aditivos de sinterização  $\text{Y}_{10}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{18}\text{N}_4$ . A quantificação desta fase pelo método de Rietveld não foi possível, devido a falta de dados cristalográficos no banco de dados ICSD disponível.

A densidade da amostra sinterizada com tratamento mais lento é menor que a densidade observada na amostra sinterizada com taxa de 20°C/min, o que pode estar relacionado a formação da fase  $\text{Y}_{10}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{18}\text{N}_4$  durante o aquecimento já que foi usada taxa de 5°C/min.

Nas curvas de taxa de retração linear em função da temperatura e densidade (Figura 101) foram observadas alterações que podem estar relacionadas com a formação das fases cristalinas observadas nos difratogramas. Para estudar essas alterações, foram realizados tratamentos térmicos em diferentes temperaturas (1400°C/1h, 1500°C/1h, 1600°C/1h, 1700°C/1h e 1750°C/1h+1850°C/1h) e, após cada tratamento térmico, as fases presentes foram determinadas por difração de raios X. O difratograma da mistura inicial é apresentado na Figura 111. Observa-se na mistura inicial apenas as fases  $\alpha$  e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , a fase TiC e os aditivos

de sinterização  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Não são encontradas evidências de que ocorram reações durante o processamento.

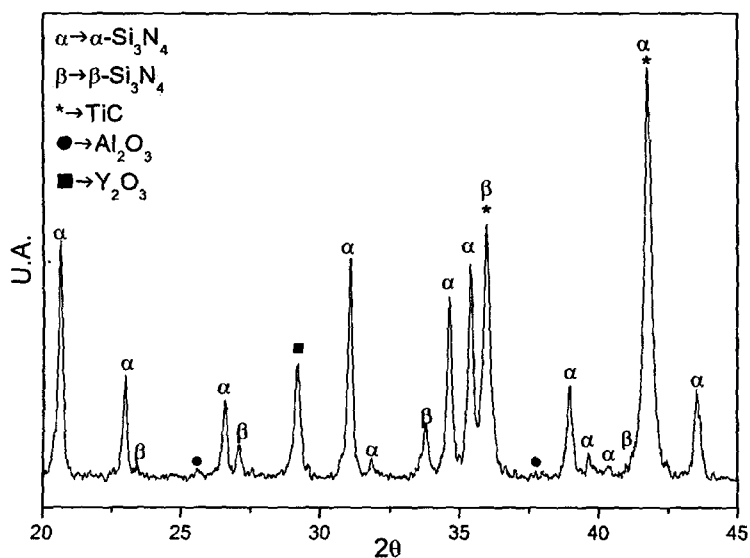


Figura 111 – Difração de raios X da mistura CB+20%vol TiC, antes da sinterização.

Os difratogramas obtidos após os tratamentos térmicos a  $1400^\circ\text{C}/1\text{h}$ ,  $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ ,  $1600^\circ\text{C}/1\text{h}$  e  $1750^\circ\text{C}/1\text{h}+1850^\circ\text{C}/1\text{h}$  são apresentados a seguir (Figura 112 a 115).

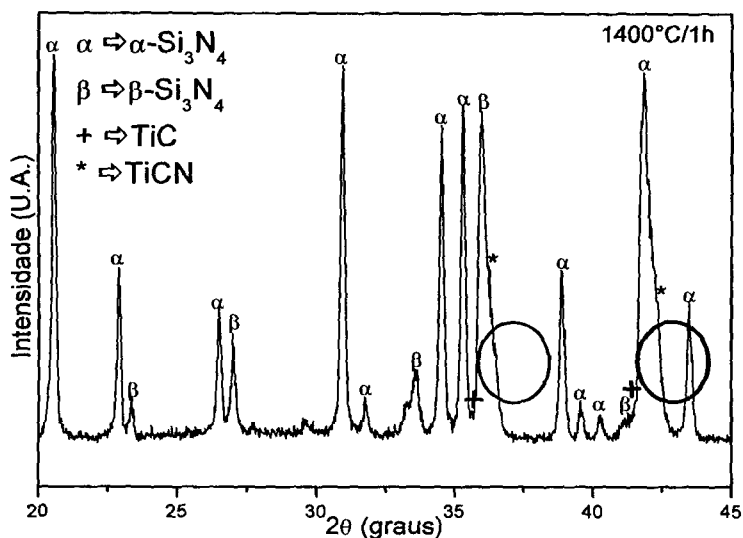
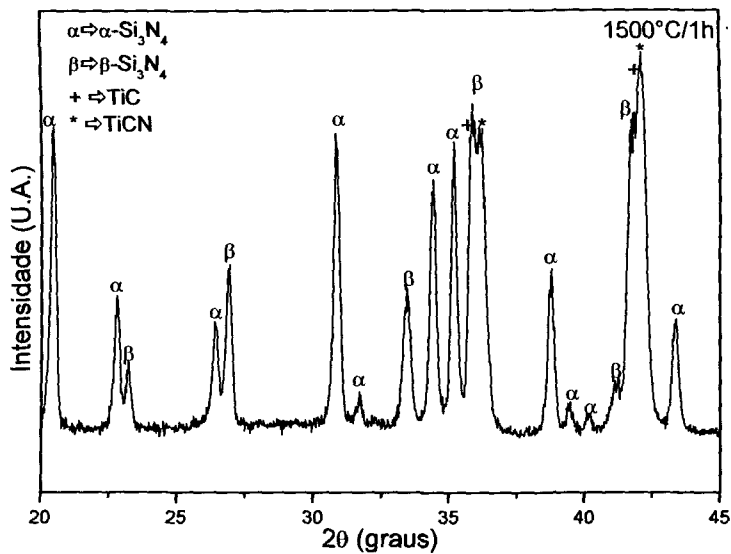
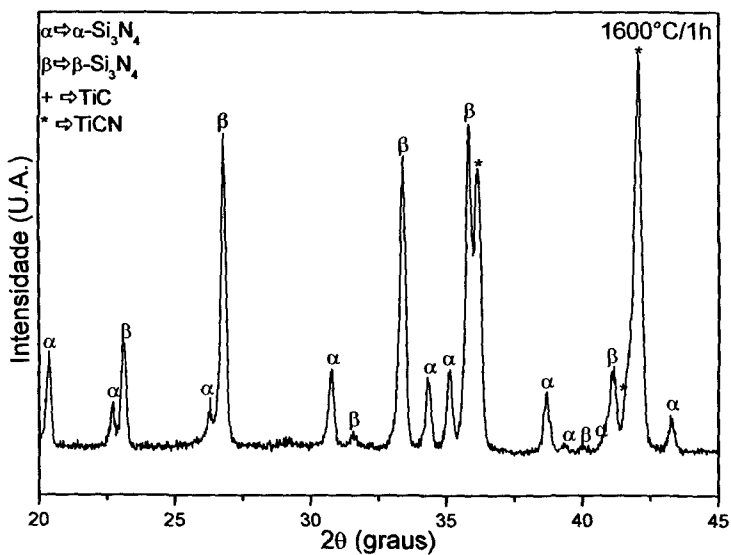


Figura 112 - Difratograma de raio X, composto CB+20%vol TiC, tratamento térmico:  $1400^\circ\text{C}/1\text{h}$

Após o tratamento a 1400°C, adicionalmente aos picos de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, são observados os picos de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, indicando que o processo de transformação de fase já teve início. Os picos referentes à fase TiC apresentam alargamento em sua base (ênfatisado no difratograma da Figura 112) indicando a formação de uma solução sólida. A solução sólida que se forma é TiCN, observada nos difratogramas referentes aos tratamentos em maior temperatura.



(a)



(b)

Figura 113 – Difratogramas de raios X do composto contendo 20%vol. TiC, após tratamento térmico: (a) 1500°C e (b) 1600°C por 1 hora.

Nos difratogramas referentes aos tratamentos a 1500°C e 1600°C, observa-se a presença do pico referente à fase TiC e à fase TiCN, e após os tratamentos a 1700°C, 1750°C+1850°C a fase TiC não é mais observada, indicando que todo o TiC reagiu para formar o composto TiCN.

Após os tratamentos a 1700°C e a 1750°C+1850°C foi identificada a fase SiC.

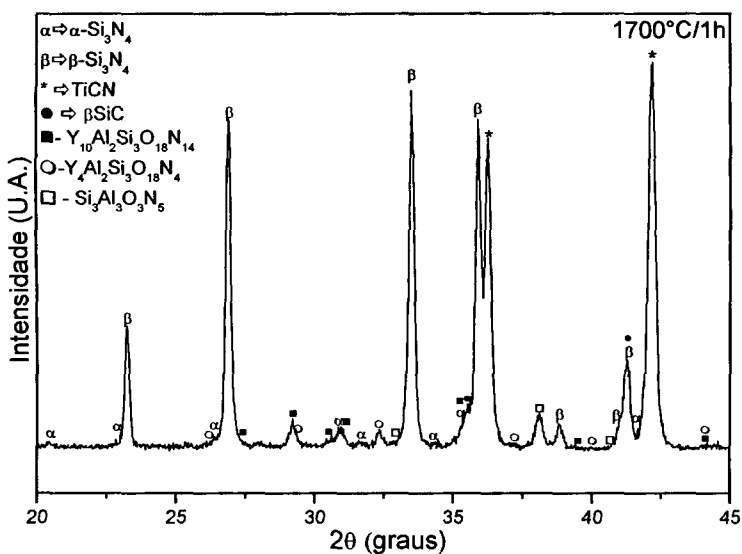


Figura 114 – Difratogramas de raios X do compósito contendo 20% vol. TiC, após tratamento térmico a 1700°C/1h.

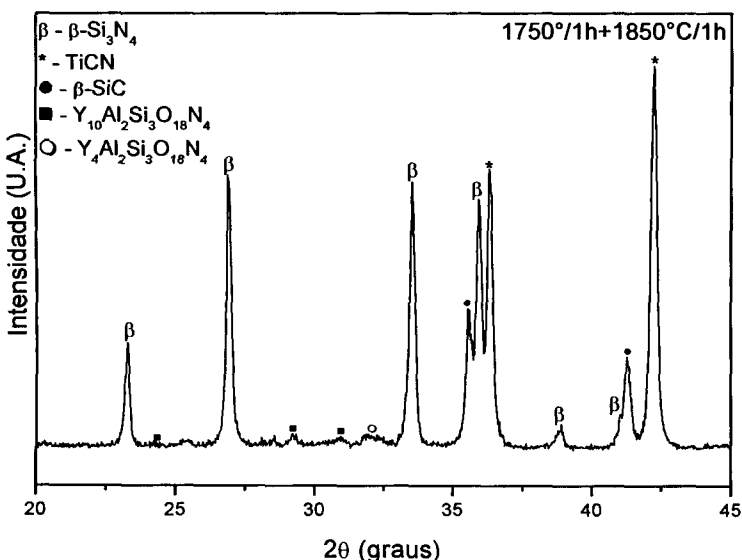


Figura 115 – Difratograma de raios X do compósito contendo 20% vol. TiC, após tratamento a 1750°C/1h + 1850°C/1h

A composição do carbonitreto de titânio foi determinada por difração de raios X. As fases identificadas têm composição entre  $TiC_{0,3}N_{0,7}$  e  $TiC_{0,7}N_{0,3}$ . O parâmetro de rede dessa solução sólida varia de acordo com a lei de Vegarde e deve ser aproximadamente 0,430 nm para a fase  $TiC_{0,7}N_{0,3}$  e 0,4295nm para a fase  $TiC_{0,3}N_{0,7}$ <sup>[119]</sup> (Figura 116).

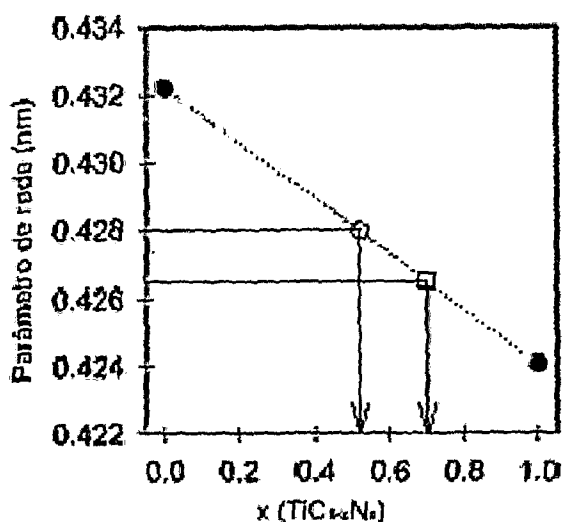


Figura 116 - Parâmetro de rede do  $TiC_{1-x}N_x$  em função de x<sup>[119]</sup>

Yeh et al<sup>[120]</sup> afirmaram que a reação para formação de TiCN é controlada por difusão. Neste caso, a reação deve ter início na superfície das partículas de TiC, formando uma camada de produto - TiCN. Como a difusão é um processo ativado termicamente, quanto maior a temperatura do tratamento térmico maior a espessura da camada que se forma e, portanto quanto maior a temperatura do tratamento térmico maior a quantidade de TiCN formado.

A partir dos resultados obtidos no estudo das reações pode-se concluir que os picos observados na curva de taxa de retração linear em função da temperatura (Figura 101) devem estar relacionados com as reações que ocorrem durante a sinterização do compósito. O pico 1 pode ser relacionado com a formação da solução sólida TiCN, o pico 2, com o processo de sinterização via fase líquida do  $Si_3N_4$  e o pico 3, em temperatura mais elevada, com a formação do SiC.

Para complementar o estudo de difração de raios X deste compósito, foi realizada análise pelo método de Rietveld da amostra tratada termicamente a 1750°C/h+1850°C/1h.

Para que o método fosse aplicado foram coletados dados com passo de  $0,02^\circ$  e 8 segundos por passo. A Figura 117 apresenta o difratograma obtido e a identificação dos picos.

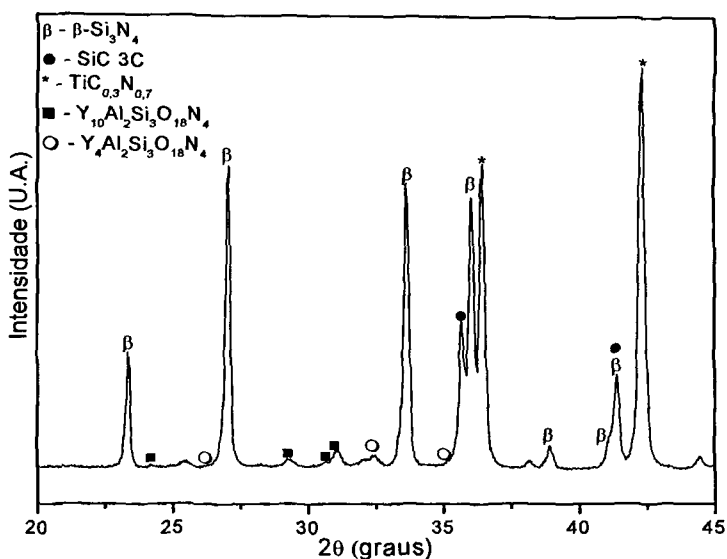


Figura 117 – Difratograma de raios X do compósito 20% vol. TiC, após tratamento a  $1750^\circ\text{C}/1\text{h}+1850^\circ\text{C}/1\text{h}$  – dados coletados com passo  $0,02^\circ$  e 8 segundos por passo.

As fases observadas após o tratamento térmico a  $1750^\circ\text{C}/1\text{h}+1850^\circ\text{C}/1\text{h}$  do compósito CB+20%TiC são TiCN,  $\beta$ -SiC,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e fases resultantes da cristalização dos aditivos de sinterização. Algumas reflexões desta amostra não foram identificadas utilizando-se o catálogo JCPDS.

Para a aplicação do método de Rietveld é necessário obter dados de simetria de cada fase cristalina presente no material. Estes dados foram obtidos no banco ICSD de cristalografia. O banco de dados disponível para consulta não apresenta dados cristalográficos das fases  $\text{Y}_{10}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{18}\text{N}_4$  e  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{18}\text{N}_4$  e conseqüentemente o padrão de difração calculado pelo programa GSAS não está perfeitamente ajustado ao difratograma obtido. A Figura 118 apresenta o gráfico obtido após o refinamento.

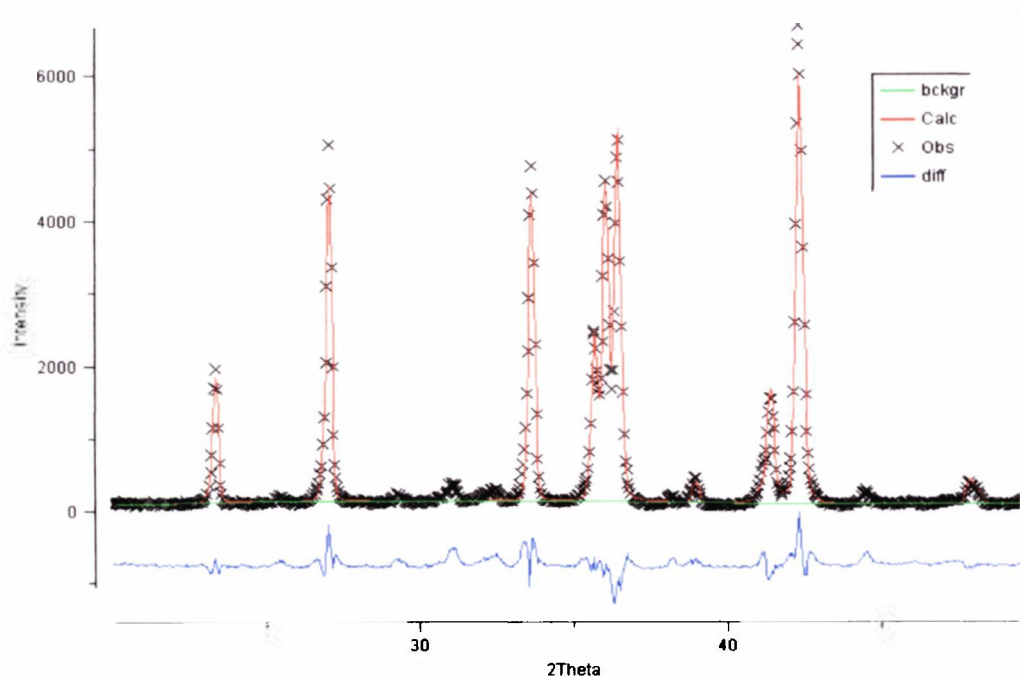


Figura 118 – Gráfico obtido a partir do programa de refinamento GSAS

A curva em azul representa a diferença entre o espectro calculado a partir das fichas ICSD e o obtido experimentalmente. Quanto menor a diferença, melhor o refinamento. Apesar da ausência das fases secundárias o resíduo (que mede o ajuste do padrão calculado e observado) obtido é satisfatório e as porcentagens das fases e parâmetros de redes obtidos são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Densidade, porcentagem e parâmetros de rede calculados pelo método de Rietveld da amostra 20%vol. TiC, sinterizada a 1750°C/1h+1850°C/1h

	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Parâmetros de rede (Å)	Quantidade (%)
$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,185	a= b=7,61 c= 2,91	62,66
TiCN	5,240	a=b=c=4,27	26,96
$\beta$ -SiC	3,216	a=b=c=4,36	10,38

A análise por microscopia eletrônica de varredura das amostras contendo 20%vol TiC não foi realizada devido à alta porosidade das amostras. Entretanto, uma amostra com 5% vol. TiC foi polida e observada, após ataque por plasma. A Figura 119 apresenta a micrografia.

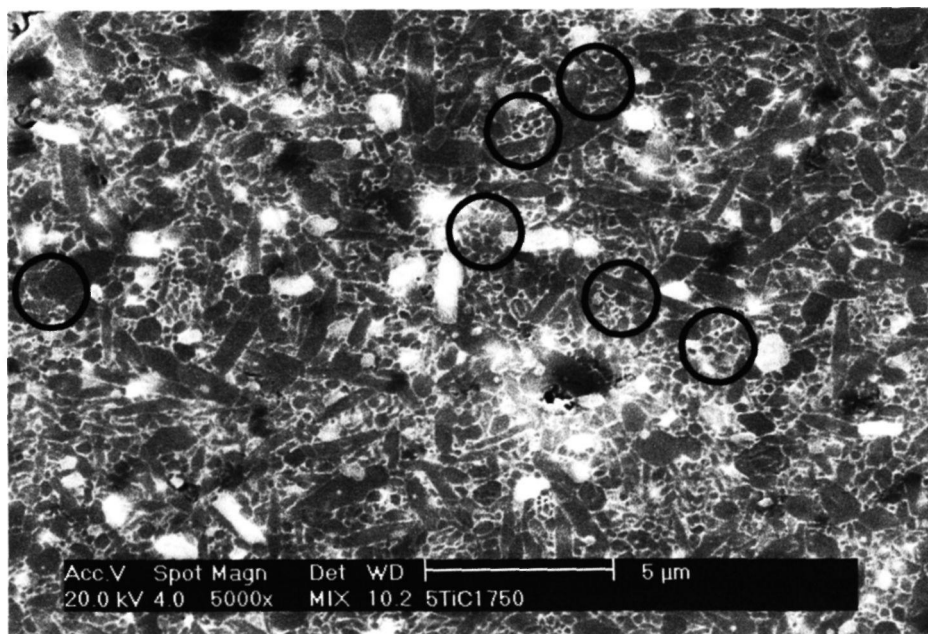


Figura 119 – Micrografia eletrônica de varredura do composto contendo 5 %vol. TiC, sinterizado a 1750°C/1h.

Os grãos mais claros são de TiCN e os grãos cinza são de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A microestrutura observada na amostra contendo 5% vol de TiC apresenta-se homogênea em relação a distribuição da fase TiCN. A fase SiC não pode ser identificada nesta micrografia devido à semelhança de contraste entre as fases  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e  $\beta$ -SiC.

Em várias regiões da amostra é possível observar a obstrução do crescimento dos grãos de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> provocada pelos grãos de TiCN ou mesmo pelos próprios grãos de nitreto de silício.

A análise por microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra 20%vol.TiC, polida, utilizando-se EDS, identificou uma região contendo  $\beta$ -SiC, ou seja, os grãos de  $\beta$ -SiC não está homogeneamente distribuído na amostra. A Figura 120 apresenta a região contendo  $\beta$ -SiC.

A análise por espectroscopia de energia dispersiva nas regiões em destaque na micrografia indica a presença de Si, C, N e Ti em ambas as regiões. Os picos referentes ao

elemento Au são devido ao recobrimento da amostra. A presença de Ti na região com alta concentração de SiC pode se explicada devido à análise por EDS focar uma grande região.

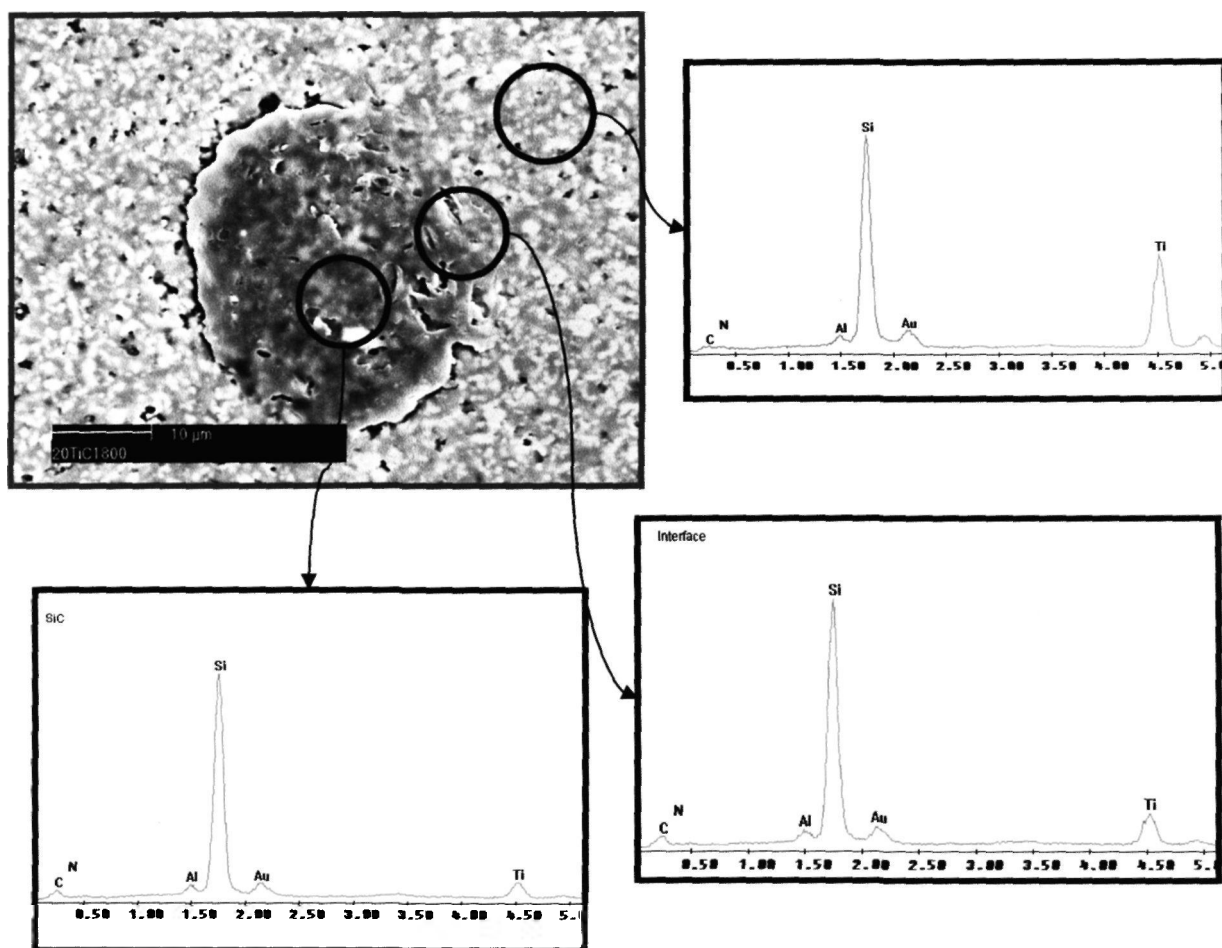


Figura 120 – Micrografia eletrônica de varredura da região contendo  $\beta$ -SiC, do compósito contendo 20%vol. TiC, sinterizada a 1800°C/1h e análise por espectroscopia de energia dispersiva nas regiões indicadas na figura.

A amostra com adição de 20% vol de TiC sinterizada a 1850°C/1h com patamar intermediária a 1750°C/1h foi escolhida para ser observada em microscópio eletrônico de transmissão por apresentar as fases  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -SiC e TiCN, identificadas da pelo método de Rietveld.

As fases observadas e identificadas nesta amostra foram  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e TiCN. As micrografias e os padrões de difração eletrônica obtidas são apresentadas nas Figuras 121 a 123.

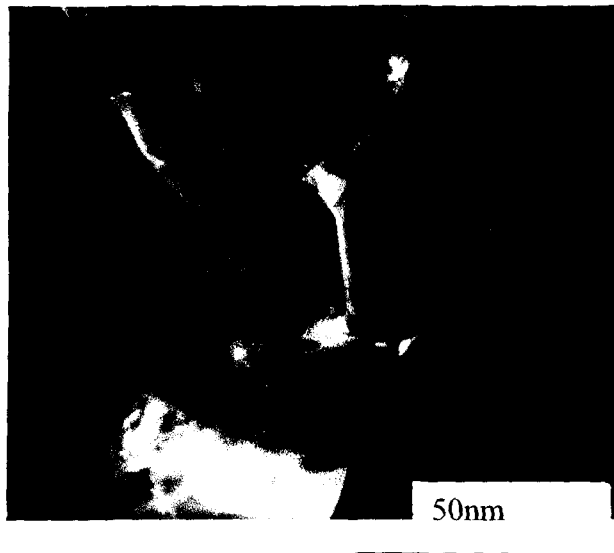


Figura 121 – Microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20%vol TiC, sinterizada com dois patamares: a 1750°C/1h e a 1850°C/1h

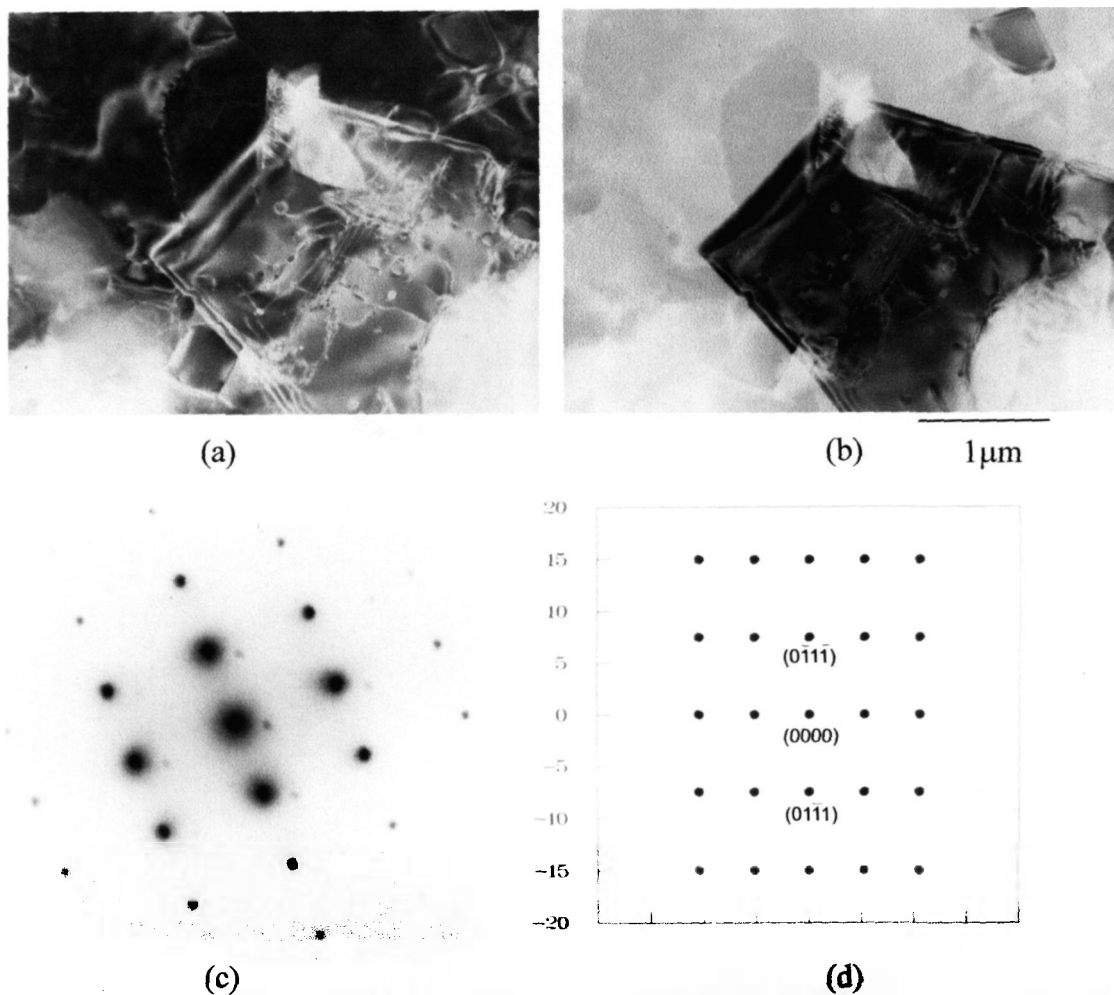


Figura 122 – Micrografias eletrônicas de transmissão do compósito contendo 20% vol. TiC, sinterizada com patamares a 1750°C/1h + 1850°C/1h, em atmosfera de N<sub>2</sub>: (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) padrão de difração eletrônica da área selecionada (JCPDS 33-1160); (d) padrão calculado pelo software DIFPAT, com  $B = [0 \ -1 \ 1 \ 2]$

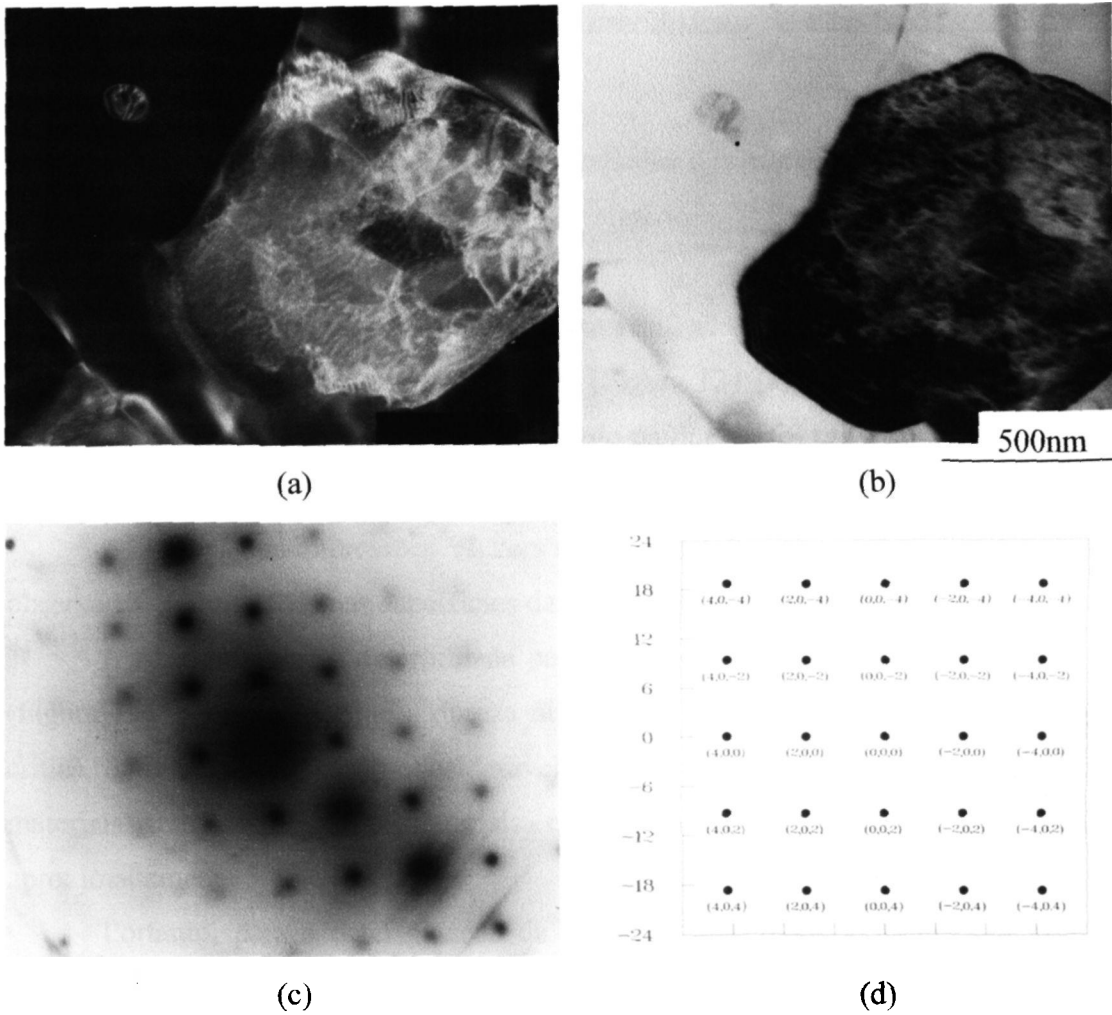


Figura 123 - Micrografias eletrônicas de transmissão do compósito contendo 20% vol. TiC, sinterizada com patamares a 1750°C/1h + 1850°C/1h, em atmosfera de N<sub>2</sub>: (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) padrão de difração eletrônica da área selecionada, fase TiCN (JCPDS 42-1488); (d) padrão de difração calculado pelo software DIFPAT, com B=[0 -1 0]

O grão de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> apresenta redes de discordâncias, assim como o grão de TiCN. Essas irregularidades dão indícios de que estas fases são formadas durante a sinterização, ou seja, são fases resultantes de reações.

#### **4.6. Avaliação das propriedades mecânicas dos compósitos**

As propriedades mecânicas foram avaliadas nos compósitos com adição de 10% vol. de segunda fase, que apresentam densidade superior a 90%. A dureza foi determinada pelo método da impressão Vickers.

Para determinar a carga crítica, foram realizadas impressões Vickers, com diferentes cargas, nas superfícies das amostras polidas (Figura 124 (a)). As diagonais das trincas foram medidas em microscópio ótico e para o cálculo da dureza foi utilizada a Eq.15. A Figura 124 apresenta algumas micrografias das impressões Vickers obtidas.

As trincas das impressões Vickers são formadas nos vértices das impressões e não são observadas deformações nas superfícies das amostras.

A carga crítica foi determinada para a amostra contendo 10% vol NbC e para a CB (Figura 125). Observa-se que a dureza diminui com o aumento da carga até atingir a carga crítica, onde não há variação considerável da dureza. Esse comportamento é observado para materiais duros, como os materiais cerâmicos. A carga crítica para o material é aproximadamente 300N.

Portanto, para a determinação da dureza e tenacidade à fratura dos compósitos foi utilizada a carga de 300N. Cada impressão foi realizada na superfície polida das amostras sinterizadas a 1750°C/1h e a 1800°C/1h, por 15 segundos. Foram feitas em média 5 impressões por amostra.

Os resultados de dureza e tenacidade à fratura são apresentados na Tabela 22.

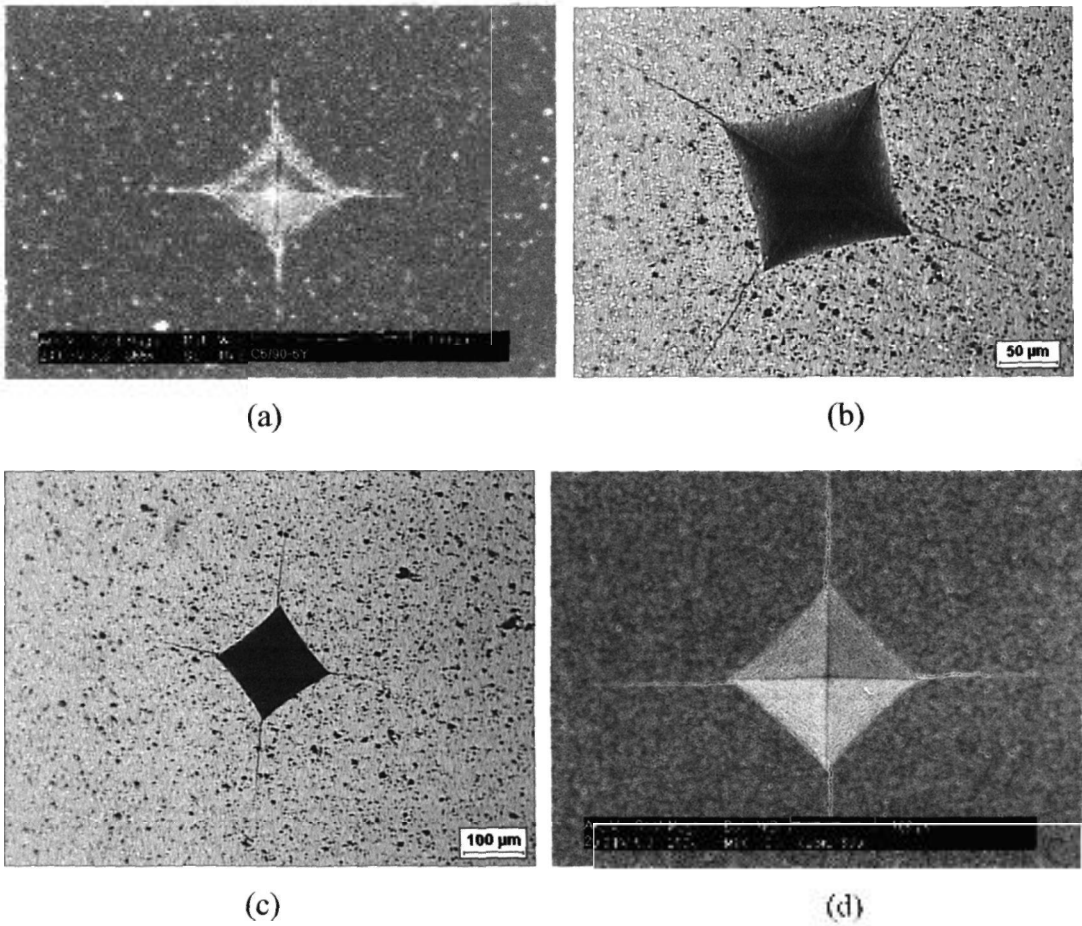


Figura 124 – Impressão Vickers na amostra: (a) CB; (b) 10% vol TaC; (c) 10%vol NbC, por microscopia óptica; (d) 10%vol  $\alpha$ -SiC.

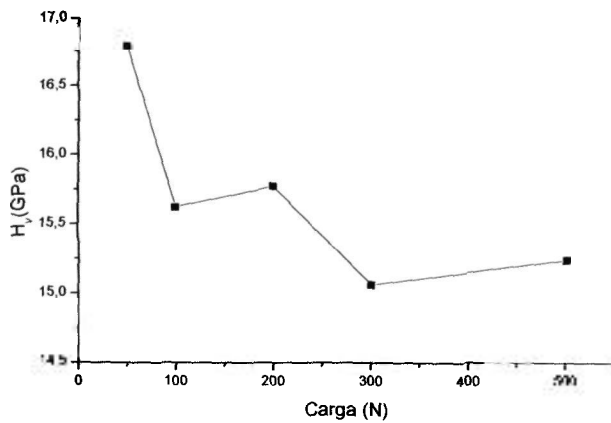


Figura 125 – Determinação da carga crítica para o compósito e a composição base.

Tabela 22 – Resultados de dureza, tenacidade à fratura e densidade da composição base (CB) e dos compósitos

Compósito	Dureza		Tenacidade à Fratura		Densidade	
	(GPa)		(MPa.m <sup>-1/2</sup> )		(%Dt)	
	1750°C/1h	1800°C/1h	1750°C/1h	1800°C/1h	1750°C/1h	1800°C/1h
CB	13,8±0,3	14,7±0,6	4,7±0,1	5,2±0,3	97	98
10% vol α-SiC	9,6±0,3	12,4±0,9	6,3±0,4	7,0±0,5	89	95
10% vol β-SiC	9,0±0,4	14,6±0,2	6,2±0,2	6,0±0,3	90	96
10% vol NbC	13,1±0,5	12,0±0,7	5,4±0,1	6,7±0,8	97	98
10% vol TaC	11,5±0,1	12,3±0,5	5,7±0,2	6,7±0,8	98	97

A adição de uma segunda fase altera o comportamento do material em relação a dureza<sup>[79],[80]</sup>. O nitreto de silício sem adição de carbetos apresenta alta dureza, quando comparada com os valores obtidos para os compósitos. O aumento da temperatura de sinterização faz com que a dureza dos compósitos com adição de SiC aumente enquanto que os compósitos com adição de NbC e TaC não sofrem alterações significativas.

Em relação à tenacidade à fratura, observa-se que a adição de segunda fase melhora significativamente esta propriedade. Os valores de tenacidade obtidos para a CB são inferiores aos valores obtidos para os compósitos.

A análise da microestrutura dos compósitos com SiC não permite identificar a localização dos grãos de SiC, devido a semelhança de contraste entre os grãos. Entretanto, a análise microestrutural dos compósitos com adição de NbC e TaC permite afirmar que as partículas de NbC e TaC localizam-se principalmente nos contornos de grãos, reforçando o contorno, dificultando a propagação das trincas e promovendo o aumento da tenacidade à fratura.

O principal mecanismo atuante é a deflexão de trinca (Figura 126). O aumento de tenacidade à fratura observado no compósito sinterizado a 1750°C está relacionado à presença de partículas inertes nos contornos de grãos. Com o aumento da temperatura de sinterização, ocorre o crescimento dos grãos de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com maior razão de aspecto, favorecendo a deflexão da trinca.

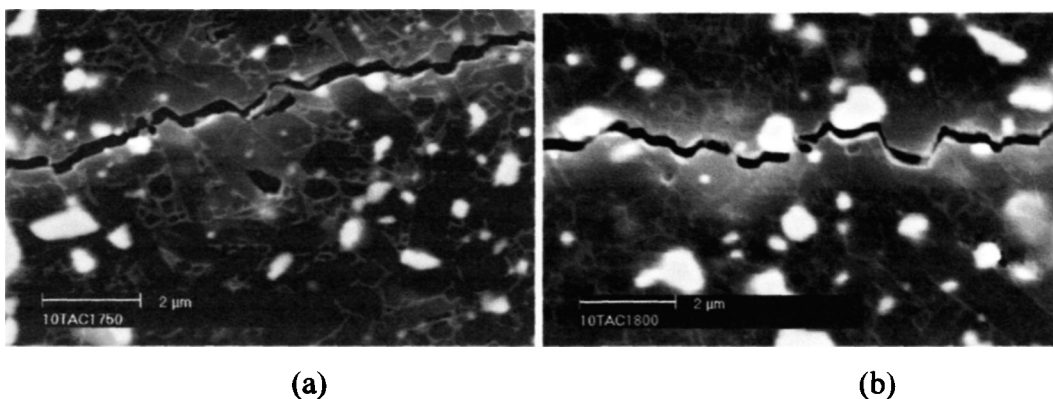


Figura 126 – Deflexão de trinca observada por microscopia eletrônica de varredura nos compósitos: (a) 10%TaC sinterizado a 1750°C/1h e (b) 10% TaC sinterizado a 1800°C/1h.

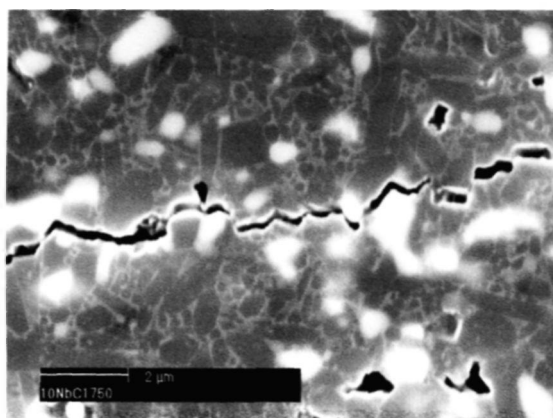


Figura 127 – Deflexão de trinca observada por microscopia eletrônica de varredura nos compósitos: (a) 10% vol NbC sinterizado a 1750°C/1h

A partir da análise microestrutural, pode-se afirmar que o principal mecanismo atuante é a deflexão de trinca. As trincas em geral caminham em “zigue-zague”, pela fase intergranular devido a menor energia de interface. A presença de partículas inertes nos

contornos de grãos reforça a fase intergranular, tornando a propagação da trinca mais difícil, e aumenta a tenacidade à fratura.

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões deste trabalho.

## 5. Conclusões

A influência da adição de diferentes porcentagens (5, 10 e 20% vol.) de carbeto (NbC, TaC, SiC e TiC) na sinterização e formação de fases de compósitos à base de nitreto de silício foi estudada.

A adição de uma segunda fase provoca alterações na cinética de sinterização e o efeito da segunda fase está relacionado não apenas à dificuldade de movimentação das partículas e transporte de massa durante a sinterização, mas também com reações envolvendo a fase adicionada e o nitreto de silício ou os aditivos de sinterização.

A temperatura de sinterização utilizada para obter nitreto de silício denso (1750°C/1h) não é suficiente para obter compósitos com adição de SiC e TiC com alta densidade. Os compósitos com adição de NbC e TaC apresentam alta densidade mesmo quando sinterizados a 1750°C/1h.

Em todos os compósitos é observada a completa transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, indicando que a quantidade de líquido no sistema é suficiente para a transformação de fase.

A utilização de diferentes taxas de aquecimento de 5°C/min, ou patamares intermediários, em geral prejudicam a densificação do compósito, aumentando a perda de massa. A baixa densificação e a perda de massa podem estar relacionadas à formação de fases metaestáveis, no sistema contendo os aditivos de sinterização, que ao invés de formar um líquido, necessário para que ocorra sinterização via fase líquida, formam fases que prejudicam a sinterização dos compósitos.

Foram adicionados ao nitreto de silício diferentes porcentagens de  $\alpha$  e  $\beta$  SiC. A presença de SiC influencia na transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e a densificação do compósito. Não foram encontrados indícios de que ocorra a transformação  $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC. Grãos de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com alta razão de aspecto são obtidos via fase vapor, quando partículas de SiC, com granulometria grosseira são adicionadas.

A presença de partículas de TiC influencia significativamente a cinética de sinterização e a densificação dos compósitos. Durante a sinterização ocorrem reações entre o nitreto de silício e o TiC, formando as fases TiCN e SiC. Esta fase é utilizada largamente em materiais a base de nitreto de silício para ferramentas de corte, sendo que apresenta excelentes propriedades, como alta dureza e boa resistência ao desgaste. O material obtido, caso tivesse

boa densidade, apresenta composição de fases para utilização como ferramenta de corte. Devido às reações que ocorrem durante a sinterização, a densidade final deste compósito é baixa, quando comparada com a densidade obtida no nitreto de silício sem adição de carbetos. A microestrutura dos compósitos com 5% vol de TiC apresenta-se homogênea, com as partículas de TiCN em posições intergranulares. Os grãos de  $\beta$ -SiC não estão homogeneamente distribuídos nas amostras. Foram encontradas regiões onde os grãos de  $\beta$ -SiC estão concentrados.

A adição de NbC provoca pequenas alterações na cinética de sinterização do material, mas a densidade final obtida é alta. O efeito das partículas de NbC é pronunciado no intervalo entre 1500°C e 1700°C, quando a difusão se inicia e o processo de solução-reprecipitação do nitreto de silício ocorre. O NbC não reage com o nitreto de silício nem com os aditivos de sinterização, permanecendo como fase inerte, nos contornos de grãos.

O TaC apresenta a menor influência na cinética de sinterização do nitreto de silício. As partículas de TaC não interfere significativamente no processo de sinterização. A alteração observada foi na temperatura em que ocorre a máxima taxa de retração devido a solução-reprecipitação do compósito. Durante os tratamentos térmicos, o TaC é uma fase inerte, da mesma maneira que o NbC, permitindo a obtenção de microestruturas homogêneas com adições de até 20%vol. TaC. A boa densidade obtida neste compósito pode estar associada à formação da fase  $Y_2Si_3N_6$ .

A adição de 10% vol. de TaC e NbC melhoram a tenacidade à fratura do  $Si_3N_4$ . O principal mecanismo envolvido na tenacificação destes materiais é a deflexão de trincas. As partículas inertes permanecem nos contornos de grãos e dificultam a propagação das trincas. A adição destes carbetos tem pouca influencia na densificação do material e promovem a tenacificação do compósito sem diminuição significativa da dureza. A dureza dos compósitos 10% vol. TaC (12,3GPa) e 10%vol. NbC (13,1GPa) são menores que a do  $Si_3N_4$  sem adição de carbetos (13,8GPa), entretanto o valor de tenacidade à fratura dos compósitos, 10%vol. TaC ( $6,7MPa.m^{-1/2}$ ) e 10%vol. NbC ( $6,7MPa.m^{-1/2}$ ) são maiores que do  $Si_3N_4$  ( $4,7MPa.m^{-1/2}$ ).

## 6. Referências Bibliográficas

- [1] M. Ohring, "Engineering Materials Science", Academic Press, 1995.
- [2] Swan, W.V., "Material Science and Technology", vol. 11, Structure and Properties of Ceramics, Cap.4 – Boride and Carbide Ceramics, ed.VCH, USA, 1996.
- [3] Hamano, Y.; "Progress in Structural Application of Silicon Nitride" In Sheldon, B., Danforth, S.; "Silicon-Based Structural Ceramics", Ceramics Transactions, vol. 42, 1994.
- [4] Mitomo, M., Petzow, G., "Recent Progress in Silicon Nitride and Silicon Carbide Ceramics", Mrs. Bulletin, 2, 19-20, 1995.
- [5] X.J.Liu, Z.Y.Huang, Q.M.Ge, X.W.Sun, L.P.Huang, "Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> as sintering additives", J.Euro. Ceram.Soc., 25, 3353-3359, 2005.
- [6] R. Warren, "Ceramic-Matrix Composites", Chapman and Hall, Inc, N.Y., 1992.
- [7] M. Cohen, "Ciência e Engenharia de Materiais: sua evolução, prática e perspectivas. Parte III: A ciência e engenharia de materiais como uma disciplina multidisciplinar", segunda edição, UFSCar, São Carlos, 1988.
- [8] A.F.Padilha, "Materiais", Editora Edusp, 1998.
- [9] Y-M. Chiang, D. Birnie III, W.D. Kingery, "Physical Ceramics, Principles for Ceramic Science and Engineering", John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [10] P. B. Vandiver, W.D. Kingery, "Egyptian Faience: The First High Tech Ceramic" IN "High-Technology Ceramics – Past, Present and Future", edited by W.D. Kingery, v. 3, The American Ceramic Society, 1986.
- [11] Metropolitan Museum of New York, 2002. Apresenta reproduções virtuais das obras expostas no Museu. Disponível em: [http://www.metmuseum.org/toah/ho/02/eaj/hod\\_1975.268.182.htm](http://www.metmuseum.org/toah/ho/02/eaj/hod_1975.268.182.htm). Acesso em: 11 julho de 2002.
- [12] Metropolitan Museum of New York, 2002. Apresenta reproduções virtuais das obras expostas no Museu. Disponível em: [http://www.metmuseum.org/toh/ho/02/eac/hod\\_L.1996.55.6.htm](http://www.metmuseum.org/toh/ho/02/eac/hod_L.1996.55.6.htm). Acesso em: 11 julho de 2002.
- [13] Metropolitan Museum of New York, 2002. Apresenta reproduções virtuais das obras expostas no Museu. Disponível em:

[http://www.metmuseum.org/toh/ho/02/eac/hod\\_L.1992.165.8.htm](http://www.metmuseum.org/toh/ho/02/eac/hod_L.1992.165.8.htm). Acesso em: 11 julho de 2002.

[14] Site que apresenta a história da arte chinesa. Disponível em: <http://www.geocities.com/artechinesa/>. Acessado em 30 de julho de 2002

[15] J.S. Reed, “Principles of Ceramic Processing”, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons, New York, 1995.

[16] W.D.Kingery, “ The Development of European Porcelain”, in “High-Technology Ceramics” – Past, Present and Future, edited by W.D. Kingery. The American Ceramic Society, 1986.

[17] Metropolitan Museum of New York, 2002. Apresenta reproduções virtuais das obras expostas no Museu. Disponível em: <http://www.metmuseum.org/explore/korea/koreaonline/cbluwhiteporc.htm>. Acesso em 30 de julho de 2002.

[18] Anuário de Cerâmica da “Associação Brasileira de Cerâmica”- 2002

[19] Petzow, G.; “Tailored Microstructure of Silicon Nitride Ceramics”, Microstructure Science, 23, 3-12, 1995.

[20] Tajima, Y., “ Development of high Performance Silicon Nitride Ceramics and their Applications”, Mat. Res. Soc. Symp., 287, 189-196, 1993.

[21] Weiss, J., “Silicon Nitride Ceramics”, Am. Ver. Mat. Sci., 11, 381-399, 1981.

[22] Ceradyne, INC. Apresenta as principais aplicações de cerâmicas para meios severos. Disponível em <http://www.ceradyne.com/apind.htm#cuttingtools>. Acesso em 22/01/03.

[23] Wang, C., Pan, X., Rühle, M., Riley, F.L., Mitomo, M., “Review – Silicon Nitride Crystal Structure and observation of lattice defects”, J.Mat. Sci., 31, 5281-5298, 1996.

[24] Suematsu, H., Mitomo, M., “The  $\alpha \rightarrow \beta$  transformation in Silicon Nitride Single Crystal”, J. Am. Ceram. Soc., 80, 615-620, 1997.

[25] Mitomo, M., “Thermodynamics, phase relations and sintering aids of silicon nitride”, In Mitomo, M., “Silicon Nitride-1, Ceramics Research and Development in Japan, Elsevier Applied Science, 1989.

[26] A. Zerr, G. Miehe, G.Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler, „Synthesis of cubic silicon nitride”, Nature, 400, 340- 342, 1999.

- [27] E. Kroke, M. Schwarz, “Review – Novel group 14 nitride”, *J.Am.Ceram.Soc.*, 248, 493-532, 2004.
- [28] T. Sekine, H.He, T. Kobayashi, M.Zhang, F.Xu, “Shock-induced transformation of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  to a high-pressure cubic-spinel phase”, *Appl. Phys.Lett.*, 76, 3706-3708, 2000.
- [29] H. He, T. Sekine, T. Kobayashi, H. Hirosaki, “Shock-induced phase transition of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  to  $\text{c-Si}_3\text{N}_4$ ”, *Phys. Rev. B*, 62, 11412-11417, 2000.
- [30] T. Sekine, „ Shock Synthesis of cubic Silicon Nitride”, *J. Am.Ceram.Soc.*, 85, 113-116, 2002.
- [31] Huang, Z.K., Trien, T, Y., “Solid-Liquid in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -AlN- $\text{Y}_2\text{O}_3$  System under 1MPa of Nitrogen”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 1717-1719, 1996.
- [32] G.Ziegler, J.Heinrich, G.Wotting, “Relationship between processing microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride”, *J.Mater.Scie.*, 22, 3, 3041-3086, 1987.
- [33] Scheider, S.J., “Ceramic Glasses. Engineering Materials Handbook – vol.4, 1<sup>st</sup> edition, 1991.
- [34] Loehman, R.E., Rowcliffe, D.J., “Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, 144-148, 1980.
- [35] J.F.Yang, T.Ohji, K. Niihara, “Influence of yttria alumina content on sintering behavior and microstructure of silicon nitride ceramics”, *J.Am.Ceram.Soc.*, 83, 2094-2096, 2000.
- [36] Pan, X, “Atomistic Structure of Silicon Nitride/Silicate Glass Interfaces”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 2975-2979, 1996.
- [37] Tien, T.Y., “Use of phase diagram in the study of silicon nitride ceramics”, 127-156, IN “Phase diagrams in Advanced Ceramics”, Ed. by Allen M. Alper, Academic Press, 1995.
- [38] Z.Huang, A. Rosenflanz, I.Chen, “ Pressureless Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Ceramics using AlN and Rare-Earth Oxide”, *J.Am. Ceram.Soc.*, 80, 1256-1262, 1997.
- [39] J. Shelby; “Rare Elements in Glasses”, *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publication, 94-95, 1994.
- [40] A.M.Segadães; “Diagramas de fases – Teoria e aplicação em cerâmica”, Ed. Edgard Blücher Ltda, 1987.
- [41] “Phase Equilibria Diagrams” Demo CD-ROM Database – Version 3.0, “The American Ceramic Society”.

- [42] H.Lemercier, T.Rouxel, D.Fargeot, J.L.Besson, B.Piriou; “Yttrium SiAlON glasses: structure and mechanical properties – elasticity and viscosity”, *J.Non.Cryst. Sol.*, 201, 128-145, 1996.
- [43] K.Liddell, D.P.Thompson, “Heat treatment of wollastonite-type Y-Si-Al-O-N glasses”, *J. Mater.Scie.*, 32, 887-892, 1997.
- [44] M.Herrmann, I.Schulz, W.Hermel. Chr. Schubert, A.Wendt; “Some New Aspects of Microstructure Design of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics”, *Z.Metalkd.*, 92, 788-795, 2001.
- [45] L.Wang, T.Y. Tien; “Formation of  $\beta$ -Silicon Nitride Crystals from (Si, Al, Mg, Y) (O,N) Liquid: I, phase, composition and shape evolution”, *J.Am.Ceram.Soc.* 86, 9, 1578-1585, 2003.
- [46] J-F.Yang, T.Ohji, T.Sekino, C-L.Li, K.Niihara, “Phase Transformation microstructure and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC composite”, *J.Euro.Ceram.Soc.*, 21, 2179-2183, 2001
- [47] L.L.Wang, T.Y.Tien., I.W.Chen, “Morphology of silicon nitride growth from a liquid phase”, *J.Am.Ceram.Soc.*, 81, 10, 2677-2686, 1998.
- [48] G. Petzow, M.J.Hoffmann, “Grain Growth Studies in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Ceramics”, *Recrystallization* 92, *Mater. Sci.Forum.*, 113-115, 91-102, 1993
- [49] M.Kitayama, K.Hirao, M.Toriyama, S. Kansaki, “Modelling and simulation of grain growth in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – I, Anisotropic Ostwald Ripening”, *Acta.Mater.*, 46, 18, 6541-6550, 1998.
- [50] I.M.Lifshits, V.V.Slyozov. *The Kinetic of Precipitation from Supersaturated Solid Solution. J.Phys.Chem.Solid*, 1961; 19 (1-2):35-70.
- [51] C.Wagner. *Theorie der Alterung von Niederschlagen durch Umlosen. Z.Elektrochem*, 1961; 65 (7-8): 581-591.
- [52] S. Hampshire, K.H.; “The kinetic of densification and phase transformation of nitrogen ceramics”, IN: D.Taylor and P.Popper, *Special Ceramics London*, British Ceramic Research Association.
- [53] G. Woetting, B.Kanka, G.Ziegler, „Microstructural Development, Microstructural Characterization and Relation to Mechanical Properties of dense Silicon Nitride” IN: S. Hampshire, *Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics London*, Elsevier Applied Science, 83-96, 1986.
- [54] M. Kramer, M.J. Hoffmann, G. Petzow, “Grain Growth Studies of Silicon Nitride Dispersed in An Oxynitride Glass”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 2278-2784, 1993.

- [55] N.N. Ault – “Silicon Carbide – Its Progression as a Refractory Material” IN “High-Technology Ceramics – Past, Present and Future”, edited by W.D. Kingery, v. 3, The American Ceramic Society, 1986.
- [56] S. Somiya, Y. Inomata, “Silicon Carbide Ceramics-1 – Fundamentals and Solid Reaction”, Elsevier Applied Science, New York, 1991
- [57] Ceradyne, inc., Advanced Technical Ceramics - Disponível em: <http://www.ceradyne.com/apdef.htm>. Acesso em 30 de agosto de 2002.
- [58] V.A.Izhevskiy, L.A.Genova, J.C.Bressiani, A.H.A.Bressiani, “Review article: Silicon Carbide. Structure, Properties and Processing”, *Cerâmica*, 46, 1-28, 2000.
- [59] A.H.Jimenez, A.L. Ortiz, F. S.Bajo, F. Guiberteau, “ Determination of Lattice Parameter of Polytypes in Liquid-Phase-Sintered SiC Using the Rietveld Method”, *J.Am. Ceram.Soc.*, 87, 943-949, 2004.
- [60] G.Magnani, G. Beltrani, G.L.Minocari, L.Pilotti, “Pressureless sintering and properties of  $\alpha$ -SiC-B<sub>4</sub>C composite”, *J.Euro.Ceram.Soc.*, 21, 633-638, 2001.
- [61] K.Suzuki, “Pressureless-Sintered Silicon Carbide with Addition of Aluminum Oxide”, in: “Silicon Carbide Ceramics-2”, edited by S.Somiya and Y. Inomata, Ceramic Research and Development in Japan, 1991.
- [62] H-Xu, T. Bhatia, S.A.Deshpande. N.Padture, A.L.Ortiz, F.L. Cumbreira, “Microstructural Evolution in Liquid-Phase-Sintered SiC: Part I, Effect of Starting Powder”, *J.Am.Ceram.Soc.*, 84, 1578-1584, 2001.
- [63] L.S. Sigl, H.J. Kleebe, “Core/Rim Structure of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide”, *J.Am.Ceram.Soc.*, 76, 773-776, 1993.
- [64] G.Rixecker, I.Wiedmann, A.Rosinus, F.Aldiger, “High-Temperature effects in the fracture mechanical behaviour of silicon carbide liquid-phase sintered with AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives”, *J.Euro.Ceram.Soc.*, 21, 1013-1019, 2001.
- [65] V.A.Izhevskiy, L.A.Genova, A.H.A.Bressiani, J.C. Bressiani, “Liquid-Phase Sintered Silicon Carbide based Ceramics with AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additives”, In: *Ceramic Materials and Components for Engines*, 593-598, Wiley VCH Weinheim, Ed. J.G. Heinrich and F. Aldinger, 2001.
- [66] K.Negita, “Effective Sintering Aids for Silicon Carbide: Reactivities of Silicon Carbide with various additives”, *J.Am.Ceram.Soc.*, 69, C308-310, 1986.

- [67] A.L. Ortiz, T. Bhatia, N. P. Padture, "Microstructural Evolution in Liquid-Phase-Sintered SiC: Part III, Effect of Nitrogen-Gas Sintering Atmosphere", *J.Am.Ceram.Soc.*, 85, 1835-1840, 2002.
- [68] M. Nader, F.Aldinger, M.Hoffmann, "Influence of the  $\alpha/\beta$ -SiC phase transformation on the microstructural development and mechanical properties of liquid phase sintered silicon carbide", *J.Mater.Sci.*, 34, 1197-1204, 1999.
- [69] A.L.Ortiz, M.Bernabé, O. B.López, A. D.Rodríguez, F. Guiberteau, N.P. Padture, "Effect of sintering atmosphere on the mechanical properties of liquid-phase-sintered SiC", *J. Euro. Ceram.Soc.*, 24, 3245-3429, 2004.
- [70] A.Neckel, "The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides", Proc.NATO, Manchester, 1990.
- [71] T.Y. Kosolapova, "Carbides properties, production, and applications", Plenum Press, New York -London, 1971.
- [72] D. D.L. Chung, "Composite Materials: Science and Applications", Springer Verlag, 2002.
- [73] Site da Nasa: <http://www.sti.nasa.gov/tto/spinoff1997/ip5.html> Acesso em 9/09/2004
- [74] Niihara,K., "New Design of Structural Cermics-Ceramics Nanocomposites", *J.Am.Ceram.Soc.Jpn.*, 99, 974-976, 1991.
- [75] Xu, Y., Nakahira, A., Niihara, K., "Characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC Nanocomposites Prepared by Sol-Gel Processing", *J.Ceram.Soc.Jpn.*, 102, 312-315, 1994.
- [76] Wari, R.P.; Ilschner, B.; "Fracture behaviour of composites based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC", *J.Mater.Sci.*, 15, 875-885, 1980.
- [77] Y.J. Song, D.O'Sullivan, R. Flynn, S. Hampshire, "Sintering of Silicon Nitride Ceramics and Composites", *Key Eng. Mat.*, 86-87, 263-270, 1993 in "Engineered Materials", Eds. S. Hampshire, M. Buggy, and A.J. Carr., Trans. Tech. Publications, Switzerland.
- [78] H. Park, J. Mayer, K. Niihara, "Microstructure and high temperature strength of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC nanocomposites", *J. Euro. Ceram. Soc.*, 18, 907-914, 1998.
- [79] J-F. Yang, T. Sekino, Y-H. Choa, K. Niihara, "Microstructure and Mechanical Properties of Sinter-Post-Hiped Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 406-412, 2001.
- [80] J-F. Yang, Y-H. Choa, J.P. Singh, K. Niihara, "Fabrication and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC nanocomposite with pressureless sintering and sinter-post-HIPing", *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 951-957, 1998.

- [81] J-F. Yang, T. Ohji, K. Niihara, "Role of sintering aids in phase transformation, microstructure and mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  nanocomposites", *J. Ceram. Soc. Japan*, 109, 920-923, 2001.
- [82] X. Pan, J. Mayer, M. Rühle, K. Niihara, "Silicon nitride based ceramics nanocomposites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 585-590, 1996.
- [83] R. Zhou, Z. Feng, Y. Liang, F. Zheng, Q. Xian, "Reactions between SiC and sintering aids in  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  nanocomposites and their consequences", *Ceram. Int.*, 27, 571-576, 2001.
- [84] R. Ridel, "Advanced Ceramics from Inorganic Polymers, Materials Science and Technology, edited by R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, v.17B, Processing of Ceramics part III, 1996.
- [85] R.W. Rice, "Ceramic from Polymer Pyrolysis, Opportunities and Needs – A material Perspective", *Ceram. Bull.*, 62, 889-892, 1983.
- [86] McColm, I. J., "Ceramic Hardness", ed Plenum, New York, USA, first edition, (1990)
- [87] Iost, A., Bigot, R., "Indentation size effect: reality or artefact?", *J. Mat. Sci.*, 31, 3573-3577, (1996).
- [88] Quinn, J.B.; Quinn, G.D.; "Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach"; *J. Mat. Sci.*, 32, 4331-4346, (1997).
- [89] Dusza, J.; Steen, M.; "Microhardness Load Size Effect in Individual Grains of a Gas Pressure Sintered Silicon Nitride", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 3022-3024, (1998).
- [90] Cook, S.G., King, J.E., Little, J.A., "Surface and subsurface Vickers indentation cracks in SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , and sialon ceramics", *Mat. Sci. and Tech.*, 11, 1093-1098, (1995).
- [91] Ponton, C.B., Rawlings, R.D., "Vickers indentation fracture toughness test Part 1 Review of literature and formulation of standardised indentation of toughness equations", *Mat. Sci. Tech.*, 5, 865-872, (1989).
- [92] Zing, K.; Söderlung, E.; Giannakopoulos, A.E.; Rowcliffe, D.J.; "Controlled Indentation: a general approach to determine mechanical properties of brittle materials"; *Acta Mater.*, 44, 1127-1141, (1996).
- [93] COOK, R.F., PHARR, G.M., "Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 787-817, (1990).
- [94] Lawn, B.R.; Eva, A.G.; Marshall, D.B.; "Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: the median/ radial Crack System" *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, 574-581, (1980).

- [95] Liang, K.M., Fantozzi, G., "Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials", *J. Mat. Sci.*, 25, 207-214, (1990).
- [96] Chawla, K.K., "Ceramic Matrix Composite", Chapman & Hall, Cambridge, 1993.
- [97] F.F. Lange, "Fracture toughness of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  as a function of the initial alpha- phase content", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 428-430, 1979.
- [98] P.F.Becher, " Microstructural design of toughness ceramics", *J.Am.Ceram.Soc.*, 74, 255-269, 1991.
- [99]C.J.Lee, D.J.Kim, E.S.Kang, "Effect of alpha- $\text{Si}_3\text{N}_4$  particle size on the microstructural evolution of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics, *J.Am. Ceram.Soc.*, 82, 753-756, 1999.
- [100]S.Rhee, J.D.Lee, D.Y.Kim, "Effect of alpha- $\text{Si}_3\text{N}_4$  initial powder size on the microstructural evolution and phase transformation during sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.*, 20, 1787-1794, 2000.
- [101] H.Lee, C.J.Lee, D.J.Kim, "Effect of alpha- $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder bedding on the microstructure of gas pressure sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics", *Mater. Lett.*, 52, 355-359, 2002.
- [102] E.Y.Sun, P.F.Becher, C.H. Hsueh, G.S.Painter, S.B.Waters, S.L.Hwang, M.J.Hoffmann, "Debonding behavior between beta- $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers and oxynitride glasses with or without na epitaxial beta-SiAlON interfacial layer", *Acta Mater.*, 47, 2777-2785, 1999.
- [103] P.F.Becher, E.Y.Sun, C.H. Hsueh, K.B.Alexander, S.L.Hwang, S.B.Waters, C.G. Westmoreland, "Debonding of interfaces between beta-silicon nitride whiskers and Si-Al-Y oxynitride glasses", *Acta Mater.*, 44, 3881-3893, 1996.
- [104] P.F.Becher, E.Y.Sun, K.P. Plucknett, K.B.Alexander, C.H. Hsueh, H.T.Lin, S.B.Waters, C.G. Westmoreland, E.S. Kang, K.Hirao, M.E.Brito, "Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness: I, effects of grain shape and size", *J.Am.Ceram.Soc.*, 81, 2821-2830, 1998.
- [105] E.Y.Sun, K.B.Alexander, P.F.Becher, S.L.Hwang, "Beta  $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers embedded in oxynitride glasses: interfacial microstructure", *J.Am.Ceram.Soc.*, 79, 2626-2632, 1996. [106] R.J. Wills, "Reaction of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and liquid phase during sintering", *J.Am.Ceram.Soc.*, 64, C96-C97, 1981.
- [107] T.C.Ekström, K.J.D.MacKenzie, M.J.Ryan, I.W.M.Brown, G.V. White; "Phase occurring in the  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -YN system" *J. Mater. Chem.*, 7, 505-509, 1997.

- [108] J. Chen, P.Weii, Q.Meii, Y.Huang, “The wettability of Y-Al-Si-O-N oxynitride glasses and its application in silicon nitride joining”, *J.Euro. Ceram.Soc.*, 20, 2685-2689, 2000
- [109] B.D.Cullity, “Elements of X ray diffraction”, Ed. Addison Wesley, 1978.
- [110] L.C. Stearns, M.P.Harmer, “Particle inhibited grain growth in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC: II, Equilibrium and Kinetic Analyses”, *J.Am. Ceram. Soc.* 79, p.3020-3028, 1996.
- [111] J.E.Sheenan, “Ceramic Coatings for Carbon Materials” in Proceeding of the Fourth Annual Materials Technology Center Conference on Recent Research into Carbon Composites, 1987, Southern Illinois University, Carbondale.
- [112] L.H. Keys, “The oxidation of Silicon Carbide”, in Proceeding of the symposium on Properties of High Temperature Alloys, vol.77-1. The Electrochemical Society, Princeton, 1977.
- [113] T.Hirata, K.Akiyama, T.Morimoto. “Synthesis of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles from  $\alpha$ - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles.” *J.Euro.Ceram.Soc.*, 20, 8, 1191-1195, 2000.
- [114] R.S.Wagner, W.C. Ellis, “Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth”, *Applied Physics Letters*, 4, 89-90, 1964.
- [115] G.S. Upadhyaya, *Nature and Properties of Refractory Carbides*, Nova Science Publishers, Inc, (1996) p.167.
- [116] JANAF – Thermomechanical Tables, 2<sup>nd</sup> Edition; P.R.Stull, H. Prophet, Eds., *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Washington, DC., 1971.
- [117] V.A.Izhevskiy, L.A. Genova, J.C.Bressiani, “Investigation of the chemical interaction in the TiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> system” *Mater. Res.*, 4, 271-277.
- [118] C.Grescovich, S. Prochaska, “Stability of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and liquid phase during sintering”, *J.Am.Ceram.Soc.*, 64, C96-C97, 1981.
- [119] J. Vleugels, D.T. Jiang, O.Van Der Biest, “Development and characterisation of SiAlON composites with TiB<sub>2</sub>, TiN, TiC and TiCN” *J.Mater.Scie.* 39, 3375-3381, 2004.
- [120] C.H.Yeh, M.H. Hon., “Reaction Kinetics of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> TiC ceramics” *J.Ceram.Soc.Japan.* 102, 995-998, 1994.