



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**Compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN para aplicações estruturais**

**THIAGO DOS SANTOS FERREIRA**

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:  
Profa. Dra. Cecilia Chaves Guedes e Silva**

**São Paulo  
2019**

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

**Compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN para aplicações estruturais**

**THIAGO DOS SANTOS FERREIRA**

**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:  
Profa. Dra. Cecilia Chaves Guedes e Silva**

**Versão Corrigida**  
**Versão Original disponível no IPEN**

**São Paulo**  
**2019**

Fonte de Financiamento: FAPESP (Processo 2015/02265-7)

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,  
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

FERREIRA, T. S. **Compósitos Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN para aplicações estruturais**. 2019. 102 p.  
Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e  
Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato:  
dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ferreira, Thiago Santos  
Compósitos Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN para aplicações estruturais / Thiago  
Santos Ferreira; orientadora Cecilia Chaves Guedes e Silva. --  
São Paulo, 2019.  
102 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em  
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. nitreto de silício. 2. compósito cerâmico. 3.  
propriedades mecânicas. 4. resistência à oxidação. I. Guedes e  
Silva, Cecilia Chaves, orient. II. Título.

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Autor: Thiago dos Santos Ferreira

Título: Compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN para aplicações estruturais

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Tecnologia nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências – Materiais.

Data: 23/09/2019

### **Banca Examinadora**

Profa. Dra. Cecilia Guedes Chaves e Silva

Instituição: IPEN-CNEN/SP – USP

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra. Juliana Marchi

Instituição: Universidade Federal do ABC

Julgamento: Aprovado

Profa. Rosa Maria da Rocha

Instituição: Instituto de Aeronáutica e Espaço

Julgamento: Aprovado

A Deus, por orientar cada passo de minha vida e preparar sempre o melhor caminho.

À minha amada esposa Simone, pelo companheirismo e amor incondicional em todos os momentos.

Aos meus filhos Lucas Gabriel, Guilherme e Matheus, pelo amor e ternura que me motivam a viver cada dia.

Aos meus pais José e Lourdes e ao meu irmão Gustavo, pessoas fundamentais na construção do meu caráter, minha referência familiar.

## AGRADECIMENTOS

- À minha Orientadora, Prof. Dra. Cecília Chaves Guedes e Silva pela oportunidade de crescimento profissional e acadêmico que me concedeu, pela inestimável transmissão de conhecimento, confiança, paciência, estímulo e amizade em cada dia de trabalho.
- Aos colegas do Laboratório de Materiais Multifuncionais, os Mestrandos Sérgio Ferreira do Nascimento, Celso Ricardo Sona Filho e Sérgio Alessandro Tiguen Sinzato pelo companheirismo no laboratório e nas disciplinas, e pelo valoroso debate de ideias.
- Ao Dr. Flávio Machado de Souza Carvalho do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGC/USP) pela realização das análises de Difração de Raios X e pelas ótimas discussões que muito me auxiliaram na interpretação dos dados, ampliando meu conhecimento sobre o tema.
- Ao Laboratório de Microscopia do CCTM pela utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura. Agradeço ao Dr. Luis Antônio Genova pela contribuição na manutenção do Forno Astro. Aos funcionários do CCTM, Dr. Eguiberto Galego e Dra. Marilene Morelli Serna pela realização das análises de granulometria, à Dra. Ivana Conte Cosentino pelas análises de BET, ao Dr. Glauson Aparecido Ferreira Machado pela realização das análises no MEV-FEG, ao MSc. Mariano Castagnet pela utilização do microscópio óptico e da metalografia, ao Laboratório de Ensaio Mecânicos pela realização dos ensaios de resistência à flexão e ao Técnico Marcelo Alves de Oliveira pela manutenção da retífica e dos equipamentos do Centro de Processamento de Pós.
- À Dra. Rosa Maria da Rocha (IAE) pela doação do nitreto de titânio.
- Ao Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e à Universidade de São Paulo (USP), pela infraestrutura cedida e pela oportunidade de adquirir conhecimento. À FAPESP pelo apoio financeiro (Processo 2015/02265-7).
- A todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

“Quanto mais me aprofundo na Ciência,  
mais me aproximo de Deus”.

“Lembre-se que as pessoas podem tirar  
tudo de você, menos o seu conhecimento”.

“Todo aquele que se dedica ao estudo da  
ciência chega a convencer-se de que nas  
leis do Universo se manifesta um Espírito  
sumamente superior ao do homem, e  
perante o qual nós, com os nossos poderes  
limitados, devemos humilhar-nos.”

Albert Einstein

## RESUMO

Ferreira, Thiago S. **Compósitos Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN para aplicações estruturais**. 2019. 103 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

O nitreto de silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) é um material utilizado em diversas aplicações estruturais devido à suas ótimas propriedades mecânicas inclusive a altas temperaturas, como elevada dureza e resistência mecânica, além de alta resistência ao choque térmico e ao desgaste. Visando ampliar seu campo de aplicação, busca-se a melhoria da tenacidade à fratura do material e a simplificação de seu processamento. A produção de compósitos cerâmicos contendo o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como matriz cerâmica e uma segunda fase como reforço tem sido estudada por gerar o aumento da tenacidade à fratura. No presente trabalho, estudou-se a influência de diferentes percentuais de TiN (até 30% em massa) na matriz de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, contendo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% em massa de cada) como aditivos. Os compósitos cerâmicos foram avaliados quanto ao comportamento de densificação, microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à oxidação. Amostras foram obtidas por prensagem uniaxial e isostática, e sinterizadas com baixa pressão de nitrogênio em duas condições (1750°C/1 hora e 1815°C/1 hora). As composições foram caracterizadas pelo estudo das densidades relativas (geométrica e aparente pelo método de Arquimedes), porosidade e perda de massa. A densidade das composições atingiu valores entre 97,0 e 98,0% da densidade teórica, com porosidade aparente inferiores a 0,5%, comprovando a eficiência dos aditivos de sinterização. O aumento da quantidade de nitreto de titânio no compósito cerâmico ocasionou uma tendência de redução da densidade relativa e de aumento da porosidade aparente. As análises por difração de raios X, MEV e EDS mostraram a presença da fase TiN dispersa na matriz de β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, com a presença de fase amorfa intergranular. O método da impressão Vickers foi utilizado para medição da dureza e da tenacidade à fratura. A dureza medida

apresentou valores entre 12,5 e 13,2 GPa, condizente com os valores apresentados pelo material monolítico, enquanto a tenacidade à fratura variou entre 6,3 e 9,3 MPa.m<sup>1/2</sup>, aumentando com a proporção de TiN no compósito cerâmico. A resistência à flexão, obtida pelo ensaio de flexão biaxial do disco apoiado em três esferas, apresentou o mesmo comportamento da tenacidade à fratura, atingindo 397,4 MPa no compósito contendo 30% de TiN e sinterizado a 1750°C, condição na qual os valores de resistência foram superiores. O estudo de oxidação foi avaliado submetendo as amostras a tratamento térmico ao ar a 1400°C por até 64 horas e apresentou valores de ganho de massa por área entre 0,7 e 6,4 mg/cm<sup>2</sup>, crescente em função do percentual de TiN presente no compósito e do tempo de ensaio. As camadas superficiais das amostras também foram analisadas por difração de raios X, MEV e EDS, identificando a presença do  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, da SiO<sub>2</sub> (cristobalita  $\alpha$ ), do TiO<sub>2</sub> (rutilo), Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Keiviite). A presença destas fases após a oxidação indica que ocorreu a liberação de N<sub>2</sub> a partir do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e do TiN, e a reação do O<sub>2</sub> do ambiente com os elementos da fase vítrea presente nos contornos de grãos. Conforme esperado ocorreu a formação de uma camada superficial de TiO<sub>2</sub> (rutilo), seguida por uma camada de SiO<sub>2</sub> contendo precipitados compostos pelo óxido de titânio-ítrio e pelo silicato de ítrio, formados a partir dos cátions provenientes dos aditivos de sinterização.

Palavras-chave: nitreto de silício; compósito cerâmico; propriedades mecânicas; resistência à oxidação.

## ABSTRACT

Ferreira, Thiago S. **Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites for structural applications**. 2019. 103 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) is a ceramic material widely used in various structural applications at high temperatures owing to its excellent combination of mechanical and thermal properties. In order to increase the application field of silicon nitride, many researches have been developed to improve its fracture toughness and processing conditions, while also reducing costs. The production of ceramic composites containing Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a ceramic matrix and a second phase as reinforcement has been studied in order to increase the fracture toughness. This work studies Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN composites containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as sintering aids. Samples were obtained by the conventional method of mixing powders, uniaxial and isostatic pressing and sintered at 1750°C/1 hour and 1815°C/1 hour under nitrogen atmosphere. Both apparent density and porosity of the different compositions were determined by the Archimedes method. Values between 97.0 and 98.0% of theoretical density, and less than 0.5% of apparent porosity were reached, evidencing the efficiency of the sintering aids. The increased amount of titanium nitride increased apparent porosity. The X-ray diffraction, SEM and EDS analysis showed the materials developed a microstructure with TiN grains dispersed in a β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix containing an amorphous intergranular phase. The Vickers indentation method was used to measure hardness and fracture toughness. The samples presented values of hardness between 12.5 and 13.1 GPa, and values of fracture toughness between 6.3 and 9.3 MPa.m<sup>1/2</sup>, increasing with the proportion of TiN in the ceramic composite. The flexural strength followed the same fracture toughness behavior, reaching values of 397.4 MPa in the composite containing 30% TiN and sintered at 1750°C. The oxidation behavior of the samples was evaluated by means of heat treatments in air at 1400°C during 64

hours. Values between 0.7 and 6.4 mg/cm<sup>2</sup>, were found increasing with the exposure and with the TiN amount in the composite. The surface layers of the samples were also analyzed by X-ray diffraction, SEM and EDS, identifying the presence of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, silica, yttrium silicate and titanium yttrium oxides. The presence of these phases after oxidation indicates that occurred N<sub>2</sub> release and reactions between O<sub>2</sub> and the elements present in the intergranular vitreous.

Key words: silicon nitride; ceramic composite; mechanical properties; oxidation resistance.

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 – Propriedades do nitreto de silício .....	22
Tabela 2 – Propriedades do nitreto de titânio .....	46
Tabela 3 – Principais compósitos à base de $\text{Si}_3\text{N}_4$ e suas propriedades .....	48
Tabela 4 – Proporções em massa de cada composição e sua densidade teórica .....	60
Tabela 5 – Módulo de Elasticidade superior ( $E_s$ ), inferior ( $E_i$ ) e médio ( $E_m$ ) calculado para as diferentes composições .....	63
Tabela 6 – Análise do tamanho médio de partículas ou aglomerados e área de superfície específica dos pós de partida .....	68
Tabela 7 – Determinação do teor de impurezas nos pós de partida .....	68
Tabela 8 – Análise de tamanho médio de partículas ou aglomerados das quatro composições após o processamento .....	71
Tabela 9 – Valores médios de densidade a verde e densidade relativa para as quatro composições ( $n = 24$ ) .....	73
Tabela 10 – Valores médios de densidade geométrica, densidade relativa e perda de massa das amostras das quatro composições sinterizadas em duas condições ( $n = 12$ ) .....	73
Tabela 11 – Valores médios da densidade aparente, densidade relativa e porosidade aparente para as quatro composições sinterizadas em duas condições ( $n = 12$ ) .....	74
Tabela 12 – Análise de EDS com o percentual de átomos para a micrografia de MEV-FEG da composição NSNT-30-1750 .....	91
Tabela 13 – Análise de EDS com o percentual de átomos para a micrografia de MEV-FEG da composição NSNT-05-1815 .....	92

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Representação dos tetraedros e das ligações químicas do nitreto de silício .....	23
Figura 2 – Representação esquemática da estrutura cristalina das três diferentes fases do $\text{Si}_3\text{N}_4$ : $\alpha$ (trigonal), $\beta$ (hexagonal) e $\gamma$ (cúbica). As esferas azuis representam os átomos de nitrogênio e as esferas de cor cinza representam os átomos de silício .....	25
Figura 3 – Ilustração do transporte de material por difusão no estado sólido .....	30
Figura 4 – Ilustração das etapas do processo de sinterização por fase vapor ....	31
Figura 5 – Relação entre ângulo de contato e molhabilidade do líquido no sólido .....	32
Figura 6 – Etapas da sinterização via fase líquida .....	33
Figura 7 – Etapas da sinterização das cerâmicas à base de $\text{Si}_3\text{N}_4$ com aditivos de sinterização .....	36
Figura 8 – Ilustração dos dois sistemas de trinca gerados no ensaio de Dureza Vickers. (A) Trinca Radial Mediana e (B) Trinca Palmqvist ....	42
Figura 9 – Ilustração dos mecanismos de propagação de trincas, transgranular e intergranular .....	43
Figura 10 – Imagens da microestrutura de um compósito de $\text{Si}_3\text{N}_4$ destacando os principais mecanismos de tenacificação .....	44
Figura 11 – Estrutura Cúbica de Faces Centradas do $\text{TiN}$ , com $\alpha = 0,424\text{nm}$ . As esferas maiores em cinza representam os átomos de titânio e as esferas menores em preto representam os átomos de nitrogênio ....	45
Figura 12 – Transição entre oxidação ativa e passiva determinada em função da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e Pressão Parcial de Oxigênio (MPa) .....	50
Figura 13 – Desenho esquemático da oxidação do nitreto de silício puro (acima de $1000^{\circ}\text{C}$ ) .....	52
Figura 14 – Diagrama expositivo dos mecanismos de oxidação para o nitreto de silício com aditivos de sinterização .....	54

Figura 15 – Ilustração esquemática das três etapas para o modelo da cinética de oxidação em temperaturas entre 1000°C e 1200°C do compósito Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -50%TiN .....	56
Figura 16 – Imagem de MEV do corte da amostra de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -30%TiN oxidada a 1150°C por 100 horas e representação esquemática da mesma .....	56
Figura 17 – Ilustração de trinca na camada superficial de rutilo e o processo de preenchimento por silicato líquido durante a oxidação de compósito Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -TiN .....	57
Figura 18 – Fluxograma das etapas do procedimento experimental desenvolvido no presente trabalho .....	59
Figura 19 - Dispositivo para ensaio de resistência à flexão biaxial conforme a ASTM F394-78 .....	64
Figura 20 – Distribuição granulométrica dos pós de partida .....	67
Figura 21 – Difratoograma de raios X do pó de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (UBE) e de seu respectivo padrão. Todos os picos correspondem à fase α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ....	69
Figura 22 – Difratoograma de raios X do pó de TiN (H. C. Starck) e de seu respectivo padrão. Todos os picos correspondem à fase Osbornita do TiN .....	69
Figura 23 – Difratoograma de raios X do pó de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CT 3000SG da Almatís) e de seu respectivo padrão. Todos os picos correspondem à fase α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	70
Figura 24 – Difratoograma de raios X do pó de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sigma Aldrich) e de seu respectivo padrão. Todos os picos correspondem à Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	70
Figura 25 – Distribuição granulométrica das quatro composições após o processamento .....	71
Figura 26 – Diagrama de fases contendo as linhas <i>Liquidus</i> do sistema SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , com a composição das fases líquidas formadas nos quatro compósitos destacada no círculo vermelho .....	72
Figura 27 – Difratoogramas de raios X das composições sinterizadas à 1750°C/1h contendo as fases β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (S) e TiN (T) .....	75
Figura 28 – Difratoogramas de raios X das composições sinterizadas à 1815°C/1h contendo as fases β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (S) e TiN (T) .....	76
Figura 29 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (Elétrons Retroespalhados) das amostras polidas .....	77

Figura 30 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (Elétrons Secundários) das amostras após ataque por plasma .....	78
Figura 31 – Espectro de EDS no ponto A de amostra NSNT-30-1750 .....	79
Figura 32 – Espectro de EDS no ponto B da amostra NSNT-30-1750 .....	79
Figura 33 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura ilustrando uma impressão Vicker existente na amostra NSNT-10-1750, utilizando carga de 98 N, com as diagonais e trincas indicadas .....	80
Figura 34 – Gráfico da dureza Vickers (GPa) em função do percentual em massa de TiN para as duas condições de sinterização .....	81
Figura 35 – Gráfico da tenacidade à fratura ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) em função do percentual em massa de TiN para as duas condições de sinterização .....	82
Figura 36 – Gráfico da resistência à flexão (MPa) em função do percentual em massa de TiN para as duas condições de sinterização .....	84
Figura 37 – Gráfico do ganho de massa ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) em função do tempo de oxidação (h) para compósitos com diferentes percentuais em massa de TiN, sinterizados a $1750^\circ\text{C}$ e oxidados a $1400^\circ\text{C}/64\text{h}$ .....	85
Figura 38 – Gráfico do ganho de massa ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) em função do tempo de oxidação (h) para compósitos com diferentes percentuais em massa de TiN, sinterizados a $1815^\circ\text{C}$ e oxidados a $1400^\circ\text{C}/64\text{h}$ .....	86
Figura 39 – Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a $1750^\circ\text{C}/1\text{h}$ após a oxidação a $1400^\circ\text{C}/64\text{h}$ .....	87
Figura 40 – Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a $1815^\circ\text{C}/1\text{h}$ após a oxidação a $1400^\circ\text{C}/64\text{h}$ .....	88
Figura 41 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (Elétrons Retroespalhados) das amostras oxidadas a $1400^\circ\text{C}/64\text{h}$ .....	89
Figura 42 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da composição NSNT-30-1750 após oxidação a $1400^\circ\text{C}/64\text{h}$ , com os pontos analisados em destaque .....	91
Figura 43 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da composição NSNT-05-1815 após oxidação a $1400^\circ\text{C}/64\text{h}$ , com os pontos analisados em destaque .....	92

## LISTA DE SIGLAS

- BET – Brunauer, Emmett, Teller, desenvolvedores da Teoria de Adsorção Multimolecular
- BSE – Backscattering – Elétrons Retroespalhados
- CVD – Chemical Vapor Deposition – Deposição Química à Vapor
- GPSSN – Gas Pressure Sintering Silicon Nitride - Sinterização com pressão de Gás
- HIPSN – Hot Isostatic Pressed Silicon Nitride - Prensagem isostática a quente
- HPSN – Hot Pressed Silicon Nitride - Prensagem a quente
- $H_v$  – Dureza Vickers
- $K_{IC}$  – Tenacidade à Fratura
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de Emissão de Campo
- NSSN – Normal Sintering Silicon Nitride - Sinterização normal
- PVD – Physical Vapor Deposition – Deposição Física à Vapor
- RBSN – Reaction Bonded Silicon Nitride - Sinterização Reativa
- SE – Secondary Electrons – Elétrons Secundários

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	20
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
<b>3.1 O nitreto de silício</b> .....	21
3.1.1 Estrutura cristalina do nitreto de silício .....	23
<b>3.2 Síntese do nitreto de silício</b> .....	25
3.2.1 Nitretação direta do silício metálico .....	25
3.2.2 Síntese de di-imidas de silício .....	26
3.2.3 Deposição química em fase vapor .....	27
3.2.4 Redução carbotérmica da sílica .....	27
3.2.5 Deposição química por plasma .....	28
<b>3.3 Sinterização de materiais cerâmicos</b> .....	28
3.3.1 Sinterização em estado sólido .....	29
3.3.2 Sinterização por fase vapor .....	31
3.3.3 Sinterização via fase líquida .....	32
3.3.4 Sinterização via líquido reativo .....	34
3.3.5 Sinterização do nitreto de silício .....	34
<b>3.4 Aditivos de Sinterização</b> .....	36
<b>3.5 Técnicas de sinterização para cerâmicas à base de nitreto de silício</b> .....	37
3.5.1 Sinterização normal .....	37
3.5.2 Sinterização com pressão de gás .....	38
3.5.3 Sinterização Reativa .....	39
3.5.4 Prensagem a quente .....	39
3.5.5 Prensagem isostática a quente .....	40
<b>3.6 Propriedades Mecânicas</b> .....	40
3.6.1 Propagação de trincas e mecanismos de tenacificação .....	41
<b>3.7 Nitreto de titânio</b> .....	45
<b>3.8 Compósitos cerâmicos contendo nitreto de silício como matriz</b> .....	47

3.8.1	O Compósito Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -TiN .....	48
<b>3.9</b>	<b>Oxidação do nitreto de silício .....</b>	<b>50</b>
3.9.1	Oxidação do nitreto de silício puro .....	51
3.9.2	Oxidação do nitreto de silício com aditivos de sinterização .....	52
3.9.3	Oxidação do compósito Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -TiN .....	55
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>58</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais .....</b>	<b>58</b>
<b>4.2</b>	<b>Métodos .....</b>	<b>58</b>
4.2.1	Caracterização dos pós de partida .....	58
4.2.2	Processamento dos pós .....	58
4.2.3	Sinterização convencional .....	60
4.2.4	Densidade geométrica e perda de massa .....	61
4.2.5	Densidade hidrostática .....	61
4.2.6	Difração de raios X .....	62
4.2.7	Dureza e tenacidade à fratura .....	62
4.2.8	Resistência à flexão biaxial.....	64
4.2.9	Microscopia eletrônica de varredura .....	65
4.2.10	Resistência à oxidação .....	66
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>67</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização dos pós .....</b>	<b>67</b>
<b>5.2</b>	<b>Estudo da densificação .....</b>	<b>72</b>
<b>5.3</b>	<b>Análise da microestrutura .....</b>	<b>75</b>
<b>5.4</b>	<b>Propriedades mecânicas .....</b>	<b>80</b>
<b>5.5</b>	<b>Resistência à oxidação .....</b>	<b>85</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>93</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>94</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos têm despertado o interesse de muitos setores da engenharia e da indústria em virtude de sua ótima combinação de propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, tais como elevada dureza, alta resistência à abrasão e ao desgaste, baixo coeficiente de expansão térmica e baixas condutividades térmica e elétrica. Dentre esses materiais, os mais utilizados são o óxido de alumínio, óxido de zircônio, carbetos de silício, carbetos de titânio, nitreto de titânio, nitreto de alumínio e o nitreto de silício.

O nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) destaca-se entre os materiais cerâmicos devido às suas ótimas propriedades mecânicas inclusive a altas temperaturas, como elevada dureza e resistência mecânica, além de alta resistência ao choque térmico. Tais propriedades aliadas à baixa densidade permitiram que o mesmo fosse amplamente estudado e utilizado a partir da década de 60, como material estrutural na fabricação de peças de motores, rolamentos e turbinas, meios de moagem, refratários, filtros, sensores magnéticos e termopares <sup>(1,2)</sup>. Além disso, nas últimas décadas, têm-se estudado a biocompatibilidade do material, propriedade que, juntamente com sua elevada estabilidade química e alta resistência ao desgaste, possibilita sua aplicação em implantes dentários e próteses ortopédicas <sup>(3)</sup>.

Alguns fatores impedem o crescimento das aplicações do nitreto de silício, como o alto custo da matéria-prima e seu processamento complexo. Sua tenacidade à fratura também é uma propriedade a ser melhorada, sendo alvo de pesquisas <sup>(1,4,5)</sup>. Para obtenção de corpos cerâmicos com elevadas densidades e ótimas propriedades mecânicas, deve-se partir de pós com reduzidas granulometrias e submetê-los ao processo de sinterização mais adequado para obtenção das propriedades requeridas por determinada aplicação <sup>(5-7)</sup>.

Na sinterização reativa, por exemplo, pós de silício são submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera de nitrogênio, resultando em corpos cerâmicos de nitreto de silício com elevada porosidade e limitadas propriedades mecânicas em altas temperaturas. Outras três técnicas de sinterização

empregadas são a prensagem a quente, prensagem isostática a quente e sinterização sob pressão de gás. Todas minimizam ou até eliminam a utilização de aditivos de sinterização. No entanto, como são técnicas mais complexas e onerosas, elas possuem baixa capacidade de produção e permitem apenas a confecção de peças com geometrias simplificadas <sup>(8,9)</sup>.

Como o nitreto de silício é um material cerâmico covalente, as fortes ligações químicas entre seus átomos e seu baixo coeficiente de difusão impedem a sinterização do material por meio de mecanismos de difusão em estado sólido, tornando difícil a obtenção de corpos cerâmicos com elevadas densidades. Considerando que as cerâmicas não óxidas são suscetíveis à oxidação em altas temperaturas e formam uma camada superficial de sílica, uma forma de promover a sinterização de nitreto de silício sem a necessidade de aplicação de pressão é pelo emprego de aditivos que deverão reagir com a camada superficial de sílica, favorecendo a sinterização do material através da formação de fase líquida <sup>(10)</sup>.

No processo de sinterização via fase líquida, inicialmente ocorre o rearranjo das partículas, formação de fase líquida e a dissolução da fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  na fase líquida, até a saturação. Após esse estágio, ocorre a reprecipitação da fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  na fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que é a fase termodinamicamente mais estável. E por fim, no último estágio da sinterização ocorre a coalescência, caracterizada pelo crescimento dos grãos alongados de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que deve ser controlado para preservação das boas propriedades mecânicas do material <sup>(11)</sup>.

Com o resfriamento, a fase líquida permanece nos contornos de grão do material, como fases cristalinas secundárias e/ou como uma fase vítrea. As características desta fase líquida permitem o controle ou a modificação da microestrutura do material em função do tipo e da quantidade dos aditivos empregados, além da técnica de sinterização utilizada <sup>(12)</sup>.

Dessa forma, os aditivos de sinterização, além de favorecerem a formação de fase líquida, também devem proporcionar a solubilidade do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  na mesma e a solidificação de fases secundárias com alta refratariedade.  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , e óxidos de terras raras <sup>(8,12)</sup> são os óxidos mais utilizados como aditivos de sinterização de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , e podem ser empregados de maneira exclusiva ou combinada.

Estudos mostraram que a utilização unicamente de  $\text{SiO}_2$  como aditivo no  $\text{Si}_3\text{N}_4$  resulta na inibição da transformação de fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  em  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,

gerando grãos menores e esféricos que podem piorar as propriedades mecânicas do material <sup>(10)</sup>. Outros estudos relataram que a adição exclusiva de MgO gera uma fase vítrea com baixo ponto de amolecimento, formada principalmente por MgSiO<sub>2</sub>, atribuindo ao material baixa resistência mecânica em altas temperaturas <sup>(13,14)</sup>. Já a adição de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> assim como dos óxidos de terras raras (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) favorecem a formação de fases secundárias com elevadas propriedades mecânicas a altas temperaturas. Dessa forma, para obtenção de materiais com elevada densidade, é comum adicionar-se ao Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> uma mistura de aditivos, pois a temperatura de formação da fase líquida é menor, quando comparada com materiais com apenas um aditivo de sinterização <sup>(15)</sup>.

Por outro lado, pesquisas também têm mostrado que, mesmo com as diversas combinações de aditivos e técnicas de sinterização, a baixa tenacidade à fratura das cerâmicas de nitreto de silício continua sendo uma limitação para várias aplicações. Assim, buscando-se melhorar as propriedades mecânicas do material para ampliar o potencial em aplicações estruturais, o desenvolvimento de compósitos à base de nitreto de silício tem sido explorado. Os compósitos possuem uma segunda fase como reforço que podem ser particulados, fibras ou *whiskers*. Para que o reforço desempenhe seu papel de forma eficiente, consideram-se algumas características como compatibilidade química e semelhantes coeficientes de expansão térmica <sup>(16)</sup>.

Dentre os compósitos de nitreto de silício, citam-se o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC <sup>(17,18)</sup>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-ZrB<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN <sup>(19-27)</sup>. Este último é bastante atraente para aplicações estruturais e biomédicas, devido a sua alta resistência mecânica, baixa densidade e boas propriedades elétricas. A presença de partículas dispersas de TiN em matriz de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> possibilita a obtenção de materiais com elevada tenacidade à fratura e resistência à flexão, alta dureza, elevada resistência química e ao desgaste e elevada temperatura de fusão <sup>(19,20)</sup>. Além disso, como a fase secundária de TiN apresenta considerável condutividade elétrica, ocorre uma redução na resistividade elétrica do material final, permitindo sua usinagem por descarga elétrica <sup>(21-27)</sup>.

Compósitos Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN podem ser obtidos por diferentes rotas de processamento, podendo basear-se na mistura dos gases SiCl<sub>4</sub>-TiCl<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>, ou pela reação *in situ* a partir de pós de Si, TiN e aditivos de sinterização, proporcionando compósitos de baixo custo, com sinterização facilitada e boas

propriedades mecânicas <sup>(28-32)</sup>. Outras metodologias de processamento e sinterização são estudadas, como a nitretação por redução carbotérmica, que utiliza minerais naturais como matérias-primas, e o processo de pirólise. No entanto, essas técnicas necessitam de instalações e matérias-primas de elevado custo, dificultando a produção de materiais em alta escala <sup>(33)</sup>.

No presente trabalho, compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  foram obtidos por meio da técnica de sinterização convencional, sem aplicação de pressão, utilizando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  como aditivos para viabilizar a formação de fase líquida. O comportamento de sinterização desses compósitos foi investigado pela análise microestrutural e dados de densidade, sendo o desempenho dos materiais finais avaliados pelas propriedades mecânicas e resistência à oxidação.

## 2 OBJETIVOS

Estudo da influência dos teores de TiN na densificação, microestrutura, propriedades mecânicas e comportamento de oxidação de compósitos Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN.

- As composições apresentam diferentes quantidades de TiN (até 30% em massa), usando proporções fixas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% em massa de cada) como aditivos de sinterização.
- Sinterização por meio da técnica convencional (sinterização sem aplicação de pressão): duas temperaturas de patamar, 1750°C/1h e 1815°C/1h.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O nitreto de silício

O nitreto de silício foi o primeiro material dentre os cerâmicos covalentes a ser desenvolvido para aplicações industriais. Os primeiros registros deste material foram relatados por Sainte- Claire Deville e Wohler em 1857 e posteriormente por Weiss e Engelhardt em 1910 <sup>(34,35)</sup>. Ao submeter o silício metálico a um aquecimento de 1320°C em atmosfera rica em nitrogênio, verificou-se a presença de uma camada opaca acinzentada, que foi quimicamente determinada como o nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Estudos mostraram que o material não se fundia como os metais, porém, ao ser aquecido até 1877°C, se decompunha com a vaporização do nitrogênio, resultando novamente em silício metálico. Após um século da descoberta do material, G. G. Delley e colaboradores obtiveram nitreto de silício denso utilizando  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{BeO}_2$  como aditivos de sinterização na prensagem à quente <sup>(36)</sup>.

A utilização de nitreto de silício em setores industriais teve início na década de 50, como tijolos refratários em altos fornos, termopares ou cadinhos empregados na fundição de metais <sup>(34)</sup>. Nos anos 60 iniciou-se o desenvolvimento do material e, pesquisando-se sua obtenção por outras rotas de processamento com variação dos aditivos de sinterização, foram obtidos significativos avanços nas propriedades microestruturais e na densificação do material, o que permitiu sua utilização na confecção de turbinas a gás, principalmente na Inglaterra <sup>(37,38)</sup>.

A partir da década de 1970 diversas nações como Japão, Alemanha, Estados Unidos e Suécia passaram a financiar projetos visando o desenvolvimento do nitreto de silício <sup>(37)</sup>.

As cerâmicas a base de nitreto de silício possuem um conjunto de propriedades bem peculiar, o que permite suas aplicações em diversos segmentos da engenharia. Estes materiais apresentam alta resistência mecânica em elevadas temperaturas e boa resistência ao choque térmico, o que os qualifica para utilização em turbinas a gás, anéis de vedação, aletas e rotores. Estas

propriedades, aliadas à baixa densidade, permitiram sua utilização em partes integrantes de motores automotivos, a partir da década de 80, proporcionando a redução do peso dos motores e gerando economia de combustível e redução da emissão de poluentes. Devido à sua baixa condutividade térmica pode ser aplicado como revestimento da câmara de combustão, minimizando a perda de calor e melhorando o desempenho. Como os materiais à base de nitreto de silício apresentam elevadas propriedades mecânicas também em altas temperaturas, são utilizados na confecção de velas de ignição para diversos tipos de motores, e por apresentarem elevada resistência ao desgaste são empregados em partes móveis como em mancais de rolamentos e extremidades de pistões <sup>(37,39,40)</sup>.

A Tabela 1 enumera as principais propriedades do nitreto de silício.

Tabela 1 – Propriedades do Nitreto de Silício.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor e Unidade</b>
Densidade	3,18 – 3,20 g/cm <sup>3</sup>
Ponto de Fusão	1900°C°
Calor Específico a 298K	98,2 J/mol.K
Condutividade Térmica a 20°C	25 - 36 W/m.K
Expansão Térmica a 20°C	2,8 – 3,2.(10 <sup>-6</sup> /°C)
Resistividade Elétrica a 20°C	10 <sup>14</sup> Ω.cm
Dureza Vickers	16-18 GPa
Módulo de Weibull	15 – 30 MPa
Tenacidade à Fratura	5 – 7,5 MPa
Módulo de Elasticidade	260 - 330 GPa
Coefficiente de Poisson	0,23 – 0,27
Resistência à Flexão	600 – 1200 MPa

Fonte: Adaptado da referência 41.

Por apresentar simultaneamente elevada resistência mecânica em elevadas temperaturas e alta resistência ao desgaste, o material passou a ser utilizado, a partir da década de 80, como ferramenta de corte em processos de usinagem do ferro fundido, aços e ligas de níquel, materiais de dureza mais baixa. Quando comparadas com ferramentas de aço ou carbeto de tungstênio, as ferramentas compostas de nitreto de silício proporcionam um aumento na velocidade de produção devido à maior capacidade de remoção de material. As

ferramentas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  também podem ser utilizadas em operações de usinagem que requerem condições severas e corte ininterrupto <sup>(42-45)</sup>.

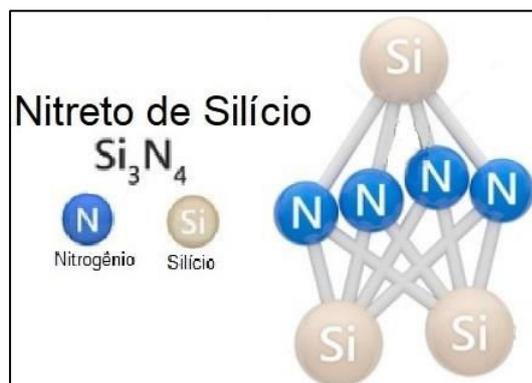
O nitreto de silício possui elevada resistividade elétrica, o que permite sua aplicação como camada isolante em semicondutores, sensores e baterias. Na fabricação de fibras óticas, filme de nitreto de silício com espessura de aproximadamente 3000 nm é utilizado como proteção contra umidade e barreira contra contaminantes em fibras óticas. Os materiais a base de nitreto de silício também possuem aplicações na indústria como revestimentos, membranas e filtros, vidros e vitro-cerâmicas, junções e selos mecânicos aplicados na vedação de bombas de circulação de água em reatores nucleares <sup>(37,45)</sup>.

### 3.1.1 Estrutura cristalina do nitreto de silício

O nitreto de silício é um material cerâmico formado predominantemente por ligações químicas fortes do tipo covalente, onde ocorre o compartilhamento de elétrons entre os átomos. O agrupamento básico destes átomos forma um tetraedro contendo um átomo de silício no centro envolvido por quatro átomos de nitrogênio, que ocupam os vértices do tetraedro. O empilhamento destes tetraedros ocorre de tal forma que cada átomo de nitrogênio realiza o compartilhamento de elétrons com três tetraedros, possuindo, portanto, três átomos de silício como vizinhos mais próximos. Por sua vez os átomos de Si sempre possuem quatro átomos de N como vizinhos mais próximos <sup>(46)</sup>.

A Figura 1 representa os tetraedros e as ligações químicas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Figura 1 – Representação dos tetraedros e das ligações químicas do nitreto de silício.



Fonte: Adaptado da referência 47.

O nitreto de silício apresenta duas fases cristalinas mais estudadas:  $\alpha$  e  $\beta$ . Ambas as fases são hexagonais, apresentando diferenças na simetria e no empilhamento dos planos cristalinos, camadas tetraédricas. A fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> apresenta simetria trigonal em uma sequência de planos cristalinos ABCD, enquanto a fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tem simetria hexagonal estruturada em uma sequência de planos ABAB, possuindo o dobro da largura da célula unitária da fase  $\alpha$ , fato que permite a difusão de átomos no interior da estrutura <sup>(7,8,41)</sup>.

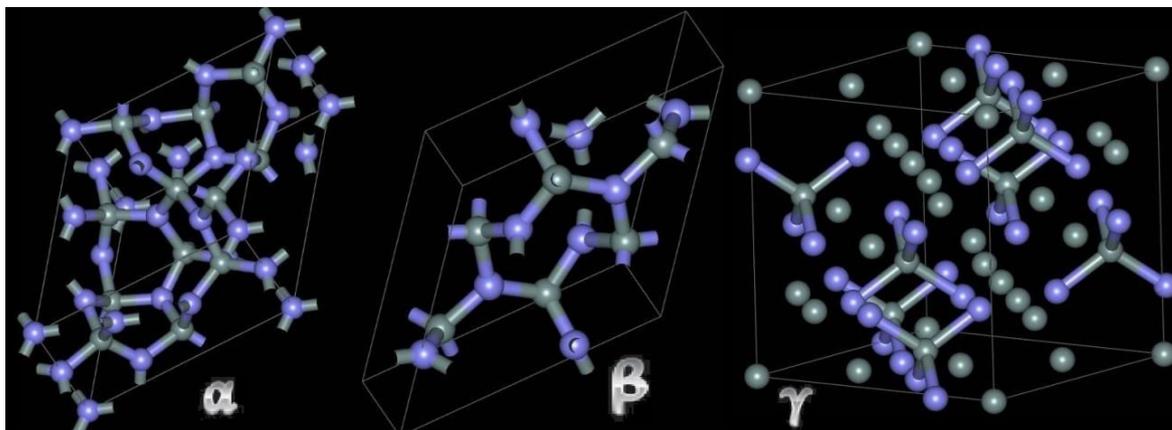
As diferentes estruturas cristalinas geram alterações na morfologia dos grãos após a sinterização - equiaxiais na fase  $\alpha$  e alongados na fase  $\beta$ . Os grãos alongados de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> atuam como reforço na microestrutura do material, promovendo a absorção de energia na deflexão de trincas e proporcionando elevação da tenacidade à fratura do material ( $K_{IC}$ ), normalmente acompanhada de redução da dureza e do módulo de elasticidade <sup>(7,8)</sup>.

Uma terceira fase do nitreto de silício, denominada gama ( $\gamma$ ), possui estrutura cúbica e somente é obtida quando a sinterização do material ocorre em elevadas pressões (maiores que 15 GPa) e temperaturas (2000 K). Tais condições somente são possíveis com técnicas especiais de sinterização, como aquecimento a laser em célula de diamante ou micro-ondas. A estrutura cúbica obtida é semelhante à do nitreto de boro cúbico, do tipo espinélio, onde dois átomos de silício com seis átomos de nitrogênio formam uma coordenação octaédrica e um átomo de silício com quatro de nitrogênio formam uma coordenação tetraédrica <sup>(35,41)</sup>.

Além das fases cristalinas citadas, é possível obter-se filmes finos de nitreto de silício amorfo a partir de misturas gasosas pela técnica CVD ou através de tratamentos térmicos de materiais poliméricos contendo silício e nitrogênio. A fase amorfa ocorre apenas em baixas temperaturas, sendo que acima de 1000 °C se dissocia sendo apenas um composto estequiométrico que possui propriedades semelhantes às das fases cristalinas. Estes filmes finos são empregados na indústria de eletrônicos como material isolante <sup>(35)</sup>.

Na Figura 2, tem-se a representação das três possíveis estruturas cristalinas do nitreto de silício.

Figura 2 — Representação esquemática da estrutura cristalina das três diferentes fases do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ :  $\alpha$  (trigonal),  $\beta$  (hexagonal) e  $\gamma$  (cúbica). As esferas azuis representam os átomos de nitrogênio e as esferas de cor cinza representam os átomos de silício.



Fonte: Adaptado da referência 48.

### 3.2 Síntese do nitreto de silício

Os diferentes processos de síntese do nitreto de silício influenciam diretamente em propriedades relevantes tanto nos pós resultantes como nas peças sinterizadas. Características como tamanho médio de partícula, morfologia das partículas, área de superfície específica, impurezas contidas no pó, teor de oxigênio e carbono na superfície, e o percentual das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , determinam a sinterabilidade e a compressibilidade dos pós, bem como as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos materiais sinterizados <sup>(49,50)</sup>.

Os principais processos de obtenção do nitreto de silício são: nitretação direta do silício, síntese de di-imida de silício, deposição química em fase vapor, redução carbotérmica da sílica, deposição química por plasma, reações induzidas por laser e pirólise de compostos orgânicos de silício <sup>(35)</sup>. A seguir são descritos os principais métodos de síntese do nitreto de silício.

#### 3.2.1 Nitretação direta do silício metálico

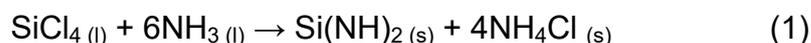
Este é o método mais antigo e comumente empregado na produção de pós de nitreto de silício. O pó do silício metálico com granulometria inferior a  $10\mu\text{m}$  é submetido à calcinação em atmosfera de  $\text{NH}_3$  ou  $\text{N}_2\text{H}_2$ , em temperaturas

entre 1200°C e 1400°C. O controle desta temperatura é de suma importância, visto que nesta faixa de temperatura próxima do ponto de fusão do silício (1412°C) e na presença de fase líquida, inicia-se a transformação da fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A reação de nitretação das partículas do pó ocorre lentamente, da superfície para o seu interior. Neste estágio, uma alteração na pressão parcial de oxigênio pode retardar ainda mais a nitretação, pois o oxigênio livre reage com as partículas de silício formando uma camada de sílica. Os pós provenientes deste tipo de processo normalmente possuem contaminantes como ferro, cloro e flúor, oriundos principalmente da etapa de moagem dos aglomerados. Tal fato implica na restrição da utilização desta matéria prima, aplicada principalmente como refratário <sup>(13,35)</sup>.

Uma otimização do processo é obtida por meio da nitretação do pó de silício em um forno tubular rotativo, onde o processo é mais rápido, a reação exotérmica é mais controlada e o superaquecimento é minimizado. Os pós resultantes possuem menor granulometria e melhorias na sinterabilidade e na microestrutura final dos corpos cerâmicos <sup>(51)</sup>.

### 3.2.2 Síntese de di-imidas de silício

Neste processo a obtenção do nitreto de silício ocorre a partir de alguns processos químicos. No primeiro processo, uma solução de tetracloreto de silício reage com amônia líquida, gerando Si(NH)<sub>2</sub>, diimida de silício, com cloreto de amônio, conforme a Equação 1 <sup>(13)</sup>.



O cloreto de amônio (4NH<sub>4</sub>Cl) é então separado realizando-se lavagens e filtrações. A di-imida de silício é calcinada para a obtenção do nitreto de silício e amônia, como descrito na Equação 2 <sup>(13)</sup>.

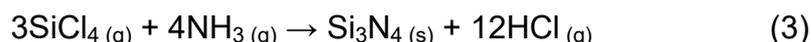


Este método apresenta como resultado pós de nitreto de silício com partículas equiaxiais e de baixa granulometria, elevada pureza, alta área de superfície específica <sup>(13)</sup>.

Outras rotas químicas para a síntese das di-imidas de silício também são adotadas substituindo-se a reação entre os dois líquidos da Equação 1, por meio do borbulhamento do tetracloreto de silício com nitrogênio gasoso através da amônia líquida a 0°C. Outra rota dá-se pela reação da amônia gasosa com tetracloreto de silício líquido ou tetracloreto de silício em solução com solventes orgânicos a 0°C <sup>(35)</sup>.

### 3.2.3 Deposição química em fase vapor

Este processo é semelhante ao de síntese das di-imidas de silício, descrito anteriormente. O processo CVD (*chemical vapour deposition*) é utilizado para a produção de filmes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. São utilizados como reagentes iniciais o tetracloreto de silício e a amônia, ambos na fase gasosa. Em temperaturas de aproximadamente 800°C a mistura gasosa reage formando pós de nitreto de silício amorfo, conforme a Equação 3 <sup>(13)</sup>.

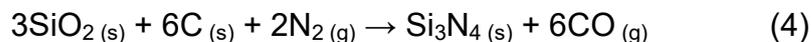


O pó de nitreto de silício amorfo é então calcinado a temperaturas entre 1300°C e 1500°C para remoção do cloreto de amônia e cristalização do nitreto de silício. Este processo apresenta baixo custo, oferece pós de alta pureza e com partículas alongadas <sup>(13,52)</sup>.

### 3.2.4 Redução carbotérmica da sílica

Neste processo de síntese do  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, submete-se uma mistura de pós finos de sílica e carbono ao tratamento térmico (1450°C) em atmosfera de nitrogênio, removendo-se o gás carbônico excedente e prevenindo a formação de

produtos indesejáveis como o carbeto de silício e os oxinitretos. A reação descrita ocorre conforme indicado na Equação 4 <sup>(13)</sup>.



Na mistura inicial de pós pode-se acrescentar uma pequena quantidade de pó de nitreto de silício cristalino para controlar o tamanho e a morfologia das partículas sintetizadas e induzir o crescimento cristalino destes novos grãos ao seu redor. Após a síntese, os pós de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  são descarbonizados sob aquecimento a 650°C, ao ar. Em seguida realiza-se a moagem dos pós para desaglomeração e redução do tamanho de partícula <sup>(13,52)</sup>.

### 3.2.5 Deposição química por plasma

Na deposição química por plasma, tetracloreto de silício é adicionado a vapores ativados por plasma, onde sofre uma decomposição térmica e reage com amônia. Após um rápido resfriamento com condições controladas, ocorre a formação de finos pós de nitreto de silício amorfo, com partículas esféricas, elevada área de superfície específica e tamanho médio de grão entre 30 e 40nm.

A fim de remover o tetracloreto de amônio e o ácido clorídrico resultantes da reação, efetua-se a calcinação do pó em temperaturas entre 500°C e 1000°C, por um período de 4 a 10 horas, em atmosfera de nitrogênio <sup>(13)</sup>.

## 3.3 Sinterização de materiais cerâmicos

Após a conformação, os pós cerâmicos são submetidos ao processo de sinterização - um tratamento térmico onde ocorre a densificação dos corpos cerâmicos por meio da união de partículas que se dá pelo transporte de massa, resultando em uma estrutura coerente e predominantemente sólida <sup>(50)</sup>. O processo atribui aos corpos cerâmicos a melhoria de diversas propriedades diretamente ligadas ao aumento da densificação do material, como resistência mecânica e ao desgaste, dureza e tenacidade à fratura <sup>(49)</sup>.

Para controle do processo de sinterização, diversos parâmetros devem ser observados, como a taxa de aquecimento, a temperatura, o tempo, a pressão e a atmosfera de sinterização. Também devem ser consideradas algumas propriedades, como a densidade do compacto, além da morfologia e o tamanho das partículas <sup>(49)</sup>.

A sinterização dos materiais cerâmicos ocorre através de diferentes processos conforme o tipo de material, destacando-se a sinterização no estado sólido, sinterização por fase vapor e sinterização via fase líquida.

### 3.3.1 Sinterização em estado sólido

Na sinterização no estado sólido todo o processo de densificação do material cerâmico ocorre através de diferentes mecanismos de difusão. Com a energia fornecida pelo aquecimento, as partículas se unem formando uma região de contato chamada de pescoço, com elevado gradiente de curvatura. A redução da energia superficial total no sistema é a força motriz que favorece a migração dos átomos para a região do pescoço, gerando a redução da área de superfície do pó e retração inicial inferior a 3% <sup>(49,50,53)</sup>.

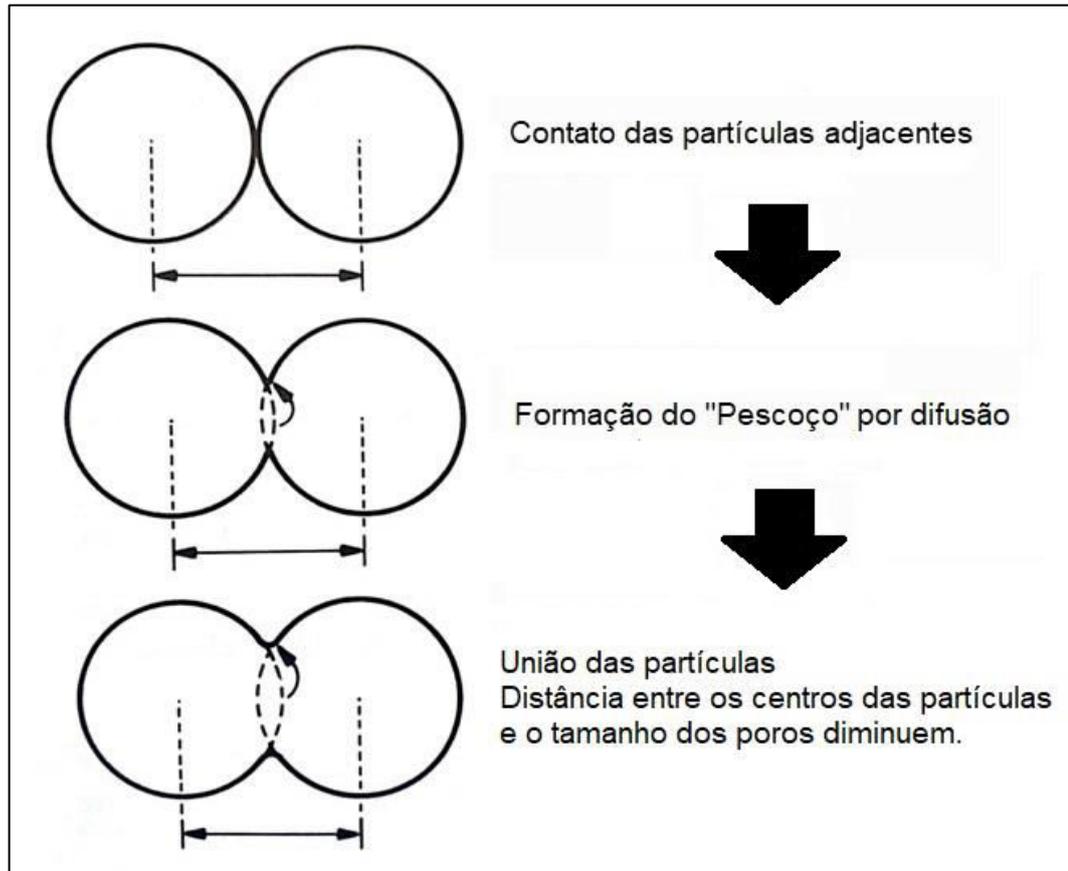
A difusão é o transporte de átomos e vacâncias (defeitos no interior ou na superfície das partículas) com destino ao pescoço, sendo proveniente de três regiões distintas: superfície, contornos de grãos e volume do material. Destas três vias condutoras de massa, apenas a difusão no volume densifica efetivamente o material, inclusive com a eliminação da porosidade, enquanto os demais tipos de difusão contribuem apenas para o crescimento do pescoço entre duas partículas. Cada um destes processos de difusão possui uma contribuição significativa para o processo de sinterização, desde que diminuam a energia livre do sistema <sup>(53,54)</sup>.

A sinterização no estado sólido pode ser dividida em três fases: inicial, intermediária e final. Na fase inicial, conforme descrito anteriormente, ocorre a união das partículas com a formação do pescoço. As partículas se atraem por forças de ligação fracas, como as forças de Van de Waals, proporcional à distância das partículas. Com o acréscimo da temperatura, cresce também o número de partículas que se unem formando outras regiões de pescoço. E, por

conta do tamanho ainda reduzido, cada pescoço cresce de forma independente, colaborando para a redução da porosidade <sup>(55,56)</sup>.

A Figura 3 ilustra o transporte de material por difusão no estado sólido.

Figura 3 – Ilustração do transporte de material por difusão no estado sólido.



Fonte: Adaptado da referência 50.

Na fase intermediária a taxa de densificação aumenta. As propriedades do material sinterizado dependerão fortemente dos contornos de grãos e da morfologia dos poros. Durante esta fase idealmente ocorre o arredondamento dos poros, a densificação e o crescimento dos grãos <sup>(8,49,55)</sup>.

Na fase final da sinterização, ocorre o crescimento dos grãos. A velocidade deste crescimento é determinante para a densificação do material, visto que os poros que estiverem próximos aos contornos de grão serão eliminados, enquanto os poros distantes dos contornos de grão serão aprisionados no interior do grão, reduzindo a densificação e piorando as propriedades mecânicas. Para melhor densificação, a velocidade do crescimento de grãos deve ser controlada <sup>(50,55)</sup>.

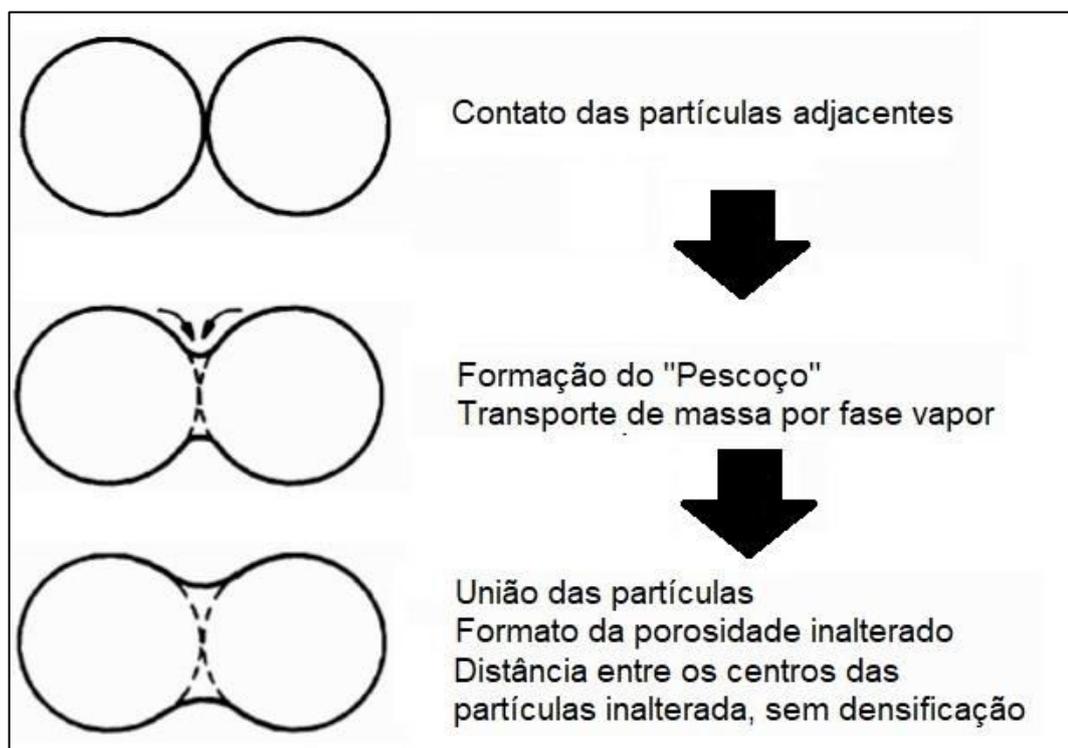
Para que o processo de sinterização em estado sólido apresente um desempenho satisfatório é necessário que os pós utilizados na confecção dos corpos de prova sejam finos e a temperatura de processo seja elevada, induzindo o aumento da difusão atômica. Este método é utilizado em materiais cerâmicos ferromagnéticos ou provenientes de óxidos, como a alumina e a zircônia <sup>(57)</sup>.

### 3.3.2 Sinterização por fase vapor

Neste processo de sinterização o transporte de matéria ocorre a partir da superfície das partículas, que possuem alta pressão de vapor e raio de curvatura positivo. A matéria se dirige à região de contato entre duas partículas, o pescoço, utilizando a diferença de pressão de vapor entre as duas regiões como força motriz. Quanto menor o tamanho das partículas, maior será o raio de curvatura positivo e conseqüentemente maior será a força motriz para o processo de transporte de massa por fase vapor <sup>(49,50)</sup>.

O processo de sinterização por fase vapor é descrito na Figura 4.

Figura 4 – Ilustração das etapas do processo de sinterização por fase vapor.



Fonte: Adaptado da referência 50.

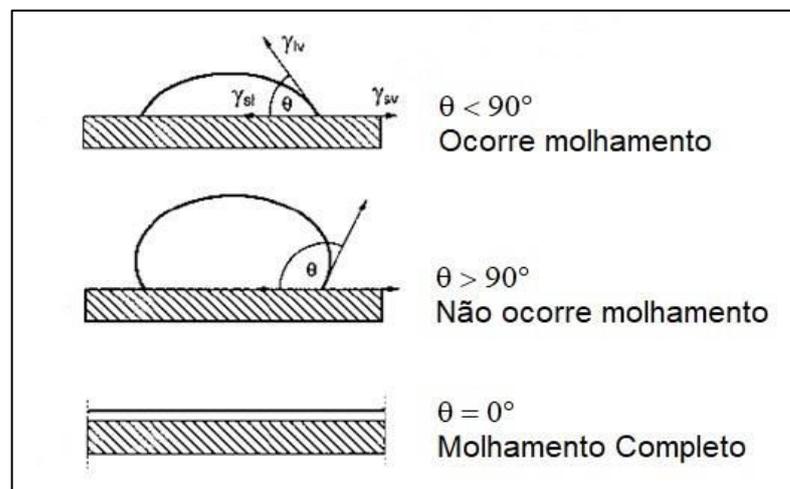
O processo de sinterização por fase vapor modifica a morfologia da porosidade, bem como permite a união entre partículas vizinhas. Apesar disto, o processo não colabora diretamente para a densificação do material, sendo necessários outros mecanismos que realizam o transporte de massa do interior da partícula até o pescoço ou também o transporte de poros para a proximidade dos contornos de grão, a fim de promover a densificação do material <sup>(50,55)</sup>.

### 3.3.3 Sinterização via fase líquida

Quando os materiais são formados predominantemente por ligações químicas covalentes, a sinterização dificilmente ocorre por estado sólido, visto que estes materiais apresentam baixo coeficiente de difusão e baixa mobilidade atômica. A formação de uma fase líquida acelera o processo de sinterização. Para que isto ocorra é necessária a presença de líquido na temperatura de sinterização, com boa molhabilidade (ou baixo ângulo de contato) do líquido no sólido e boa solubilidade do líquido no sólido. A taxa de sinterização via fase líquida é controlada pelo tamanho de partícula e por propriedades do líquido formado, como sua viscosidade e tensão superficial, que também são dependentes da composição do líquido e da temperatura de sinterização <sup>(49,50,55)</sup>.

A Figura 5 ilustra as condições para que ocorra o molhamento do líquido na superfície sólida, correlacionando-as com o ângulo de contato.

Figura 5 – Relação entre ângulo de contato e molhabilidade do líquido no sólido.

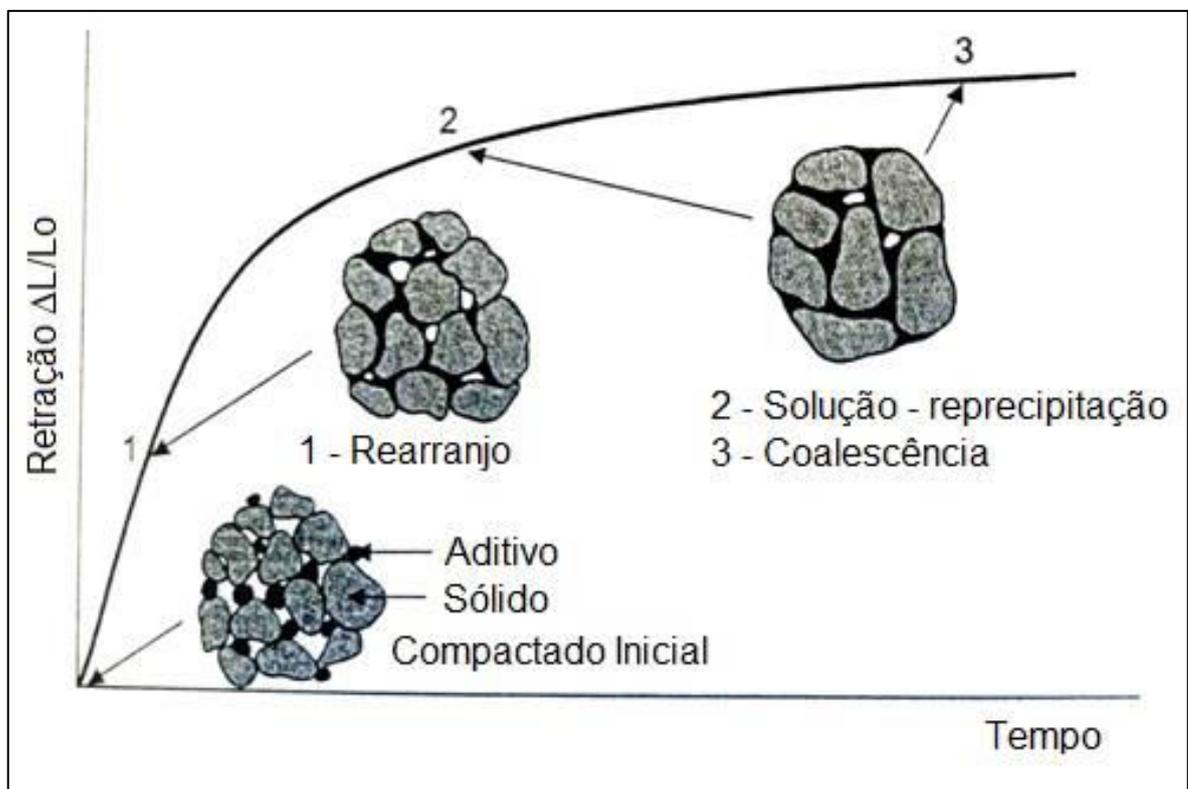


Fonte: Adaptado da referência 58.

Antes da formação do líquido, que geralmente possui composição eutética, ocorre o transporte de massa no estado sólido por conta do gradiente de composição química no material, iniciando a densificação. O resultado final da sinterização dependerá da quantidade de fase líquida presente no processo e da molhabilidade do líquido no sólido <sup>(49,50,55)</sup>.

A Figura 6 ilustra as três etapas da sinterização que ocorrem na fase líquida, correlacionando-as com a retração e o tempo de sinterização.

Figura 6 – Etapas da sinterização via fase líquida.



Fonte: Adaptado da referência 58.

A sinterização por fase líquida pode ser dividida em três etapas distintas, sendo que cada uma delas contribui diretamente para a densificação do material: rearranjo das partículas, solução - reprecipitação e coalescência <sup>(49,50,55)</sup>.

Na primeira etapa, tanto líquido como sólido são rearranjados e ocorre um aumento exponencial da densidade devido às forças de capilaridade que o líquido exerce sobre o sólido. Desta maneira o líquido facilita o empacotamento das partículas sólidas, reduzindo a porosidade <sup>(8,50)</sup>.

Na segunda etapa, ocorre a aproximação do centro das partículas, por conta da dissolução de seus pontos de contato. Pela presença de diferentes tamanhos de partículas, ocorre um gradiente de concentração no líquido, gerando o transporte de massa das partículas menores para as maiores, englobando-as. A densificação ocorre pela acomodação dos grãos que preenchem o espaço com a melhor compactação possível <sup>(8,50)</sup>.

Na última etapa, chamada de coalescência, ocorre a lenta densificação da estrutura sólida, por conta dos diversos pontos de contato entre as superfícies. A porosidade residual final é eliminada por difusão <sup>(8,49,50,55)</sup>.

#### 3.3.4 Sinterização via líquido reativo

Assim como na sinterização via fase líquida, neste tipo de sinterização também há a presença de um líquido que facilita o processo de densificação do material. Ao longo da sinterização a composição química deste líquido se altera para aumentar sua solubilidade no sólido, podendo ser totalmente consumido durante o processo. Neste tipo de sinterização o material pode apresentar boas propriedades em elevadas temperaturas, pois diferentemente da sinterização via fase líquida, não há a formação de uma fase secundária proveniente da solidificação do líquido <sup>(49,50)</sup>.

#### 3.3.5 Sinterização do nitreto de silício

Para obtenção de corpos cerâmicos densos de nitreto de silício algumas condições são necessárias: pós de partida com baixa granulometria; elevada temperatura e pressão positiva durante a sinterização; utilização de uma camada protetora de pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para estabilização das pressões parciais de equilíbrio; utilização de aditivos que contribuam para a formação de fase líquida durante o processo de sinterização <sup>(49,59-61)</sup>.

Assim como descrito no Item 3.3.3 Sinterização via fase líquida, a sinterização do nitreto de silício pode ser dividida em três etapas: rearranjo das partículas, dissolução-reprecipitação e coalescência <sup>(8)</sup>.

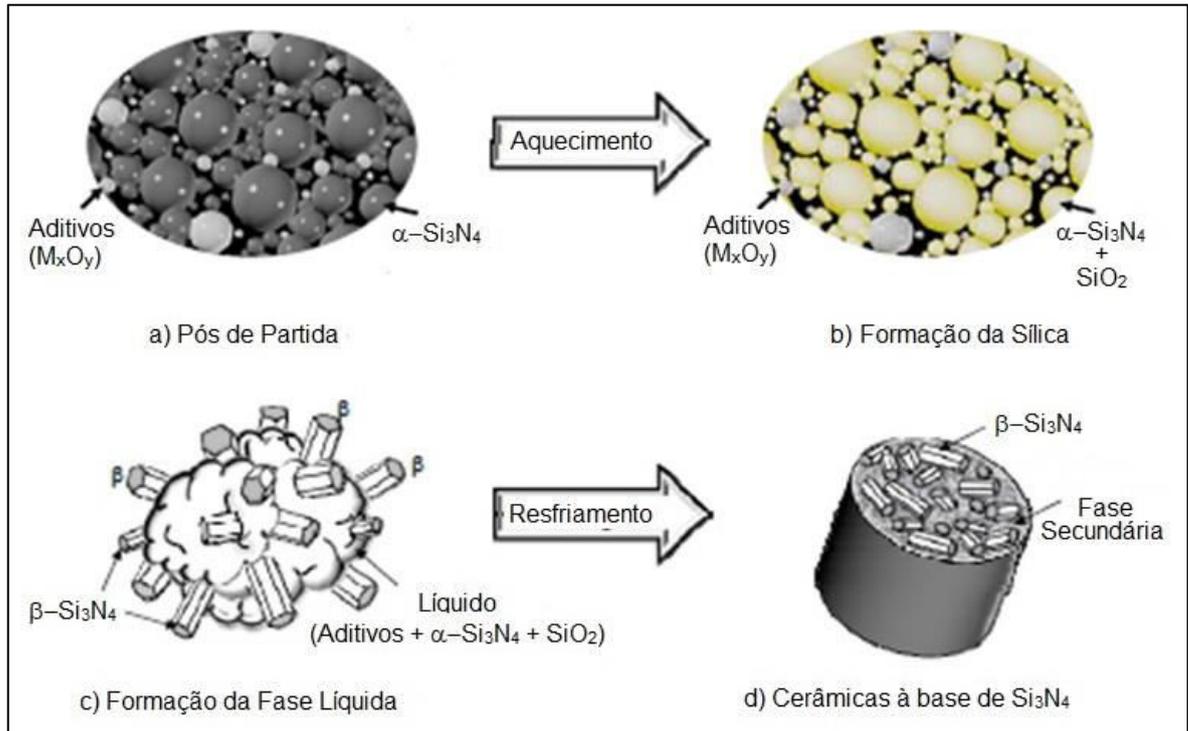
Na primeira etapa, tem-se a formação do líquido a partir da reação entre a sílica presente na superfície do pó de nitreto de silício e os aditivos de sinterização. O evento ocorre entre 1100°C e 1500°C, e a composição do líquido dependerá dos aditivos empregados. O líquido formado atua como um lubrificante, permitindo que as partículas de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  escorreguem umas sobre as outras por conta de forças atrativas como a pressão de capilaridade, culminando com a formação de regiões preenchidas por líquido localizadas entre as partículas. Estas se aproximam buscando o melhor empacotamento, até que estejam separadas por um fino filme de líquido <sup>(49,62,63)</sup>.

Nos pontos de contato entre as partículas ocorre a densificação por conta do achatamento dos contatos. Nestas regiões há uma forte tensão devido às forças capilares no líquido, provocando a difusão dos átomos de silício e de nitrogênio, que antes estavam dissolvidos no líquido e deixam esta região de alta solubilidade. A seguir ocorre a saturação do líquido contendo  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , iniciando a segunda etapa do processo com a precipitação da fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , termodinamicamente mais estável que a fase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Neste estágio da sinterização a solubilidade do sólido no líquido é muito importante, atuando como a força motriz do processo. Algumas técnicas de sinterização permitem a aceleração da etapa de dissolução-reprecipitação por meio da aplicação de pressão externa <sup>(8,64,65)</sup>.

A densidade final do material é determinada pelas duas primeiras etapas da sinterização das cerâmicas à base de nitreto de silício, considerando-se importantes variáveis de processo o volume de líquido presente na sinterização, a solubilidade do sólido e a molhabilidade do sólido pelo líquido <sup>(8)</sup>.

A coalescência é o último estágio da sinterização das cerâmicas à base de nitreto de silício. Nesta fase, ocorre o crescimento dos grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , visando a redução da energia de superfície. Desta forma, os grãos menores se dissolvem para favorecer o crescimento dos grãos maiores. Para que as propriedades finais do material sejam interessantes é conveniente que a razão de aspecto dos grãos, ou seja, a relação entre o comprimento e o diâmetro do grão, seja elevada. Após a sinterização, a microestrutura final do material apresenta grãos alongados de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  envolvidos por uma fase secundária que preenche os contornos de grão e os pontos triplos <sup>(8,54)</sup>. A Figura 7 descreve o processo de sinterização das cerâmicas à base de nitreto de silício.

Figura 7 – Etapas da sinterização das cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com aditivos de sinterização.



Fonte: Adaptado da referência 66.

### 3.4 Aditivos de Sinterização

A escolha dos aditivos utilizados na sinterização do nitreto de silício é uma etapa muito importante para a obtenção de corpos cerâmicos com elevada densidade e boas propriedades mecânicas. Como visto anteriormente no item 3.3.5, a sílica reage com os aditivos de sinterização formando a fase líquida que promoverá a sinterização. Desta maneira, algumas propriedades deste líquido se fazem importantes: primeiramente o líquido formado não deve contribuir para a decomposição do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; sua formação deve ocorrer em temperatura adequada dentro do sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-óxido}$ ; deve possuir estabilidade em elevadas temperaturas, alta solubilidade e molhabilidade do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  no líquido; resultar em fase secundária com elevada temperatura de amolecimento. A composição química e a quantidade de aditivos empregados influenciam diretamente a temperatura na qual se inicia a densificação e a taxa de sinterização. Também determinam a morfologia dos grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  e as propriedades dos contornos de grãos, principalmente em altas temperaturas <sup>(8,59)</sup>.

Dentre todos estes aditivos os mais utilizados são o MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os óxidos de terras raras também têm sido amplamente estudados, por proporcionarem a formação de materiais com alta densidade e boas propriedades mecânicas em elevadas temperaturas. Nota-se que a presença de uma mistura de aditivos reduz a temperatura de sinterização do nitreto de silício, colaborando para o aumento da densificação. A mistura de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com um óxido de terra rara, por exemplo, proporciona um aumento da quantidade de fase líquida na sinterização, pois esta mistura de aditivos apresenta uma menor temperatura eutética <sup>(12,13,15,66-68)</sup>.

### 3.5 Técnicas de sinterização para cerâmicas à base de nitreto de silício

Como já mencionado anteriormente, as técnicas mais usadas no processamento das cerâmicas à base de nitreto de silício são: sinterização normal (*pressureless sintering* ou *normal sintering silicon nitride* – NSSN) também chamada de convencional ou sem pressão; sinterização com pressão de gás (*gas pressure sintering* – GPSSN); sinterização reativa (*reaction-bonded silicon nitride* - RBSN); prensagem a quente (*hot-pressed silicon nitride* – HPSN); prensagem isostática a quente (*hot isostatic pressed silicon nitride* - HIPSN). Cada uma das técnicas é detalhada a seguir <sup>(8,49)</sup>.

#### 3.5.1 Sinterização normal

Realizada em fornos com atmosfera de nitrogênio, ocorre em temperaturas entre 1700°C e 1800°C, possibilitando a confecção de peças com formatos complexos a um baixo custo. As variáveis deste processo favorecem a formação de uma fase líquida composta principalmente pelos aditivos de sinterização, utilizados em maiores quantidades nesta técnica. Como a pressão utilizada neste processo é positiva, porém baixa, a força motriz dominante neste processo é a redução da energia superficial, o que requer a utilização de pós com elevada área de superfície específica <sup>(34)</sup>.

Em temperaturas superiores a 1700°C a dissociação do nitreto de silício é um importante fator limitante, ocorrendo também perda de massa e redução da densificação. Para se evitar estes efeitos indesejáveis realiza-se o equilíbrio das pressões de vapor, envolvendo os corpos cerâmicos com uma cama protetora composta por pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou da mesma composição química das amostras sinterizadas. Com este processo de sinterização obtêm-se corpos cerâmicos com até 99% da densidade teórica. Como o processo requer uma maior quantidade de aditivos óxidos para a formação da fase líquida, os mesmos podem piorar as propriedades mecânicas dos materiais obtidos <sup>(49)</sup>.

### 3.5.2 Sinterização com pressão de gás

Nesta técnica de sinterização uma pressão de nitrogênio entre 0,2 e 10 MPa é inserida no processo impedindo a dissociação do nitreto de silício e permitindo sua sinterização em elevadas temperaturas, obtendo-se peças cerâmicas de formato complexo com elevada densidade e alta tenacidade à fratura <sup>(44, 69)</sup>.

As elevadas temperaturas de sinterização utilizadas neste processo favorecem a completa transformação de fase de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  para  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ainda no estágio intermediário da sinterização, sendo que na fase final da sinterização os grãos pequenos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  são absorvidos para gerarem grãos maiores, resultando em uma microestrutura com grãos alongados de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  em uma matriz fina. Por conta do rápido resfriamento a quantidade de aditivos empregada no processo é menor e somando-se este fator à microestrutura favorável têm-se materiais com melhores propriedades mecânicas. A técnica também favorece a utilização de compostos refratários como aditivos, aumentando o ponto de amolecimento da fase vítrea intergranular e aumentando as propriedades mecânicas em elevadas temperaturas <sup>(70-74)</sup>.

### 3.5.3 Sinterização Reativa

A técnica utiliza pós de silício de alta pureza como material de partida. Peças com formatos complexos são obtidas pelo método de conformação mais adequado à sua geometria e aplicação. A seguir realiza-se uma pré-sinterização em atmosfera inerte à aproximadamente 1200°C para aumento da resistência mecânica e acabamento final das peças cerâmicas. A nitretação do silício ocorre em temperaturas em torno de 1420°C, em forno com atmosfera de nitrogênio. As peças cerâmicas sinterizadas possuem elevada porosidade, entre 10 e 20%, fator que prejudica suas propriedades mecânicas, restringindo-os à sua aplicação principal como material refratário. A técnica apresenta baixo custo, alta reprodutibilidade e baixa retração, possibilitando a produção de peças com boa exatidão dimensional <sup>(49,65,75)</sup>.

### 3.5.4 Prensagem a quente

Nesta técnica de sinterização a mistura de pós de nitreto de silício juntamente com os aditivos de sinterização é inserida em uma matriz de grafite lubrificada com nitreto de boro, sendo submetida simultaneamente ao aquecimento (com patamares entre 1650°C e 1800°C, que duram entre 1 e 4 horas) e à aplicação de pressão uniaxial (15 a 30 MPa). Os corpos cerâmicos obtidos à partir desta técnica de sinterização possuem elevada dureza, porém como a pressão aplicada é uniaxial, estas propriedades são anisotrópicas por conta do crescimento preferencial dos grãos alongados de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na direção perpendicular à pressão aplicada. Como o processo se inicia com a mistura de pós, a densidade inicial é muito baixa, resultando em corpos cerâmicos com elevada retração linear, próxima de 25%. Outras desvantagens da técnica são o elevado custo, a baixa capacidade de produção e a obtenção apenas de peças com formatos simplificados <sup>(65,70,75)</sup>.

### 3.5.5 Prensagem isostática a quente

Nesta técnica de sinterização, os corpos cerâmicos pré-sinterizados são submetidos simultaneamente a aquecimento e pressão isostática entre 100 MPa e 200 MPa, realizada por um gás inerte. Com a utilização desta técnica é possível reduzir ou eliminar os aditivos de sinterização e produzir materiais com elevadas densidades e propriedades isotrópicas.

A pressão de gás é utilizada para melhoria da densificação de pós previamente compactados ou corpos cerâmicos porosos. Também é aplicada para a remoção de porosidade residual de peças sinterizadas. Corpos cerâmicos que são previamente confeccionados por qualquer técnica de conformação ou produzidos por sinterização reativa são submetidos à prensagem isostática a quente para melhoria da densificação e redução da porosidade aberta. Nestes casos há a necessidade de encapsulamento das amostras antes da prensagem isostática a quente para a obtenção da densificação total. A sílica presente na superfície das partículas de nitreto de silício atua como um aditivo de sinterização, fundindo-se durante o aquecimento. As amostras devem ser encapsuladas com um vidro à prova de gás que amoleça na temperatura de sinterização, transmitindo a pressão externa de gás de maneira uniforme por todo o pó compactado. Quando corpos cerâmicos são submetidos à sinterização normal e possuem densidade acima de 95%, realiza-se a prensagem isostática a quente para eliminação da porosidade residual (fechada), não sendo necessário o encapsulamento das amostras. Como desvantagens a técnica apresenta o elevado custo, a baixa capacidade de produção e o complexo encapsulamento das amostras <sup>(34,35)</sup>.

## 3.6 Propriedades Mecânicas

Os materiais cerâmicos são empregados em diversas aplicações estruturais em virtude de suas propriedades mecânicas, superiores às de outras classes de materiais <sup>(50)</sup>. Diversos fatores influenciam as propriedades mecânicas das cerâmicas à base de nitreto de silício, dentre eles pode-se destacar <sup>(76-77)</sup>:

- Processamento do material: o processo de moagem e secagem influencia diretamente na distribuição do tamanho de grãos dos corpos sinterizados, na morfologia dos mesmos e conseqüentemente na microestrutura final do material. De um modo geral, quanto menor o tamanho de grão, melhores serão as propriedades mecânicas do material <sup>(76-77)</sup>.
- Processo de sinterização: atua diretamente sobre a densidade relativa do material e também na morfologia dos grãos. Como o processo de sinterização determina a densidade, também influencia a porosidade do material. Quanto maior a porosidade, piores serão as propriedades mecânicas do material, pois a porosidade aumenta a concentração de tensões localizadas e reduz a área útil que será submetida à sollicitação mecânica <sup>(78)</sup>.
- Quantidade e composição dos aditivos de sinterização: O aumento da quantidade de aditivos de sinterização acarreta uma redução das propriedades mecânicas do material, visto que a fase secundária formada por eles nos contornos de grãos do  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  apresenta menor dureza, resistência mecânica e tenacidade à fratura. A adição de MgO por exemplo deteriora as propriedades mecânicas em elevadas temperaturas, em virtude do baixo ponto de amolecimento das fases intergranulares formadas com o magnésio. Os óxidos de terras raras quando aplicados como aditivos proporcionam fases vítreas com boas propriedades mecânicas inclusive em elevadas temperaturas. Uma mistura de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  proporciona fases intergranulares com elevada refratariedade <sup>(11-15)</sup>.

### 3.6.1 Propagação de trincas e mecanismos de tenacificação

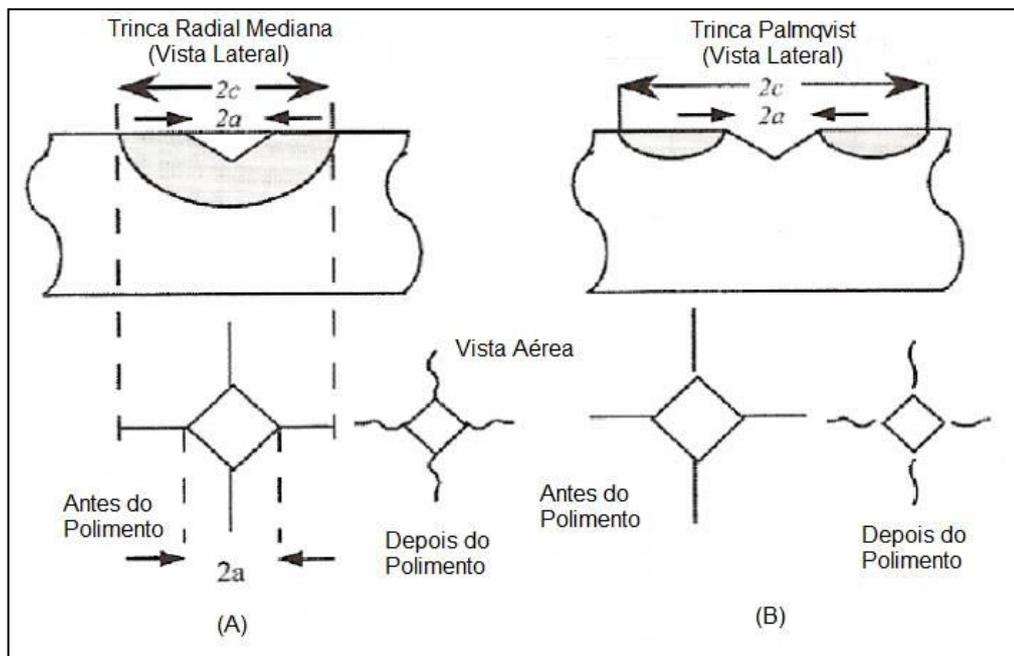
O comportamento de propagação das trincas influencia as propriedades mecânicas das cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . As trincas se originam principalmente de tensões localizadas no material. A preparação de amostras para os ensaios de propriedades mecânicas, ou seja, o lixamento, o polimento e o acabamento final, já induzem a formação de trincas no material. A presença de uma fase secundária com coeficiente de expansão térmica ou propriedades elásticas muito diferentes da matriz pode concentrar tensões localizadas que

também originam trincas, assim como o crescimento excessivo de grãos que apresentam anisotropia no coeficiente de expansão térmica. Tais defeitos reduzem consideravelmente a resistência à fratura dos corpos cerâmicos <sup>(79-80)</sup>.

Durante a realização do ensaio de Dureza Vickers para avaliação da tenacidade à fratura avaliam-se as trincas existentes nos vértices da impressão deixada pelo penetrador. O formato agudo do penetrador implica na formação de tensão residual mesmo após o contato com o material avaliado. Esta tensão residual é responsável pela formação das trincas durante a retirada do penetrador e continuará influenciando-as após o término da medida <sup>(81-82)</sup>.

No caso da Dureza Vickers, dois sistemas de trincas podem se formar no material cerâmico. Na trinca Radial Mediana o campo de tensões é gerado por uma força elástica durante a aplicação da carga (carregamento), resultando no crescimento da trinca. Durante o recuo do penetrador (descarregamento) uma força plástica é responsável pela propagação superficial da trinca. No sistema de trincas Palmqvist ocorre, durante o carregamento, o aparecimento de uma região localizada associada à deformação plástica devido ao contato do penetrador, com a formação de trincas paralelas ao eixo de aplicação da carga <sup>(83-84)</sup>. A Figura 8 ilustra os dois sistemas de trincas possíveis para Dureza Vickers.

Figura 8 – Ilustração dos dois sistemas de trinca gerados no ensaio de Dureza Vickers. (A) Trinca Radial Mediana e (B) Trinca Palmqvist.

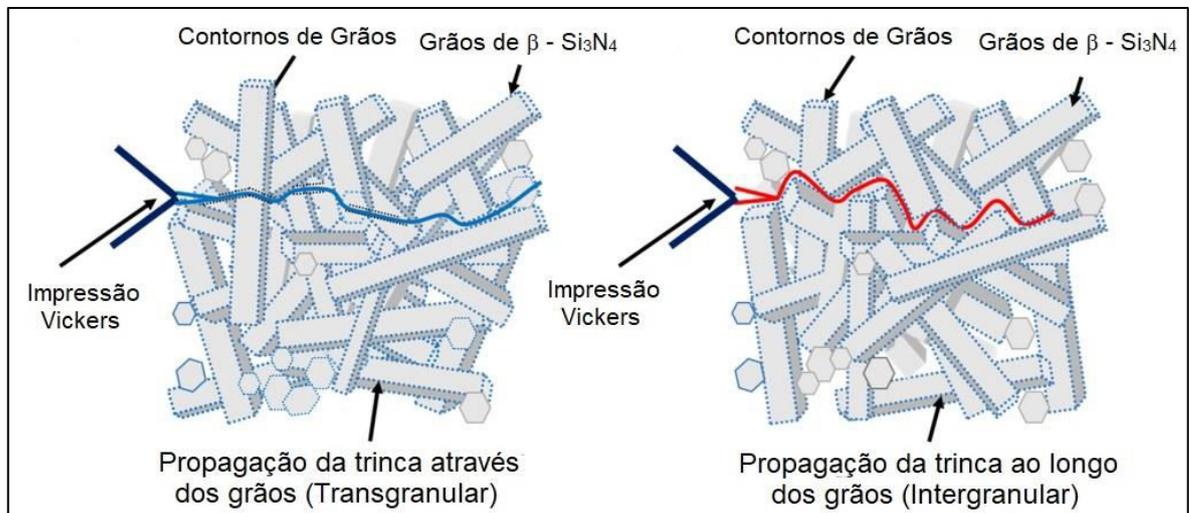


Fonte: Adaptado da referência 85.

A fratura de um corpo cerâmico ocorre quando o mesmo é submetido a uma tensão e se parte em dois ou mais pedaços. Quando a propagação da trinca ocorre ao longo dos contornos de grão, a fratura é chamada de intergranular. Quando a propagação ocorre através dos grãos é denominada transgranular. Para que o material apresente maior tenacidade à fratura é necessário que as fraturas sejam intergranulares, pois esta demanda maior energia para propagação da trinca. Para que este tipo de trinca seja preferencial é necessário que o nitreto de silício possua grãos alongados com alta razão de aspecto, ou seja, o comprimento dos grãos é muito maior que seu diâmetro. Os grãos alongados exigem que a trinca percorra um maior caminho para se propagar, porém um crescimento exagerado destes grãos pode acarretar a formação de defeitos maiores localizados na superfície dos grãos, reduzindo a resistência mecânica (76,86).

A Figura 9 demonstra os mecanismos de propagação de trincas, transgranular e intergranular.

Figura 9 – Ilustração dos mecanismos de propagação de trincas, transgranular e intergranular.



Fonte: Adaptado da referência 87.

Os mecanismos de tenacificação mais frequentes nas cerâmicas à base de nitreto de silício são: deflexão de trincas, ponteamto e destacamento dos grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Quando a trinca não segue um caminho planar, o mecanismo é denominado deflexão da trinca, e depende da fração volumétrica e do formato da inclusão presente no composto cerâmico. O ponteamto ocorre quando a trinca se estende pela matriz, porém a inclusão próxima ao final da

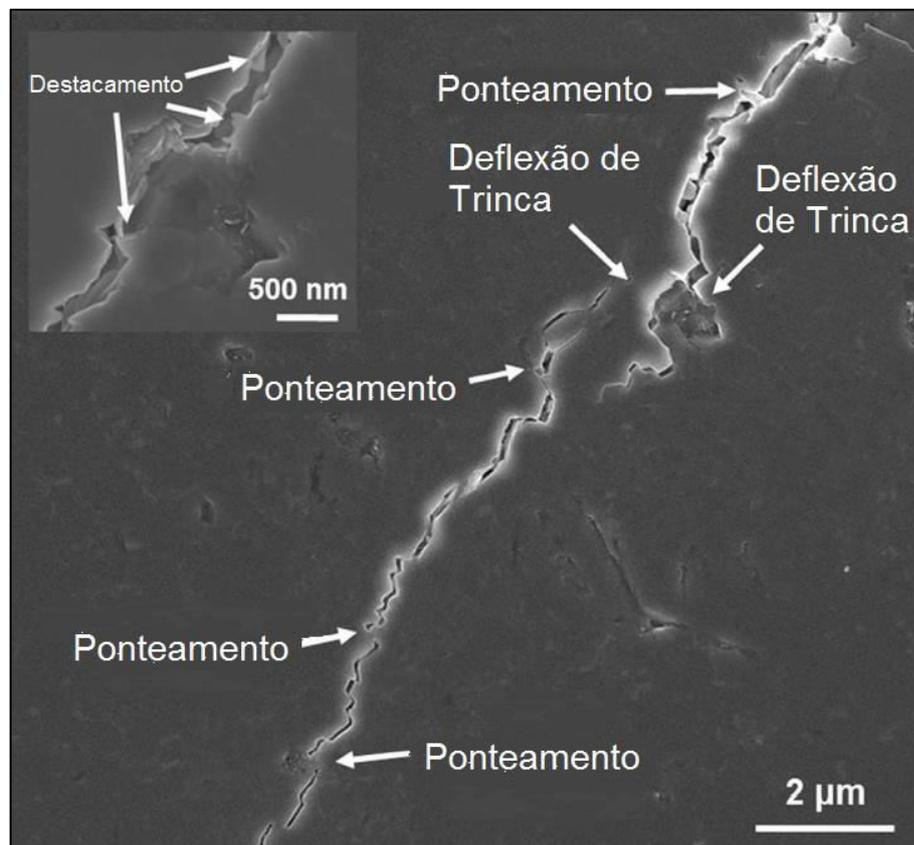
trinca é resistente a ponto de impedir o prosseguimento da fratura. O destacamento é o extremo onde ocorre o arrancamento dos grãos. Normalmente após o ponteamto ocorre o destacamento <sup>(50,88)</sup>.

O ponteamto ocorre somente quando a propagação de trincas dá-se pela interface dos grãos, quando a fratura é do tipo intergranular. Outra condição para a ocorrência do ponteamto é a separação física da interface entre a matriz e o reforço, fato dependente da composição da fase secundária presente nos contornos de grãos <sup>(88)</sup>.

Em microestruturas nanométricas ocorrem preferencialmente os mecanismos de destacamento e ponteamto elástico, enquanto que em microestruturas micrométricas predomina a deflexão de trincas pelos contornos de grãos, propagando-se por um caminho de menor energia com menor lineariedade <sup>(88)</sup>.

A Figura 10 apresenta uma microestrutura de um compósito à base de nitreto de silício contendo os principais mecanismos de tenacificação.

Figura 10 – Imagens da microestrutura de um compósito de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  destacando os principais mecanismos de tenacificação.



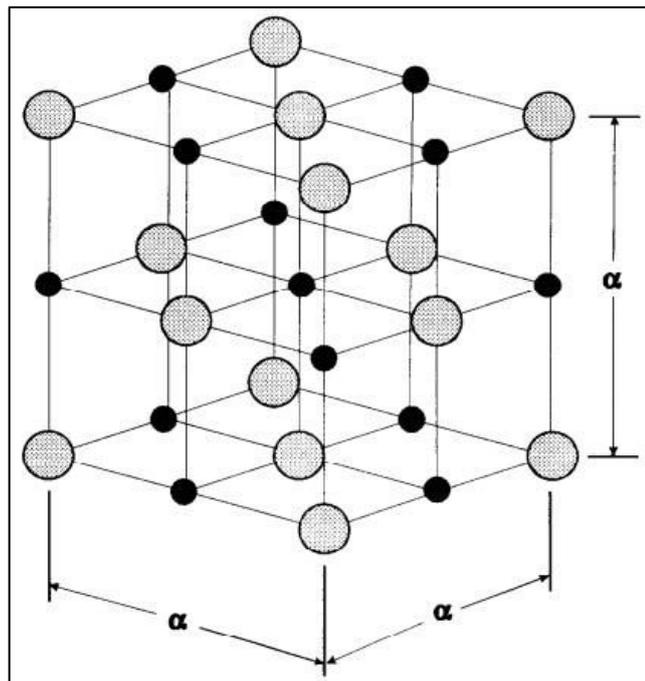
Fonte: Adaptado da referência 89.

### 3.7 Nitreto de titânio

O nitreto de titânio apresenta elevada dureza e resistência ao desgaste, boa estabilidade química e térmica, características que tornam o material interessante para utilização em diversas aplicações industriais, como ferramentas de corte, superfícies para desgaste, barreira de difusão em materiais semicondutores, entre outras aplicações. Outra propriedade relevante é a sua elevada condutividade elétrica em temperatura ambiente, proporcionando que peças confeccionadas com este material sejam usinadas por eletroerosão, um processo com diversas vantagens industriais, favorecendo a utilização do material como aditivo ou recobrimento depositado por CVD ou PVD <sup>(90,91)</sup>.

A Figura 11 apresenta a estrutura cristalina do nitreto de titânio, que apresenta célula unitária cúbica de faces centradas (CFC) compostas por átomos de nitrogênio (esferas menores de cor preta) em todos os sítios octaédricos, enquanto os átomos de titânio (esferas maiores de cor cinza) compõem as faces externas. O empilhamento ocorre em camadas na sequência ABCABC, com número de coordenação 12 <sup>(41)</sup>.

Figura 11 – Estrutura Cúbica de Faces Centradas do TiN, com  $\alpha = 0,424\text{nm}$ . As esferas maiores em cinza representam os átomos de titânio e as esferas menores em preto representam os átomos de nitrogênio.



Fonte: Adaptado da referência 41.

O TiN é classificado como um nitreto intersticial pois o nitrogênio ocupa posições intersticiais específicas na estrutura cristalina. Neste tipo de material os átomos de um metal de transição (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo ou W) se associa ao nitrogênio. A estrutura cristalina dos metais de transição possui dois tipos de interstícios, os tetraédricos e os octaédricos. O nitrogênio sempre ocupa os interstícios octaédricos, pois os sítios tetraédricos não possuem tamanho suficiente para acomodá-los. Cada átomo do respectivo metal de transição fornece um sítio intersticial octaédrico. As ligações químicas entre os átomos constituintes são complexas, uma mescla dos três tipos possíveis de ligação: iônica devido à transferência de elétrons entre o metal e o nitrogênio; metálica decorrente da interação que ocorre entre os átomos de Ti; e a covalente, principal tipo, existente entre a camada *d* do titânio e a camada *p* do nitrogênio <sup>(41)</sup>.

O TiN é obtido a partir da nitretação do titânio metálico em temperaturas acima de 1200°C<sup>(41)</sup>. Possui alto ponto de fusão (2950°C) proveniente de suas fortes ligações covalentes. Tal propriedade dificulta o processo de sinterização de materiais que utilizam o TiN como aditivo ou fase secundária. Para minimizar este efeito os pós de partida empregados devem possuir baixo tamanho médio de partículas <sup>(90,91)</sup>.

A Tabela 2 apresenta algumas propriedades do nitreto de titânio

Tabela 2 – Propriedades do nitreto de titânio.

Propriedade	Valor e Unidade
Densidade	5,40 g/cm <sup>3</sup>
Ponto de Fusão	2950°C°
Calor Específico a 298K	33,74 J/mol.K
Condutividade Térmica a 20°C	19,2 W/m.K
Expansão Térmica a 20°C	9,35.10 <sup>-6</sup> /°C
Resistividade Elétrica a 20°C	20±10 μΩ.cm
Dureza Vickers	18-21 GPa
Módulo de Elasticidade	430 GPa

Fonte: Adaptado da referência 41.

### 3.8 Compósitos cerâmicos contendo $\text{Si}_3\text{N}_4$ como matriz

Muitos compósitos cerâmicos contendo o nitreto de silício como matriz ou fase primária têm sido estudados, inclusive no presente trabalho. A inclusão ou fase secundária normalmente é adotada com o intuito de melhorar alguma propriedade específica do nitreto de silício, dentre elas propriedades mecânicas, térmicas ou elétricas. A fase secundária pode ser classificada entre materiais particulados, plaquetas ou *whiskers*. Os compósitos contendo particulados apresentam características predominantemente isotrópicas, enquanto que as plaquetas e os *whiskers* tendem a apresentar características anisotrópicas. Por outro lado, a adição de *whiskers* e plaquetas permitem a obtenção de materiais com maior tenacidade à fratura em relação aos compósitos contendo materiais particulados como reforço, pois as especificidades geométricas das plaquetas e *whiskers* promovem o surgimento de mecanismos de tenacificação mais eficientes que no caso dos particulados. No entanto o processamento de compósitos contendo *whiskers* ou plaquetas é mais complexo <sup>(92)</sup>.

Para que um compósito cerâmico aperfeiçoe alguma propriedade do material monolítico é necessário que algumas características sejam consideradas, como a quantidade de fase secundária presente na matriz, a solubilidade do reforço na matriz e da matriz no reforço, temperatura de sinterização do compósito em função do ponto de fusão ou amolecimento das fases presentes. Também é desejável que os materiais da matriz e do reforço possuam coeficiente de expansão térmica e módulo de elasticidade semelhantes, e sejam compatíveis quimicamente. A porosidade influencia diretamente as propriedades mecânicas do compósito, dentre elas a dureza, tenacidade à fratura e resistência mecânica. O tamanho de grãos da matriz deve ser controlado, desejando-se pequenos tamanhos. Grãos com crescimento exagerado podem reduzir as propriedades mecânicas do compósito tanto quanto a porosidade elevada <sup>(93)</sup>.

A Tabela 3 indica os principais compósitos contendo o nitreto de silício como matriz, bem como as propriedades modificadas em comparação com o material monolítico.

Tabela 3 – Principais compósitos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e suas propriedades.

<b>Compósito</b>	<b>Propriedades Melhoradas</b>	<b>Propriedades Prejudicadas</b>
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$	Alta resistência ao desgaste e ao choque térmico	Retarda a sinterização
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$	Elevada resistência à oxidação e condutividade elétrica, inclusive em altas temperaturas	Instabilidade química
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$	Elevadas propriedades mecânicas em baixas e altas temperaturas	Retarda a sinterização
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_3\text{N}_4$	Elevada tenacidade à fratura, resistência mecânica e condutividade térmica	Tenacidade à fratura
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$	Tenacidade à fratura	Resistência à oxidação
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TaN}$	Condutividade Elétrica	Reage na sinterização formando silicatos e nitretos misturados
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN/TiC}$	Elevada condutividade elétrica e resistência ao desgaste	Resistência à oxidação
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-W}$	Aplicação: Fio de W no $\text{Si}_3\text{N}_4$ para elementos aquecedores	Instabilidade química
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{/HfO}_2$	Tenacidade à fratura	Instabilidade química
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-outros silicatos}$	Baixo ponto de fusão, menor resistência à oxidação	Defeitos cristalinos

Fonte: Adaptado da referência 35.

### 3.8.1 O compósito $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$

O TiN é empregado como reforço do nitreto de silício principalmente por elevar a condutividade elétrica do compósito. Os materiais com boa condutividade elétrica podem ser usinados com mais facilidade, pelo processo de eletroerosão, com o qual se obtém peças de formatos complexos. A usinagem do material monolítico com diamante é um processo oneroso e que demanda tempo elevado. Outros particulados também são utilizados como reforço do nitreto de silício visando o aumento da condutividade elétrica, dentre eles o TiC, TiCN, WC,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{TiB}_2$  e o ZrN. O TiN também é utilizado como reforço na matriz de nitreto de silício pela sua inércia química, boa condutividade térmica, baixa densidade, elevada dureza, alta resistência mecânica e alto ponto de fusão. Após

a sinterização do compósito o TiN permanece na microestrutura como aglomerados que envolvem os grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Como o coeficiente de dilatação térmica do reforço é maior que o da matriz, gera-se uma força de compressão no entorno dos grãos de TiN, contribuindo para o aumento da tenacidade à fratura, em comparação com o nitreto de silício <sup>(19-20,35)</sup>.

A distribuição de tamanho de grãos do nitreto de titânio utilizado como reforço influencia diretamente nas propriedades do compósito que, além de elevada tenacidade à fratura e boa condutividade elétrica, apresenta elevada dureza e resistência à flexão, altas resistências química e ao desgaste e alta temperatura de fusão. Tais propriedades permitem a utilização do compósito em diversas aplicações estruturais, como ferramenta de corte cerâmica, aquecedores, peças integrantes de motores diversos e também automotivos. <sup>(19,27)</sup>

Os compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN podem ser obtidos através de diversos processos. Na rota mais comum realiza-se a moagem da mistura de pós de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e TiN juntamente com os aditivos de sinterização para a redução da granulometria dos pós. Os aditivos são empregados com o intuito de favorecer a formação de fase líquida durante a sinterização convencional, sem aplicação de pressão. Após o resfriamento, a fase líquida se solidifica e busca-se a formação de fase vítrea com alto ponto de amolecimento para a manutenção das boas propriedades mecânicas do compósito em elevadas temperaturas <sup>(41)</sup>.

Para obtenção de filmes finos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN com boa condutividade elétrica, realiza-se a deposição química a vapor de uma mistura gasosa, normalmente contendo gases como amônia,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{H}_2$ , sobre um substrato de grafite. A temperatura e a pressão são variáveis determinantes para a transição entre o nitreto de silício amorfo, alfa ou beta <sup>(28)</sup>.

Os compósitos também podem ser obtidos a partir de pós de Si e Ti submetidos à nitretação juntamente com aditivos de sinterização, proporcionando compósitos de baixo custo, com sinterização facilitada e boas propriedades mecânicas <sup>(29)</sup>. Outras rotas de processamento e sinterização são estudadas, como a prensagem a quente que reduz ou elimina a utilização de aditivos de sinterização, proporcionando peças com elevada dureza, porém de formatos simplificados e propriedades anisotrópicas. A nitretação por redução carbotérmica utiliza minerais naturais de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  como matérias-primas juntamente com o carbono, submetendo-os à sinterização em atmosfera nitretante. Porém o elevado

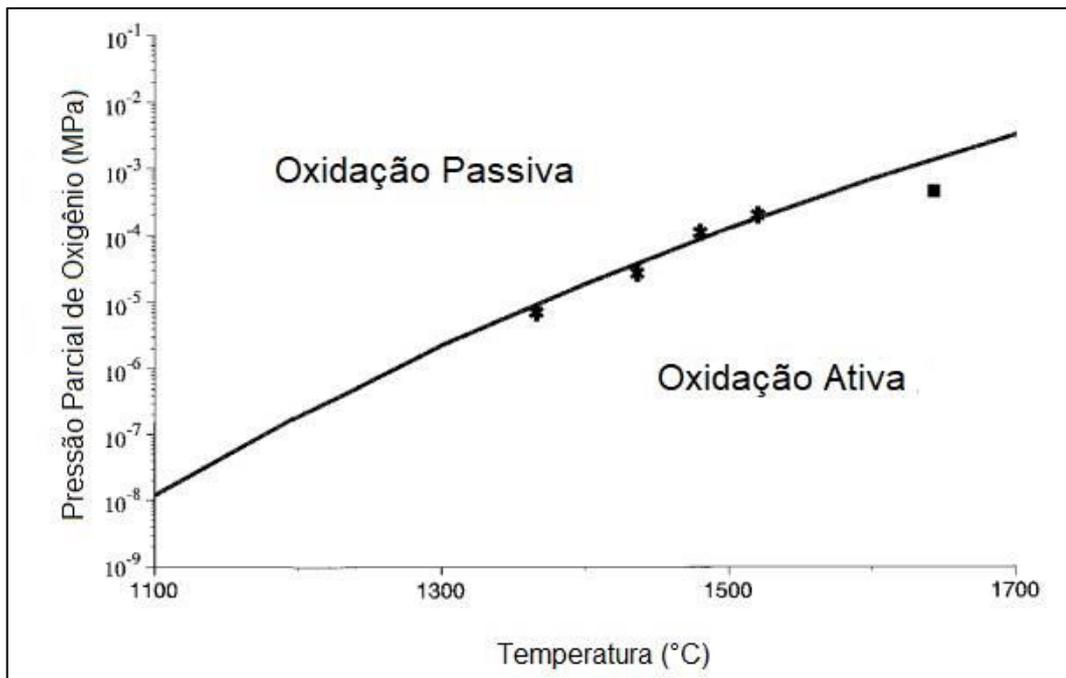
custo de suas instalações e matérias-primas, aliados a baixa capacidade de produção destas técnicas acaba inviabilizando-as <sup>(28-33)</sup>.

### 3.9 Oxidação do Nitreto de Silício

As cerâmicas à base de nitreto de silício são consideradas como materiais muito promissores com diversas utilizações estruturais em elevadas temperaturas. Assim como a maioria das cerâmicas covalentes, o nitreto de silício pode reagir com o oxigênio de duas formas distintas, a oxidação ativa e a oxidação passiva. Para diferenciar o regime de oxidação considera-se a temperatura e a pressão parcial de gás nas quais esta reação ocorre <sup>(35)</sup>.

Em altas pressões parciais de oxigênio ocorre a oxidação passiva, onde se dá a formação de uma camada protetora de  $\text{SiO}_2$  na interface gás sólido, gerando aumento de massa. A camada de sílica dificulta o contato direto entre o silício e o oxigênio, cessando a reação <sup>(35)</sup>. A Figura 12 demonstra o limiar entre a oxidação ativa e a oxidação passiva para as cerâmicas à base de nitreto de silício em função da temperatura de oxidação e da pressão parcial de oxigênio.

Figura 12 — Transição entre oxidação ativa e passiva determinada em função da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e Pressão Parcial de Oxigênio (MPa).



Fonte: Adaptado da referência 35.

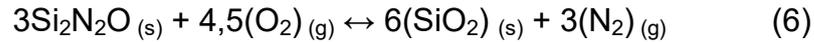
A oxidação ativa ocorre preferencialmente em baixas pressões de oxigênio e elevadas temperaturas. O contato do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com o oxigênio acarreta a formação de  $\text{SiO}$  e  $\text{N}_2$  gasosos que se desprendem da superfície, que por sua vez estará sempre reativa, gerando perda de massa linear até a completa vaporização do material <sup>(35,94)</sup>.

Avalia-se a resistência à oxidação dos materiais a partir do ganho de massa de sílica em função do tempo de exposição ao ar e da temperatura deste processo. Ao longo do tempo diferentes leis foram propostas na tentativa de classificar os mecanismos de oxidação das cerâmicas à base de nitreto de silício, sendo a mais comum a lei parabólica, onde o processo é controlado por difusão. Porém esta lei é mais apropriada para a etapa final do processo de oxidação, sendo elaboradas outras diversas leis com o intuito de justificar a etapa inicial do processo de oxidação, dentre elas funções lineares, logarítmicas e de arco tangente, em função do tempo de oxidação. Por exemplo, a cristalização simultânea de diferentes camadas de óxido ocasiona a redução do coeficiente de difusão, aproximando o processo da lei logarítmica. A presença de trincas, cavidades, porosidade ou outros defeitos na camada superficial do material pode influenciar a dinâmica do processo de oxidação, desviando os resultados da lei parabólica <sup>(10,35,94,95)</sup>.

### 3.9.1 Oxidação do nitreto de silício puro

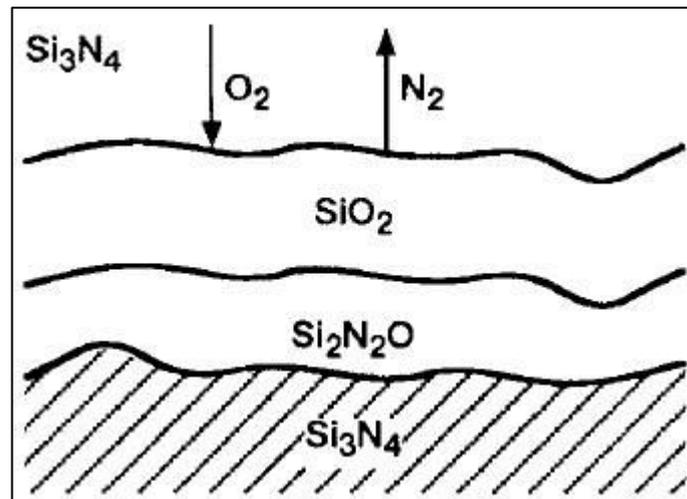
Na oxidação passiva, a camada de sílica formada na superfície atua como uma proteção, impedindo a difusão do oxigênio e o prosseguimento da oxidação. Quando o nitreto de silício é sinterizado por prensagem a quente ou prensagem isostática a quente os aditivos de sinterização podem ser eliminados e obtêm-se materiais puros com elevadas densidades. Submetendo-se este material a temperaturas acima de  $1000^\circ\text{C}$  em atmosfera oxidante, obtêm-se uma camada protetora de sílica com elevada pureza, alta viscosidade e baixo coeficiente de difusão de oxigênio. A formação da camada protetora de sílica ocorre conforme as reações descritas nas Equações 5 e 6 <sup>(96-97)</sup>.





A difusão do oxigênio continua através da camada de sílica em sua forma molecular ou iônica, atingindo a nova interface  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ , onde reage e origina uma camada de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , culminando com a difusão de  $\text{N}_2$  até a superfície. Esta camada intermediária possui composição variável entre o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e o  $\text{SiO}_2$ , e possui estrutura mais compacta que a da camada de sílica, tornando a difusão do oxigênio através desta segunda camada mais lenta<sup>(98-100)</sup>. A Figura 13 mostra um desenho esquemático da oxidação do nitreto de silício monolítico.

Figura 13 – Desenho esquemático da oxidação do nitreto de silício puro (acima de 1000°C).



Fonte: Adaptado da referência 99.

### 3.9.2 Oxidação do nitreto de silício com aditivos de sinterização

Quando o nitreto de silício é sinterizado com aditivos para a formação de fase líquida, a presença destes elementos altera a cinética de oxidação do material cerâmico. Em atmosfera oxidante e temperaturas superiores a 1000°C, ocorre a formação da camada de sílica na superfície do material. A sílica então reage com os óxidos utilizados como aditivos de sinterização, formando diferentes silicatos onde o cátion depende da composição química do aditivo empregado.

Este cátion determina a velocidade de migração da região dos contornos de grão para a superfície do material, influenciando a taxa de oxidação do material <sup>(101-102)</sup>.

Os cátions provenientes dos aditivos utilizados na sinterização do nitreto de silício agem como impurezas que facilitam a difusão do oxigênio no substrato, reduzindo a viscosidade da camada de sílica e conseqüentemente a resistência à oxidação do material. A camada protetora se apresenta como melhor barreira de proteção quando é composta por vidros de sílica de alta pureza ou fases amorfas de alta refratariedade. A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) que compõe a camada superficial pode variar entre as fases amorfa, tridimita ou cristobalita, dependendo da temperatura de sinterização e da temperatura de oxidação do material <sup>(35)</sup>.

Considerando-se o efeito gerado pelos cátions na camada protetora de sílica, os mesmos podem ser classificados em três tipos <sup>(53)</sup>:

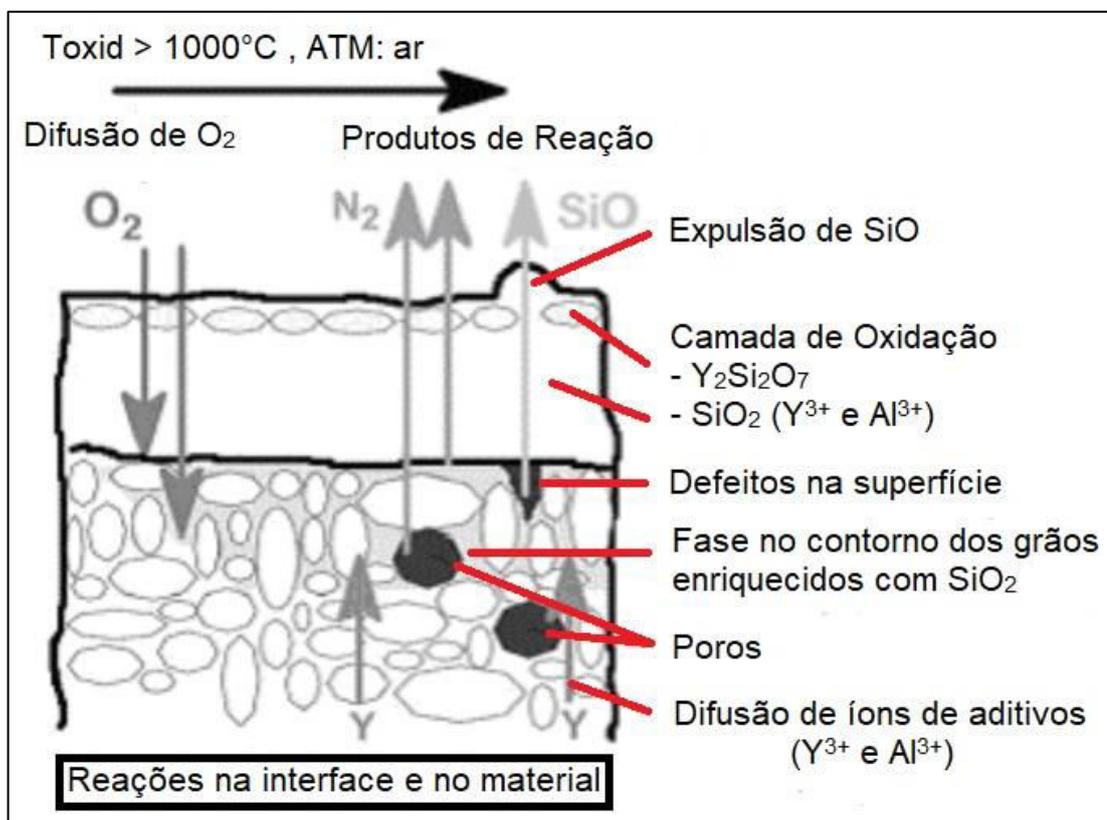
- Formadores: cátions que possuem coordenação trigonal ou tetraédrica e entram na rede substituindo o silício, contribuindo para o aumento da viscosidade. São exemplos de cátions formadores o próprio  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Zr}^{4+}$ .
- Intermediários: cátions que exercem contribuição parcial na formação da rede. Exemplos de intermediários:  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Be}^{2+}$ .
- Modificadores: cátions que aumentam a razão O/Si, gerando quebra de ligações na rede e reduzindo a viscosidade. Como exemplo, citam-se  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^+$  e íons de terras raras.

A cinética de oxidação do nitreto de silício sinterizado com aditivos é detalhada por KLEMM e colaboradores <sup>(103)</sup>, que afirmam que oxigênio em contato com o material penetra na superfície do material, reagindo com o silício para a formação da camada protetora de sílica na superfície dos grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A seguir, os cátions provenientes dos aditivos de sinterização, normalmente proveniente de terras raras, geram uma diferença de concentração entre os contornos dos grãos do material e a camada protetora, induzindo a migração destes íons de terras raras para a camada de sílica, que reagem com a mesma e

o oxigênio formando silicatos. Esta sucessão de reações culmina na formação de uma segunda camada, composta por silicatos, abaixo da camada de sílica <sup>(103)</sup>.

A formação desta segunda camada é influenciada por uma série de fatores como a composição, distribuição e cristalinidade da fase líquida intergranular, temperatura de sinterização do material e do processo de oxidação, composição e mobilidade do cátion. A Figura 14 ilustra os mecanismos de oxidação do nitreto de silício com  $Y_2O_3$  e  $Al_2O_3$  como aditivos de sinterização <sup>(103)</sup>.

Figura 14 – Diagrama expositivo dos mecanismos de oxidação para o nitreto de silício com aditivos de sinterização.



Fonte: Adaptado da referência 103.

No caso da combinação de  $Y_2O_3$  e  $Al_2O_3$  empregada neste trabalho, o processo de oxidação se inicia com a formação de aluminossilicato de baixa viscosidade, que penetra nos contornos de grãos do  $Si_3N_4$ , de acordo com BACKHAUS-RICOULT e colaboradores <sup>(104)</sup>. A seguir oxigênio e alumínio se difundem nos grãos de nitreto de silício, que por sua vez se dissociam no aluminossilicato. Após a saturação ocorre a precipitação de  $SiO_2$  e  $Y_2Si_2O_7$  no aluminossilicato, e a difusão de nitrogênio em direção à superfície <sup>(104)</sup>.

Segundo PETZOW e colaboradores <sup>(35)</sup>, a temperatura de 1350°C representa o ponto eutético entre a sílica da camada protetora e os aditivos de sinterização  $Y_2O_3$  e  $Al_2O_3$ . Em oxidações acima do ponto eutético, há um aumento da quantidade de líquido formado, acelerando a degradação do material <sup>(35)</sup>.

### 3.9.3 Oxidação do compósito cerâmico $Si_3N_4$ -TiN

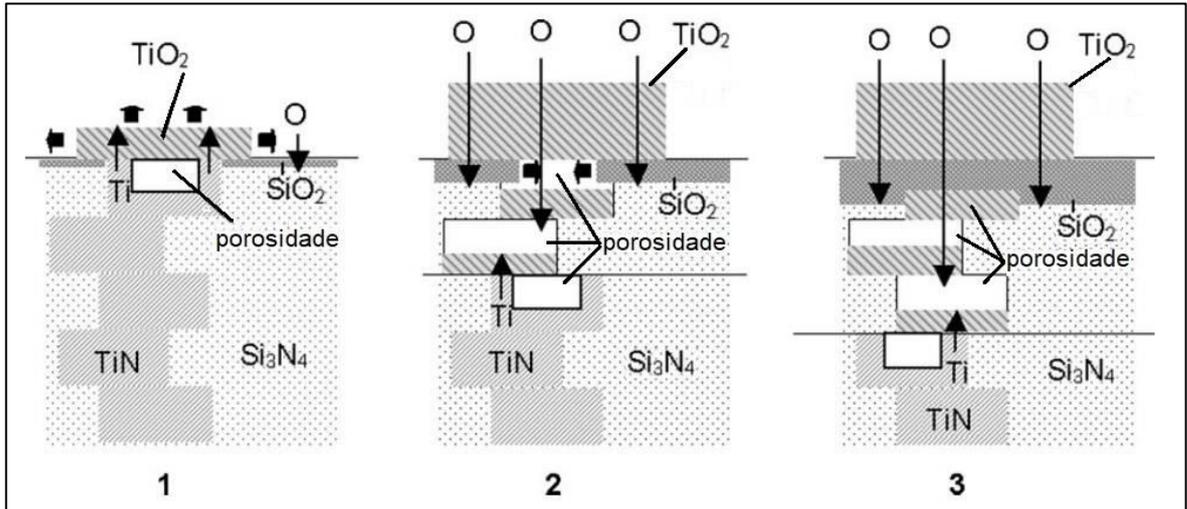
O TiN é mais suscetível à oxidação do que o nitreto de silício, ou seja, o compósito cerâmico possui resistência à oxidação menor que o nitreto de silício. Alguns mecanismos de oxidação, como os gases volatilizados, os cátions difundidos e as camadas superficiais formadas, são diferentes no compósito cerâmico por conta da presença da fase secundária de TiN. A oxidação do TiN, quando presente na matriz de nitreto de silício, inicia-se entre 600°C e 750°C, com a formação de rutilo ( $TiO_2$ ) <sup>(105-106)</sup>.

DESCHAUX-BEAUME e colaboradores <sup>(97)</sup> sugeriram um modelo da cinética de oxidação do compósito contendo 50% em massa de TiN em temperaturas entre 1000°C e 1200°C. O modelo é embasado em três etapas controladas por três diferentes mecanismos difusionais. Inicialmente a oxidação do TiN em  $TiO_2$  é controlada pela difusão do titânio, enquanto a oxidação do  $Si_3N_4$  em  $SiO_2$  é controlada pela difusão do oxigênio.

Na segunda etapa, a oxidação do TiN é controlada pela difusão do oxigênio, também através do  $TiO_2$  e da porosidade, em direção às partículas internas do TiN. Nesta fase, o  $Si_3N_4$  se oxida formando  $SiO_2$  vítreo, que preenche gradativamente a porosidade da subcamada, criada na etapa anterior pela difusão de titânio. Na terceira etapa, têm-se um modelo parabólico onde o  $SiO_2$  preenche completamente a subcamada e a oxidação é controlada pela difusão do oxigênio através do  $SiO_2$ , sendo que esta ocorre mais lentamente que a difusão no  $TiO_2$  <sup>(97)</sup>.

A Figura 15 demonstra as três etapas do modelo proposto, onde a ilustração 1 representa a oxidação do TiN em  $TiO_2$  e do  $Si_3N_4$  em  $SiO_2$ , com a difusão de TiN gerando a porosidade, 2 representa o início do preenchimento da porosidade com sílica vítrea, e 3 representa o preenchimento completo da porosidade <sup>(97)</sup>.

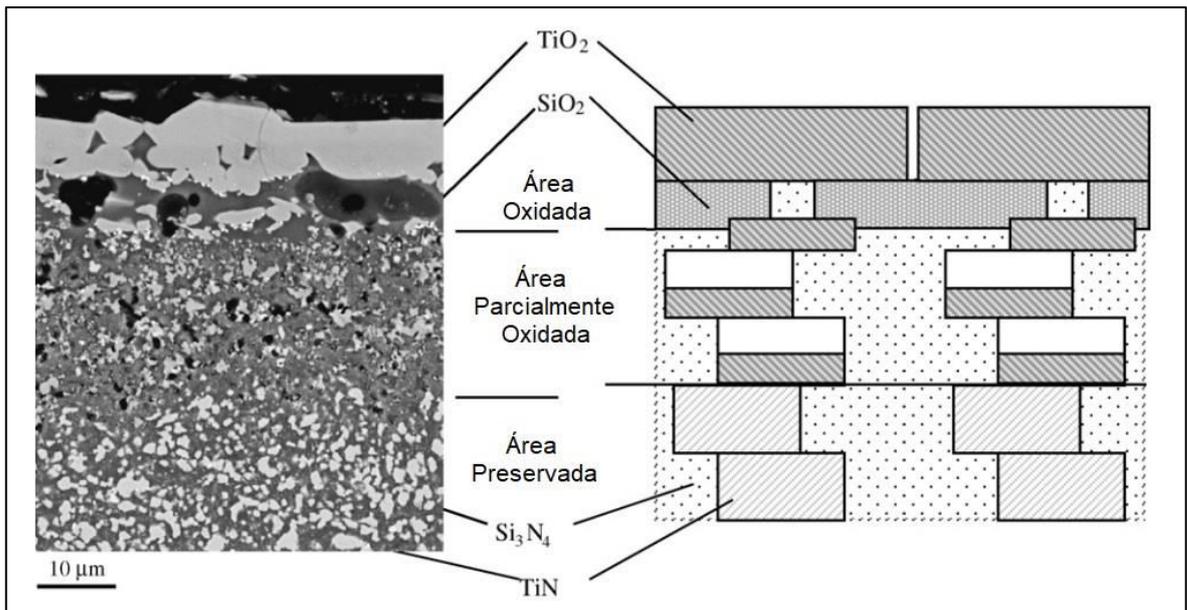
Figura 15 – Ilustração esquemática das três etapas para o modelo da cinética de oxidação em temperaturas entre 1000°C e 1200°C do composto  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -50%TiN.



Fonte: Adaptado da referência 97.

A Figura 16 trata-se de uma imagem de microscopia eletrônica de varredura do corte de uma amostra do trabalho de DESCHAUX-BEAUME e colaboradores <sup>(107)</sup>, onde os autores relataram o modelo de oxidação do composto  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -30%TiN em três passos, submetido à oxidação em 1150°C durante 100 horas.

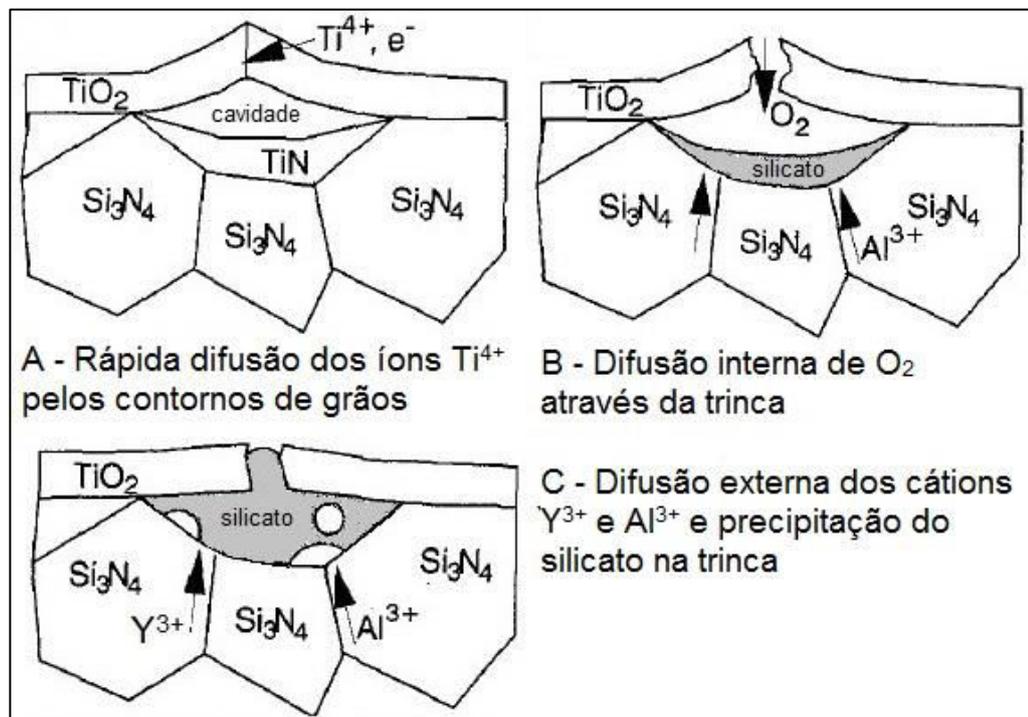
Figura 16 – Imagem de MEV do corte da amostra de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -30%TiN oxidada a 1150°C por 100 horas e representação esquemática da mesma.



Fonte: Adaptado da referência 107.

BELOSI e colaboradores <sup>(105)</sup> afirmam que até 1000°C ocorre apenas a oxidação do TiN em TiO<sub>2</sub> (rutilo). Entre 1000°C e 1200°C ocorre a difusão de oxigênio e nitrogênio gasosos através da camada de TiO<sub>2</sub>. Em temperaturas acima de 1200°C a cinética de oxidação é predominantemente parabólica, indicando a difusão de íons de Y<sup>3+</sup> e Al<sup>3+</sup> dos contornos de grãos em direção à superfície ocorrendo na matriz de nitreto de silício e formando silicatos vítreos. Na fase secundária o nitreto de titânio continua reagindo e formando uma camada de TiO<sub>2</sub> caracterizada pela presença de bolhas e fissuras, formada por silicatos vítreos e com a presença de cristais de TiO<sub>2</sub> altamente texturizados. Os autores afirmam que a presença da fase secundária de TiN reduz a resistência à oxidação do nitreto de silício aumentando aproximadamente dez vezes o ganho de massa do material. Recomenda-se a inclusão de mínimas quantidades de TiN para a obtenção de compósitos cerâmicos eletrocondutores com boa estabilidade térmica <sup>(105)</sup>. A Figura 17 descreve a precipitação de silicatos através de trinca formada na camada de rutilo.

Figura 17 – Ilustração de trinca na camada superficial de rutilo e o processo de preenchimento por silicato líquido durante a oxidação de compósito Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN.



Fonte: Adaptado da referência 106.

Desta forma, este trabalho investiga a influência de diferentes teores de TiN na obtenção, propriedades e microestrutura de compósitos Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados como pós de partida diferentes proporções em massa de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (UBE, SN-E10, com teor de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  superior a 95% e teor de  $\text{O}_2$  menor que 2%), TiN (H. C. Starck, 99,6% de pureza),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (CT 3000SG, Almatiss, 99,9% de pureza) e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich, 99,9% de pureza).

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Caracterização dos pós de partida

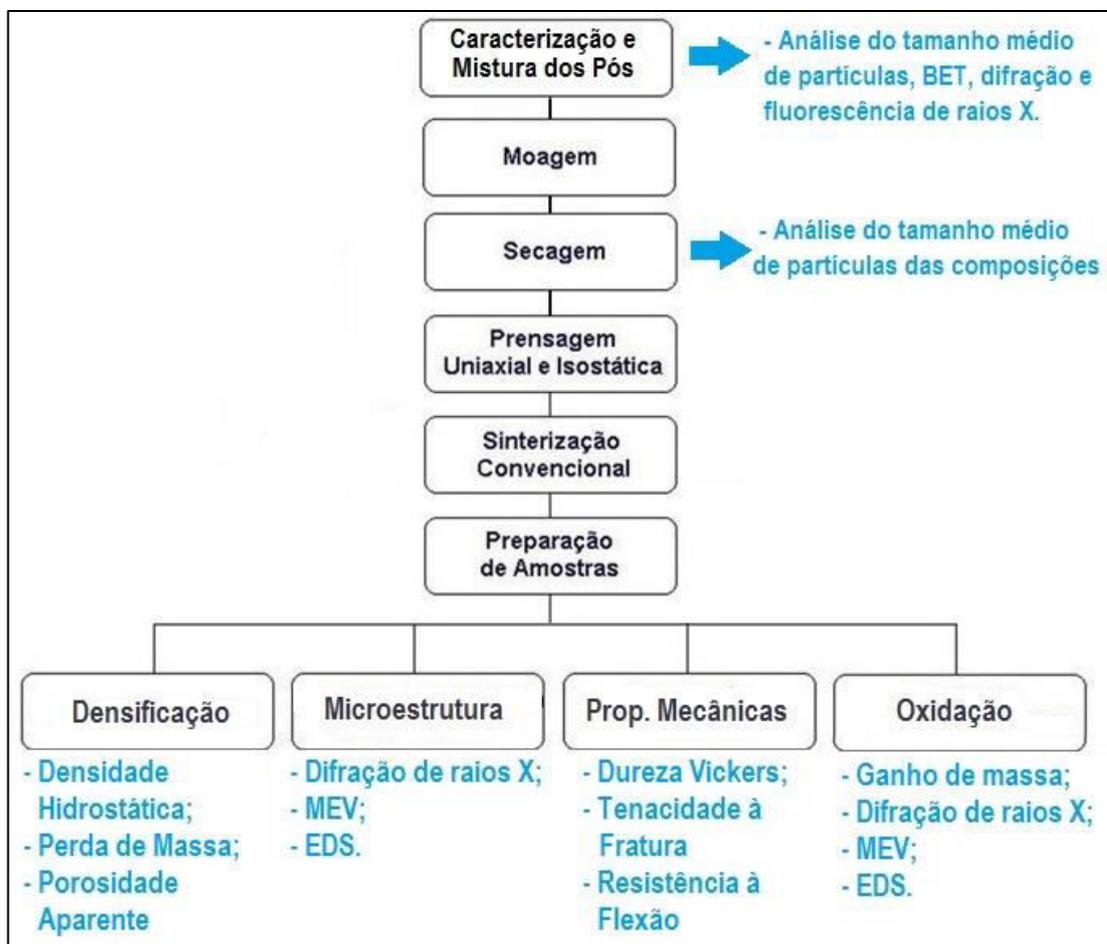
Para caracterização dos pós de partida foi analisado o tamanho médio das partículas por feixe de laser no equipamento CILAS modelo 1064, com capacidade para medição do tamanho médio de partícula entre 0,1 e 500 $\mu\text{m}$ . A área de superfície específica foi obtida no analisador de área superficial BET da Micromeritics, modelo ASAP 2010. Para verificação das fases cristalinas, os pós foram analisados por difração de raios X (BRUKER D-8,  $\text{CuK}\text{-}\alpha$ ). A análise semi-quantitativa das impurezas presentes foi realizada pela análise de fluorescência de raios X (SHIMADZU EDX-720).

#### 4.2.2 Processamento dos Pós

Para definição das composições utilizadas no presente trabalho, fixou-se a concentração de aditivos em 10% em massa, variando-se o percentual de TiN nas composições, entre 5 e 30% em massa. Após a pesagem dos pós,

realizou-se a moagem em moinho de bolas por 24 horas, para mistura e redução da granulometria das partículas. Nesta etapa se utilizou esferas de alumina (50% do volume do frasco) e isopropanol como meio líquido. Após a moagem, realizou-se a secagem das composições em rotoevaporador (70°C) e estufa a 100°C, sendo a seguir desaglomeradas em almofariz de ágata. Os pós das quatro composições foram submetidos à análise do tamanho médio de partículas. O fluxograma apresentado na Figura 18 descreve as etapas de processamento.

Figura 18 – Fluxograma das etapas do procedimento experimental desenvolvido no presente trabalho.



Fonte: O autor da dissertação.

Para o cálculo da densidade teórica de cada composição utilizou-se a regra das misturas (Equação 7):

$$\Sigma_{\rho T} = V_i \cdot \rho_i \quad (7)$$

Onde  $\rho_T$  é a densidade teórica do compósito,  $V_i$  é a fração em volume de cada fase presente e  $\rho_i$  é a densidade teórica de cada fase presente. Para o presente trabalho foram utilizados os valores de densidade provenientes da literatura <sup>(41)</sup>:  $\rho_{Si_3N_4} = 3,192 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{TiN} = 5,39 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{Al_2O_3} = 3,95 \text{ g/cm}^3$  e  $\rho_{Y_2O_3} = 5,01 \text{ g/cm}^3$ . A Tabela 4 apresenta a proporção dos pós de partida utilizados em cada composição, bem como a densidade teórica calculada, que servirá como referencial para as densidades obtidas posteriormente.

Tabela 4 – Proporções em massa de cada composição e sua densidade teórica

Composição	% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	% TiN	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Densidade Teórica (g/cm <sup>3</sup> )
NSNT-05	85	05	5	5	3,354
NSNT-10	80	10			3,427
NSNT-20	70	20			3,585
NSNT-30	60	30			3,757

Fonte: O autor da dissertação.

Para obtenção de 24 corpos de prova cilíndricos para cada uma das quatro composições, realizou-se a prensagem uniaxial dos pós em matriz metálica com 12 mm de diâmetro, com carga aproximada de 50 MPa, seguida pela prensagem isostática a frio com carga de 200 MPa. A partir da medição da massa e das dimensões dos corpos de prova se obteve os valores de densidade a verde das composições ( $\rho_v$ ) em g/cm<sup>3</sup>, conforme a Equação 8.

$$\rho_v = \left( \frac{m}{\pi \cdot R^2 \cdot h} \right) \quad (8)$$

Onde  $m$  é a massa em g,  $R$  e  $h$  representam respectivamente o raio e a altura dos corpos de prova, ambos em cm.

#### 4.2.3 Sinterização Convencional

As amostras foram submetidas à sinterização sem pressão (convencional), em forno com resistência de grafite (Astro, THERMAL

TECHNOLOGY) e atmosfera controlada de nitrogênio, sendo acomodadas em cadinho de grafite com cama de pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Foram adotadas duas condições de sinterização, a  $1750^\circ\text{C}$  por 1 hora e  $1815^\circ\text{C}$  por 1 hora, ambos com taxa de aquecimento inicial de  $5^\circ\text{C}$  por minuto até  $400^\circ\text{C}$ , em vácuo para eliminação de possíveis compostos orgânicos, e a seguir a taxa de  $10^\circ\text{C}$  por minuto, com pressão de 15 psi de  $\text{N}_2$ , até a temperatura de patamar. Em cada uma das duas temperaturas foram sinterizadas doze amostras de cada uma das quatro composições.

#### 4.2.4 Densidade Geométrica e Perda de Massa

Após as sinterizações, a densidade de cada corpo de prova foi determinada pelo método geométrico, com a medição de massa e dimensões dos corpos de prova, a partir da Equação 8. O método da densidade geométrica avalia apenas as dimensões das amostras, apresentando valores inferiores ao valor real por não avaliar a porosidade. Correlacionando-se as massas medidas antes e após a sinterização, determinou-se o percentual de perda de massa.

Após a sinterização, as amostras foram submetidas à usinagem na retífica plana, com rebolo diamantado, para padronização das superfícies e retirada da camada superficial de sílica.

#### 4.2.5 Densidade Hidrostática

Determinou-se a densidade aparente ( $\rho_{\text{aparente}}$ ) pelo método de Arquimedes, utilizando-se água destilada como líquido de imersão. Considerou-se a densidade da água destilada à temperatura ambiente como  $1,0 \text{ g/cm}^3$ . Esta grandeza foi obtida a partir da correlação de diferentes massas, conforme a Equação 9.

$$\rho_{\text{Aparente}} = \left( \frac{m_{\text{seca}}}{m_{\text{úmida}} - m_{\text{imersa}}} \right) \cdot \rho_{\text{Líquido}} \quad (9)$$

Onde  $m_{seca}$  é a massa seca,  $m_{úmida}$  é a massa medida com a amostra úmida e a porosidade preenchida pelo líquido de imersão,  $m_{imersa}$  é a massa medida dentro do líquido de imersão.

Utilizando-se as mesmas massas da Equação 9, obtém-se a Equação 10, que determina o percentual de porosidade presente na amostra:

$$Porosidade_{Aparente} = \left( \frac{m_{úmida} - m_{seca}}{m_{úmida} - m_{imersa}} \right) \cdot 100 \quad (10)$$

#### 4.2.6 Difração de Raios X

As amostras das quatro diferentes composições, sinterizadas em duas temperaturas, foram analisadas por difração de raios X (BRUKER D-8, CuK- $\alpha$ ) para a identificação das fases cristalinas do material.

#### 4.2.7 Dureza e Tenacidade à Fratura

Para a caracterização dos compósitos, as amostras foram embutidas em baquelite, lixadas e polidas em politriz manual com suspensões de diamante até 1  $\mu\text{m}$ .

A fim de determinar a dureza ( $H_V$ ) e a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ), utilizou-se o método da impressão Vickers, obtido por meio de um durômetro (Buehler VMT-7) com penetrador piramidal e carga de 100N. A equação 11 demonstra o cálculo para obtenção da dureza Vickers.

$$H_V = \frac{1,8544 \cdot P}{a^2} \quad (11)$$

Onde  $P$  é a carga aplicada em Newtons, e  $a$  corresponde ao comprimento da diagonal da impressão Vickers, em metros. Em cada amostra foram realizadas cinco medições de dureza para determinação do valor médio.

O módulo de elasticidade médio ( $E_m$ ) de cada composição, parte integrante do cálculo da tenacidade à fratura, foi obtido pela média aritmética entre o limite superior ( $E_s$ ) e o limite inferior ( $E_i$ ), calculados utilizando-se, respectivamente, as Equação 12 e 13.

$$E_s = \Sigma ( E_i \cdot V_i ) \quad (12)$$

$$\frac{1}{E_i} = \Sigma \left( \frac{V_i}{E_i} \right) \quad (13)$$

Onde  $E_i$  representa o módulo de elasticidade de cada fase presente no material e  $V_i$  corresponde à sua fração volumétrica em cada um dos compósitos. No módulo de elasticidade de cada fase foram utilizados os valores <sup>(41)</sup> de 300 GPa para o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 430 GPa para o TiN, 380 GPa para a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 165 GPa para a  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . A Tabela 5 mostra os valores do módulo de elasticidade superior, inferior e médio em GPa para cada composição.

Tabela 5 – Módulo de Elasticidade superior ( $E_s$ ), inferior ( $E_i$ ) e médio ( $E_m$ ) calculado para as diferentes composições.

COMP	NSNT-05	NSNT-10	NSNT-20	NSNT-30
$E_s$ (GPa)	303	307	316	326
$E_i$ (GPa)	297	300	306	313
$E_m$ (GPa)	300	304	311	320

Fonte: O autor da dissertação.

A tenacidade à fratura, expressa pelo fator de intensidade de tensão crítica ( $K_{IC}$ ) em  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , foi obtida pelo valor médio das cinco indentações realizadas em cada amostra, utilizando-se a Equação 14 proposta por Anstis e colaboradores <sup>(108)</sup>:

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \left( \frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \cdot \frac{P}{c^{3/2}} \quad (14)$$

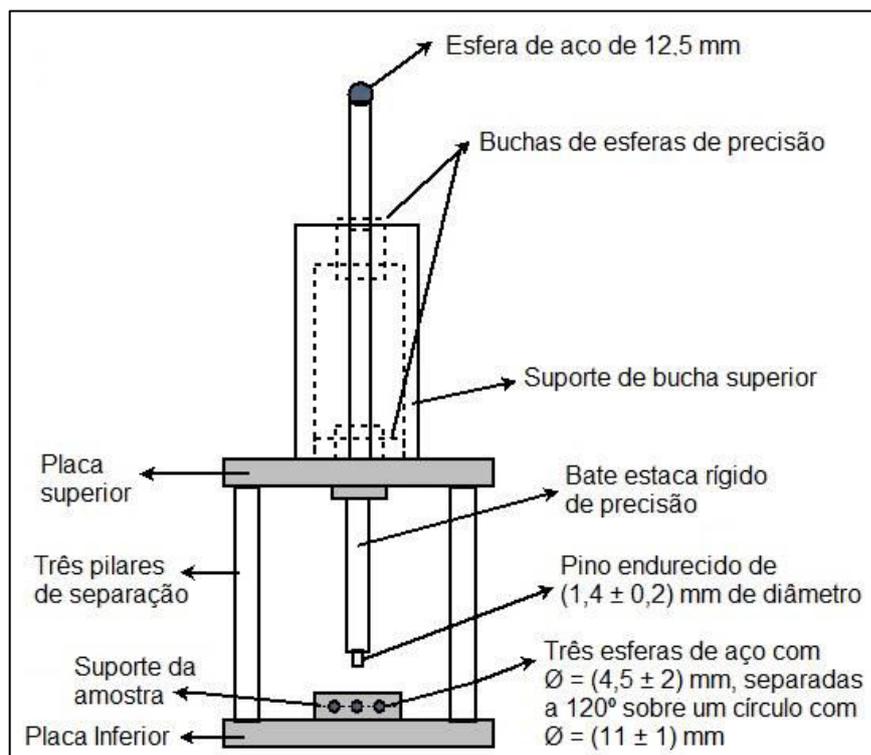
Sendo  $c$  o comprimento da trinca gerada pela indentação somada à semi-diagonal da impressão Vickers em metros,  $E$  o módulo de elasticidade e  $H_v$  a dureza Vickers, ambos em GPa.

#### 4.2.8 Resistência à flexão biaxial

O ensaio de resistência à flexão atendeu a norma ASTM F394-78: *Standard Test Method for Biaxial Flexure Strength (Modulus of Rupture) of Ceramic Substrates* <sup>(109)</sup>. Para este ensaio, os pós das quatro composições foram compactados para a confecção de vinte corpos cerâmicos em formato de disco. Dez corpos de prova de cada composição foram sinterizados em cada uma das temperaturas (1750°C ou 1815°C) com 1 hora de patamar e após usinagem na retífica plana apresentaram diâmetro de 15 mm e altura de 1,35 mm.

Para a realização do ensaio foi utilizada a máquina de ensaios mecânicos universal (INSTRON 4400R), onde adaptou-se o dispositivo para ensaio de resistência à flexão biaxial, demonstrado na Figura 19.

Figura 19 - Dispositivo para ensaio de resistência à flexão biaxial conforme a ASTM F394-78.



Fonte: Adaptado da referência 109.

Nos ensaios utilizou-se a célula de carga da máquina de ensaios para até 500 kg e uma velocidade de avanço de 0,5 mm/minuto, registrando-se a carga máxima no momento da ruptura das amostras. Para o cálculo da resistência à flexão biaxial ( $\sigma$ ) em MPa utilizou-se a Equação 15 <sup>(109)</sup>.

$$\sigma = -0,2387 \cdot \frac{P(X - Y)}{d^2} \quad (15)$$

Sendo  $P$  a carga no momento da fratura em Newtons (N),  $d$  a espessura da amostra na origem da fratura em mm e os fatores  $X$  e  $Y$  expressos respectivamente pelas Equações 16 e 17 <sup>(109)</sup>.

$$X = (1 + \vartheta) \cdot \ln\left(\frac{B}{C}\right)^2 + \left[\frac{(1 - \vartheta)}{2}\right] \cdot \left(\frac{B}{C}\right)^2 \quad (16)$$

$$Y = (1 + \vartheta) \left[1 + \ln\left(\frac{A}{C}\right)^2\right] + (1 - \vartheta) \cdot \left(\frac{A}{C}\right)^2 \quad (17)$$

Onde  $\vartheta$  é o coeficiente de Poisson igual a 0,25,  $A$  representa o raio formado entre as esferas de apoio em mm,  $B$  é o raio da área de carga (ponta do bate estaca) em mm, e  $C$  é o raio da amostra em mm.

#### 4.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras polidas foram recobertas com carbono e visualizadas no microscópio eletrônico de varredura modelo Philips XL-30, utilizando o detector de elétrons retroespalhados (BSE) para diferenciar visualmente a matriz e o reforço, visto que o detector diferencia o número atômico das fases presentes por meio de diferentes contrastes na imagem transmitida. Para identificação dos elementos da fase secundária dos compósitos utilizou-se o detector de EDS (espectroscopia de energia dispersiva) acoplado ao microscópio.

Para revelação dos contornos de grãos, realizou-se o ataque por plasma (Polaron PT7160 RF) com mistura gasosa de hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ) na proporção 1:2, durante 2 minutos. Para o ataque foram definidos os parâmetros do equipamento: Forward Power= 44 e RF Power= 300.

As superfícies atacadas foram então recobertas com ouro para visualização no microscópio eletrônico de varredura com o detector de elétrons secundários (SE), específico para avaliação da topografia da superfície do material.

#### 4.2.10 Resistência à oxidação

No teste de resistência à oxidação foram utilizadas três amostras de cada composição nas duas condições de sinterização, durante todo o ensaio. As amostras foram acomodadas em navículas de alumina de alta pureza com largura igual ao diâmetro das amostras, minimizando o contato entre ambas e permitindo que a maior parte da área da amostra fosse exposta ao ambiente.

As navículas contendo os corpos de prova foram introduzidas no forno tubular a  $1400^\circ\text{C}$  e atmosfera ambiente. Após sete períodos de tempo (1, 2, 4, 8, 16, 32 e 64 horas), as amostras foram retiradas do forno tubular e resfriadas dentro de um dessecador para evitar a umidade ambiente. A seguir, realizou-se a medição da massa das amostras em balança analítica para verificação do ganho de massa em virtude do crescimento da camada de óxido. O tempo aproximado entre a retirada e o retorno das amostras ao forno foi de aproximadamente 30 minutos.

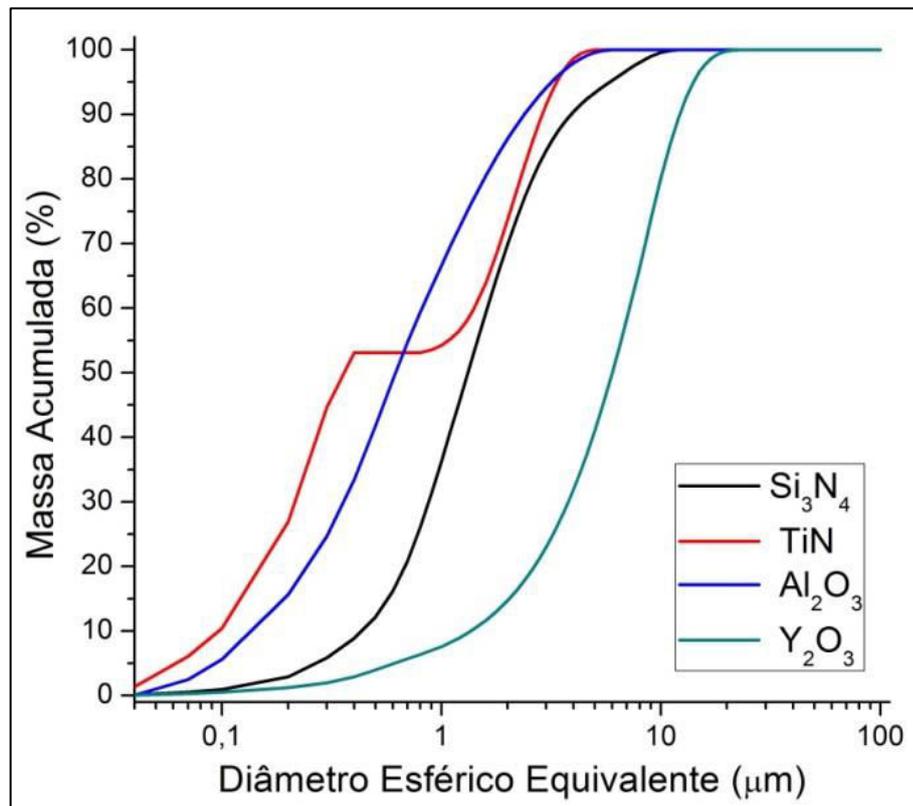
As camadas oxidadas presentes na superfície dos corpos de prova foram analisadas por difração de raios X (BRUKER D-8,  $\text{CuK}\text{-}\alpha$ ), microscopia eletrônica de varredura (Jeol JSM6701F e Philips XL-30) e por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva, Jeol JSM6701F).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos pós

A caracterização dos pós de partida é fundamental para verificação da pureza e baixa granulometria de cada pó utilizado, além de auxiliar na compreensão dos resultados durante o processamento e também após a sinterização do material. A Figura 20 demonstra a distribuição granulométrica dos pós de partida, enquanto a Tabela 6 mostra a análise do tamanho médio de partículas ou aglomerados e a área de superfície específica dos mesmos.

Figura 20 – Distribuição granulométrica dos pós de partida.



Fonte: O autor da dissertação.

Tabela 6 – Análise do tamanho médio de partículas ou aglomerados e área de superfície específica dos pós de partida.

Material	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro Médio Equivalente (µm)	Área de Superfície Específica (m <sup>2</sup> /g)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,43	1,32	3,90	1,87	12,37 ± 0,05
TiN	0,10	0,36	2,88	1,16	2,94 ± 0,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	0,62	2,39	0,98	9,38 ± 0,06
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,36	6,01	12,21	6,49	4,62 ± 0,09

Fonte: O autor da dissertação.

Analisando a Tabela 6 e a Figura 21, nota-se que os pós apresentam baixo diâmetro médio equivalente e estreita distribuição granulométrica. Estas características favorecem o processo de prensagem dos corpos cerâmicos e também a sinterização dos mesmos.

Na Tabela 7 tem-se o teor de impurezas presentes nos pós de partida determinado por fluorescência de raios X. Os pós de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram teor de impurezas menor que 1%, indicando a elevada pureza dos pós de partida utilizados no presente trabalho.

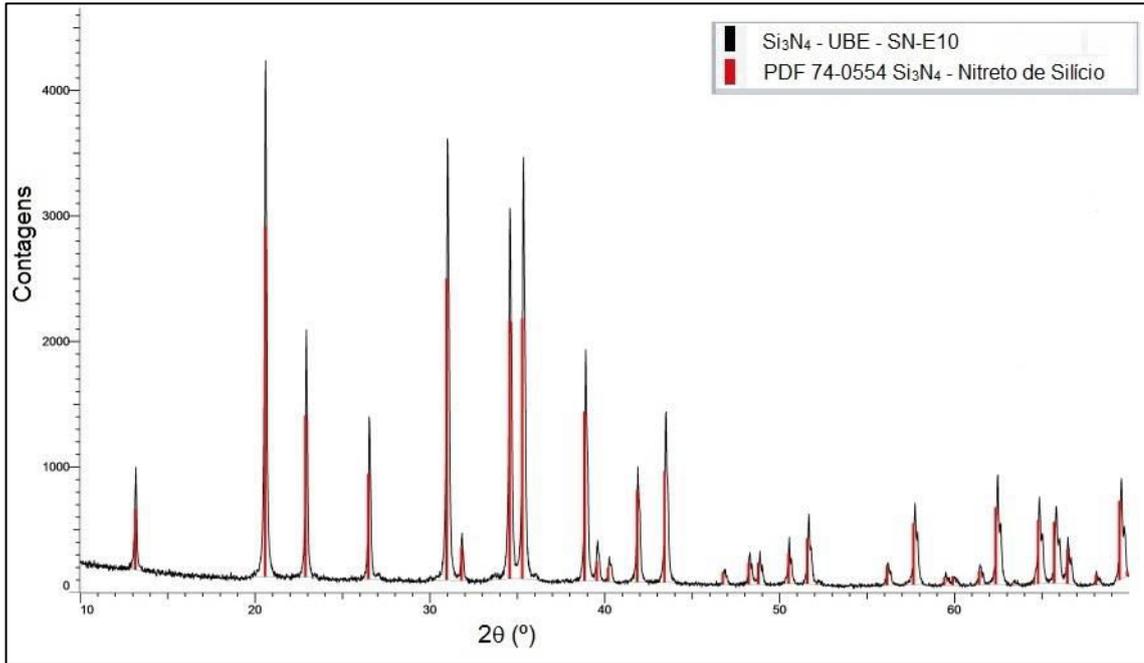
Tabela 7 – Determinação do teor de impurezas nos pós de partida.

Elemento	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	TiN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si	99,90%	-	-	-
Cr	0,05%	-	-	-
Mn	0,04%	-	-	-
Cu	0,01%	0,04%	-	-
Ti	-	99,60%	-	-
Fe	-	0,29%	-	-
PT	-	0,07%	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	99,84%	-
CaO	-	-	0,10%	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,04%	0,08%
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,02%	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	99,92%

Fonte: O autor da dissertação.

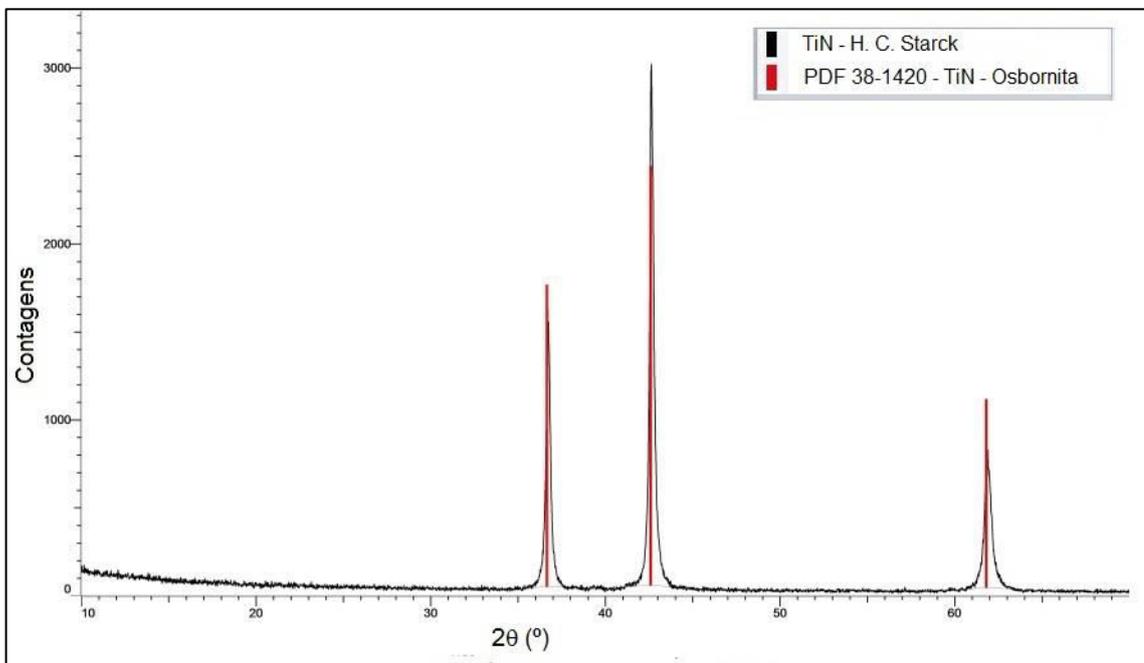
As Figuras de 21 a 24 mostram, respectivamente, os difratogramas de raios X dos quatro pós iniciais: α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Figura 21 – Difratoograma de raios X do pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (UBE) e de seu respectivo padrão. Todos os picos correspondem à fase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .



Fonte: O autor da dissertação.

Figura 22 – Difratoograma de raios X do pó de TiN (H. C. Starck) e de seu respectivo padrão. Todos os picos correspondem à fase Osbornita do TiN.

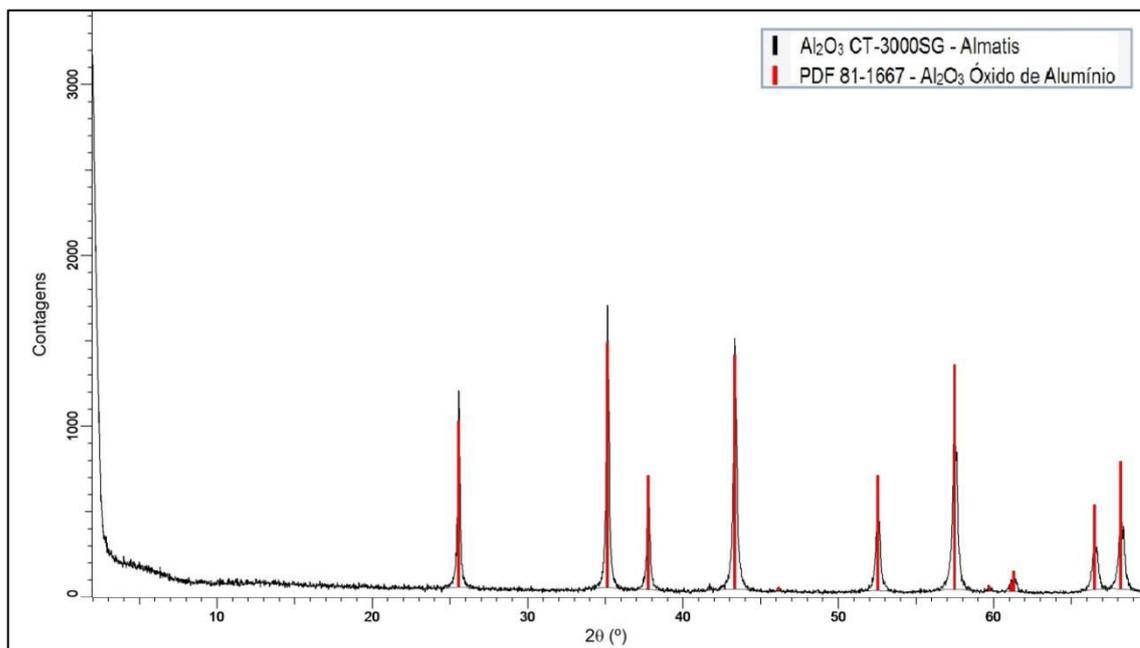


Fonte: O autor da dissertação.

Analisando-se os difratogramas de raios X destes pós, verifica-se que todos os picos presentes (representados pela cor preta) são coincidentes com os

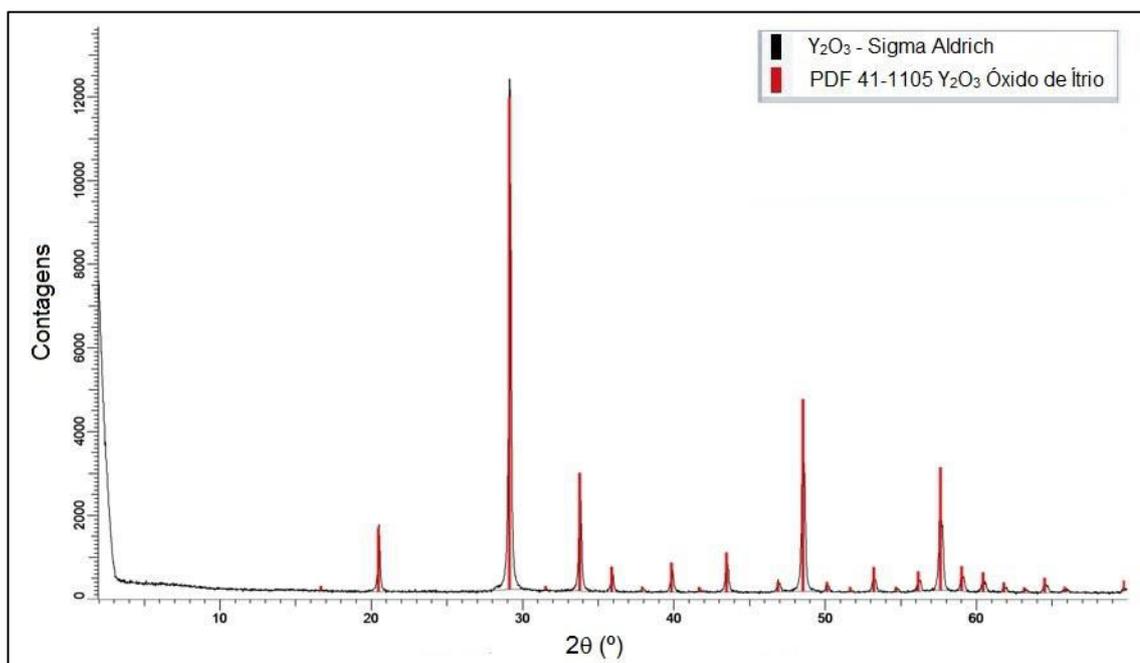
picos dos referidos padrões (representados pela cor vermelha), indicando que não há presença de outras fases cristalinas em quantidades detectáveis.

Figura 23 – Difratoograma de raios X do pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (CT 3000SG da Almatís) e de seu respectivo padrão. Todos os picos correspondem à fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



Fonte: O autor da dissertação.

Figura 24 – Difratoograma de raios X do pó de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich) e de seu respectivo padrão. Todos os picos correspondem à  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

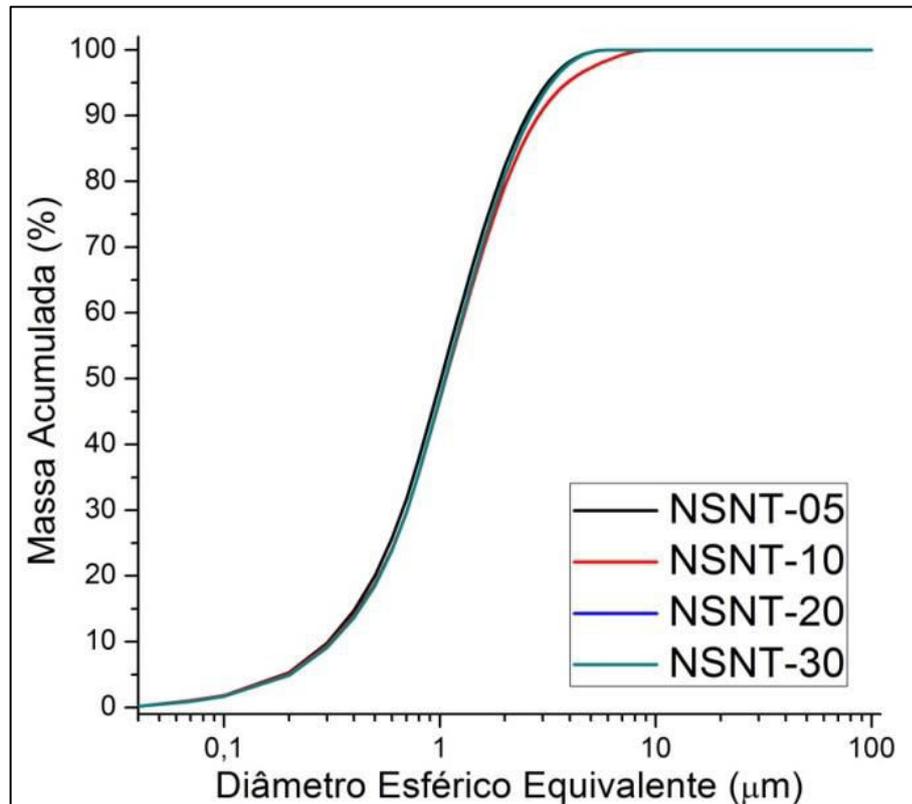


Fonte: O autor da dissertação.

Pode-se então afirmar que o pó de nitreto de silício corresponde à fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , o pó de nitreto de titânio corresponde ao TiN, o pó de óxido de alumínio corresponde à fase  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o pó de óxido de ítrio à  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

A Figura 25 ilustra a distribuição granulométrica das quatro composições após o processamento, enquanto a Tabela 8 apresenta a análise de tamanho médio de partículas ou aglomerados das mesmas.

Figura 25 – Distribuição granulométrica das quatro composições após o processamento.



Fonte: O autor da dissertação.

Tabela 8 – Análise de tamanho médio de partículas ou aglomerados das quatro composições após o processamento.

Composição	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro Médio Equivalente (µm)
NSNT-05	0,30	1,01	2,54	1,25
NSNT-10	0,31	1,06	2,87	1,42
NSNT-20	0,32	1,06	2,64	1,31
NSNT-30	0,32	1,05	2,66	1,31

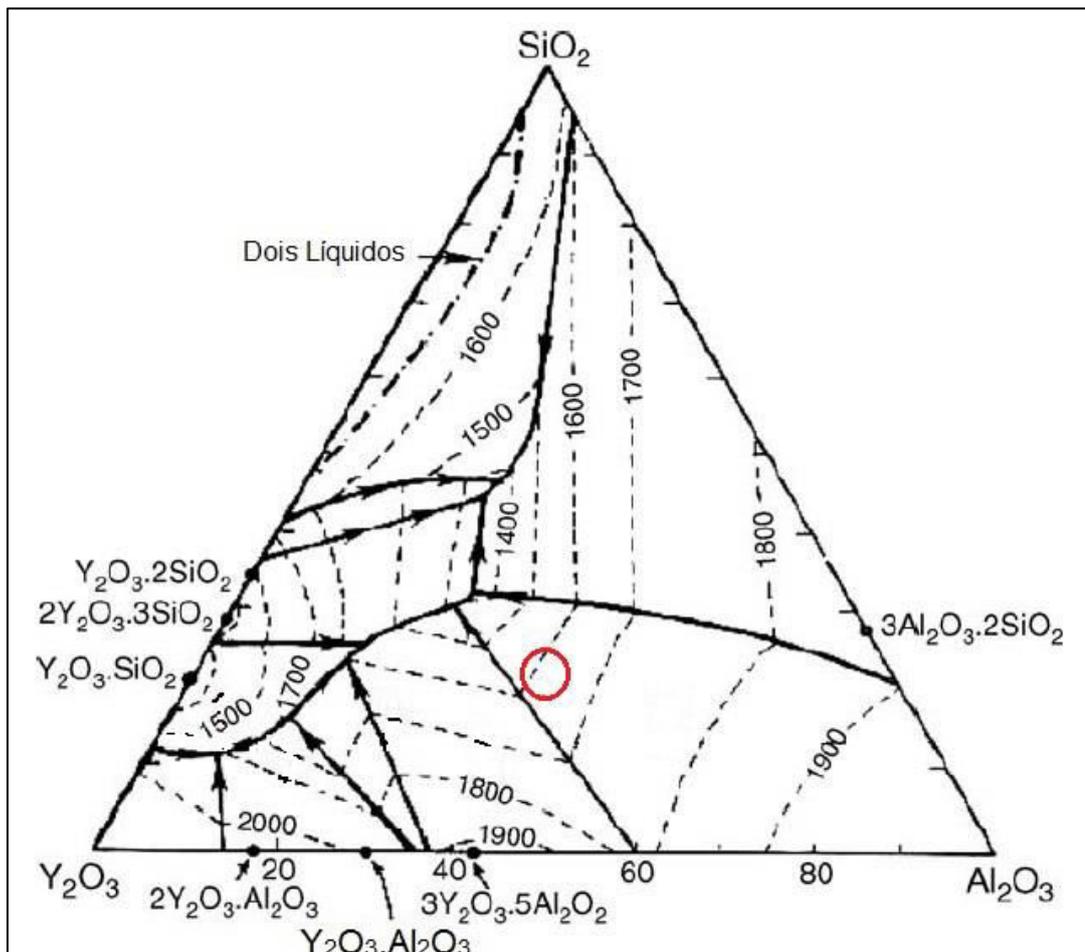
Fonte: O autor da dissertação.

Os dados apresentados na Figura 25 e na Tabela 8 demonstram estreitas distribuições granulométricas com perfil muito semelhante nas quatro composições, indicando a eficiência da etapa de moagem, que reduziu o tamanho das partículas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , presente em maior quantidade nas composições.

## 5.2 Estudo da Densificação

A Figura 26 apresenta o diagrama de fases do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , mostrando em destaque no interior do círculo vermelho, a região onde localizam-se as composições do presente trabalho, considerando 4% em massa de  $\text{SiO}_2$ . A partir desse diagrama é possível observar que a temperatura de formação de líquido é de aproximadamente  $1600^\circ\text{C}$ .

Figura 26 – Diagrama de fases contendo as linhas *Liquidus* do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , com a composição das fases líquidas formadas nos quatro compósitos destacada no círculo vermelho.



Fonte: Adaptado da referência 110.

A Tabela 9 apresenta os dados de densidade à verde dos corpos de prova após a compactação e a densidade relativa em função da densidade teórica. A densidade a verde das composições variou entre 51 e 53% da densidade teórica do material, confirmando a reprodutibilidade obtida no processo de prensagem uniaxial e isostática. O aumento do percentual de TiN no compósito resultou no aumento da densidade à verde. As partículas de TiN ocasionaram melhoria no empacotamento das partículas.

Tabela 9 – Valores médios da densidade a verde e densidade relativa para as quatro composições (n = 24).

Composição	Densidade à Verde (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Relativa (%)
NSNT-05	1,72±0,02	51,3±0,6
NSNT-10	1,77±0,02	51,6±0,5
NSNT-20	1,89±0,02	52,8±0,5
NSNT-30	2,01±0,02	53,4±0,4

Fonte: O autor da dissertação.

A Tabela 10 apresenta os dados de densidade geométrica, sua densidade relativa e a perda de massa após as duas condições de sinterização.

Tabela 10 – Valores médios de densidade geométrica, densidade relativa e perda de massa das amostras das quatro composições sinterizadas em duas condições (n = 12).

Composição / Temperatura	Densidade Geométrica (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Relativa (%)	Perda de Massa (%)
NSNT-05-1750	3,15±0,02	94,0±0,6	1,8±0,2
NSNT-10-1750	3,25±0,03	94,8±0,8	1,8±0,2
NSNT-20-1750	3,41±0,01	95,2±0,3	1,7±0,2
NSNT-30-1750	3,56±0,03	94,8±0,8	1,8±0,3
NSNT-05-1815	3,14±0,07	94,3±0,9	3,3±0,4
NSNT-10-1815	3,26±0,02	95,1±0,5	3,2±0,6
NSNT-20-1815	3,42±0,02	95,3±0,6	3,0±0,4
NSNT-30-1815	3,55±0,02	94,5±0,5	3,2±0,1

Fonte: O autor da dissertação.

A Tabela 11 mostra as densidades aparente e relativa, e a porosidade aparente das quatro composições nas duas condições de sinterização.

Tabela 11 – Valores médios da densidade aparente, densidade relativa e porosidade aparente para as quatro composições sinterizadas em duas condições (n = 12).

Composição / Temperatura	Densidade Aparente (%)	Densidade Relativa (%)	Porosidade Aparente (%)
NSNT-05-1750	3,288±0,005	98,0±0,2	0,16±0,08
NSNT-10-1750	3,357±0,004	98,0±0,1	0,20±0,07
NSNT-20-1750	3,491±0,006	97,4±0,2	0,27±0,07
NSNT-30-1750	3,654±0,008	97,3±0,2	0,30±0,10
NSNT-05-1815	3,278±0,011	97,8±0,3	0,31±0,12
NSNT-10-1815	3,346±0,004	97,6±0,1	0,31±0,07
NSNT-20-1815	3,495±0,009	97,5±0,3	0,37±0,09
NSNT-30-1815	3,642±0,007	97,0±0,2	0,31±0,12

Fonte: O autor da dissertação.

Analisando-se os dados apresentados nas Tabelas 10 e 11, verifica-se que as densidades relativas de todas as composições atingiram valores entre 94,0 e 95,3% na medição da densidade geométrica e valores entre 97 e 98% no ensaio de densidade hidrostática, demonstrando que o percentual de 5% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  em cada composição mostrou-se uma mistura eficiente como aditivo de sinterização, proporcionando elevada densificação dos materiais. Os valores de densidade relativa obtidos neste trabalho são semelhantes a outros trabalhos que utilizaram a sinterização convencional<sup>(111-112)</sup> ou outros processos de sinterização mais complexos e onerosos<sup>(2,20,26,112-113)</sup>.

A porosidade aparente (0,16 a 0,37%) e a perda de massa (1,7 a 3,3%) apresentaram valores baixos, conforme o esperado para materiais estruturais, concordando com a elevada densificação verificada nos dados de densidade. Tanto a perda de massa quanto a porosidade aparente possuem tendência de aumento nas composições sinterizadas à 1815°C.

A densidade relativa das amostras apresentou uma tendência de redução à medida que as quantidades de TiN foram aumentadas, fato verificado nas duas condições de sinterização e que pode ser justificado pela elevada temperatura de decomposição térmica deste material (2930°C)<sup>(114,115)</sup>.

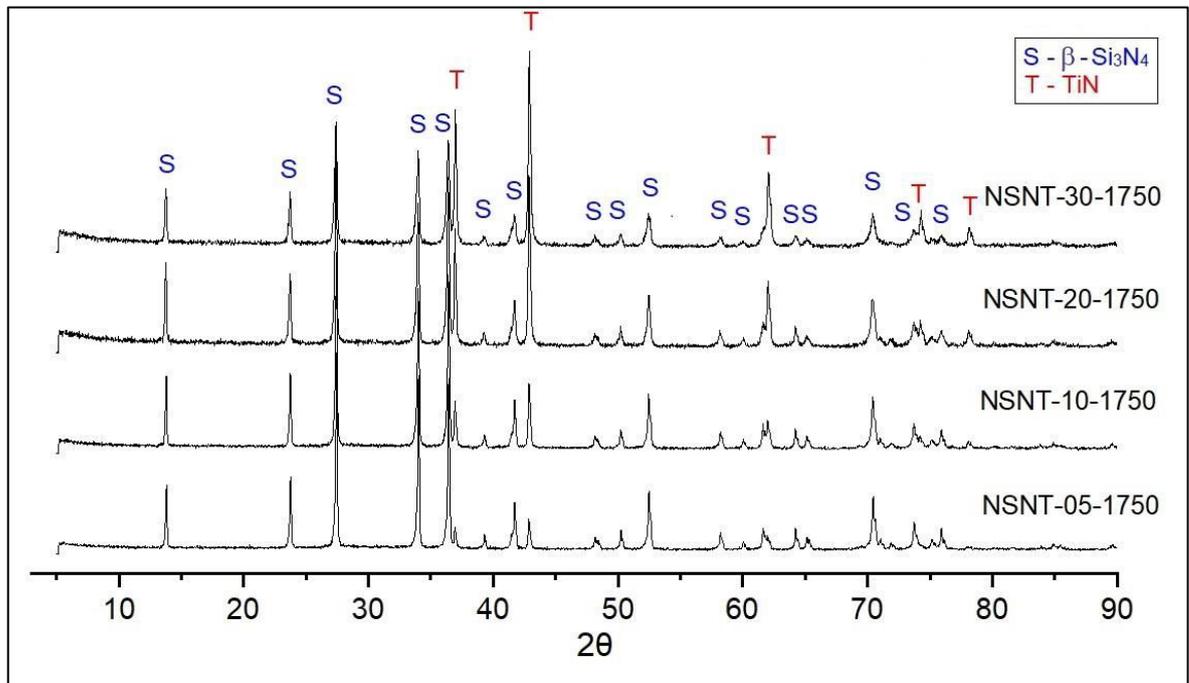
LANER e colaboradores<sup>(111)</sup> verificaram a redução da densidade relativa com o aumento da temperatura quando analisaram a densificação de um compósito  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN com 30% em massa de TiN e 10% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e AlN como

aditivos de sinterização. O compósito foi submetido à sinterização convencional em cinco temperaturas de patamar distintas, e a maior densificação, 98% da densidade teórica, foi obtida a 1760°C. Segundo os autores esta temperatura é um ponto eutético entre a  $\text{La}_2\text{O}_3$ , o  $\text{AlN}$  e o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Elevando-se a temperatura de sinterização até 1760°C ocorre aumento da fase líquida formada com conseqüente aumento da densidade relativa. Acima de 1760°C ocorre a decomposição do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e a vaporização da fase líquida, resultando na redução da densidade. No trabalho citado também se verifica o acréscimo da perda de massa com o aumento da temperatura de sinterização, indicando valores superiores a 5% nas temperaturas de sinterização semelhantes às do presente trabalho.

### 5.3 Análise da microestrutura

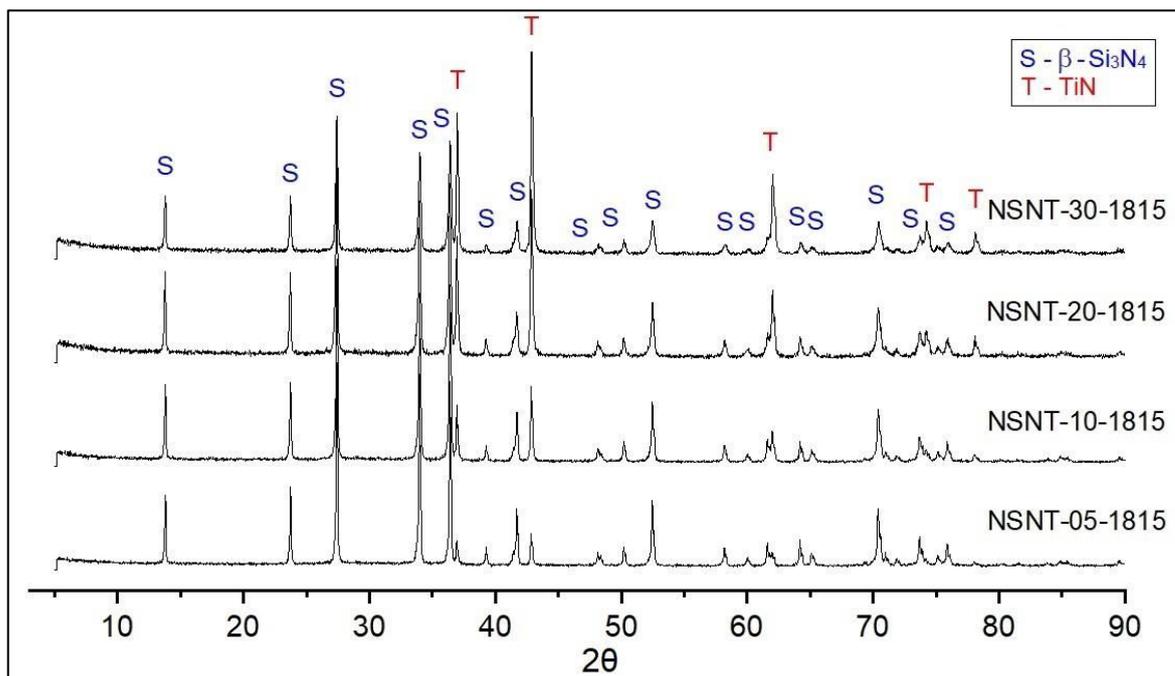
As Figuras 27 e 28 apresentam, respectivamente, os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas à 1750°C/1h e 1815°C/1h.

Figura 27 – Difratogramas de raios-X das composições sinterizadas à 1750°C/1h contendo as fases  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (S) e  $\text{TiN}$  (T).



Fonte: O autor da dissertação.

Figura 28 – Difratogramas de raios X das composições sinterizadas à 1815°C/1h contendo as fases  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (S) e TiN (T).

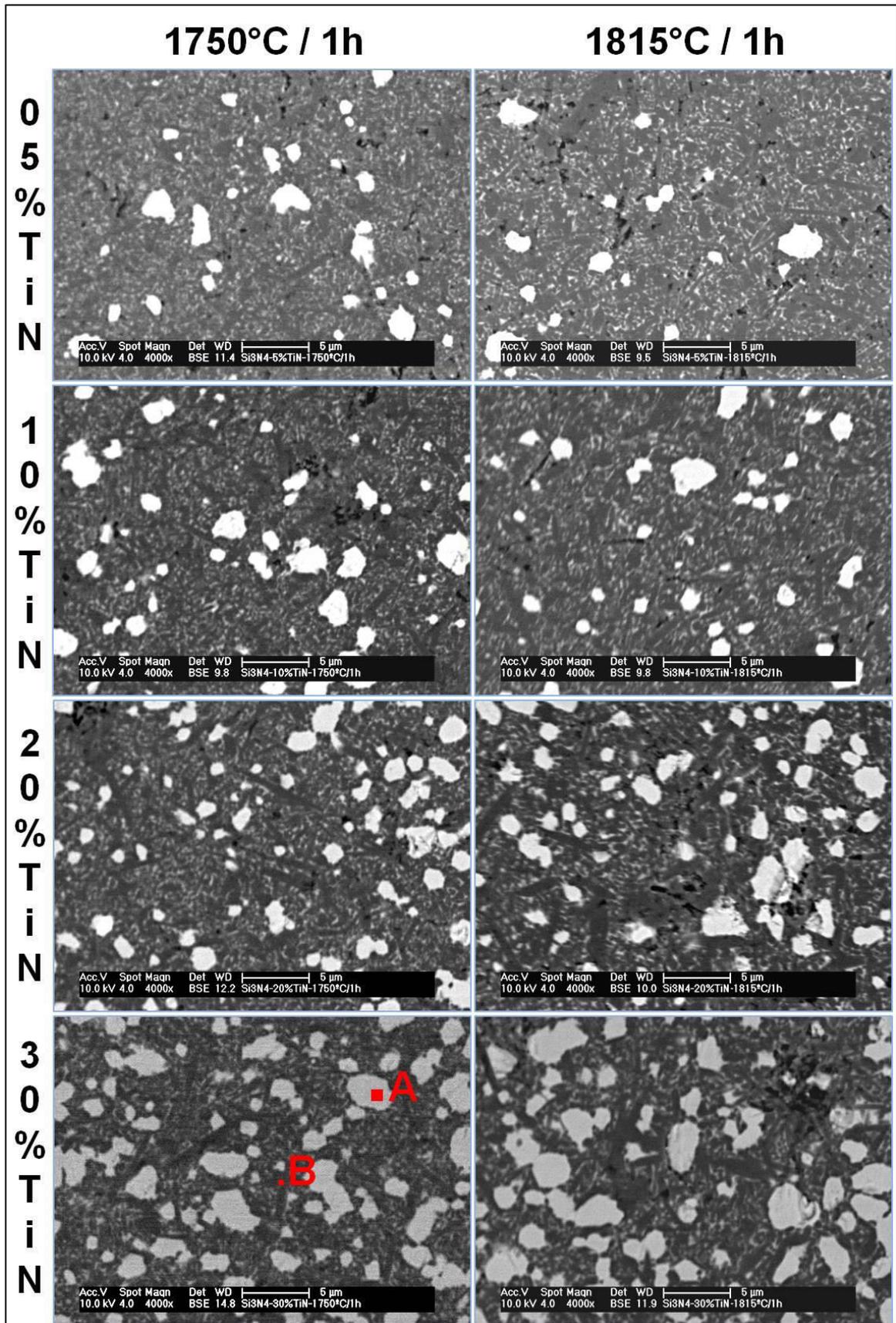


Fonte: O autor da dissertação.

Os difratogramas de raios X para as duas condições de sinterização indicam apenas a presença de picos de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e TiN em todas as composições estudadas, demonstrando que todo  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se transformou em  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, independentemente da quantidade de TiN presente nas composições e das temperaturas de sinterização. Como não se evidencia a formação de fase cristalina proveniente dos cátions dos óxidos utilizados como aditivos de sinterização, os mesmos devem estar presentes nos contornos de grãos, como fase vítrea.

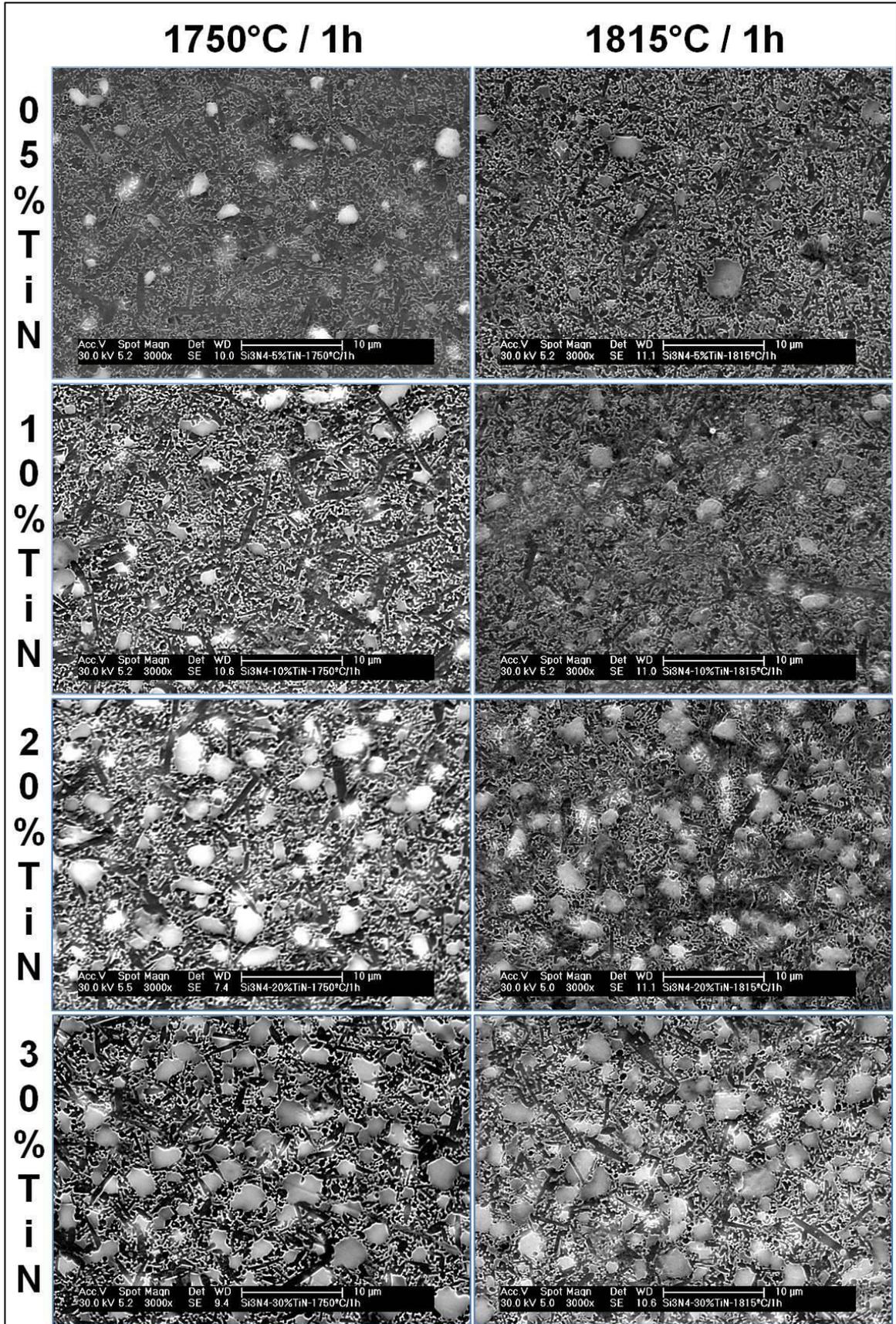
As Figuras 29 e 30 apresentam as micrografias de microscopia eletrônica de varredura para cada uma das quatro composições, sinterizadas nas duas condições, antes (polidas) e após o ataque por plasma, respectivamente. Analisando-se as imagens visualiza-se grãos maiores de TiN (fase branca) dispersos homogeneamente ao longo dos grãos de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (fase cinza escuro) e fase vítrea (fase cinza claro) em todas as condições estudadas. Nas micrografias também se verifica que a quantidade de grãos de TiN aumenta proporcionalmente com o percentual de TiN adicionado na composição.

Figura 29 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (Elétrons Retroespalhados) das amostras polidas.



Fonte: O autor da dissertação.

Figura 30 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (Elétrons Secundários) das amostras após ataque por plasma.

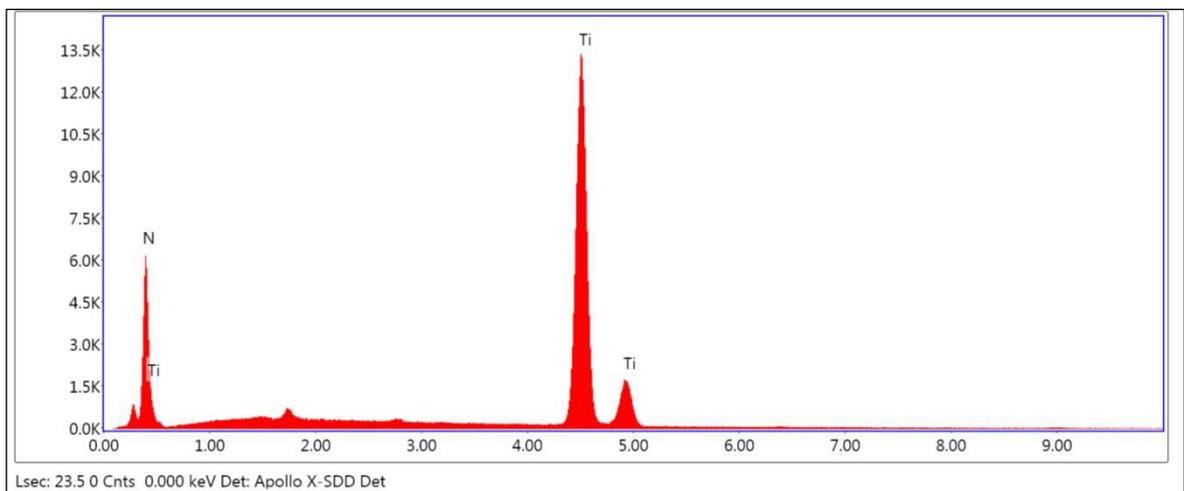


Fonte: O autor da dissertação.

O formato alongado dos grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  é claramente notado nas micrografias, em todas as composições e principalmente na Figura 30. Este tipo de morfologia de grãos, juntamente com a presença da fase de reforço composta por TiN na microestrutura dos materiais, contribui significativamente para formar componentes cerâmicos com maiores valores de tenacidade à fratura devido aos diferentes mecanismos de tenacificação (ponteameto, deflexão de trincas e destacamento) <sup>(112)</sup>.

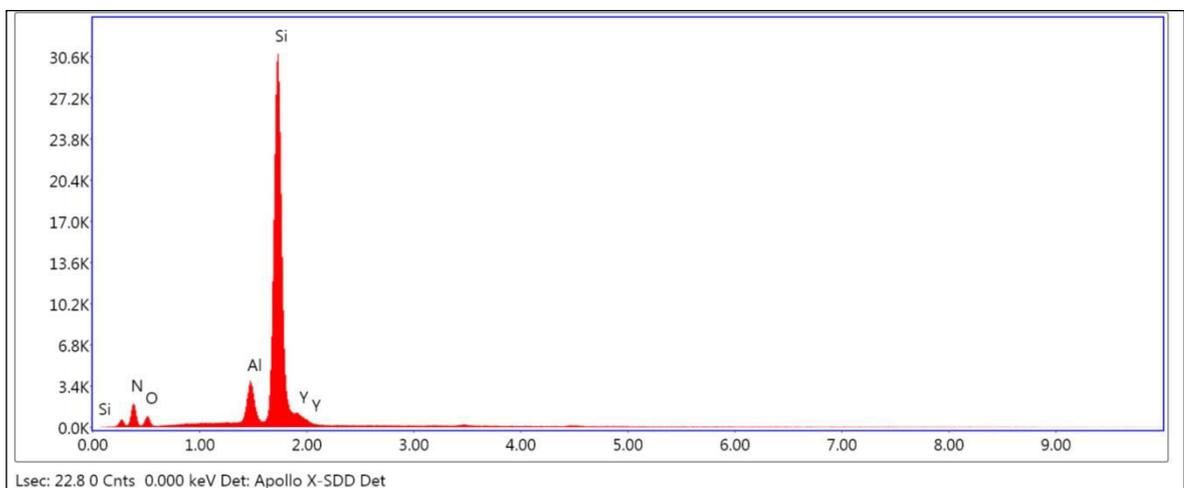
As Figuras 31 e 32 demonstram dois espectros de EDS de dois pontos da composição NSNT-30-1750 da Figura 29, representando as demais amostras.

Figure 31 – Espectro de EDS no ponto A da amostra NSNT-30-1750 da Figura 28.



Fonte: O autor da dissertação.

Figure 32 – Espectro de EDS no ponto B da amostra NSNT-30-1750 da Figura 28.



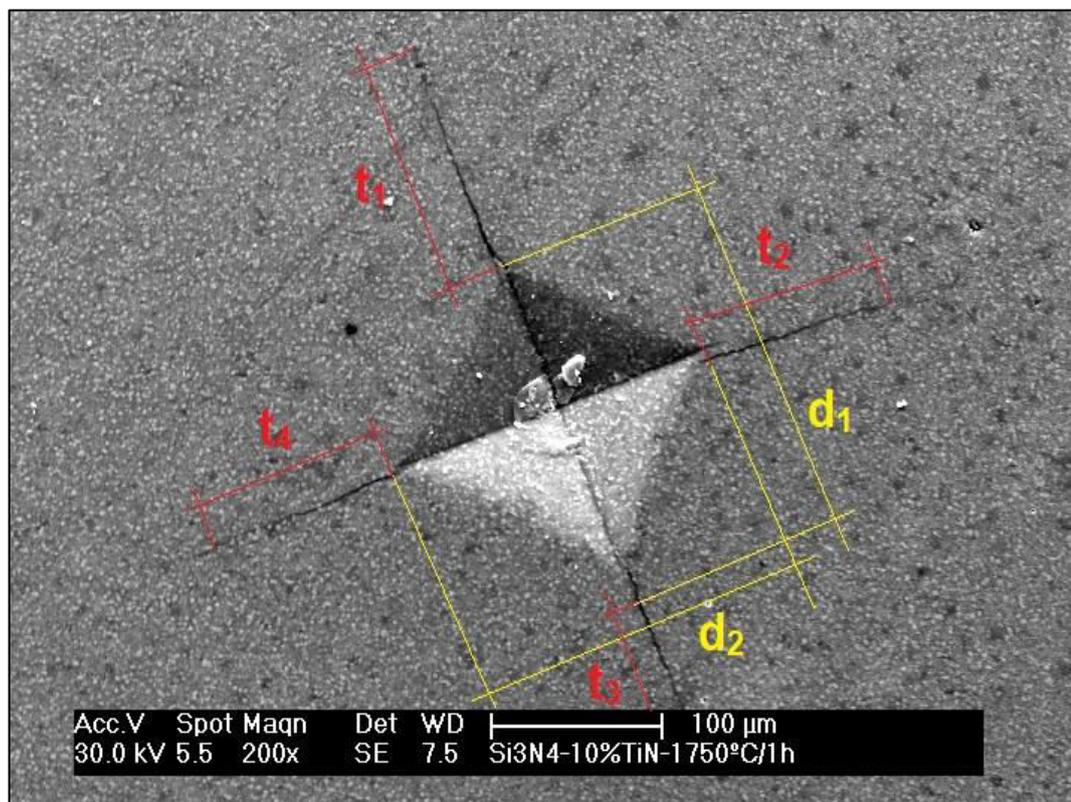
Fonte: O autor da dissertação.

O espectro da Figura 30 demonstra que a fase branca (A) é composta predominantemente por Ti e N, ou seja, TiN. O espectro da Figura 31 confirma que a fase cinza escura (B) é composta predominantemente por Si e N, isto é,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Os resultados obtidos nos espectros corroboram com os resultados observados nos difratogramas de raios X (Figuras 26 e 27).

#### 5.4 Propriedades Mecânicas

A Figura 33 é uma imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários que ilustra uma impressão resultante do teste de dureza Vickers. Visualiza-se a marcação do comprimento das diagonais, representados na Figura por  $d_1$  e  $d_2$ , utilizados no cálculo da dureza Vickers, assim como o comprimento das trincas, representados na ilustração por  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  e  $t_4$ , cujo valor médio é aplicado no cálculo da tenacidade à fratura.

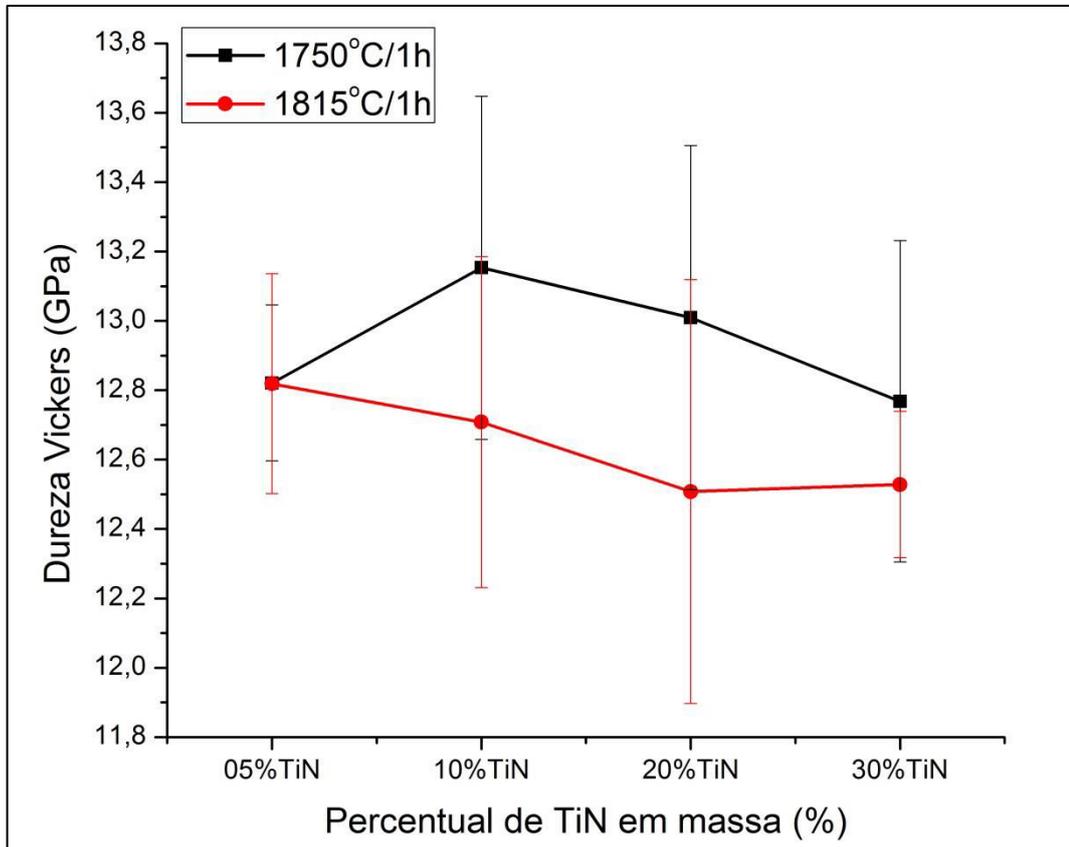
Figura 33 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura ilustrando uma impressão Vicker existente na amostra NSNT-10-1750, utilizando carga de 98 N, com as diagonais e trincas indicadas.



Fonte: O autor da dissertação.

A Figura 34 apresenta o gráfico da dureza Vickers em função do percentual em massa de TiN para as duas temperaturas de sinterização.

Figura 34 – Gráfico da dureza Vickers (GPa) em função do percentual em massa de TiN para as duas condições de sinterização.



Fonte: O autor da dissertação.

A dureza apresentou valores médios entre 12,5 e 13,2 GPa. GUEDES e SILVA e colaboradores <sup>(116)</sup> estudaram o nitreto de silício utilizando  $Y_2O_3$  e  $Al_2O_3$  como aditivos de sinterização e efetuaram o mesmo processamento do presente trabalho, com a sinterização convencional à 1750°C/1h. Utilizando a mesma técnica e carga (98 N) para o ensaio de dureza, obtiveram um valor médio de 13,2 GPa, coincidente com a composição NSNT-10-1750, sugerindo que a adição do TiN na matriz de  $Si_3N_4$  não alterou significativamente a dureza dos compósitos.

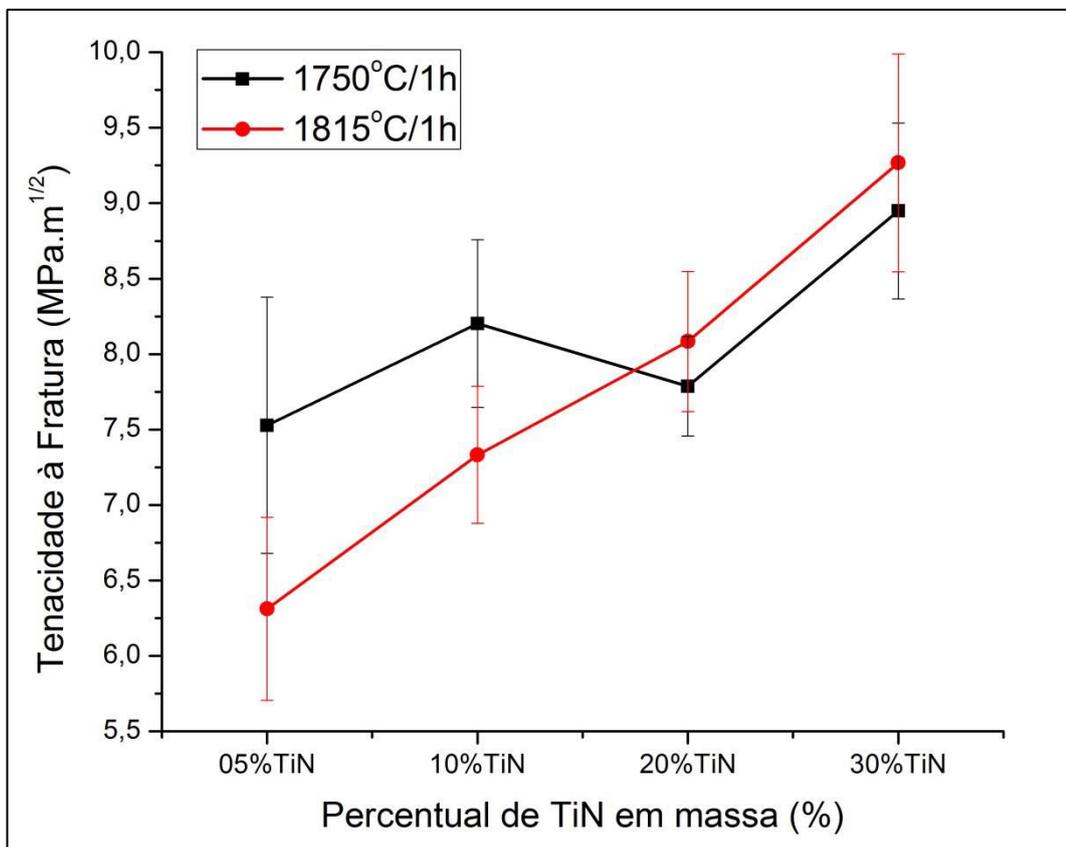
Os valores de dureza obtidos neste trabalho foram inferiores aos valores apresentados pelo material monolítico obtido por outras técnicas de sinterização em trabalhos similares <sup>(2,112)</sup>. Também foram menores quando comparados com compósitos obtidos por outros processos de sinterização <sup>(19,26,109,112,117-122)</sup>. Fato esperado, pois processos como a prensagem a quente e a

prensagem isostática a quente proporcionam materiais com elevada dureza, devido as maiores densidades alcançadas e possibilidade de redução da quantidade de aditivos de sinterização, fator que colabora diretamente para a redução da dureza dos compósitos.

No presente trabalho verificou-se uma tendência de redução da dureza com o aumento da quantidade de TiN nos compósitos, coincidente com o trabalho de BELLOSI e colaboradores <sup>(112)</sup>, que avaliaram compósitos Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN submetidos a sinterização convencional à 1850°C, com os mesmos aditivos de sinterização, porém variando a granulometria dos pós de TiN. Os autores obtiveram, para compósitos contendo 30% em volume de TiN, dureza com valores de 11,1 GPa e 11,9 GPa, respectivamente, utilizando um pó de TiN mais grosseiro e outro mais fino. O presente trabalho obteve valores superiores, 12,5 GPa na composição NSNT-30-1815 e 12,8 GPa com a NSNT-30-1750.

A Figura 35 apresenta o gráfico da tenacidade à fratura em função do percentual em massa de TiN para as duas temperaturas de sinterização.

Figura 35 – Gráfico da tenacidade à fratura (MPa.m<sup>1/2</sup>) em função do percentual em massa de TiN para as duas condições de sinterização.



Fonte: O autor da dissertação.

Verificando a tenacidade à fratura das amostras sinterizadas, comprova-se o grande efeito do reforço de TiN em melhorar essa propriedade, visto que em comparação com trabalho similar <sup>(116)</sup>, o menor teor de TiN utilizado (5% em massa) já ocasionou aumento da tenacidade à fratura. O valor máximo obtido de tenacidade à fratura foi de  $9,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , na composição NSNT-30-1815, maior que os valores encontrados em amostras obtidas por diferentes processos de sinterização <sup>(19,21,26,111-113,123-125)</sup>. Os valores de tenacidade à fratura apresentados por todos os compósitos estudados neste trabalho ficaram entre  $6,3$  e  $9,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , superiores ao valor de  $4,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  obtido em trabalho anterior <sup>(116)</sup>, onde estudou-se o nitreto de silício em condições muito semelhantes às do presente trabalho, pois foram utilizados os mesmos aditivos, processamento, técnica e temperatura de sinterização, ensaio e equação para o cálculo da tenacidade à fratura.

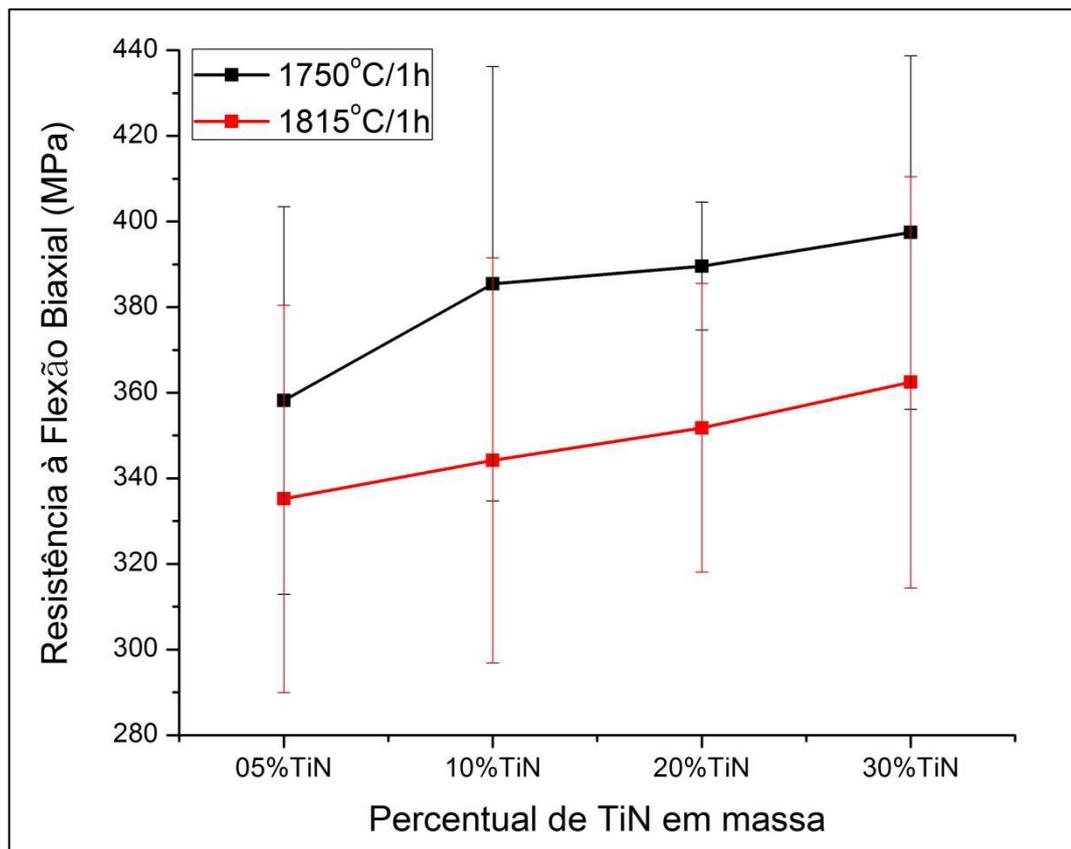
No trabalho de LANER e colaboradores <sup>(111)</sup>, obteve-se para o compósito contendo 30% de TiN, sinterizado a  $1760^\circ\text{C}$ , o valor de  $6,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para a tenacidade à fratura, enquanto BELLOSI e colaboradores <sup>(112)</sup> estudaram o compósito contendo 30% em volume de TiN submetido à sinterização convencional à  $1850^\circ\text{C}$ . No referido trabalho utilizou-se aditivos, ensaio de dureza e fórmula para o cálculo de tenacidade à fratura iguais aos do presente trabalho, obtendo-se um valor médio de  $6,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para a tenacidade à fratura, igual ao valor da composição NSNT-05-1815, que apresentou o menor valor dentre os compósitos estudados, com um teor bem menor de TiN que o do referido trabalho, indicando que o menor teor de TiN empregado no compósito já resultou em aumento da tenacidade à fratura.

Analisando-se principalmente os resultados das amostras sinterizadas a  $1815^\circ\text{C}$  por 1h, nota-se que a tenacidade à fratura é proporcional à quantidade de TiN nas composições, como verificado em outros trabalhos <sup>(2,111,112,117,124)</sup>, mostrando que a presença do reforço favorece os mecanismos de tenacificação.

A Figura 36 ilustra o gráfico da resistência à flexão em função da quantidade de TiN presente no compósito. Os valores apresentados indicam uma tendência de crescimento da resistência com o aumento da quantidade de TiN presente no compósito, indicando sua eficiência como fase de reforço na matriz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Esta tendência de crescimento da resistência em função do aumento do teor de TiN também foi verificada no trabalho de CHOI e colaboradores <sup>(126)</sup>.

Assim como em todos os parâmetros estudados referentes às propriedades mecânicas, a resistência à flexão também foi superior nos compósitos sinterizados a 1750 °C, concordando com os dados de densificação, que apresentaram valores maiores nesta temperatura de sinterização. A composição NSNT-30-1750 atingiu o valor médio de 397,4 MPa, valor equiparado aos resultados apresentados em outros trabalhos onde os compósitos e os processos de sinterização foram similares <sup>(111,126-127)</sup>. As comparações dos dados obtidos com resultados divulgados em outros trabalhos não devem ser consideradas absolutas, pois existem diferentes métodos e ensaios para obtenção da resistência à flexão, onde alguns fatores são variáveis e influenciam diretamente os resultados obtidos, como o formato dos corpos de prova ensaiados (discos ou barras) e o número de apoios utilizados (três ou quatro).

Figura 36 – Gráfico da resistência à flexão (MPa) em função do percentual em massa de TiN para as duas condições de sinterização.

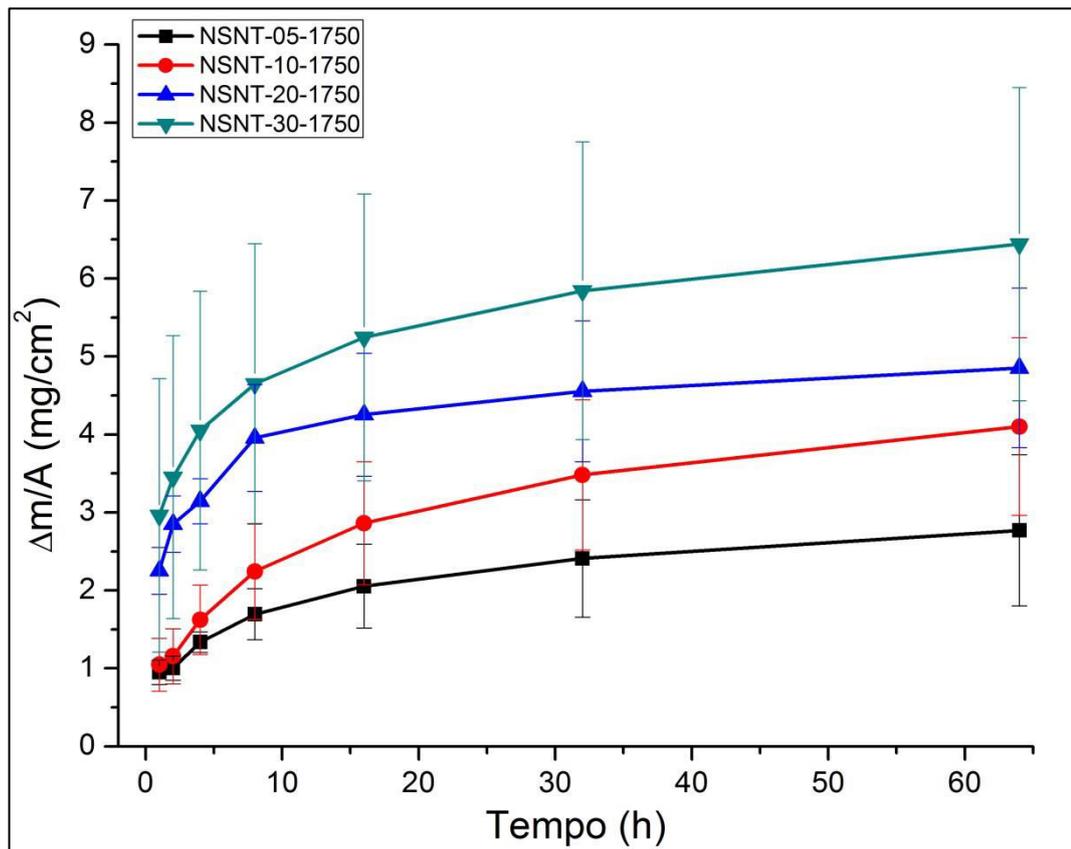


Fonte: O autor da dissertação.

## 5.5 Resistência à oxidação

As Figuras 37 e 38 mostram os gráficos de ganho de massa por unidade de área provenientes do teste de resistência à oxidação a 1400°C para cada uma das composições nos sete intervalos de medição adotados.

Figura 37 – Gráfico do ganho de massa ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) em função do tempo de oxidação (h) para compósitos com diferentes percentuais em massa de TiN, sinterizados a 1750°C e oxidados a 1400°C/64h.

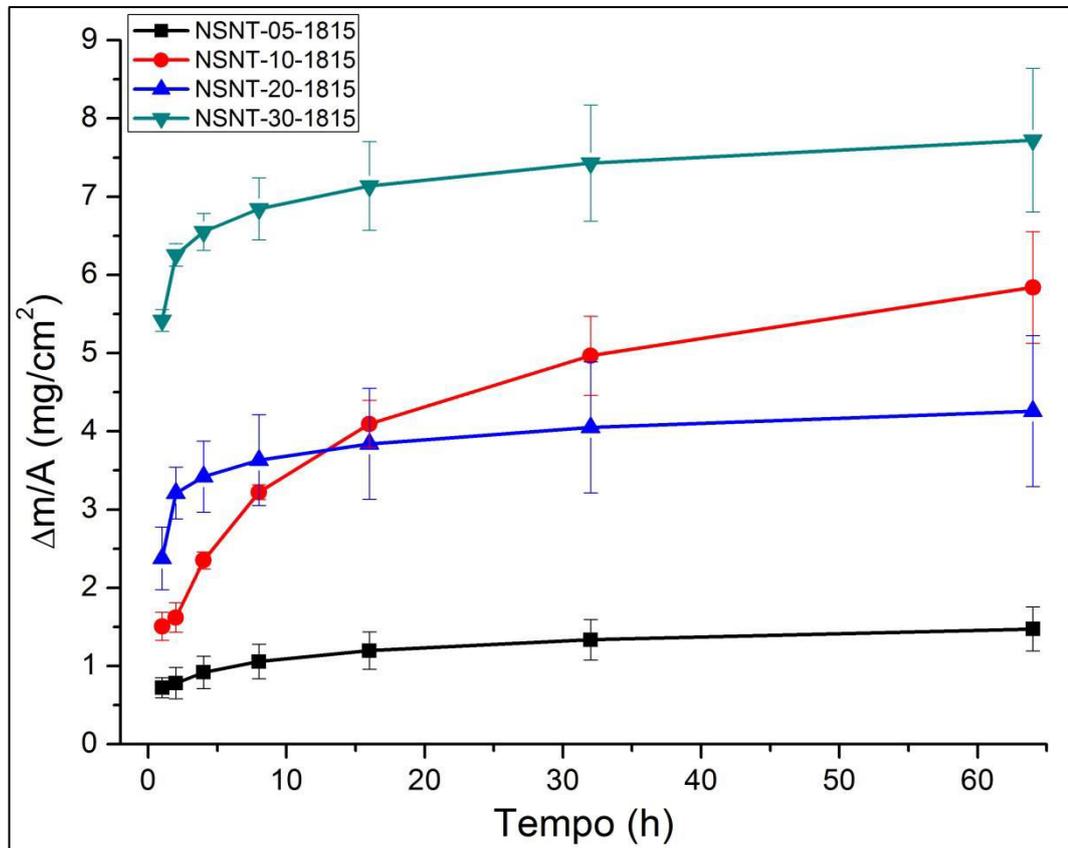


Fonte: O autor da dissertação.

A análise dos dados indica que todas as composições apresentaram ganho de massa crescente em função do tempo de ensaio. O ganho de massa também cresceu com o aumento da quantidade de TiN presente nos compósitos, concordando com outros trabalhos realizados <sup>(97,105,111)</sup>. Os maiores valores de ganho de massa foram verificados nas composições contendo 30% de TiN.

As Figuras 39 e 40 ilustram os difratogramas de raios X das amostras oxidadas a 1400°C/64h, para as duas temperaturas de sinterização.

Figura 38 – Gráfico do ganho de massa ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) em função do tempo de oxidação (h) para compósitos com diferentes percentuais em massa de TiN, sinterizados a  $1815^\circ\text{C}$  e oxidados a  $1400^\circ\text{C}/64\text{h}$ .

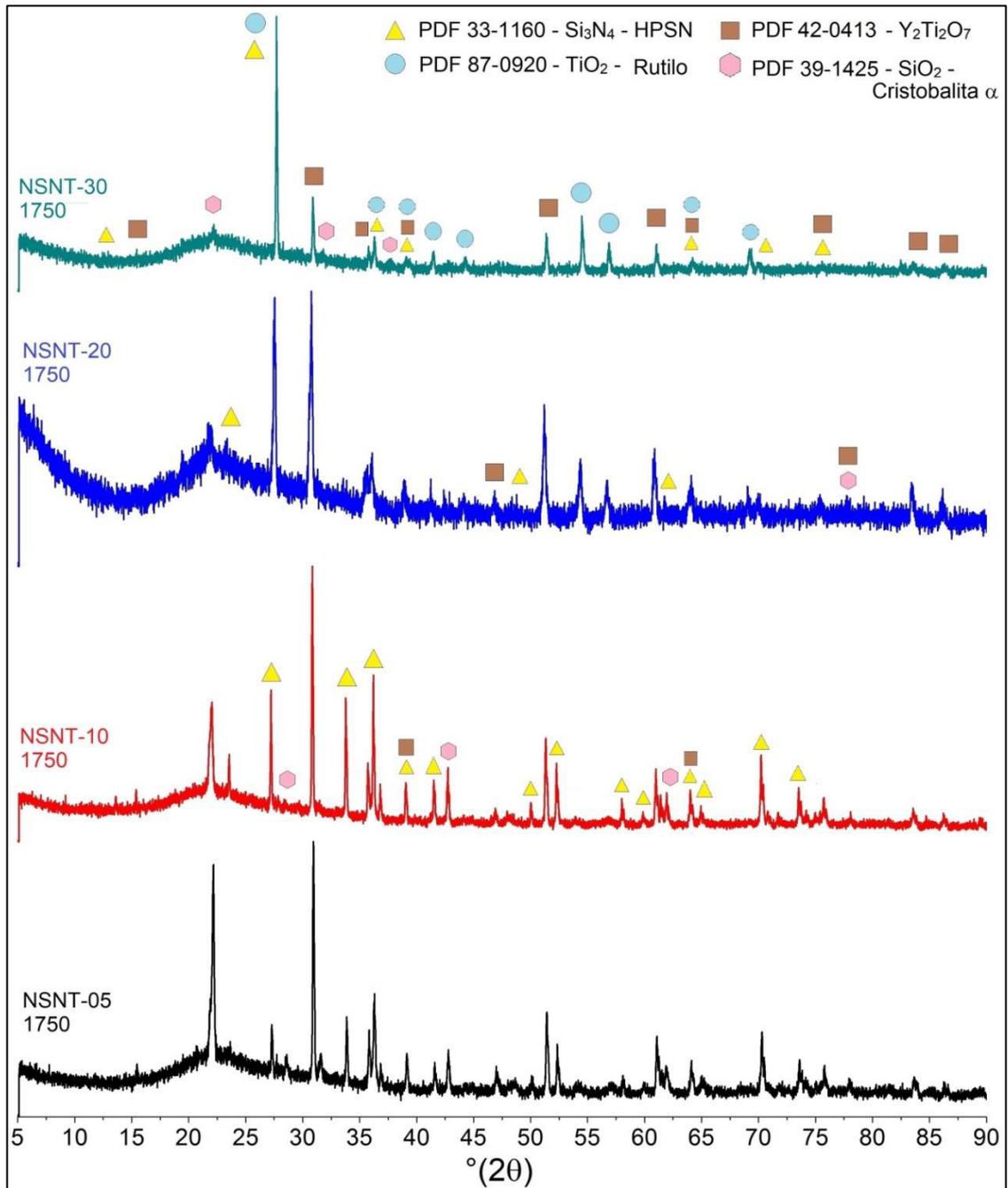


Fonte: O autor da dissertação.

Os difratogramas de raios X da Figura 39 ilustram a análise nas amostras sinterizadas a  $1750^\circ\text{C}/1\text{h}$ , onde se verifica a presença da matriz de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  e das camadas protetoras geradas na oxidação,  $\text{TiO}_2$  (rutilo) e  $\text{SiO}_2$  (cristobalita- $\alpha$ ); e o  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (óxido de titânio ítrio) correspondente aos precipitados que surgiram nas camadas protetoras após a difusão dos cátions provenientes dos aditivos de sinterização.

No difratograma da Figura 40 contendo a análise das amostras sinterizadas a  $1815^\circ\text{C}/1\text{h}$ , notam-se as mesmas fases existentes nas amostras de  $1750^\circ\text{C}/1\text{h}$ , a presença da matriz de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ;  $\text{TiO}_2$  (rutilo) e  $\text{SiO}_2$  (cristobalita- $\alpha$ ) formadores das camadas protetoras provenientes da reação com o oxigênio na etapa de oxidação;  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  e além delas,  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (Keiviite, silicato de ítrio) detectado apenas na composição com 5% de TiN, ambos gerados pela difusão dos cátions nas camadas isolantes, ocasionando a formação de precipitados pela reação com silício e titânio.

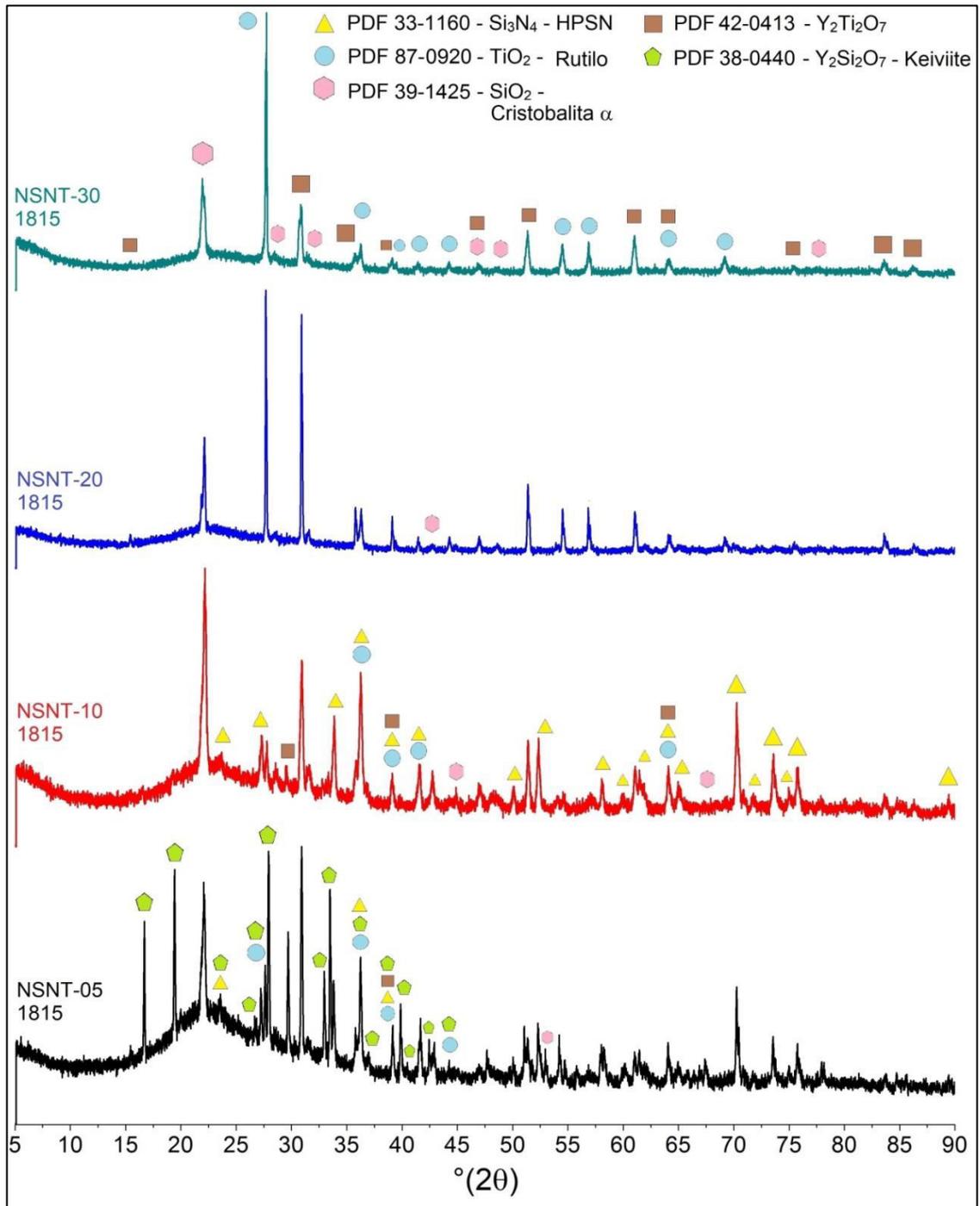
Figura 39 – Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1750°C/1h após a oxidação a 1400°C/64h.



Fonte: O autor da dissertação.

Também se verifica a presença de fase amorfa, nas duas temperaturas de sinterização, na faixa angular entre 20 e 25°. Pode-se inferir que esta fase seja de sílica amorfa que se transforma em sílica cristalina. Nos compósitos com menor percentual de TiN a reação preferencial é a oxidação do silício, favorecendo a cristalização da sílica amorfa em cristobalita- $\alpha$  e o crescimento de precipitados de  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (na composição NSNT-05-1815) na camada protetora.

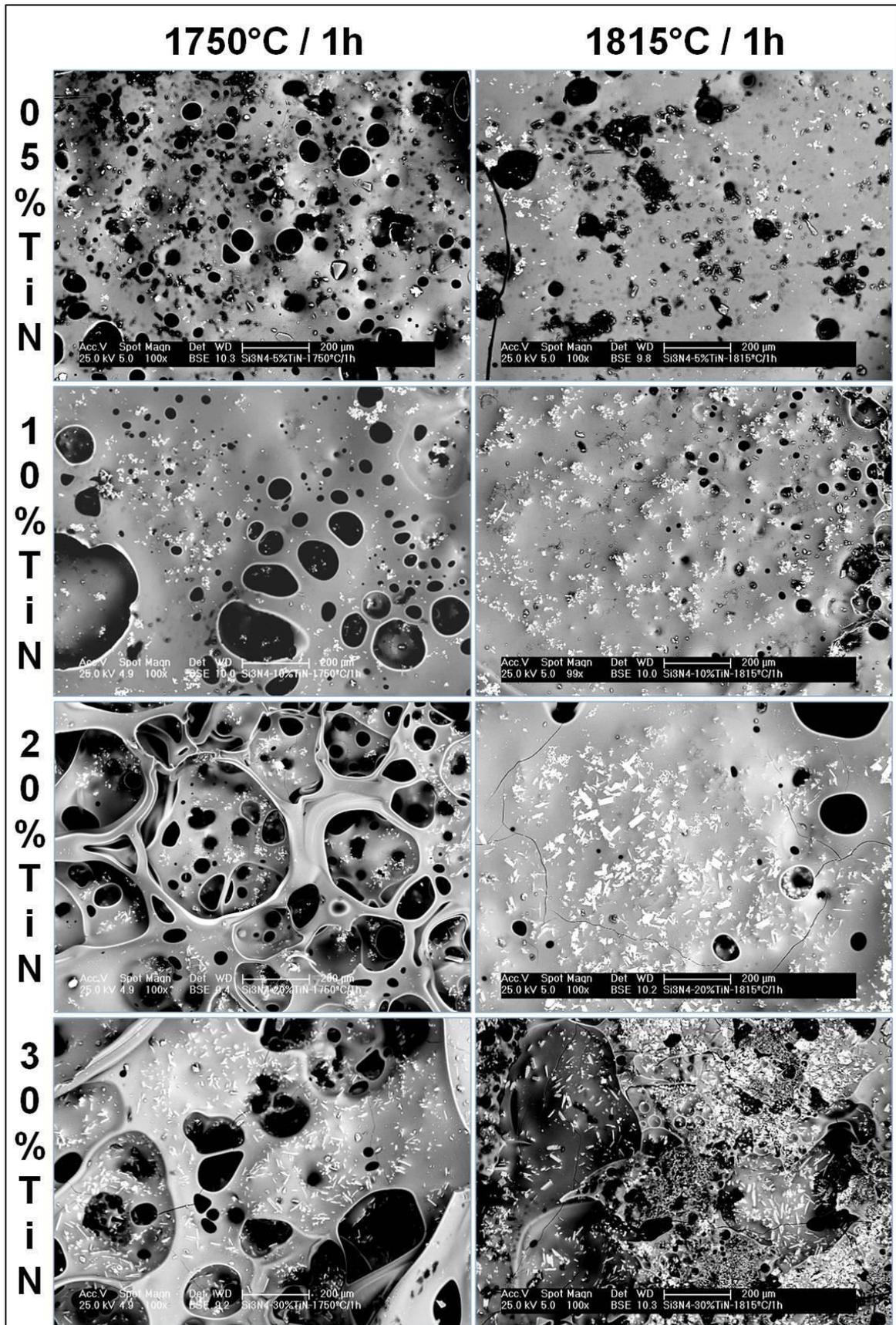
Figura 40 – Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1815°C/1h após a oxidação a 1400°C/64h.



Fonte: O autor da dissertação.

A Figura 41 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados) referentes às camadas oxidadas das amostras das quatro composições estudadas nas duas condições de sinterização.

Figura 41 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (Elétrons Retroespalhados) das amostras oxidadas a 1400°C.



Fonte: O autor da dissertação.

Avaliando-se as micrografias da Figura 41 e comparando-as com os dados obtidos nas análises de difração de raios X (Figuras 39 e 40), verifica-se a formação de porosidades provenientes das trocas gasosas realizadas durante a oxidação, a entrada do oxigênio através da camada de rutilo e da camada de sílica e a saída de nitrogênio para o ambiente. O surgimento destas porosidades também foi relatado no trabalho de BELLOSI e colaboradores <sup>(105)</sup>. Nota-se que o tamanho das porosidades é proporcional ao teor de TiN presente nas composições. Como o TiN é mais suscetível à oxidação que o nitreto de silício, quanto maior o seu percentual na composição, maior também será a quantidade de nitrogênio disponível para deixar a camada de TiO<sub>2</sub>, justificando o aumento no tamanho das porosidades.

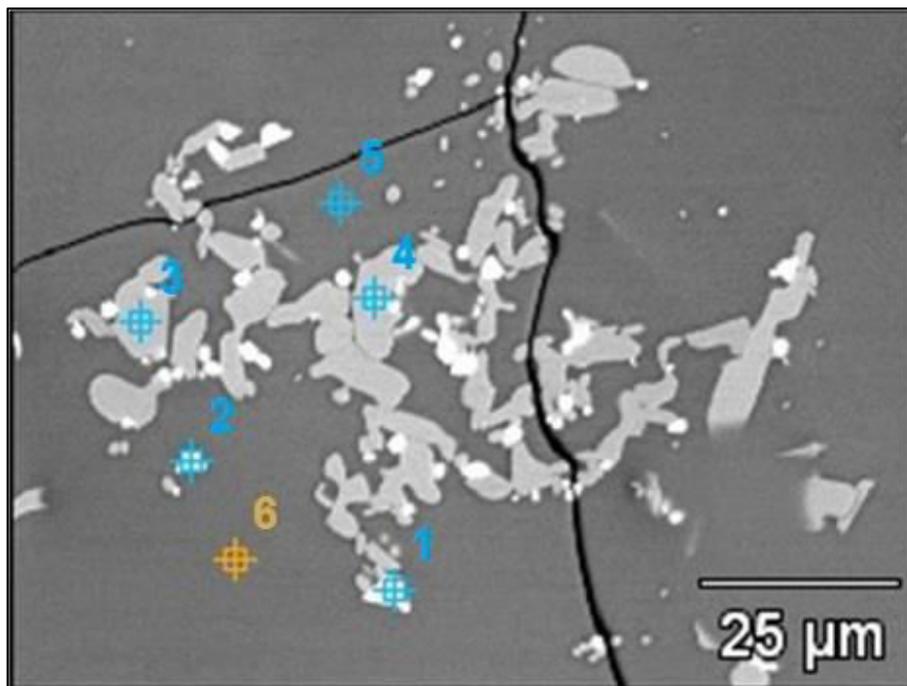
Os pontos em branco em meio às camadas de sílica são os precipitados compostos pelos Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. A quantidade de precipitados é proporcional à quantidade de TiN presente no compósito. A evaporação do nitrogênio também pode ser utilizada para explicar este fato, pois ela induz a reação dos cátions Al<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> e Ti<sup>4+</sup> com a sílica que compõe a camada isolante, justificando o aumento dos picos de Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e a redução dos picos de sílica em função do aumento do teor de TiN, como observado nos difratogramas das duas temperaturas de sinterização.

A Figura 42 e a Tabela 12 referem-se à análise de EDS realizada na composição NSNT-30-1750, representando a análise de todas as amostras sinterizadas a 1750°C/1h. A micrografia indica os pontos analisados e a Tabela 12 apresenta os percentuais atômicos dos elementos detectados pela análise.

Analisando-se as composições atômicas da Tabela 12 e as fases presentes nos difratogramas de raios X da Figura 39, verifica-se que os pontos 1 e 2 indicados na Figura 42 pelos pontos brancos brilhantes, são aglomerados de Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Os pontos 3 e 4 são referentes à camada de TiO<sub>2</sub> (rutilo) e os pontos 5 e 6 presentes na camada cinza escura são provenientes da camada de SiO<sub>2</sub>. Nota-se que estes dois últimos pontos apresentam percentual considerável do elemento alumínio (Al), indicando a difusão do cátion Al<sup>3+</sup> pela camada protetora de sílica.

A Figura 43 e a Tabela 13 mostram a análise de EDS para a composição NSNT-05-1815, representando todas as amostras sinterizadas à 1815°C/1h.

Figura 42 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da composição NSNT-30-1750 após oxidação a 1400°C/64h, com os pontos analisados em destaque.



Fonte: O autor da dissertação.

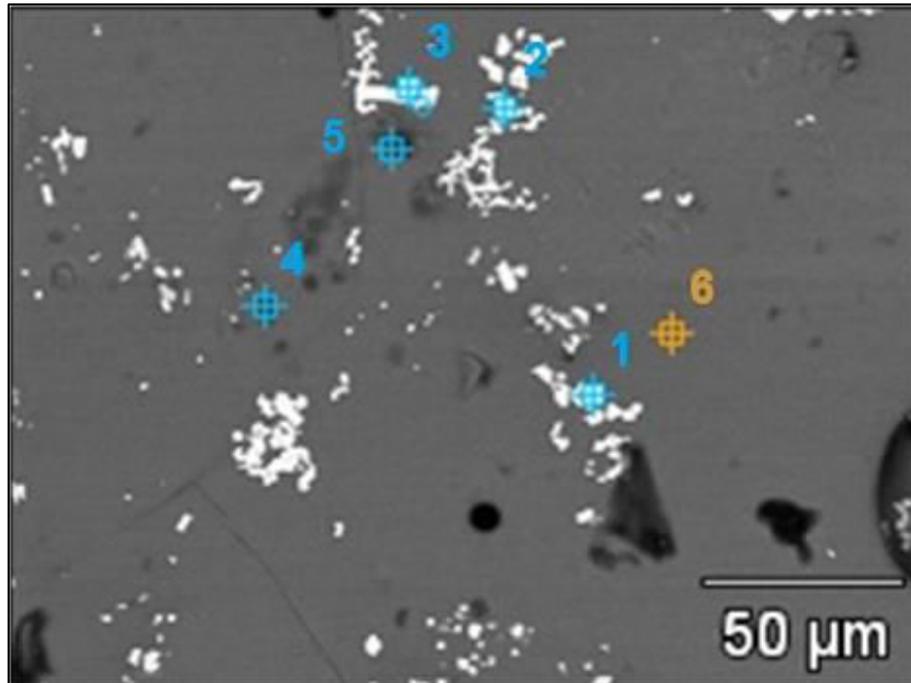
Tabela 12 – Análise de EDS com o percentual de átomos para a micrografia de MEV-FEG da composição NSNT-30-1750.

Local	% O	% Al	% Si	% Ti	% Y	Fase
Ponto 1	55.20	0.20	0.00	25.33	19.27	$Y_2Ti_2O_7$
Ponto 2	45.80	0.45	0.45	30.70	22.60	$Y_2Ti_2O_7$
Ponto 3	37.31	0.21	0.49	61.98	-	$TiO_2$
Ponto 4	56.23	0.16	0.47	43.14	-	$TiO_2$
Ponto 5	55.15	4.17	37.03	3.65	-	$SiO_2$
Ponto 6	64.51	3.38	29.68	2.43	-	$SiO_2$

Fonte: O autor da dissertação.

Comparando-se a ilustração da Figura 43, a Tabela 13 contendo as composições atômicas e os difratogramas da Figura 40, deduz-se que os pontos brancos de 2 e 3 são compostos por  $Y_2Si_2O_7$ . O ponto 1 apresenta os mesmos elementos dos pontos 2 e 3, porém com estequiometria diferente. Os pontos de 4 a 6 sinalizados na camada cinza, são referentes à camada de  $SiO_2$  com a presença dos elementos Al e Ti, sugerindo a difusão dos cátions  $Al^{3+}$  e  $Ti^{4+}$  ao longo da camada passivadora.

Figura 43 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da composição NSNT-05-1815 após oxidação a 1400°C/64h, com os pontos analisados em destaque.



Fonte: O autor da dissertação.

Tabela 13 – Análise de EDS com o percentual de átomos para a micrografia de MEV-FEG da composição NSNT-05-1815.

Local	% O	% Al	% Si	% Ti	% Y	Fase
Ponto 1	37.01	-	33.12	1.41	28.45	$Y_xSi_xO_x$
Ponto 2	64.21	-	18.46	0.47	16.86	$Y_2Si_2O_7$
Ponto 3	64.41	0.17	18.16	0.97	16.30	$Y_2Si_2O_7$
Ponto 4	54.88	3.66	39.61	1.85	-	$SiO_2$
Ponto 5	60.30	3.88	34.44	1.38	-	$SiO_2$
Ponto 6	27.09	5.45	63.43	4.03	-	$Si_xO_x$

Fonte: O autor da dissertação.

Os resultados obtidos na oxidação das composições a 1400°C por 64 horas se assemelham aos modelos apresentados por DESCHAUX-BEAUME e colaboradores<sup>(97,107)</sup> e também por BELLOSI e colaboradores<sup>(105)</sup> para oxidações acima de 1200°C, visto que durante o tratamento térmico o  $Si_3N_4$  e o  $TiN$  presentes na camada superficial se decompõe pela evaporação do nitrogênio e reagem com o oxigênio presente na atmosfera e a fase vítrea intergranular. Forma-se inicialmente uma camada de  $TiO_2$  (rutilo) decorrente da oxidação do  $TiN$ . A seguir têm-se uma camada de  $SiO_2$ , com a presença dos cátions  $Al^{3+}$  e  $Y^{3+}$  provenientes dos aditivos de sinterização, ocorrendo a precipitação de cristais compostos por óxido de titânio e ítrio e o silicato de ítrio.

## 6 CONCLUSÕES

Os compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN obtidos pela sinterização sem pressão apresentaram elevada densidade relativa (superior à 97% da densidade relativa em todas as composições estudadas, nas duas condições de sinterização) e baixa porosidade (inferior a 3%), com microestrutura formada por grãos alongados de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e TiN dispersos em fase vítrea.

As amostras sinterizadas a 1750°C por 1h apresentaram resultados de densificação superiores, quando comparadas àquelas sinterizadas a 1815°C por 1h. A microestrutura de todos os compósitos favoreceu o aumento da tenacidade à fratura devido aos grãos de TiN que circundam os grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , favorecendo os mecanismos de tenacificação.

A dureza e a resistência à flexão apresentaram valores similares aos obtidos em materiais com mesma composição química e processo de sinterização. A dureza apresentou tendência de queda, enquanto a resistência à flexão aumentou com o teor de TiN. Todas as propriedades mecânicas avaliadas foram superiores nas composições sinterizadas a 1750°C/1h.

A presença do TiN na matriz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  reduziu sua resistência à oxidação. O ganho de massa aumentou com o teor de TiN do compósito e com o tempo de exposição. O processo de oxidação resultou na formação de uma camada de  $\text{TiO}_2$  (rutilo) e uma camada vítrea de silicatos com a presença dos cátions  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  e precipitados compostos por óxido de titânio-ítrio e silicato de ítrio.

Compósitos com teores de TiN entre 10 e 20% em massa são mais promissores para aplicações estruturais, pois apresentaram melhor combinação de resultados de densificação, propriedades mecânicas e resistência à oxidação.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – RILEY, F. L. Silicon Nitride and Related Materials. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 83, n. 2, p. 245–265, 2000.
- 2 – ZHOU, M.; ZHONG, J.; ZHAO, J.; RODRIGO, D.; CHENG, Y.-B. Microstructures and properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN composites sintered by hot pressing and spark plasma sintering. **Mat. Res. Bull.**, v. 48, p. 1927-1933, 2013.
- 3 – NEUMANN, A.; RESKE, T.; HELD, M.; JAHNKE, K. Comparative investigation of the biocompatibility of various silicon nitride ceramic qualities in vitro. **J. Mat. Sci.: Materials in medicine**, v. 15, p. 1135-1140, 2004.
- 4 – ARELLANO-LÓPEZ, A. R. de; MCMANN, M. A.; SINGH, J. P.; MARTINEZ-FERNANDEZ, J. Microstructure and room-temperature mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with various  $\alpha$  /  $\beta$  phase ratios. **J. Mat. Sci.**, v. 33, p. 5803–5810, 1998.
- 5 – CHOI, H. J.; KIM, K. W.; LEE, J. G. Effect of amount and composition of additives on the fracture toughness of silicon nitride. **J. Mat. Sci. Letters**, v. 15, p. 375-377, 1996.
- 6 – GREIL, P. Processing of Silicon Nitride Ceramics. **Mat. Sci. Eng.**, v. A 109, p. 27-35, 1989.
- 7 – GRESKOVICH, C. ; GAZZA, G. E. Hardness of dense  $\alpha$ - and  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. **J. Mat. Sci. Letters**, v. 4, p. 195-196, 1985.
- 8 – ZIEGLER, G.; HEINRICH, J.; WOTTING, G. Review -Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride. **J. Mat. Sci.**, v. 22, p. 3041-3086, 1987.
- 9 – HACKLEY, V. A.; PAIK, U.; KIM, B.-H.; MALGHAN, S. G. Aqueous processing of sintered reaction-bonded silicon nitride: I, dispersion properties of silicon powder. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, p. 1781-1788, 1997.
- 10 – LIU, X.-J.; HUANG, Z.-Y.; GE, Q.-M.; SUN, X.-W.; HUANG, L.-P. 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 additive. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 25, p. 3353–3359, 2005.
- 11 – KWON, O.-H.; MESSING, G. L. A theoretical analysis of solution-precipitation controlled densification during liquid phase sintering. **Acta Metall. Mater.**, v. 39, n. 9, p. 2059-2068, 1991.

- 12 – HUANG, Z.-K.; ROSENFLANZ, A.; CHEN, I.-W. Pressureless sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic using AlN and rare-earth oxides. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n. 5, p. 1256–1262, 1997.
- 13 – SOMITA, S.; MITOMO, M.; YOSHIMURA, M. **Silicon Nitride I**, Elsevier applied Science, London, New York, 1990.
- 14 – LING, G.; YANG, H. Pressureless sintering of silicon nitride with Magnesia and Yttria. **Mat. Chemistry and Physics**, v. 90, p. 31-34, 2005.
- 15 – HIROSAKI, N.; OKADA, A.; MATOBA, K. Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with the Addition of Rare-Earth Oxides. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 71, n. 3, p. 144-147, 1988.
- 16 – GOGOTSI, Y. G. Particulate silicon nitride-based composites. **J. Mat. Sci.**, v. 29, p. 2541-2556, 1994.
- 17 – YANG, J.-F.; OHJI, T.; SEKINO, T.; LI, C.-L.; NIIHARA, K. Phase transformation, microstructure and mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  composite. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 21, p. 2179–2183, 2001.
- 18 – YANG, J.-F.; SEKINO, T.; CHOA, Y.-H.; NIIHARA, K.; OHJI, T. Microstructure and Mechanical Properties of Sinter–Post-HIPed  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{–SiC}$  Composites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 84, n. 2, p. 406–412, 2001.
- 19 – GAO, L.; LI, J.; KUSUNOSE, T.; NIIHARA, K. Preparation and properties of TiN– $\text{Si}_3\text{N}_4$  composites. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 24, p. 381–386, 2004.
- 20 – ZHENG, S.; GAO, L.; WATANABE, H.; TATAMI, J.; WAKIHARA, T.; KOMEYA, K.; MEGURO, T. Improving the microstructure of  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{–TiN}$  composites using various PEIs to disperse raw  $\text{TiO}_2$  powder. **Ceram. Intern.**, v. 33, p. 355–359, 2007.
- 21 – LIU, C.-C.; HUANG, J.-L. Effect of the electrical discharge machining on strength and reliability of TiN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  composites. **Ceram. Intern.**, v. 29, p. 679–687, 2003.
- 22 – SIVKOV, A. A.; GERASIMOV, D. Y.; EVDOKIMOV, A. A. Ceramics based on titanium nitride and silicon nitride sintered by SPS-method. **Mat. Sci. Eng.**, v. 93, p. 1-6, 2015.
- 23 – SHANMUGAKUMAR, H. V.; VEERAPPAN, N.; RAMANATHAN, C. First-principles insights on mechanical and electronic properties of  $\text{TiX}$  ( $X = \text{C}, \text{N}$ ) in  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  based ceramics. **Processing and Application of Ceramics**, v. 10, n. 3, p. 153–160, 2016.
- 24 – EVDOKIMOV, A. A.; SIVKOV, A. A.; GERASIMOV, D. Y. Obtaining ceramic based on  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and TiN by spark plasma sintering. **Glass and Ceramics**, v. 72, n. 9–10, p. 381-386, 2016.

- 25 – KONDRATIEVA, L. A.; KERSON, I. A.; ILLARIONOV, A. Y.; AMOSOV, A. P.; BICHUROV, G. V. Investigation of possibility to fabricate Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN ceramic nanocomposite powder by azide SHS method. **Mat. Sci. Eng.**, v. 156, p. 1-6, 2016.
- 26 – DÍAZ, L. A.; SOLÍS, W.; PERETYAGIN, P.; FERNÁNDEZ, A.; MORALES, M.; PECHARROMÁN, C.; MOYA, J. S.; TORRECILLAS, R. Spark Plasma Sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN Nanocomposites Obtained by a Colloidal Processing Route. **J. of Nanomaterials**, v, 2016, p. 1-9, 2016.
- 27 – MUSSANO, F.; GENOVA, T.; RIVOLO, P.; MANDRACCI, P.; MUNARON, L.; FAGA, M. G.; CAROSSA, S. Role of surface finishing on the in vitro biological properties of a silicon nitride–titanium nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–TiN) composite. **J. Mat. Sci.**, v. 52, p. 467-477, 2017.
- 28 – HIRAI, T.; HAYASHI, S. Preparation and some properties of chemically vapour- deposited Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN composite. **J. Mat. Sci.**, v.17, p. 1320-1328, 1982.
- 29 – LEE, B.-T.; KIM, H.-D. In situ synthesis of TiN-reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix composites using Si and sponge Ti powders. **J. Mat. Sci.**, v. 34, n. 24, p. 6169–6176, 1999.
- 30 – WANBAO, H.; BAOLIN, Z.; HANRUI, Z.; WENLAN, L. Combustion synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–TiN composite powders. **Ceram. Intern.**, v. 30, p. 2211–2214, 2004.
- 31 – DUAN, R.-G.; ROEBBEN, G.; VLEUGELS, J.; VAN DER BIEST, O. In situ formation of Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O and TiN in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramic composites. **Acta Materialia**, v. 53, p. 2547–2554, 2005.
- 32 – AHMAD, N.; SUEYOSHI, H. Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN composites fabricated by spark plasma sintering by using a mixture of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Ti powders. **Ceram. Intern.**, v. 36, p. 491–496, 2010.
- 33 – CHEN, K.; HUANG, Z.; FANG, M.; LIU, Y.-G. Synthesis of TiN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites from rutile and quartz by carbothermal reduction nitridation. **Sci. of Sint.**, v. 44, p. 57-64, 2012.
- 34 – SWAN, W.V. - **Material Science and Technology - Structure and Properties of Ceramics** - Cap.3 - Nitride Ceramics - ed. VCH – USA, v.11, 1996.
- 35 – PETZOW, G.; HERRMANN, M. In: JANSEN, M. **High performance non-oxide ceramics**. Vol.2. Cap Silicon Nitride Ceramics Berlin: Springer, 2002.
- 36 – PETZOW, G.; HOFFMANN, M. J. Grain Growth Studies in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics. **Mat. Sci. Forum**, 1989.
- 37 – HAMANO, Y. Progress in Structural Application of Silicon Nitride. In SHELDON, B.; DANFORTH, S. **Silicon - Based Structural Ceramics**, Ceramic Transactions, v. 42, 1994.

38 – MITOMO, M.; PETZOW, G. Recent Progress in Silicon Nitride and Silicon Carbide Ceramics. **Mrs. Bull.**, v. 2, p. 19-20, 1995.

39 – PETZOW, G. Tailored Microstructures of Silicon Nitride Ceramics. **Microstructure Science**, v. 23, p. 3-12, 1995.

40 – TAJIMA, Y. Development of high Performance Silicon Nitride Ceramics and their Applications. **Mat. Res. Soc. Symp.**, v. 287, p. 189-196, 1993.

41 – PIERSON, H. **Handbook of refractory carbides and nitrides – Properties, Characteristics, Processing and Applications**. New Jersey: Noyes Publications. Cap. 11, Interstitial Nitrides: Properties and General Characteristics, p. 193-195, 1996.

42 – BRANDT, G. Ceramic Cutting Tools, State of the Art and Development Trends. **Mat. Tech.**, v. 14, p. 17-22, 1999.

43 – ITOH, H.; SHIMURA, S.; SUGIYAMA, K.; IWAHARA, H. Improvement of Cutting Performance of Silicon Nitride Tool by Adherent Coating of thick Diamond Film. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, p. 189-196, 1997.

44 – GAO, H.; LUGINBÜHL, R.; SIGRIST. Bioengineering of Silicon Nitride. **Sensors and Actuators B**, v. 38-39, p. 39-41, 1997.

45 – KATZ, R.N. Applications of silicon nitride based ceramics. **Ind. Ceram.**, v. 17, p. 159- 164, 1997.

46 – WANG, C.; PAN, X., RÜHLE, M.; RILEY, F. L.; MITOMO, M. Review Silicon nitride crystal structure and observation of lattice defects. **J. Mat. Sci.**, v. 31, p. 5281-5298, 1996.

47 – Shutterstock – Imagens para todos os projetos. Disponível em <<https://shutterstock.com/image-illustration/silicon-nitride-formula-si3n4-n4-si3-white-755332585>> Acesso em 19/06/2019.

48 – Silicon Nitride. Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon\\_nitride](https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_nitride)> Acesso em 26/06/2019.

49 – SCHNEIDER, S.J. Ceramic Glasses. **Engineering Materials Handbook**, v. 4, 1991.

50 – RICHERSON, D. **Modern Ceramic Engineering, properties, processing and use in design**, Marcel Dekker, 1992.

51 – HERRMANN, M; SCHULZ, I; HINTERMAYER, J. **Mat. From Low Cost Silicon Nitride Powders**. In: Galassi C (ed) Proc 4th EcerS Conf, Riccione, Gruppo Editoriale Faenza Editrice, p. 211, 1995.

52 – SCHOENUNG, J. M. Analysis of Economics of Silicon Nitride Powder Production, **Ceram. Bull.**, v. 70, n. 1, p. 112-116, 1991.

- 53 – KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**, Ed. John Wiley & sons, 2<sup>o</sup> edition, New York, 1976.
- 54 – CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D.; KINGERY, W. D. Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering, **The MIT Series in Mat. Sci. and Eng.**, John Wiley & Sons, 1st edition, 1997.
- 55 – GERMAN, R. **Sintering Theory and Practice**, John Wiley & Sons, 1 edition, 1996.
- 56 – AKASHA, A.; MAYO, M. J.; Pore Growth during Initial-Stage Sintering. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, p. 2948-2952, 1999.
- 57 – ROOK, R. J.; CAHN, R. W.; BEVER, M. B. **Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials**. Oxford: Pergamon Press, 1991.
- 58 – RAHAMAN, M. N. **Ceram. Proc. Sint.**, New York: Taylor & Francis, 2003.
- 59 – SUEMATSU, H.; MITOMO, M. The  $\alpha \rightarrow \beta$  Transformation in Silicon Nitride Single Crystal. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, p. 615-620, 1997.
- 60 – 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.**, v. 63, p. 144-148, 1980.
- 61 – HUANG, Z. K.; TRIEN, T. Y. Solid-Liquid in  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Y}_2\text{O}_3$  System under 1MPa of Nitrogen. **J. Am. Ceram. Soc.**; v. 79, p. 1717-1719, 1996.
- 62 – SHAW, T.M. Model for Effect of Powder Packing on the Driving Force for Liquid Phase Sintering. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, n. 3, p. 664-670, 1993.
- 63 – KINGERY, W. D. Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase.1. Theory. **J. Appl. Phys.**, v. 30, n. 3, 1959.
- 64 – KNON, O. H.; MESSING, G. L. A Theoretical Analysis of Solution-Precipitation Controlled Densification During Liquid Phase Sintering. **Acta Metall. Mater.**, v. 39, n. 9, p. 2059-2068, 1991.
- 65 – WOTTING, G.; ZIEGLER, G. Powder Characteristics and Sintering Behaviour of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - Powders. **Powd. Metall. Intern.**, v. 18, n. 1, p. 25-32, 1986.
- 66 – CEJA-CÁRDENAS, L.; LEMUS-RUIZ, J. Silicon Nitride: A Review of Recent Research. **Mat. Sci. and Tech.**, 2014.
- 67 – ZENG, J.; TANAKA, I.; MIYAMOTO, Y.; YAMADA, O.; NIIHARA, K. Densification and Microstructural Development of Silicon Nitride-Silica During Hot Isostatic Pressing. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 75, n. 1, p. 148-152, 1992.
- 68 – LING, G.; YANG, H. Pressureless sintering of silicon nitride with Magnesia and Yttria. **Mat. Chemistry and Physics**, v. 90, p. 31-34, 2005.

69 – PULLUM, O.J.; LEWIS, M.H. The Effect of Process Atmosphere on the intergranular Phase in Silicon Nitride Ceramics. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 16, p. 1271-1275, 1996.

70 – LEE, W.-H.; KIM, H.-E.; CHO, S.-J. Microstructural evolution of gas-pressure sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  as a sintering aid. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, p. 2737-2740, 1997.

71 – MITOMO, M.; YANG, N.; KISHI, Y.; BANDO, Y. Influence of powder characteristics on gas pressure sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . **J. Mater. Sci.**, v. 23, p. 3413-3419, 1988.

72 – HWANG, S.-L.; BECHER, P. P.; LIN, H.-T. Desintering process in the gas-pressure sintering of silicon nitride. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80 p. 329-335, 1997.

73 – MITOMO, M.; TSUTSUMI, M.; TANAKA, H.; UENOSONO, S.; SAITO, F. Grain growth during gas-pressure sintering of  $\beta$ -silicon nitride. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73 p. 2441-2445, 1990.

74 – YANG, J.; HIRANO, T.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. The effects of oxide additions on the microstructure and R-curve behavior of in-situ reinforced silicon nitride. **Scr. Mater.**, v. 31 p. 1135-1141, 1997.

75 – GIACHELLO, A.; MARTINENGO, P. C; TOMMASINI, G. Sintering and properties of silicon nitride containing  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$ . **Ceram. Bull.**, v. 59, p. 1212-1215, 1980.

76 – BECHER, P. F.; SUN, E. Y.; PLUCKNETT, K. P.; ALEXANDER, K. B.; HSUEH, C. H.; LIN, H. T.; WATERS, S. B.; WESTMORELAND, C. G. Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness: I, Effects of grain shape and size. **J. Am. Ceram. Soc.**; v. 81, p. 2821-2830, 1998.

77 – SUN, E. Y.; BECHER, P. F.; PLUCKNETT, K. P.; HSUEH, C. H.; ALEXANDER, K. B.; WATERS, S. B.; Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness: II, Effects of yttria and alumina additives. **J. Am. Ceram. Soc.**; v.81, p. 2821-2830, 1998.

78 – NAKAYASU, T.; YAMADA, T.; TANAKA, I.; ADACHI, H.; GOTO, S. Calculation of Grain-Boundary Bonding in Rare-Earth-Doped  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, n. 3, p. 565-570, 1998.

79 – QUINN, J. B.; QUINN, G. D.; Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach. **J. Mater. Sci.**, v. 32, p. 4331-4346, 1997.

80 – DUSZA, J.; STEEN, M. Microhardness load size effect in individual grains of a gas pressure sintered silicon nitride. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, p. 3022-3024, 1998.

- 81 – MARSHALL, D.B.; RITTER, J.E. Reliability of Advanced Structural Ceramics and Matrix Composites - A Review. **Ceram. Bull.**, v. 66, n. 2, p. 309-317, 1987.
- 82 – LIANG, K.M.; ORANGE, G.; FANTOZZI, G. Evaluation by Indentation of Fracture Toughness of Ceramic Materials. **J. Mater. Sci.**, v. 25, p. 207-214, 1990.
- 83 – COOK, R. F.; PHARR, G. M.; Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, p. 787-817; 1990.
- 84 – NIIHARA, K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. **J. Mater. Sci. Letters**, v. 2, p. 221-223, 1983.
- 85 – CURKOVIC, L.; REDE, V.; GRILEC, K.; MULABDIC, A. Hardness and fracture toughness of alumina ceramics. **12<sup>a</sup> Conference on Materials, Processes, Friction and Wear – MATRIB'07**, Vela Luka, p. 40-45, 2007.
- 86 – FABER, K.T.; EVANS, A.G. Crack Deflection Process - I. Theory. **Acta Metall.**, v. 31, n.4, p. 565-576, 1983.
- 87 – KUMAR, A.; GOKHALE, A.; GHOSH, S.; ARAVINDAN, S. Effect of nano-sized sintering additives on microstructure and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. **Mat. Sci. Eng.**, v. A 750, p. 132–140, 2019.
- 88 – BECHER, P. F.; HWANG, S. L.; HSUEH, C. H. Using microstructure to attack the brittle nature of silicon nitride ceramics. **Mrs Bull.**; v. 2, p. 23-27, 1995.
- 89 – LEE, B.; LEE, D.; LEE, J. H.; RYU, H. J.; Hong, S. H. Enhancement of toughness and wear resistance in boron nitride nanoplatelet (BNNP) reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1-12, 2016.
- 90 – RUSSIAS, J.; CARDINAL, S.; ESNOUF, C.; FANTOZZI, G.; BIENVENU, K. Hot pressed titanium nitride obtained from SHS starting powders: Influence of a pre-sintering heat-treatment of the starting powders on the densification process. **J. Eur. Ceram.**, v. 27, p. 327-335, 2007.
- 91 – KUWAHARA, H.; MAZAKI, N.; TAKAHASHI, M.; WATANABE, T.; YANG, X.; AIZAWA, T. Mechanical properties of bulk sintered titanium nitride ceramics. **Mat. Sci. Eng.**, v. A319–321, p. 687-691, 2001.
- 92 – WARREN, R. **Ceramic-Matrix Composites**. Chapman and Hall, Inc.: N. York, 1992.
- 93 – NIIHARA, K. New Design of Structural Ceramics-Ceramics Nanocomposites. **J. Am. Ceram. Soc. Jpn.**, v. 99, p. 974-976, 1991.
- 94 – HEUER, A. H.; LOU, V. L. K. Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon carbide and their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n 10, p 2785-3128, 1990.

- 95 – MIESKOWSKI, D.M.; SANDERS, W.A. Oxidation of Silicon Nitride Sintered with Rare-Earth Oxide Additions. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 68, n. 7, p C160-C163, 1985.
- 96 – OLIVEIRA, M.; AGATHOPOULOS, S.; FERREIRA, J.M.F. The influence of  $Y_2O_3$ -containing sintering additives on the oxidation of  $Si_3N_4$ -based ceramics and the interfacial interactions with liquid Al-alloys. **J. Eur. Cer. Soc.**; v. 25, p. 19, 2005.
- 97 – DESCHAUX-BEAUME, F.; FRETY, N.; CUTARD, T.; COLIN, C. Oxidation modeling of a  $Si_3N_4$ -TiN composite: Comparison between experiment and kinetic models. **Ceram. Intern.**; v. 35, n. 5, p. 1709-1718, 2009.
- 98 – OGBUJI, L. U. J. T.; BRYAN, S. R. The  $SiO_2$ - $Si_3N_4$  Interface, Part I: Nature of the Interphase. **J. Amer. Cer. Soc.**; v. 78, n. 5, p. 1272-1278, 1995.
- 99 – JACOBSON, N. S. Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments. **J. Am. Ceram. Soc.**; v. 76, n. 1, p. 3-28, 1993.
- 100 – DU, H.; TRESSLER, R. E.; SPEAR, K. E. Thermodynamics of the Si-N-O System and Kinetic Modeling of Oxidation of  $Si_3N_4$ . **J. Electrochem. Soc.**, v. 136, n. 11, p. 3210-3215, 1989.
- 101 – POMEROY, M.; HAMPSHIRE, S. Oxidation Processes in Silicon Nitride based ceramics. **Mat. Sci. Eng.**, v. A109, p. 389-394, 1989.
- 102 – PARK, H; KIM, H.-W.; KIM, H.-E. Oxidation and Strength Retention of Monolithic  $Si_3N_4$  and Nanocomposite  $Si_3N_4$ -SiC with  $Yb_2O_3$  as a Sintering Aid, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, n. 8, p. 2130-2134, 1998.
- 103 – KLEMM, H.; TAUT, C.; WÖTTING, G. Long-term Stability of Nonoxide Ceramics in an Oxidative Environment at 1500°C. **J. Eur. Cer. Soc.**, v. 23, p. 619-627, 2003.
- 104 – BACKHAUS-RICOULT, M.; GOGOTSI, Y. G. Identification of Oxidation Mechanisms in Silicon Nitride Ceramics by Transmission Electron Microscopy Studies of Oxide Scale. **J. Mater. Res.**, v. 10, n. 9, p. 2306-2321, 1995.
- 105 – BELLOSI, A.; TAMPIERI, A.; LIU, Y. -Z. Oxidation Behaviour of Electroconductive  $Si_3N_4$ -TiN Composites. **Mat. Sci. Eng.**, v. A127, p. 115-122, 1990.
- 106 – GOGOTSI, Y. G.; PORZ, F.; DRANSFIELD, G. Oxidation Behavior of Monolithic TiN and TiN Dispersed in Ceramic Matrices. **Oxidation of Metals**, v. 39, n. 1/2, 1993.
- 107 – DESCHAUX-BEAUME, F.; FRETY, N.; CUTARD, T.; COLIN, C. Oxidation modeling of a  $Si_3N_4$ -TiN ceramic: microstructure and kinetic laws. **Ceram. Int.**, v. 33, p. 1331-1339, 2007.

108 – ANTIS, G. R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B. R.; MARSHALL, D. B. A critical evaluation of techniques for measuring fracture toughness: I – Direct crack measurements. **J. Amer. Ceram. Soc.**, v. 64, n. 9, p.533-38, 1981.

109 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F394-78: Standard Test Method for Biaxial Flexure Strength (Modulus of Rupture) of Ceramic Substrates**, 1996.

110 – CAN, A.; HERRMANN, M.; McLACHLAN, D. S.; SIGALAS, I.; ADLER, J. Densification of liquid phase sintered silicon carbide. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 26, p. 1707-1713, 2006.

111 – LANER, W.; YONG, J. The Influence of Sintering Temperature on Properties and Microstructure of TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite. **Key Eng. Mat.**, v. 512-515, p. 878-882, 2012.

112 – BELOSSI, A.; GUICCIARDI, S.; TAMPIERI, A. Development and characterization of electroconductive Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN composites. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 9, p. 83-93, 1992.

113 – BLUGAN, G.; HADAD, M.; JANCZAK-RUSCH, J.; KUEBLER, J.; GRAULE, T. Fractography, Mechanical Properties, and Microstructure of Commercial Silicon Nitride–Titanium Nitride Composites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 88, n. 4, p. 926–933, 2005.

114 – SEKI, I.; YAMAURA, S. Reduction of Titanium Dioxide to Metallic Titanium by Nitridization and Thermal Decomposition. **Mat. Transactions**, v. 58, n. 3, p. 361-366, 2017.

115 – RUSSIAS, J.; CARDINAL, S.; FONTAINE, J.; FANTOZZI, G.; ESNOUF, C.; BIENVENU, K. Bulk titanium nitride material obtained from SHS starting powder: Densification, mechanical characterization and tribological approach. **Intern. J. of Refractory Metals & Hard Mat.**, v. 23, p. 344-349, 2005.

116 – GUEDES e SILVA, C. C.; HIGA, O. Z.; BRESSIANI, J.C. Cytotoxic evaluation of silicon nitride-based ceramics. **Mat. Sci. Eng.**, v. C24, p. 643-646, 2004.

117 – GOGOTSI, Y. G.; GRATHWOHL, G. Creep of silicon nitride-titanium nitride composites. **J. Mat. Sci.**, v. 28, p. 4279-4287, 1993.

118 – TIAN, C. Y.; LIU, N. Effect of nano-TiN particles on microstructure and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based nanoceramics. **Advances in Applied Ceramics**, v. 110, n. 4, p. 205-210, 2011.

119 – LEE, C.-H.; LU, H.-H.; WANG, C.-A.; NAYAK, P. K.; HUANG, J.-L. Microstructure and mechanical properties of TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites by spark plasma sintering (SPS). **J. Alloys and Compounds**, v. 508, p. 540–545, 2010.

- 120 – EKSTROM, T.  $\beta$ -Sialon Ceramics with TiN Particle Inclusions. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.13, p. 551-559, 1994.
- 121 – HOJO, J.; ETO, K.; UMEZU, M.; KISHI, K.; UMEBAYASHI, S. Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Bodies of Fine Powders in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN System. **Japan Soc. of Powder and Powder Metall.**, p. 25-30, 1997.
- 122 – HERRMANN, M.; BALZER, B.; SCHUBERT, C.; HERMEL, W. Densification, Microstructure and Properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Ti(C,N) Composites. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.12, p. 287-296, 1993.
- 123 – ZIVKOVIC, L.; NIKOLIC, Z.; BOSKOVIC, S.; MILJKOVIC, M. Microstructural characterization and computer simulation of conductivity in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN composites. **J. Alloys and Compounds**, v. 373, p. 231–236, 2004.
- 124 – BOCANEGRA-BERNAL, M. H.; MATOVIC, B. Mechanical properties of silicon nitride-based ceramics and its use in structural applications at high temperatures. **Mat. Sci. Eng.**, v. A 527, p. 1314–1338, 2010.
- 125 – DUBIEL, A. Mechanical properties of hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN grain composites. **Mechanik**, v. 5-6, 2016.
- 126 – CHOI, H.-J.; CHO, K.-S.; LEE, J.-G.; KIM, Y.-W. R-Curve Behavior of Silicon Nitride–Titanium Nitride Composites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n. 10, p. 2681–2684, 1997.
- 127 – MANUKYAN, K. V.; KHARATYAN, S. L.; BLUGAN, G.; KUEBLER, J. Combustion synthesis and compaction of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN composite powder. **Ceram. Intern.**, v. 33, p. 379–383, 2007.



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino**  
**Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000**  
**Fone/Fax(OXX11) 3133-8908**  
**SÃO PAULO – São Paulo – Brasil**  
**<http://www.ipen.br>**

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**