

MATERIALES CERAMICOS LAMINADOS DE  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Al}_2\text{O}_3)$ - $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Y}_2\text{O}_3)$  CON FUNCION GRADIENTES. Mello Castanho<sup>1</sup>, J.S. MoyaInstituto de Cerámica y Vidrio - CSIC  
28500 Arganda del Rey - Madrid

**Resumen.** Se han obtenido un material con función gradiente  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Al}_2\text{O}_3)$ - $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Y}_2\text{O}_3)$  dopado con  $\text{ZrO}_2$ , mediante prensado uniaxial-secuencial/isostático y sinterización a  $1750^\circ\text{C}/2\text{h}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Se ha estudiado la microestructura, los perfiles de difusión del Al e Y, la variación de la porosidad y las fases presentes en los bordes de granos mediante DRX, MO, MEB-WDS y MET-EDS. Se ha puesto de manifiesto el efecto del dopado de  $\text{ZrO}_2$  sobre la viscosidad de la fase líquida y su influencia en lo proceso de devitrificación.

**Abstract.** A  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Al}_2\text{O}_3)$ - $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Y}_2\text{O}_3)$   $\text{ZrO}_2$  doped FGM compact has been obtained by sequential axial pressing/CIP and pressureless sintered at  $1750^\circ\text{C}/2\text{h}$  in  $\text{N}_2$  atmosphere. The microstructure, Al, Y line profiles, porosity and grain boundary phases has been studied by XRD, OM, SEM-WDS, TEM-EDS. The results clearly show the effect of  $\text{ZrO}_2$ -doping on glassy phase viscosity and devitrification process.

## 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de cerámicos basados en nitruro de silicio es de considerable interés tecnológico debido a la combinación única de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas que los incluyen en una importante clase de materiales para aplicaciones estructurales a temperaturas elevadas[1]. Como el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  es un compuesto con enlaces covalentes, tienen un coeficiente de difusión muy bajo y en consecuencia es muy difícil sinterizarlo hasta su máxima densidad [2-3]. En este contexto, son necesarios aditivos para la formación de una fase líquida a la temperatura de sinterización que facilite la densificación total del compacto.

Los aditivos oxídicos o la combinación de ellos, como  $\text{MgO}$  [3-8],  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ [9-10],  $\text{ZrO}_2$  [14-15],  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$ [11] y otros óxidos de tierras raras [5-12], son los más utilizados para promover la densificación durante los procesos de sinterización.

En general, en los procesos de sinterización sin presión del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , los aditivos permanecen en los bordes de granos como fase vítrea lo que puede condicionar las propiedades a altas temperaturas tales como su resistencia a la fractura y la oxidación.

Los óxidos de aluminio y de ytrio son generalmente utilizados como aditivos para la sinterización de compuestos basados en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Por otra parte, estudios recientes han apuntado que la presencia del  $\text{ZrO}_2$  conjuntamente con la alumina y/o con la ytria enaltece el proceso de devitrificación de la fase líquida remanente en los bordes de grano.

En este trabajo se pretende estudiar el efecto de estos aditivos en un compacto laminado con función gradiente ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ ) dopado con  $\text{ZrO}_2$ .

<sup>1</sup> Dirección permanente IPEN-CNEN/SP CP05422-970  
Sao Paulo, Brasil.

## 2. EXPERIMENTAL

Para el desarrollo del presente estudio se ha utilizado el  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (LC-12SX, H.C. Starck, Alemania), que presenta como principales impurezas C (1800 ppm), Fe (54 ppm) y Al (45 ppm); un tamaño medio de las partículas de  $0,46 \mu\text{m}$ ; con superficie específica de  $18 \text{ m}^2/\text{g}$  y un contenido de oxígeno de  $1,75\%$ . El polvo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizado (Condea, Alemania), presenta una pureza superior a  $99,99\%$ , tamaño medio de las partículas  $0,4 \mu\text{m}$  y superficie específica de  $9,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . El polvo de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Mandoval, UK) presenta una pureza mayor que  $99,99\%$ , tamaño medio de partícula igual a  $3,5 \mu\text{m}$  y superficie específica de  $6,9 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Se han preparado dos composiciones: a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con  $5\%$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (SNA) y b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con  $5\%$  de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (SNY).

La incorporación de la circonita como dopante a las mezclas se ha llevado a cabo durante la etapa de mezclado del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con cada uno de los aditivos utilizados en este estudio. La mezcla de las composiciones estudiadas se ha realizado en alcohol isopropílico utilizándose un molino de atrición revestido con teflón y con bolas de Mg-PSZ (1-2 mm de diámetro) durante 2 horas. Después de secado ( $80^\circ\text{C}/12\text{h}$ ) y tamizado ( $<60 \mu\text{m}$ ), ambas composiciones fueran secuencialmente conformadas por prensado uniaxial en forma de pastillas cilíndricas con 20 mm de diámetro, de forma que las dos composiciones se encuentran separadas por un plano. Una vez conformado, el par SNA/SNY ha sido sometido a un posterior prensado isostático (200 MPa). La sinterización ha sido llevada a cabo introduciendo las pastillas en un crisol de BN y protegiéndolas de la oxidación con un lecho de polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y atmósfera de nitrógeno. La temperatura de sinterización fue de  $1750^\circ\text{C}$  por un tiempo de 2 horas. Después de sinterizadas algunas muestras fueran recocidas a  $1300^\circ\text{C}$  por 48 horas en un flujo de  $\text{N}_2$ .

Se ha observado la microestructura de las muestras en secciones transversales con pulido especular por microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB y WDS) y de transmisión (MET y EDS).

Las diferentes fases han sido determinadas "in situ" mediante análisis de difracción de rayos-X en superficies paralelas y a diferentes distancias de la interfase del par SNA/SNY. Las muestras fueron secuencialmente desbastadas a partir de la superficie SNA y los difractogramas se obtuvieron sobre cada superficie ya desbastada.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los análisis químicos de las composiciones SNA y SNY han puesto de manifiesto que el contenido de  $\text{ZrO}_2$  es respectivamente de  $1,27$  y  $1,21\%$ .

En la Figura 1 se presenta la micrografía obtenida por microscopía óptica (MO) de la sección transversal pulida del par SNA/SNY, donde se observa claramente la variación de la porosidad en función de la composición. La región más densa es la que corresponde a la composición inicial SNA. En este sistema, la interfase se presenta como una perfecta unión entre las dos capas con composición gradiente. Como se observa en la Figura 1b, el contenido del Al se mantiene prácticamente constante a lo largo de la región SNA, disminuyendo de forma drástica a medida que se penetra en la región SNY, llegando a un valor insignificante ( $<0,04\%$ ) en  $200 \mu\text{m}$ . Por el contrario el contenido del ytrio varía desde de la superficie SNY, difundiéndose a través de la interfase hasta una distancia del orden de  $600 \mu\text{m}$  en la región correspondiente a SNA.

La difusión de estos aditivos durante la sinterización está directamente relacionada con la composición y viscosidad de la fase líquida formada. Lo que nos indica que la viscosidad de la fase líquida en la región SNA es menor que la que aparece en la región SNY.

En la figura 2 se presentan los difractogramas obtenidos a diferentes profundidades a partir la superficie SNA. Se observa la presencia de la fase cristalina secundaria  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  que disminuye a medida que nos aproximamos de la interfase desde la capa SNA. A partir de  $1000 \mu\text{m}$  la única fase cristalina secundaria observada es el circonato de ytrio ( $\text{Y}_3\text{Zr}_4\text{O}_{12}$ ). A partir de la interfase ( $\approx 1600 \mu\text{m}$  de la superficie SNA), además del  $\text{Y}_3\text{Zr}_4\text{O}_{12}$  también son identificados los picos correspondientes al silicato de ytrio ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ).

Los microanálisis llevados a cabo por TEM-EDX correspondiente a las fases presentes en los bordes de granos a ambos lados de la interfase se exponen en la Tabla I. Se observa que la presencia del circonio esta siempre asociada a una estructura cristalina. Por otra parte el aluminio esta siempre asociado a fases amorfas.

Las micrografías obtenidas por TEM a  $1000 \mu\text{m}$  de la superficie SNA se muestran en la Figura 3. Se observa que los granos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  son básicamente equiaxiales con un diámetro medio de  $0,5 \mu\text{m}$  y con muy pocos granos alargados. En esta región se observó que en los bordes de granos están presentes fases cristalinas conteniendo Zr, Y e O y fase amorfa conteniendo Y, Al y Si (Figuras 4a y 4b).

El análisis por TEM de la capa SNY a 1900-2100 $\mu\text{m}$  de la superficie SNA ponen de manifiesto un mayor contenido de fases cristalinas en bordes de grano. Es interesante destacar que en esta región no ha sido

detectada fases amorfas ni Al en las fases localizadas en puntos triples. Este hecho concuerda con el perfil de difusión del Al presentado en la Figura 1b.

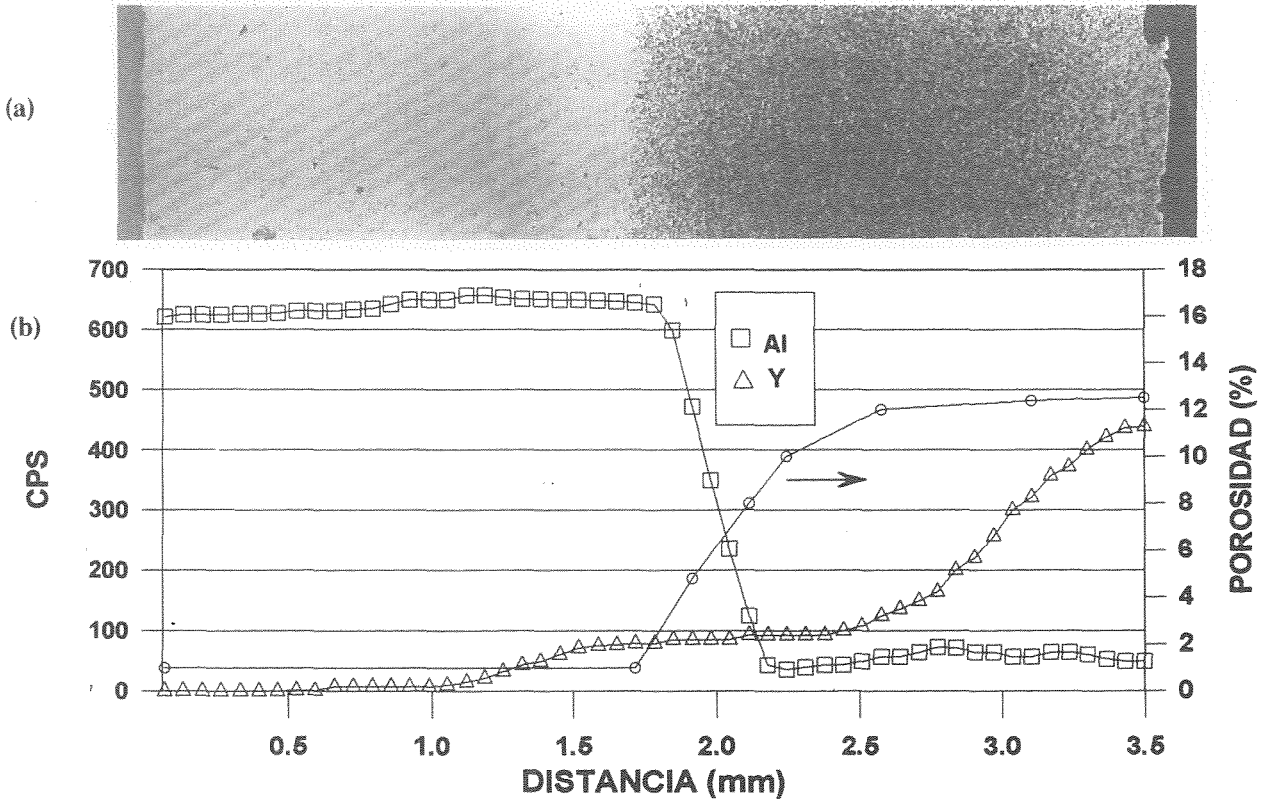


Fig. 1 (a) Micrografía obtenida por MO de la sección transversal del par SNA/SNY dopado con circonia; (b) Perfiles de concentración del Al y del Y y variación de la porosidad.

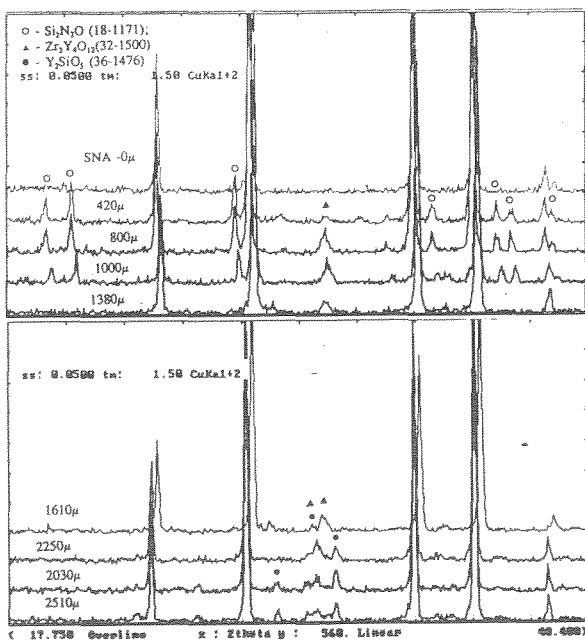


Fig.2 Difractogramas de rayos-X del SNA/SNY sinterizado (1750 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ ) y recocido (1300 $^{\circ}\text{C}/48\text{h}$ ) en planos paralelos a la interfase y a diferentes distancias.

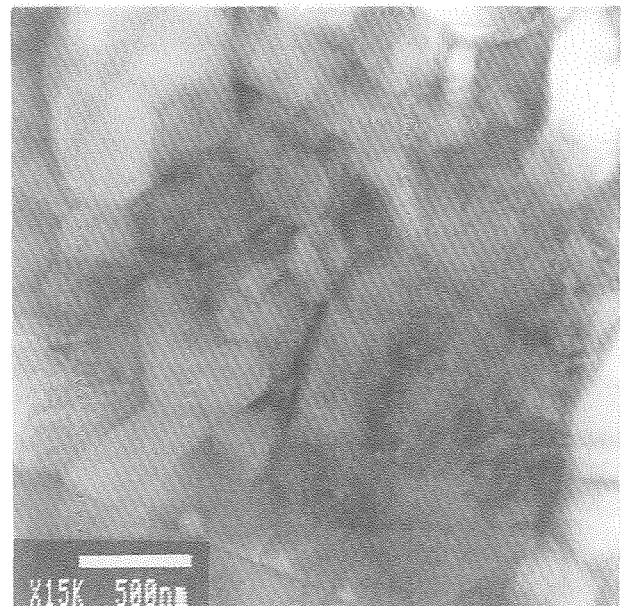
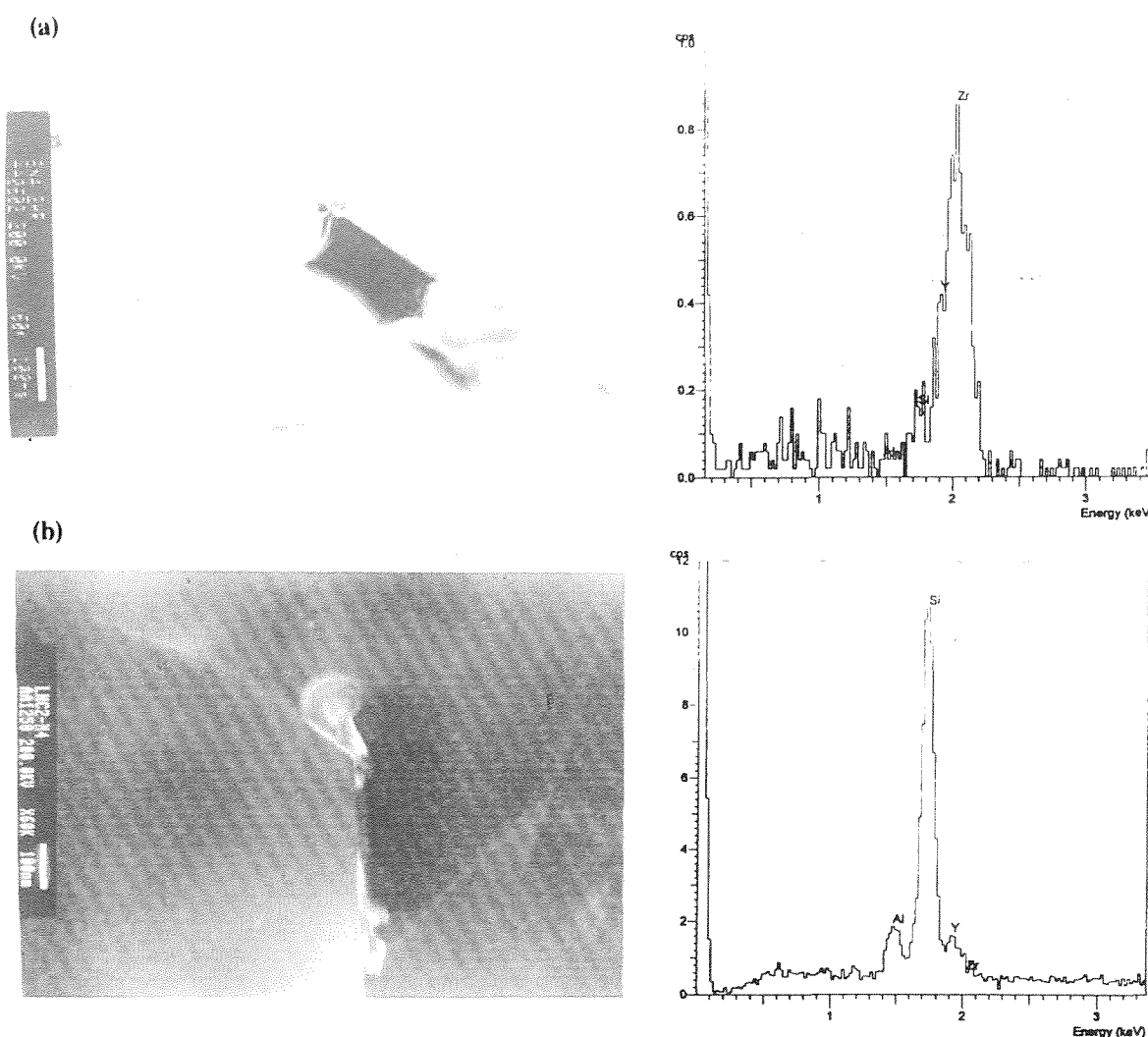


Fig.3 Micrografía obtenida por MET del par SNA/SNY en la región del SNA.

**TABLA I** Resultados de los microanálisis MET-EDX de las fases intergranulares del  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{Y}_2\text{O}_3)$  sinterizado expresado en átomos % para el Al, Si, Y e Zr. El O ha sido detectado pero no cuantificado.

REGION SNA (A 500 $\mu\text{m}$ DE LA INTERFASE)						REGION SNY (A 100 $\mu\text{m}$ DE LA INTERFASE)					
	Al	Si	Y	Zr	ESTRUCTURA		Al	Si	Y	Zr	ESTRUCTURA
01	22,5	57,7	19,8	0	Amorfa	01	10,8	65,7	23,4	0	Amorfa
02	0	8,99	15,7	46,4	Cristalina	02	10,7	63,9	25,4	0	Amorfa
03	6,9	82,4	10,7	0	Amorfa	03	15,9	44,8	39,4	0	Amorfa
04	17,6	64,7	17,8	0	Amorfa	04	15,6	41,2	43,3	0	Amorfa
05	0	9,8	28,3	61,9	Cristalina	05	0	9,8	32,9	57,3	Cristalina
06	14,2	70,5	15,3	0	Amorfa	06	0	11,9	32,3	55,9	Cristalina
07	24,2	51,2	24,6	0	Amorfa	07	6,4	78,9	14,7	0	Amorfa



**Fig.4** Micrografías obtenidas por MET y espectros EDS de las fases intergranulares observadas en el par SNA/SNY. (a) Micrografía de campo oscuro y EDS de la fase intergranular cristalina; (b) Micrografía de campo oscuro y EDS de la fase intergranular amorfa.

#### 4. CONCLUSIONES

(i) Se ha puesto de manifiesto que las fases vítreas pertenecientes al sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  poseen menor viscosidad que las pertenecientes al sistema  $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  lo que explica la mayor densidad observada en la capa SNA.

(ii) Se ha podido comprobar que independientemente de su composición la alumina esta siempre presente en la fase vítrea.

(iii) La presencia de pequeñas cantidades de  $\text{ZrO}_2$  (< 2%), favorece la formación de fases cristalinas secundarias ( $\text{Y}_3\text{Zr}_4\text{O}_{12}$ ) tanto en los vidrios  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  como en los vidrios  $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ .

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido subvencionado por la CICYT mediante el proyecto MAT 94-0974. S. Mello Castanho agradece a CNPq-Brasil por la concesión de una beca. Los autores agradecen a F. Guitián por su ayuda experimental.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] Pascucci M.R. y Katz R.N., "Modern Day Applications of Advanced Ceramics", *Interceram* 42[2] 71-78 (1993).
- [2] Sorrel C., "Silicon Nitride and Related Nitrogen Ceramics: I Phase Equilibria and Properties of Reactions Bonded and Hot-Pressed M-Si-O-N Systems", *Australian Ceram. Sci.* 18[2] 22-34 (1983).
- [3] Jack K.H., "Review Sialons and Related Nitrogen Ceramics", *J. Mater. Sci.* 11 1135-1158 (1986).
- [4] Boskovic S., "Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in the Presence of Additives from  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  System", *J. Materials Sci.* 25, 513-516 (1990).
- [5] Abe O., "Sintering Process of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  - Added  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ", *J. Mater. Sci.* 25, 3641-3648.
- [6] Suttor D. y Fischmann G.S., "Densification and Sintering Kinetics in Sintered Silicon Nitride", *J. Am. Ceram. Soc.* 75[5] 1063-1067 (1992).
- [7] Lange F.F., "Fabrication and Properties of Dense Polyphase Silicon Nitride", *Ceram. Bull.* 62[12] 1369-1374 (1983).
- [8] Cinibulk M. K y Thomas G. , "Fabrication and Secondary Phase Crystallization of Rare Earth Disilicate-Silicon Nitride Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 75[8] 2037-43 (1992).
- [9] Lis J. y Majorowski S., Puszynski J.A., Hlavacek V., "Densification of Combustion - Synthesis Silicon Nitride", *Ceram. Bull.* 70[2] 244-250 (1991).
- [10] Almeida J.C., Fonseca A.T., Correa R.N., Batista J.L., "Pressureless Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with Additives of the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  System". *Materials Sci. and Eng.*A109 395-400 (1989).
- [11] Hirosaki N., Okada A., Matoba K., "Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with the Rare-Earth Oxides", *J. Am. Ceram. Soc.* 71[3] C-144 - C-147 (1988).
- [12] Sanders W.A., Gloseclose L.E., "Flexural Stress Rupture and Creep of Selected Commercial Silicon Nitrides", *J. Am. Cer. Soc.* 76[2] 553-556 (1993).
- [13] Cinibulk M.K. y Thomas G., "Strength and Creep Behaviour of Rare Earth Disilicate-Silicon Nitride Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 75[8] 2050-55 (1992).
- [14] Kim J.R. y Kim C.H., "Effects of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Dissolved in Zyttrite on the Densification and the  $\alpha/\beta$  Phase Transformation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$  Composite". *J. Mater. Sci.* 25 493-498 (1990).
- [15] Falk L.K.L., "Development of Microstructure in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Ceramics Formed with Additions of  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ". *Proceeding of the International Conference on Silicon Nitride-Based Ceramics, Stuttgart, Oct., 489-484, 1993* (Hoffmann M.J., Becher P.F., Petzow G., eds).  $\diamond$