

Efecto de la microestructura en el comportamiento tribológico de materiales monolíticos de Si_3N_4 y de compuestos Si_3N_4 -SiC

J.R. GOMES¹, M.I. OSENDI², P. MIRANZO², F.J. OLIVEIRA³ Y R.F. SILVA³¹Department of Mechanical Engineering, University of Minho, 4810 Guimarães, Portugal²Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Arganda del Rey, 28500 Madrid, España³Department of Ceramics and Glass Engineering, UIMC, University of Aveiro, 3810 Aveiro, Portugal

Se ha analizado el comportamiento tribológico de materiales de Si_3N_4 y de compuestos $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, desde temperatura ambiente hasta 700°C y en el rango de velocidades 0.5-2 m/s. Los materiales se han preparado mediante prensado en caliente a 1750°C en atmósfera de nitrógeno, variando el contenido en fase α - Si_3N_4 , el tamaño medio de grano, y la morfología de las partículas de SiC adicionadas. Los ensayos se han realizado en pares homólogos utilizando un tribómetro del tipo punta sobre disco, sin lubricación y a una carga constante de 5 N. Las superficies de desgaste de las puntas y los discos se observaron en un microscopio electrónico de barrido con capacidad analítica (MEB-EDX). Los residuos generados durante los ensayos se analizaron mediante MEB-EDX y difracción de rayos X (DRX). Los resultados obtenidos en los ensayos daban valores de coeficiente de fricción, f , y de desgaste, K , superiores a 0.3 y $10^{-6} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$, respectivamente. El mecanismo de desgaste predominante dependía de la microestructura y de las propiedades mecánicas del material ensayado.

Palabras clave: Tribología, Desgaste, Nitruro de silicio, Compuestos Nitruro de silicio/Carburo de silicio.

The effect of microstructure on the tribological behaviour of monolithic Si_3N_4 and Si_3N_4 -SiC composites

The tribological behaviour of various Si_3N_4 based materials, including $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites, has been analysed from room temperature up to 700°C , and for sliding speeds between 0.5 and 2 m/s. Materials have been prepared by hot pressing at 1750°C in nitrogen atmosphere, varying α - Si_3N_4 phase content, microstructure coarseness and shape and size of the SiC particles. Wear tests were performed in self-mated pairs using a pin on disc tribometer, without lubrication and at a fixed load of 5 N. Pin and disc worn surfaces were observed by scanning electron microscopy (SEM-EDS). Debris generated during tests was analysed by SEM-EDS and X-ray diffraction (XRD). Results showed friction, f , and wear coefficients, K , above 0.3 y $10^{-6} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$, respectively. Wear mechanism depended on the microstructure and the mechanical properties of the materials.

Key words: Tribology, Wear, Silicon nitride, Silicon nitride / Silicon carbide composites.

1. INTRODUCCIÓN

El nitruro de silicio es un material con elevado potencial para aplicaciones en tribología ya que presenta una excelente combinación de propiedades, esto es, tiene un buen comportamiento mecánico a alta temperatura, elevada inercia química, baja densidad y bajo coeficiente de expansión térmica. El uso de maquinaria de alta velocidad de rotación y los imperativos ecológicos limitando el uso de lubricantes, determinan una fuerte demanda de materiales cerámicos como el Si_3N_4 , que puedan trabajar a las elevadas temperaturas desarrolladas a altas velocidades y en condiciones de no-lubricación.

Aunque la respuesta tribológica de los materiales de Si_3N_4 frente a ellos mismos o a metales ha sido ampliamente estudiada en la literatura (1-11), existen pocos trabajos (9, 11) que analicen la influencia de las características microestructurales - composición, tamaño y morfología de los granos, cantidad y naturaleza de la fase intergranular, porosidad - en el desgaste de estos materiales. Por ello, la optimización de las propiedades tribológicas respecto al diseño microestructural es todavía un importante campo de investigación.

En el presente trabajo se estudia el efecto de las características mecánicas y microestructurales de materiales de Si_3N_4 ,

tanto monolíticos como compuestos $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, sobre el comportamiento tribológico de pares homólogos, en función tanto de la temperatura como de la velocidad de deslizamiento. Los principales parámetros microestructurales considerados son: la proporción de fases α/β - Si_3N_4 , el tamaño de grano y la presencia de fases dispersas de SiC con diferente morfología (plaquetas y nanopartículas).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales de nitruro de silicio se fabricaron mediante prensado en caliente a la temperatura de 1750°C , en atmósfera de N_2 y utilizando Y_2O_3 (8% en peso) y SiO_2 (5% en peso) como aditivos de sinterización. Las características microestructurales y mecánicas de los materiales procesados eran función de las condiciones de prensado en caliente y de la incorporación de SiC, según se recoge en la Tabla I. Para denominar los materiales se usó el acrónimo SN para referirse al nitruro de silicio; el símbolo químico del carburo de silicio, SiC, junto con un subíndice que indica plaquetas, P, o nanopartículas, N, para los materiales que contienen dicha fase; y los prefijos α o β

para diferenciar los materiales monolíticos de nitruro de silicio de acuerdo con la fase de Si₃N₄ mayoritaria (Tabla I). El contenido de fase α-Si₃N₄ se evaluó a partir de los difractogramas de rayos X utilizando el método de calibración de Gazzara y Messier (12). La tenacidad, K_{IC} y la dureza Vickers, H, se determinaron mediante indentación (13), usando cargas de 490N y 49N, respectivamente. Las muestras se ensayaron en superficies perpendiculares al eje de prensado, previamente pulidas.

Una descripción detallada de la microestructura de los materiales se recoge en trabajos previos (14-15). El material α-SN presenta una microestructura fina y homogénea de granos isométricos de α-Si₃N₄, por lo que tiene baja tenacidad y elevada dureza (Tabla I). Los materiales β-SN, SN/SiC_p y SN/SiC_N muestran microestructuras "heterogéneas" de granos elongados de β-Si₃N₄ y tienen elevada tenacidad debido al reforzamiento "in situ", que generalmente está asociado a interfaces débiles y elevadas tensiones residuales.

Los ensayos de desgaste se realizaron en pares homólogos utilizando un tribómetro del tipo punta sobre disco, sin lubricación y a una carga constante, F_r, de 5 N, variando la velocidad de deslizamiento, v, de 0.5 a 2ms⁻¹, y la temperatura, 25-700°C. Los discos y las puntas cónicas utilizadas en los ensayos se mecanizaron a partir de los discos obtenidos por prensado en caliente. La superficie de ensayo para el disco correspondía al plano perpendicular al eje de prensado mientras que para la punta era un plano paralelo a dicha dirección.

En cada ensayo se determinó el coeficiente de fricción, f, y se calculó el coeficiente de desgaste, K, a partir de la expresión $K=V/(F_r \cdot x)$, donde x era la distancia y V el volumen de desgaste evaluado por pérdida de peso, medida en las muestras usando un microbalanza de 10 µg de precisión.

Las superficies de desgaste y las virutas se analizaron por MEB y espectroscopia de energías de rayos X dispersados (EDX).

3. RESULTADOS

La Fig. 1 muestra el efecto de la velocidad de deslizamiento, v, en el coeficiente de desgaste, K, de los materiales de Si₃N₄ a temperatura ambiente. Los resultados muestran diferencias importantes entre los valores de disco y punta, siendo un orden de magnitud mayor en el caso de los discos. Los materiales con microestructuras gruesas, β-SN, SN/SiC_p y SN/SiC_N presentan un comportamiento diferente al del material α-SN, mostrando los valores más altos de K a v=0.5ms⁻¹ y los más bajas a v=2.0ms⁻¹. Por el contrario, el coeficiente de desgaste del material α-SN aumenta de forma continua con la velocidad de deslizamiento.

Según se observa en la Fig. 2, el coeficiente de fricción no varía de forma significativa con v. Los valores más altos son los del material α-Si₃N₄ y los más bajos se obtienen para β-SN y, especialmente, para SN/SiC_p. Además, este último muestra una clara disminución con la velocidad de deslizamiento llegando a alcanzar valores cercanos a 0.3 a 2 m/s.

La variación del coeficiente de desgaste de las puntas con la temperatura, Fig. 3, depende del tamaño de grano del material ensayado. Esto es, aumenta para el material con tamaño de grano pequeño α-SN, y se mantiene constante con la temperatura para los materiales con tamaño de grano elevado, β-SN, SN/SiC_N y SN/SiC_p. En los discos, sin embargo, K aumenta con la temperatura para todos los materiales.

De acuerdo con la Fig. 4, el coeficiente de fricción de los materiales de elevado tamaño de grano aumenta con la temperatura hasta alcanzar valores similares a los del material α-SN.

TABLA I. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES ENSAYADOS.

Material	SiC (% en peso) Tamaño SiC (mm)	Condiciones de Prensado	Fase α (%)	H (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
α-SN ^a	—	50MPa/1750°C 15min	86	19.6 ± 1.2	3.3 ± 0.2
β-SN ^a	—	50MPa/1750°C 90min	7	13.6 ± 0.2	6.6 ± 0.4
SN ^a /SiC _p ^b	10% plaquetas (>10µm)	50MPa/1750°C 90min	13	15.1 ± 0.3	6.7 ± 0.3
SN ^a /SiC _N ^c	5% (<0.3µm)	50MPa/1750°C 90min	10	15.1 ± 0.3	5.9 ± 0.1

^aSN-E05, UBE Corp.; ^bGrade SF, C-Axis Technology; ^cUF 45, Lonza-werke GmbH.

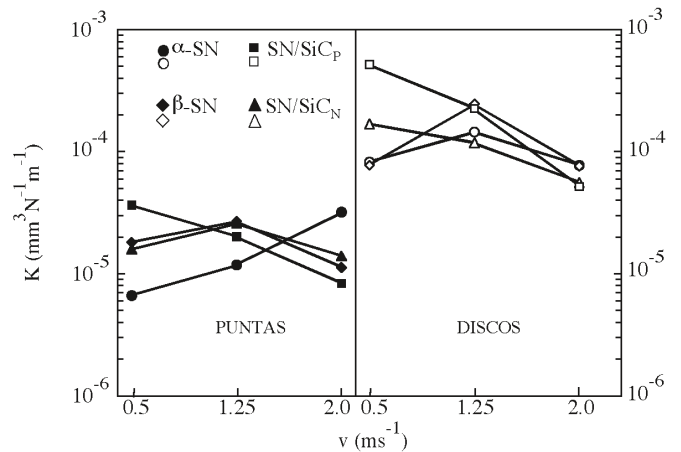


Figura 1. Coeficientes de desgaste para los discos (símbolos huecos) y para las puntas (símbolos negros) en función de la velocidad de deslizamiento.

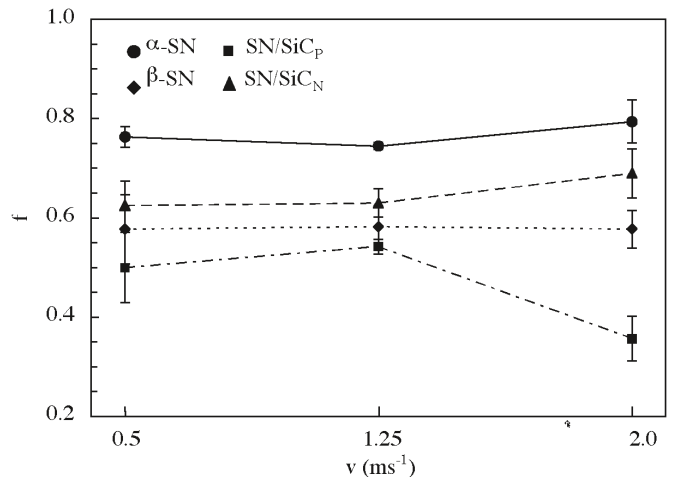


Figura 2. Coeficientes de fricción a temperatura ambiente en función de la velocidad de deslizamiento.

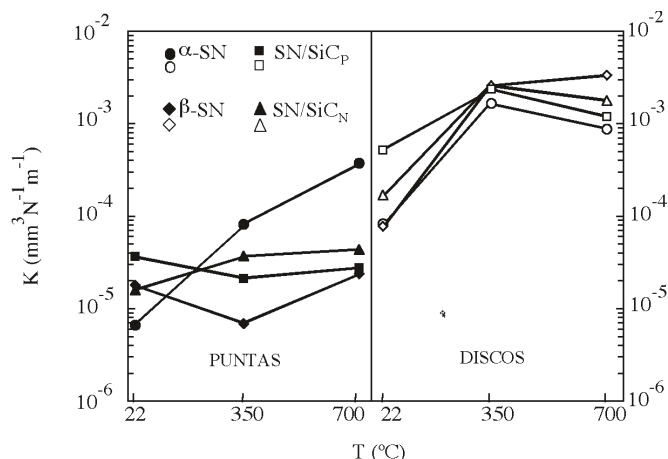


Figura 3. Coeficientes de desgaste vs. Temperatura para los discos (símbolos huecos) y para las puntas (símbolos negros). $v=0.5\text{m/s}$.

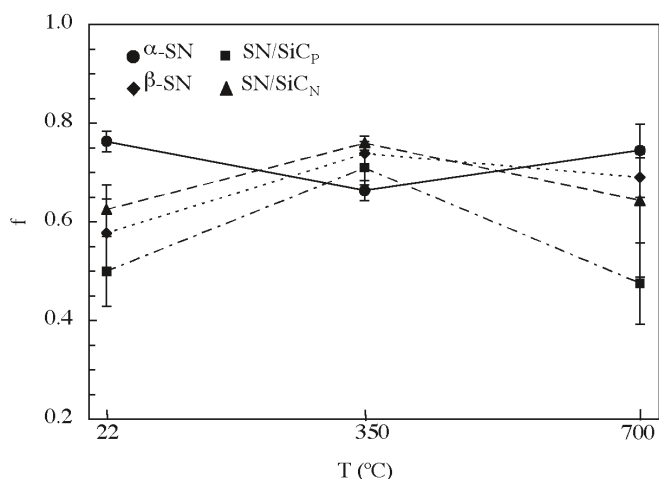


Figura 4. Coeficientes de fricción vs. Temperatura. $v=0.5\text{m/s}$.

En la Fig. 5 se muestran microfografías de diferentes materiales que describen los rasgos más significativos encontrados durante el análisis de las superficies de desgaste. A bajas velocidades de deslizamiento se observan abundantes áreas pulidas en el disco de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Figs. 5a y 5c), mientras que en los de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, SN/SiC_p y SN/SiC_N se observa un alto daño superficial (Fig. 5b y 5d). En todos los materiales, al aumentar la velocidad de deslizamiento o la temperatura de ensayo, la huella de desgaste aparecía cubierta de virutas (Figs. 5e y 5f).

En general, las virutas de desgaste estaban constituidas por partículas submicrónicas de Si_3N_4 (Fig. 6a), aunque en los ensayos a temperatura ambiente se ha observado de forma aislada la formación de partículas cilíndricas (Fig. 6b). La presencia de oxígeno sólo se ha detectado en las zonas donde aparecen estas partículas cilíndricas.

4. DISCUSIÓN

De acuerdo con la literatura (3-4), el comportamiento frente al desgaste de los materiales de Si_3N_4 puede describirse por acumulación de grietas superficiales que dan lugar a delaminación y fragmentación del material. Estas grietas parecen propagarse por fatiga térmica y mecánica en modo intergranular/transgranular.

La existencia de reacciones triboquímicas ha sido asociada en la literatura (2, 4, 6-7) a la formación de partículas cilíndricas, que sólo se detectan, de forma aislada, en los presentes resultados para ensayos realizados a temperatura ambiente y a 0.5 m/s (Fig. 6b). Por lo tanto, la contribución de este mecanismo de desgaste en las condiciones de ensayo de este trabajo puede considerarse despreciable.

En este trabajo se demuestra que el mecanismo que describe el comportamiento tribológico de los materiales de Si_3N_4 no es único, si no que depende fuertemente de las características microestructurales de estos, tales como el tamaño de grano y la cantidad de granos elongados de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ y del tamaño de la fase dispersa de SiC. A bajas velocidades, los materiales con microestructura gruesa, es decir $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, SN/SiC_p y SN/SiC_N presentan mayor coeficiente de desgaste que el material $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Este comportamiento puede explicarse considerando la diferente respuesta a grietas largas y cortas que presentan los llamados materiales tenaces, cuya principal característica es un comportamiento tipo curva-R para la tenacidad. Teniendo en cuenta los trabajos de Lawn y col. sobre ensayos de contacto Hertziano en diferentes materiales [16], el desgaste en los materiales heterogéneos de alta tenacidad, como $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, SN/SiC_p y SN/SiC_N , está controlado por acumulación de daño por microgrietas debajo de la superficie de contacto (zona microfracturada de la Fig. 5b y 5d), por lo que estos materiales tienen un elevado coeficiente de desgaste (Fig. 1). En condiciones extremas de alta velocidad o alta temperatura (Figs. 1 y 3), K disminuye ya que el tamaño de las grietas es mayor y el material responde con una tenacidad mayor.

En el material homogéneo $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ aparecen grietas de mayor tamaño observándose una proporción de zonas pulidas superior a la de los materiales heterogéneos (Figs. 5a y 5c), de forma que el coeficiente de desgaste a temperatura ambiente y 0.5 m/s es bajo (Figs. 1 y 3). Al aumentar la velocidad de deslizamiento o la temperatura las grietas crecen dando lugar a fragmentación y delaminación de material, con el correspondiente aumento de K.

La cantidad de virutas de desgaste aumentaban con la temperatura y la velocidad (Figs. 5e y 5f) pero, como queda patente en las Figs. 1 y 3, no actúan como capa protectora de la superficie.

Los valores de coeficiente de desgaste más altos para los discos que para las puntas (Figs. 1 y 3), pueden atribuirse a un efecto de fatiga térmica y mecánica debido a que el disco está sometido a cargas intermitentes. Las diferencias entre ambos especímenes se mantenían a altas temperaturas para el material $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ pero no para el resto, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, SN/SiC_p y SN/SiC_N para los que aumentaba, en los ensayos realizados a temperaturas por encima de la ambiente (Fig. 3). Esta discrepancia observada en el comportamiento de ambas superficies puede explicarse si se considera la temperatura real a la que se encontraba cada una de las superficies. Los discos se calentaban directamente, por lo que estaban realmente a la temperatura de ensayo, mientras que el calor se disipaba a través de la punta, manteniéndola a menor temperatura. La temperatura a la cual se encontraba la punta depende de la conductividad térmica de ésta que, de acuerdo con datos de la literatura [17], es mayor en los materiales "heterogéneos" que contienen granos elongados de fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ orientados, como es el caso de la punta, paralelamente a la dirección del flujo de calor. La diferencia en el comportamiento tribológico de ambas superficies, punta y disco, puede estar también afectada por el hecho de que la microestructura de estos materiales está texturada, correspondiendo ambas superficies a distintas orientaciones

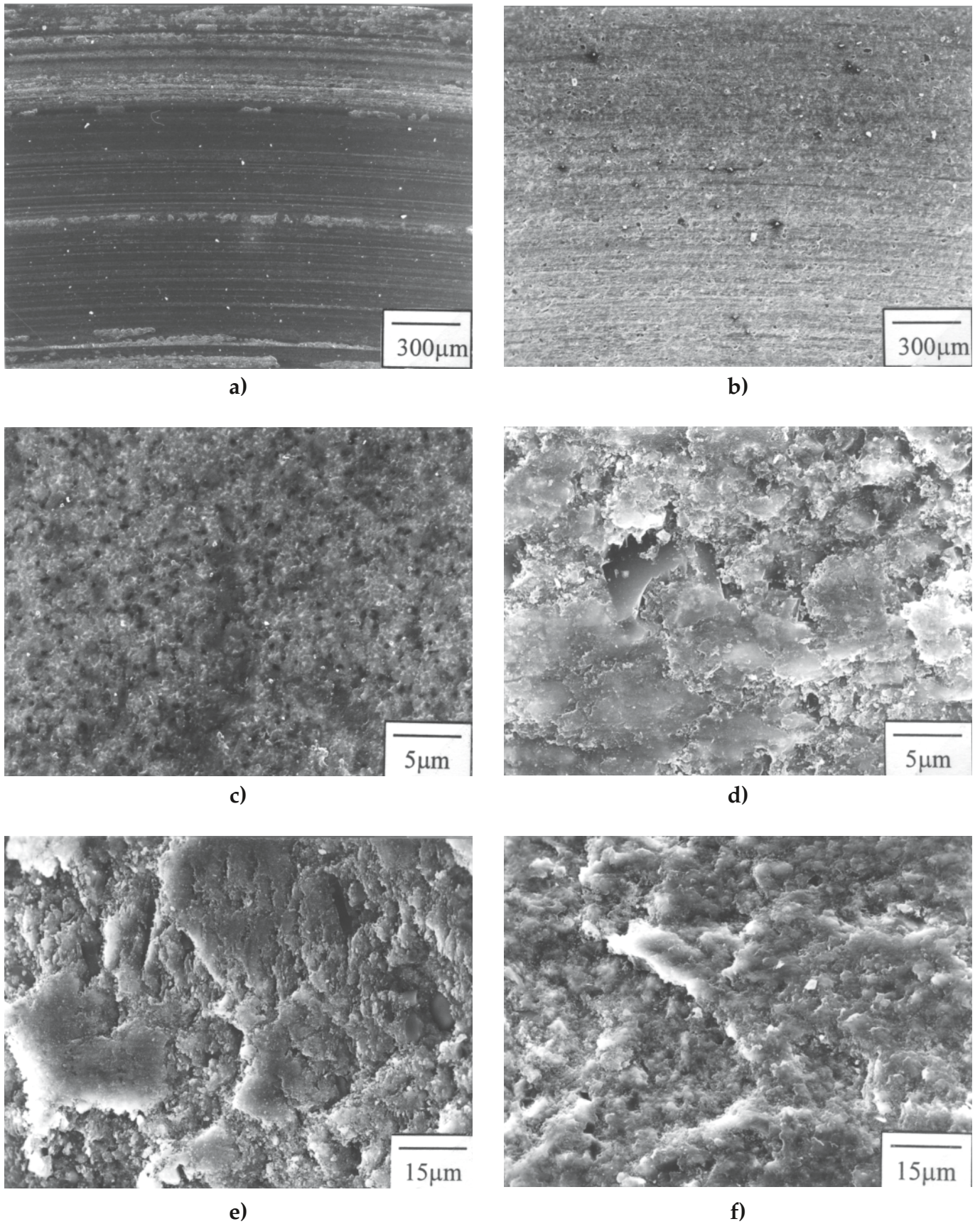


Figura 5. Microfotografías (MEB) de superficies de desgaste representativas de los diferentes rasgos observados. a) Huella de desgaste en el disco del material α -SN, temperatura ambiente, $v=0.5$ m/s; b) superficie de desgaste correspondiente a la punta del material β -SN, temperatura ambiente y 0.5 m/s; c) zona pulida del disco α -SN, temperatura ambiente y 0.5 m/s; d) zona microfracturada correspondiente al disco β -SN, temperatura ambiente, 0.5 m/s; e) superficie con virutas correspondiente al disco SN/SiCP ensayado a temperatura ambiente, 2 m/s; f) superficie con virutas de desgaste correspondiente al material SN/SiCP ensayado a 700°C.

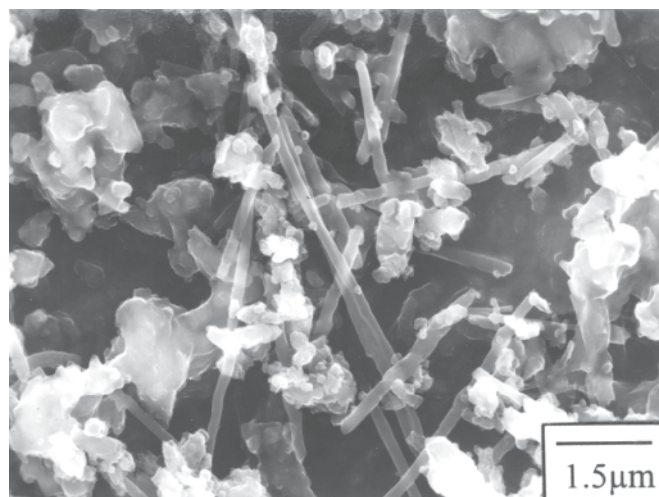
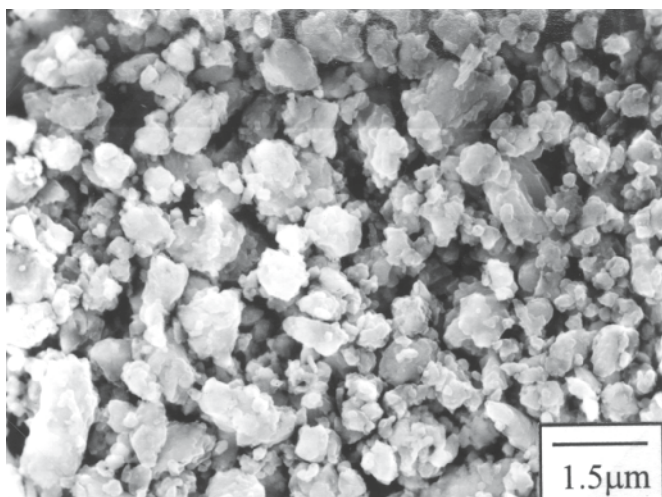


Figura 6. Virutas de desgaste recogidas durante los ensayos observadas por MEB. a) aspecto usual de las virutas de desgaste; b) virutas cilíndricas de los ensayos de temperatura ambiente (0.5 m/s).

de la fase β . La superficie del disco era perpendicular a la dirección de prensado mientras que la de la punta era paralela. La influencia de la orientación de la microestructura en el desgaste ha sido puesta de manifiesto en el caso de materiales de Si_3N_4 y $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}_p$ (18-19).

La incorporación de partículas dispersas de SiC no mostraba un efecto significativo sobre el coeficiente de desgaste, aunque en el caso del material con plaquetas de SiC se observaba una disminución del coeficiente de fricción debido a la presencia de plaquetas con superficies lisas. Este efecto era más significativo a elevadas velocidades de deslizamiento, donde se alcanzaba valores cercanos a 0.3.

El coeficiente de fricción de los materiales con alto contenido en granos de fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ es mucho menor que el del material $\alpha\text{-SN}$ porque el porcentaje de fronteras de grano, y por lo tanto el número de discontinuidades superficiales, es mucho menor, favoreciéndose el deslizamiento sobre la superficie lisa de los granos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ orientados paralelamente a la superficie de deslizamiento.

5. CONCLUSIONES

El desgaste de materiales de Si_3N_4 está fuertemente influido por las características microestructurales del material, en particular por el tamaño de grano y la cantidad de granos elongados de fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. El mecanismo de desgaste operativo en el caso del material con microestructura fina, como el $\alpha\text{-SN}$, es fractura y delaminación. Para los materiales heterogéneos, con mayor tamaño de grano, el desgaste se produce por deformación asociada a microfisuras intergranulares. Esto explica el peor comportamiento de estos últimos a temperatura ambiente y baja velocidad de deslizamiento.

Los materiales heterogéneos de mayor tenacidad, $\beta\text{-SN}$, SN/SiC_p y SN/SiC_n , mostraban una resistencia al desgaste mayor cuando aumentaba la temperatura o la velocidad de deslizamiento. En estas condiciones extremas, la tenacidad y la conductividad del material son los factores determinantes de las prestaciones tribológicas del material.

Los materiales con elevado contenido de granos β mostraban menor coeficiente de fricción que los de alto contenido de fase α lo que se ha atribuido al efecto de la superficie lisa de los granos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ orientados paralelamente a la superficie de desgaste.

La incorporación de partículas dispersas de SiC no mostraba un efecto significativo sobre el comportamiento tribológico de los materiales de Si_3N_4 , aunque en el caso del material con plaquetas de SiC se observaba una disminución del coeficiente de fricción debido a la presencia de plaquetas de gran tamaño, con superficies lisas.

Se ha puesto de manifiesto el efecto de la superficie ensayada en el desgaste de los materiales de β -nitruro de silicio prensados en caliente, con elevado grado de orientación de los granos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida del Ministerio de Educación y Ciencia (España), programa de Acciones Integradas (Proyecto No. HP97-0046), de la CYCIT (Proyecto No. MAT97-708) y del Conselho de Reitores das Universidades Portuguesas (Proyecto de Acciones Integradas E-63/98).

BIBLIOGRAFÍA

1. T.H.C. Childs, A. Mimaroglu, "Sliding Friction and Wear up to 600°C of High Speed Steels and Silicon Nitrides for Gas Turbine Bearings", *Wear* 162-164 890-896 (1993).
2. H. Tomizawa, T.E. Fisher, "Friction and wear of silicon nitride at 150°C to 800°C", *ASLE Transactions*, 29 [4] 481-488 (1985).
3. A. Skopp, M. Woydt, K.-H. Habig, "Tribological behaviour of silicon nitride materials under unlubricated sliding between 22 °C and 1000 °C", *Wear*, 181-183 571-580 (1995).
4. X. Dong, S. Jahanmir, "Wear transition diagram for silicon nitride", *Wear*, 165 169-80 (1993).
5. C. Melandri, M. G. Gee, G. de Portu, S. Guicciardi, "High temperature friction and wear testing of silicon nitride ceramics", *Tribology Int.*, 28 [6] 403-13 (1995).
6. E. Zanoria, S. Danyluk, M. McNallan, "Effects of load and temperature on the formation of rolls by reciprocal sliding of silicon-on-silicon at 34% humidity", in: D. Dowson (ed.), *Proceedings of the 18th Leeds-Lyon Symposium on Tribology*, Elsevier Science, Amsterdam, 501-6 (1991).
7. S. Danyluk, M. McNallan, M. D.S. Park, "Friction and wear of silicon nitride expose to moisture at high temperatures", in: S. Jahanmir (ed.), *Friction and wear of ceramics*, Marcel Dekker Inc., New York, 61-77 (1994).
8. D.S. Park, B.D. Han, D.S. Lim, I.W. Yeo, "A study on wear and erosion of sialon- Si_3N_4 whisker ceramic composites", *Wear*, 203-204, 284-90 (1997).
9. J.R. Gomes, A.S. Miranda, R.F. Silva, J.M. Vieira, "Tribological properties of $\text{AlN-CeO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ cutting materials in unlubricated sliding against tool steel and cast iron", *Mat. Sci. & Eng. A* 209, 277-286 (1996).
10. J.R. Gomes, A.S. Miranda, R.F. Silva, J.M. Vieira, "Tribo-oxidational

- effects on friction and wear behaviour of silicon nitride/tool steel and silicon nitride/gray cast iron contacts", *J. Am. Ceram. Soc.* **82** [4] 953-60 (1999).
11. B. Gueroult, K. Cherif, "State of the art review on friction and wear mechanisms of ceramics", *J. Canadian Ceram. Soc.* **63** [2] 132-142 (1994).
 12. C.P. Gazzara, D.R. Messier, "Determination of phase content of Si_3N_4 by X-ray diffraction analysis", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **56** [9] 777-780 (1977).
 13. P. Miranzo, J.S. Moya, "Elastic/plastic indentation in ceramics: a fracture toughness determination method", *Ceramics Int.*, **10** [4] 147-52 (1984).
 14. J.R. Gomes, M.I. Osendi, P. Miranzo, F.J. Oliveira, R.F. Silva, "Tribological characteristics of self-mated couples of Si_3N_4 /SiC composites in the range 22°C-700°C", *Wear*, 233-235 222-228 (1999).
 15. J.R. Gomes, F.J. Oliveira, R.F. Silva, M.I. Osendi, P. Miranzo, "Effect of α/β phase ratio and microstructure on Si_3N_4 tribological behaviour up to 700°C", *Wear* **239** 59-68, (2000).
 16. B. R. Lawn, "Indentation of ceramics with spheres: a century after Hertz", *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (8) 1977-1994 (1998).
 17. K. Hirao, K. Watari, M.E. Brito, M. Toriyama, S. Kanzaki, "High thermal conductivity in silicon nitride with anisotropic microstructure", *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (9) 2485-88 (1996).
 18. M. Belmonte, J.R. Jurado, D. Treheux, P. Miranzo, "Role of triboelectrification mechanism in the wear behaviour of Al_2O_3 /SiC-platelet composites", *Wear*, **199** 54-9 (1996).
 19. Y.N. Liang, S. W. Lee, D. S. Park, "Sliding behavior of an unidirectionally oriented Si_3N_{4w} / Si_3N_4 composite", *Wear* **224** 202-10 (1999).

