



## CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS À BASE DE $\text{Si}_3\text{N}_4$

A.C.S.Coutinho, J.C.Bressiani, A.H.A.Bressiani  
IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária  
São Paulo – SP - CEP. 05508-000

### RESUMO

*Cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  têm sido exhaustivamente estudadas nos últimos anos e a adição de uma segunda fase formando um compósito é alvo de várias pesquisas. A introdução de uma segunda fase pode modificar a cinética de sinterização e neste trabalho é estudada a sinterização de compósitos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , com adição de SiC, TiC, NbC e TaC. Os compósitos foram sinterizados em dilatômetro e em forno de resistência de grafite. Mudanças na cinética de sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram observadas devido à presença de partículas dos carbetos. Os carbetos permanecem como fase inerte durante a sinterização, com exceção da amostra contendo TiC. Os carbetos inertes (TaC e NbC) não modificam significativamente a cinética de sinterização, enquanto que os compósitos que contêm TiC e SiC modificam a cinética e apresentam baixa densificação. Os aditivos de sinterização formam fases secundárias (amorfas ou cristalinas) nos contornos de grãos e pontos tripos.*

Palavras-chave: Sinterização, compósitos,  $\text{Si}_3\text{N}_4$

### INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tem sido alvo de estudos de diversos pesquisadores devido ao excelente conjunto de propriedades que permite uma vasta gama de aplicações<sup>(1-5)</sup>. Dentre as principais propriedades do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , pode-se destacar a inércia química, alta dureza e estabilidade dimensional quando submetido à alta temperatura<sup>(6-7)</sup>. No entanto, a tenacidade à fratura do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é baixa, comparando com outros materiais cerâmicos, o que compromete seu uso em algumas aplicações. Para contornar esta limitação, algumas alternativas são estudadas e dentre elas a introdução de uma segunda fase, formando um compósito é bastante promissora<sup>(7)</sup>.

O principal sistema compósitos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é o que utiliza o SiC como segunda fase. O SiC pode ser na forma de micro- ou nano-partícula, fibras ou



plaquetas<sup>(3,9)</sup>. No entanto, a dificuldade em se obter compósitos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  está no processamento destes materiais.

O processo de sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é bastante complexo. Devido à natureza covalente das ligações químicas entre os átomos de Si e N, o coeficiente de auto difusão é baixo, sendo necessário o uso de aditivos de sinterização que formem um líquido durante a sinterização<sup>(10)</sup>. Os aditivos mais comuns são os óxidos metálicos e de terras raras, tais como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ou  $\text{La}_2\text{O}_3$ <sup>(11)</sup>.

Os aditivos de sinterização reagem com a sílica presente na superfície do pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e formam um líquido que auxilia no rearranjo das partículas no primeiro estágio da sinterização. Com o aumento da temperatura, inicia-se o processo de solução da fase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  no líquido e quando o líquido se torna supersaturado inicia-se a reprecipitação da fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ <sup>(12)</sup>.

A presença de partículas de segunda fase provoca alterações na cinética de sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : podem dificultar o rearranjo das partículas e o transporte de massa ou reagirem quimicamente com os constituintes do sistema<sup>(6)</sup>.

Neste trabalho, a cinética de sinterização e as fases presentes, após a sinterização, de compósitos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , obtidos pela rota tradicional de processamento de pós, são estudadas.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a obtenção de compósitos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foi utilizada a rota tradicional de processamento de pós.  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (M11 – H.C. Starck, com 92,7% de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A16/SG – Alcoa) e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Aldrich Chemical – USA) foram utilizados como matérias primas para obtenção de compósitos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com adição de 20% vol. de  $\alpha\text{-SiC}$ ,  $\beta\text{-SiC}$ , TiC, TaC e NbC como segunda fase. Todos os carbetos são H.C. Starck. Primeiramente foi preparada uma composição base (CB), 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta composição foi moída em moinho de alta energia, por 4 horas, rotação de 300 rpm, com esferas, haste e vaso de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e meio líquido para moagem álcool isopropílico. A suspensão obtida foi seca em rotoevaporador e o pó desaglomerado em malha ASTM 80.



Os compósitos foram obtidos utilizando a mesma rota de preparação. À CB foram adicionados  $\alpha$ -SiC,  $\beta$ -SiC, TiC, TaC e NbC e após a desaglomeração, os pós foram compactadas por prensagem uniaxial (50MPa) e isostática à frio (200MPa). A densidade à verde dos compósitos foi determinada pelo método geométrico.

Para o estudo da cinética de sinterização foram compactadas amostras com diâmetro de 7mm de cada composição e sinterizadas em dilatômetro (NETZSCH modelo DIL 402 E/7) a 1750°C por 1h, com taxa de aquecimento e resfriamento de 20 e 30°C/min, respectivamente. Foram utilizados tubo e haste de contato de grafite e fluxo de N<sub>2</sub>.

A sinterização foi realizada em forno de resistência de grafite (Thermal Technologies, Santa Barbara, USA) a 1750°C/1h e 1800°C/1h, com camada protetora da mistura dos pós de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A densidade das amostras sinterizadas em forno de resistência de grafite foi determinada pelo método de imersão e as fases cristalinas, por difração de raios X.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com os dados obtidos durante a sinterização assistida por dilatômetro foram traçadas curvas de retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura. A Figura 1 apresenta a curva de retração linear em função da temperatura dos compósitos e da CB.

Todos os compósitos iniciam a densificação aproximadamente na mesma temperatura (~1170°C) e apresentam retração durante o patamar, 1750°C/1h. É possível observar que existe comportamento diferente quando os diversos carbetos são adicionados. Os compósitos com adição de NbC e TaC apresentam densificação semelhante à CB, enquanto que os compósitos com adição de SiC e TiC apresentam retração menor que a CB. Todos os compósitos apresentam densidade à verde de aproximadamente 55% Dt.

A curva de taxa de retração linear em função da temperatura dos compósitos é apresentada na Figura 2.

Nas curvas de taxa de retração linear em função da temperatura é observado o primeiro pico de retração (pico 1), em temperatura de aproximadamente 1280°C, em

todas as composições. Este primeiro pico está relacionado com a formação de líquido (devido a reação entre os aditivos de sinterização com a sílica presente na superfície das partículas do pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) e rearranjo das partículas. A temperatura de formação de líquido é a mesma tanto para a CB, como para os compósitos, ou seja, não ocorre reação entre os carbetos e os aditivos de sinterização, nesta temperatura, devido à alta refratariedade dos carbetos utilizados.

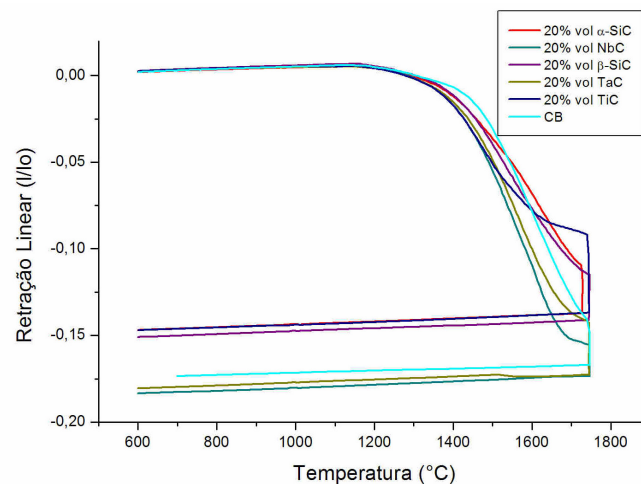


Figura 1 - Retração linear em função da temperatura dos compósitos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$

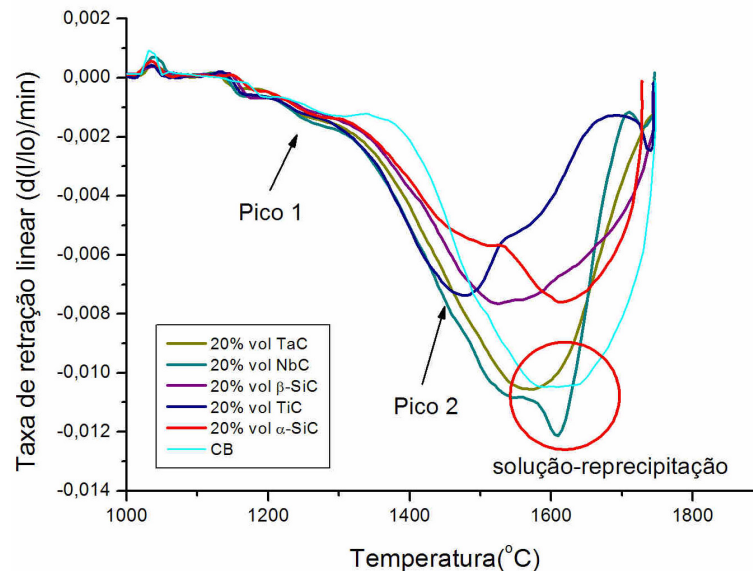


Figura 2 – Taxa de retração linear em função da temperatura dos compósitos e da composição base, sinterizados em dilatômetro à 1750 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$



A curva de taxa de retração linear em função da temperatura da CB apresenta apenas um pico de retração, sendo a taxa máxima em aproximadamente 1600°C. Esse pico se refere ao processo de solução-reprecipitação característico da sinterização via fase líquida de cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , com aditivos óxidos.

Quando 20% em volume de carbetos são adicionados ao  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ocorrem modificações nas cinéticas de sinterização dos compósitos. No compósito contendo TaC é observada uma alteração na temperatura em que ocorre a máxima retração. Enquanto que para a CB esta temperatura é de aproximadamente 1600°C, para este compósito a máxima retração ocorre em menor temperatura, ~1560°C.

Quando é adicionado 20% vol. de NbC, observa-se uma diminuição da taxa de retração linear em ~1500°C e um novo aumento da taxa de retração linear em ~1550°C. Portanto, pode-se afirmar que a presença de partículas de NbC modifica a cinética de sinterização, sem alterar significativamente a densidade final do material, assim como no compósito contendo TaC.

A adição de SiC e TiC ao  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , no entanto, influencia significativamente a cinética de sinterização. Na curva de taxa de retração linear em função da temperatura do compósito contendo TiC, observa-se a formação de 3 picos de retração. O primeiro máximo é observado em aproximadamente 1470°C, o segundo em aproximadamente 1580°C e o terceiro, em aproximadamente 1740°C. Estes picos devem estar associados à presença de TiC e a possíveis interações químicas entre o TiC e os constituintes do sistema.

A adição de  $\alpha$ -SiC e  $\beta$ -SiC dificulta a densificação do material. O efeito do  $\alpha$ -SiC é diferente do efeito observado quando  $\beta$ -SiC é adicionado. No compósito 20% vol.  $\alpha$ -SiC são observados dois máximos de retração. O primeiro máximo é observado em aproximadamente 1500°C e o segundo, em aproximadamente 1650°C. Já no compósito contendo  $\beta$ -SiC existe apenas um pico de máxima taxa de retração, em aproximadamente 1575°C. De acordo com a literatura<sup>(14)</sup>, 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 inibe a transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , devido ao efeito “pinning”. O efeito “pinning” está relacionado com a presença de partículas de segunda fase em uma matriz. Durante a sinterização destes



compósitos, as partículas de SiC provocam o retardamento do início da densificação e alterações na cinética de sinterização do compósito, devido ao efeito “pinning”

Para avaliar as fases presentes após a sinterização, foram sinterizadas amostras de cada compósito e da CB em duas temperaturas, 1750°C/1h e 1800°C/1h, escolhidas de acordo com os resultados obtidos na sinterização assistida por dilatômetro. As densidades obtidas após a sinterização são apresentadas na Tabela I.

Tabela I – Densidade relativa das amostras sinterizadas em forno de resistência de grafite

	Temperatura	
	1750°C/1h	1800°C/1h
CB	97	98
20% vol. $\alpha$ -SiC	86	98
20% vol. $\beta$ -SiC	85	98
20% vol. TiC	86	97
20% vol. TaC	94	97
20% vol. NbC	96	99

Após a sinterização a 1750°C/1h, observa-se que a CB apresenta alta densidade e com o aumento da temperatura de sinterização é observado pequeno acréscimo na densidade. No caso dos compósitos contendo  $\alpha$ -SiC,  $\beta$ -SiC e TiC não é observado o mesmo comportamento. Para obter compósitos densos é necessária a utilização de temperatura de sinterização de 1800°C/1h. No caso da adição de TaC e NbC a densidade obtida após a sinterização à 1750°C/1h já é elevada e também apresenta elevação com a temperatura.

Para a determinação das fases presentes foram realizadas análises por difração de raios X. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 3.

Pode-se observar que com exceção do TiC, os carbetos permanecem inertes durante a sinterização. Já os aditivos de sinterização tendem a cristalizar-se formando fases no sistema Y-SiAlON. O único compósito que não apresenta fases cristalinas, devido à cristalização dos aditivos óxidos, é o compósito contendo NbC.

A adição de TaC produz o menor efeito na densificação, quando comparado com os outros carbetos. Neste compósito, foi observada a fase  $Y_2Si_3N_6$ , identificada anteriormente por Ekström et al<sup>(15)</sup>. A formação da fase  $Y_2Si_3N_6$  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 formação da fase  $Y_2Si_3N_6$  pode estar relacionada com o carbono livre no pó TaC que, segundo o fabricante, é aproximadamente 0,25%, e este reage com o oxigênio, provocando a formação da fase  $Y_2Si_3N_6$ .

Como carbono reage com o oxigênio do líquido para formar a fase  $Y_2Si_3N_6$ , modifica a razão  $Y_2O_3/Al_2O_3$ <sup>(16)</sup>. Provocando alteração na viscosidade do líquido e consequentemente na molhabilidade<sup>(16)</sup>, modificando o processo de solução-reprecipitação.

As fases identificadas por difração de raios X para o compósito contendo NbC são  $\beta$ - $Si_3N_4$  e NbC. Não foram encontrados indícios de que haja formação de fases cristalinas secundárias durante os tratamentos térmicos. A densificação similar deste compósito com CB 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, como na CB.

Nos compósitos com adição de  $\alpha$ -SiC e  $\beta$ -SiC são observados picos de fases cristalinas contendo os elementos dos aditivos de sinterização -  $Y_2Si_2O_7$  e  $Y_{10}Al_2Si_3O_{18}N_4$ , resultantes da cristalização dos aditivos de sinterização. A formação destas fases cristalinas nos sistemas  $Si_3N_4-Al_2O_3-Y_2O_3$  e  $SiO_2-Al_2O_3-Y_2O_3$  é prevista em uma larga faixa de composições<sup>(13)</sup> e bastante comum em materiais à base de  $Si_3N_4$  com aditivos óxidos. Não foram encontrados indícios de que ocorra a transformação  $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC.

A análise dos difratogramas de raios X, dos compósitos contendo TiC, indica a presença das fases  $\beta$ - $Si_3N_4$ , TiCN e  $\beta$ -SiC. A transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ - $Si_3N_4$  é completa, mas as fases TiCN e  $\beta$ -SiC são formadas após ambos os tratamentos, a 1750°C/1h e a 1800°C/1h. Durante a sinterização devem ocorrer reações entre o  $Si_3N_4$  e o TiC e devido à essas reações a densidade final deste compósito é baixa, comparada com a densidade obtida da CB.

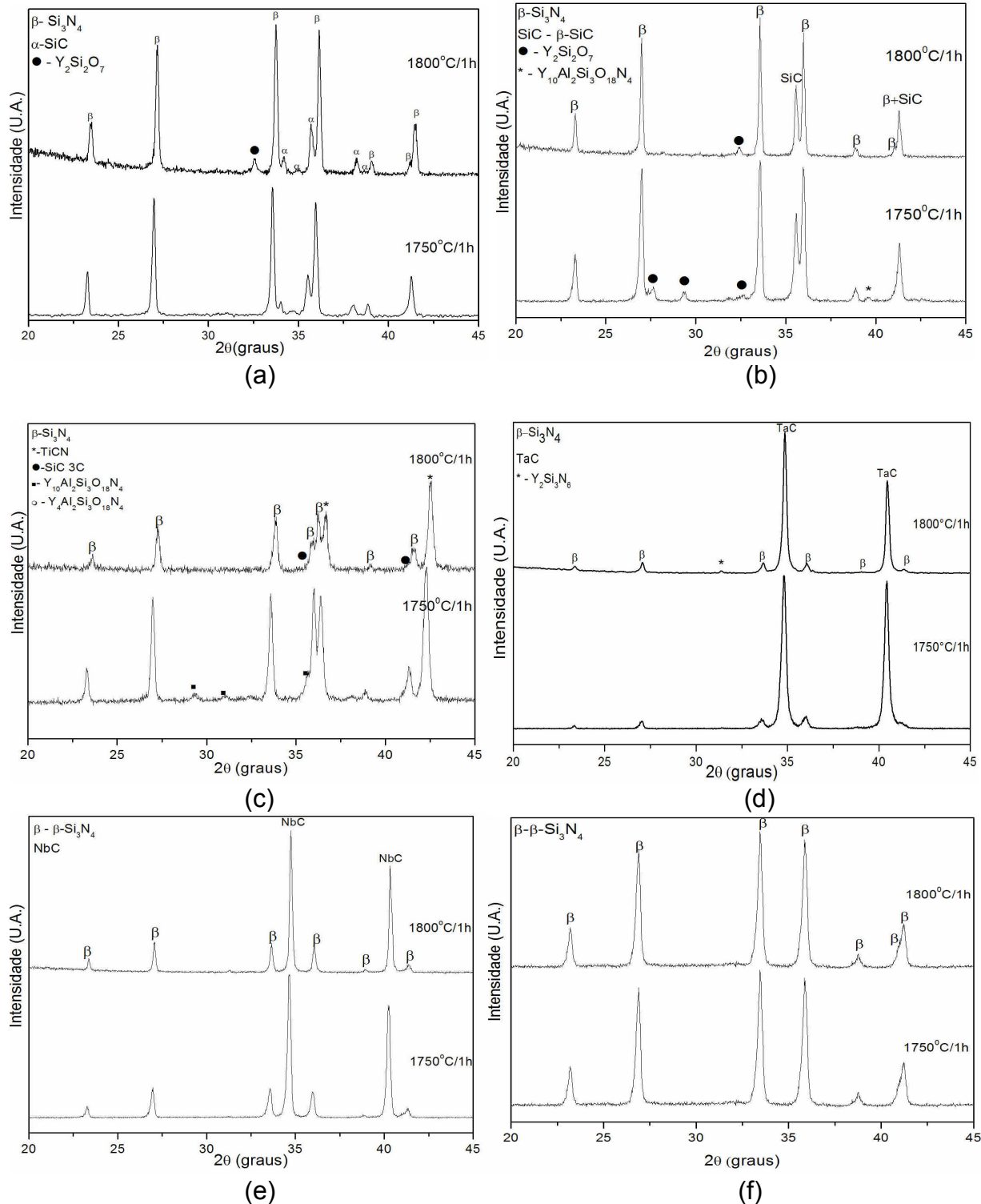


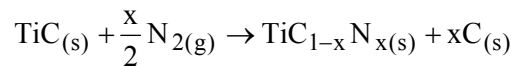
Figura 3 – Difratoogramas de raios X dos compósitos: (a) 20% vol.  $\alpha$ -SiC, (b) 20% vol.  $\beta$ -SiC, (c) 20% vol. TiC, (d) 20% vol. TaC, (e) 20% vol. NbC e (f) CB sinterizados a 1750°C/1h e a 1800°C/1h em forno de resistência de grafite





A fase TiCN, segundo a literatura, é formada a partir de 1100°C, na presença de TiC e N<sup>(19)</sup>. Durante o tratamento térmico foi utilizada atmosfera de N<sub>2</sub> e a reação pode ocorrer 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.

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>(20)</sup>:



Grescovich et al<sup>(21)</sup>, utilizando análises termodinâmicas, mostraram que o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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) de N<sub>2</sub>, permitindo sua decomposição e fornecendo N para a formação de SiC.

## CONCLUSÕES

A presença de carbetos, dependendo da reatividade, pode influenciar fortemente a sinterização de cerâmicas à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

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 α→β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, indicando que a quantidade de líquido no sistema é suficiente para a transformação de fase.



Os carbetos inertes no sistema, NbC e TaC, quase não modificam a cinética de sinterização enquanto que a adição de TiC e SiC provocam alterações na densificação e nas fases os carbetos que se formam durante a sinterização.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) H. Yamamoto, K. Akiyama, Y. Murakami; J. Euro. Ceram. Soc., 26, 6 (2006) 1059.
- (2) H.D. Kim, Y.J. Park, B. P. Han, M.W.Park, W.T. Bae, Y.W.Kim, H.T.Lin, P.F.Becher, Scripta Materialia, 54, 4 (2006) 615.
- (3) R.G.Duan, G.Roebben, J.Vleugels, O.Van de Biest, Scripta Materialia, 53, 6 (2005) 669.
- (4) Vučković, S. Bošković, B. Matović, M. Vlajic, V. Krstic, Ceram. Inter., 32, 3 (2006) 303.
- (5) Z. Tatli, D.P.Thompson, Mater. Lett. 59, 14-15 (2005) 1897.
- (6) M.J. Hoffmann, G. Petzow, Pure & Appl. Chem., 66, 9 (1994) 1807.
- (7) Y. Tajima, Mat. Res. Soc. Symp., Proc. 287, (1993) 189.
- (8) J. Song, D.O'Sullivan, R. Flynn, S. Hampshire, Key Eng. Mat., 86-87, 263-270, 1993 in "Engineered Materials", Eds. S. Hampshire, M. Buggy, and A.J. Carr., Trans. Tech. Publications, Switzerland.
- (9) J-F.Yang, T.Ohji, T.Sekino, C-L.Li, K.Niihara, J.Euro.Ceram.Soc., 21, 12 (2001) 2179.
- (10) M. Mitomo, In M. Mitomo, "Silicon Nitride-1, Ceramics Research and Development in Japan, Elsevier Applied Science, 1989.
- (11) 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.
- (12) Y-M. Chiang, D. Birnie III, W.D. Kingery, "Physical Ceramics, Principles for Ceramic Science and Engineering", John Wiley & Sons, New York, 1997.
- (13) J.F.Yang, T.Ohji, T.Sekino, C.L.Li, K.Niihara, J.Euro.Ceram.Soc. 21, 12 (2001) 2179.
- (14) 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, 12 (1996) 3020.



- (15) T.C. Ekström, K.J.D. MacKenzie, M.J. Ryan, I.W.M. Brown, G.V. White; "Phase occurring in the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-YN system" J. Mater. Chem., 7, 3 (1997) 505.
- (16) J. Chen, P. Wei, Q. Mei, Y. Huang, J. Euro. Ceram. Soc., 20, 14-15 (2000) 2685.
- (17) G.S. Upadhyaya, Nature and Properties of Refractory Carbides, Nova Science Publishers, Inc, (1996) p.167.
- (18) V.A. Izhevskiy, L.A. Genova, J.C. Bressiani, Mater. Res., 2, 4, (1999) 271
- (19) C. Grescovich, S. Prochaska, J. Am. Ceram. Soc., 64, C96-C97, 1981