

Transformações de Fase Durante a Oxidação de Cerâmicas de Nitreto de Silício

Daniel S. Morais, José C. Bressiani, Ana H. A. Bressiani
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Dept^o de Materiais Cerâmicos
Travessa R, 400 - Cidade Universitária - 05508-900 - São Paulo - SP
dsmorais@net.ipen.br jbressia@net.ipen.br abressia@net.ipen.br

Resumo

Cerâmicas de nitreto de silício, contendo Y_2O_3/Al_2O_3 ou CTR/Al_2O_3 (CTR = concentrado de ítria) foram oxidadas ao ar entre 1200 e 1400 °C por períodos de 1 a 32 horas. A análise microestrutural (DRX, MEV, EDS) mostrou, nas duas amostras, a formação de três fases distintas de dissilicato de ítrio, γ - $Y_2Si_2O_7$, z - $Y_2Si_2O_7$ e *keivita*, de acordo com o tempo e a temperatura de oxidação. Na amostra contendo CTR, a morfologia destas três fases pôde ser diferenciada por MEV, cada uma apresentando grãos característicos e bem formados. Na amostra contendo ítria não foi possível tal diferenciação, devido a extensa porosidade da camada de óxido formada, que dificultou o crescimento dos grãos. Nas amostras contendo CTR a sílica foi detectada, por DRX, nas formas α -cristobalita e β -cristobalita, enquanto nas amostras com ítria, apenas na formas de β -cristobalita. A partir destes resultados é discutida a influência da composição da fase intergranular do nitreto de silício na microestrutura da camada de óxido formada e na cinética de oxidação.

Abstract

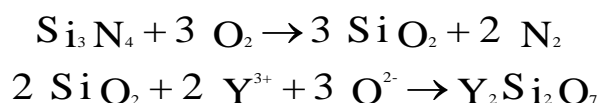
Silicon nitride-based ceramics, hot pressed with $Y_2O_3+Al_2O_3$ or $CTR+Al_2O_3$ (CTR = rare earth concentrate), were oxidized in air at 1200, 1300 and 1400 °C for times from 1 up to 32 hours. The microstructural analysis (XRD, SEM and EDS) shows that the oxide scale can cristalize in many differents phases. Acording to the time and temperature conditions were identified by XRD analisys three $Y_2Si_2O_7$ polimorphs, in both samples, and two cristobalites polimorphs, in the sample containing CTR. In the sample with CTR, the dissilicate morphologies could be assigned by SEM, each one growing up in differents grain shape. In the Y_2O_3 sample this assignment was not possible, because the high porosity in the oxide scale, which do not allows the grain growth. Silica cristalizes as α -cristobalite and β -cristobalite in the CTR sample whereas in the Y_2O_3 sample was identified only the α -cristobalite phase. These results allow some discussion about how the silicon nitride grain boundary composition act on both oxide scale microstrucuture and oxidation kinetics.

Introdução

Em temperaturas até 1450 °C cerâmicas de nitreto de silício de alta pureza apresentam propriedades particulares, tais como excelente resistência a oxidação e conservação das propriedades mecânicas. A introdução de óxidos metálicos, com o intuito de facilitar a densificação, tem o efeito de diminuir estas propriedades em maior ou menor grau, dependendo do tipo e da quantidade de óxidos utilizados [1]. Tem sido mostrado que a melhor relação propriedades/sinterabilidade é atingida com o uso de óxidos de terras raras, incluindo o ítrio, e/ou óxido ou nitreto de alumínio, em quantidade total entre 5 e 15 % em massa.

A perda das resistências mecânica e à oxidação se deve principalmente a formação de um silicato intergranular amorfo, pela reação da sílica presente na superfície do pó de nitreto de silício com os óxidos adicionados. Em temperaturas elevadas esta fase fornece um caminho difusional de baixa energia devido a sua estrutura amorfa. Sua baixa temperatura de amolecimento em relação ao restante do material é responsável pela perda da resistência mecânica da peça [2].

No nitreto de silício, assim como em todos os materiais derivados do silício, uma camada de sílica é formada na superfície da peça durante o processo de oxidação. O progresso da reação depende, então, da difusividade do oxigênio nesta camada de óxido [3]. Quando presentes, íons metálicos, sejam aditivos de sinterização ou impurezas, tendem a migrar dos contornos de grão para a camada de sílica devido ao gradiente de concentração formado entre estas duas regiões [4].



Estes íons atuam em geral como modificadores de rede, diminuindo a viscosidade da camada de sílica e aumentando a difusividade do oxigênio até a interface de reação [5]. Portanto, para cerâmicas densificadas com aditivos, a resistência a oxidação está diretamente relacionada a difusividade dos cátions segregados nos contornos de grão, pois quanto maior a concentração de cátions na camada de óxido menor será seu efeito passivante.

A mobilidade de um cátion em vidros de sílica depende fortemente de seu raio iônico, sendo que quanto menor o raio iônico menor a mobilidade. Por isso, vidros de sílica ou Si-Al-O-N contendo terras raras de pequeno raio iônico são mais refratários [6]. Esta propriedade faz com que cerâmicas de nitreto contendo terras raras de raio pequeno, como Dy, Er e Yb, sejam mais resistentes à oxidação que aquelas contendo La ou Ce.

Entretanto, o alto custo dos óxidos de terras raras com raio abaixo do raio do Dy, decorrente da escassez e da dificuldade de obtenção dos mesmos [7], tem limitado a produção comercial de cerâmicas de nitreto de silício de alta performance. A utilização de misturas de óxidos, chamados de *concentrados de terras raras*, obtidas do processamento de areias monazíticas, é uma alternativa de baixo custo para a produção destas cerâmicas.

A identificação de silicatos formados na camada de óxido pode fornecer informações sobre as características da fase intergranular do cerâmico e permitir uma avaliação qualitativa sobre a resistência à oxidação do mesmo.

No presente trabalho é estudado o efeito da utilização de uma mistura de óxidos de terras raras sobre a morfologia da camada de óxido formado. A partir da comparação com uma cerâmica contendo óxido de ítrio de alta pureza, processada nas mesmas condições, são feitas observações sobre a cinética e o mecanismo da reação.

Procedimento Experimental

As amostras utilizadas foram preparadas por prensagem a quente a 1700 °C, durante 1 hora com pressão de 20MPa, de acordo com as composições indicadas na Tabela 1. As matérias-primas utilizadas são: nitreto de silício LC12S HC Stark, alumina A16SG Alcoa, ítria PA Merck e concentrado de ítria Nuclemon. Este concentrado é identificado neste trabalho como CTR e sua composição química, determinada por fluorescência de raios X, é apresentada na tabela 2.

Tabela 1: Composição (% em peso) e densidade (% dt) das amostras

amostra	C	Y
Si ₃ N ₄	94	94
Al ₂ O ₃	2	2
Y ₂ O ₃	—	4
CTR	4	—
densidade	100	99.2

As amostras foram cortadas com disco de diamante de alta velocidade e polidas até 15 µm. Os ensaios de oxidação foram conduzidos em forno tubular aberto a temperaturas de 1200, 1300 e 1400 °C, por períodos de 1 a 32 horas. As amostras eram acomodadas em suportes de alumina e platina. A análise da camada de óxido formada foi feita por DRX, MEV a partir de elétrons secundários e/ou retroespalhados e EDS.

Tabela 2: Composição do CTR e raio iônico [5] dos cátions presentes

	raio iônico do	% em massa
Y ₂ O ₃	0,880	89,5
Er ₂ O ₃	0,881	3,9
Dy ₂ O ₃	0,908	3,8
Lu ₂ O ₃	0,848	1,8
Gd ₂ O ₃	0,938	0,6
Ho ₂ O ₃	0,894	0,2
Tm ₂ O ₃	0,869	0,2

Resultados e Discussão

As Figuras 1 e 2 mostram a superfície das amostras C e Y, respectivamente, após 1 e 32 horas de oxidação. A análise por EDS indica que todas as regiões brancas são compostas de ítrio, silício e oxigênio, enquanto a matriz é composta de silício, alumínio e oxigênio. Pode-se notar que a morfologia das regiões ricas em ítrio muda de acordo com o tempo e a temperatura de oxidação.

Os resultados da análise por difração de raios X das amostras oxidadas são apresentados na

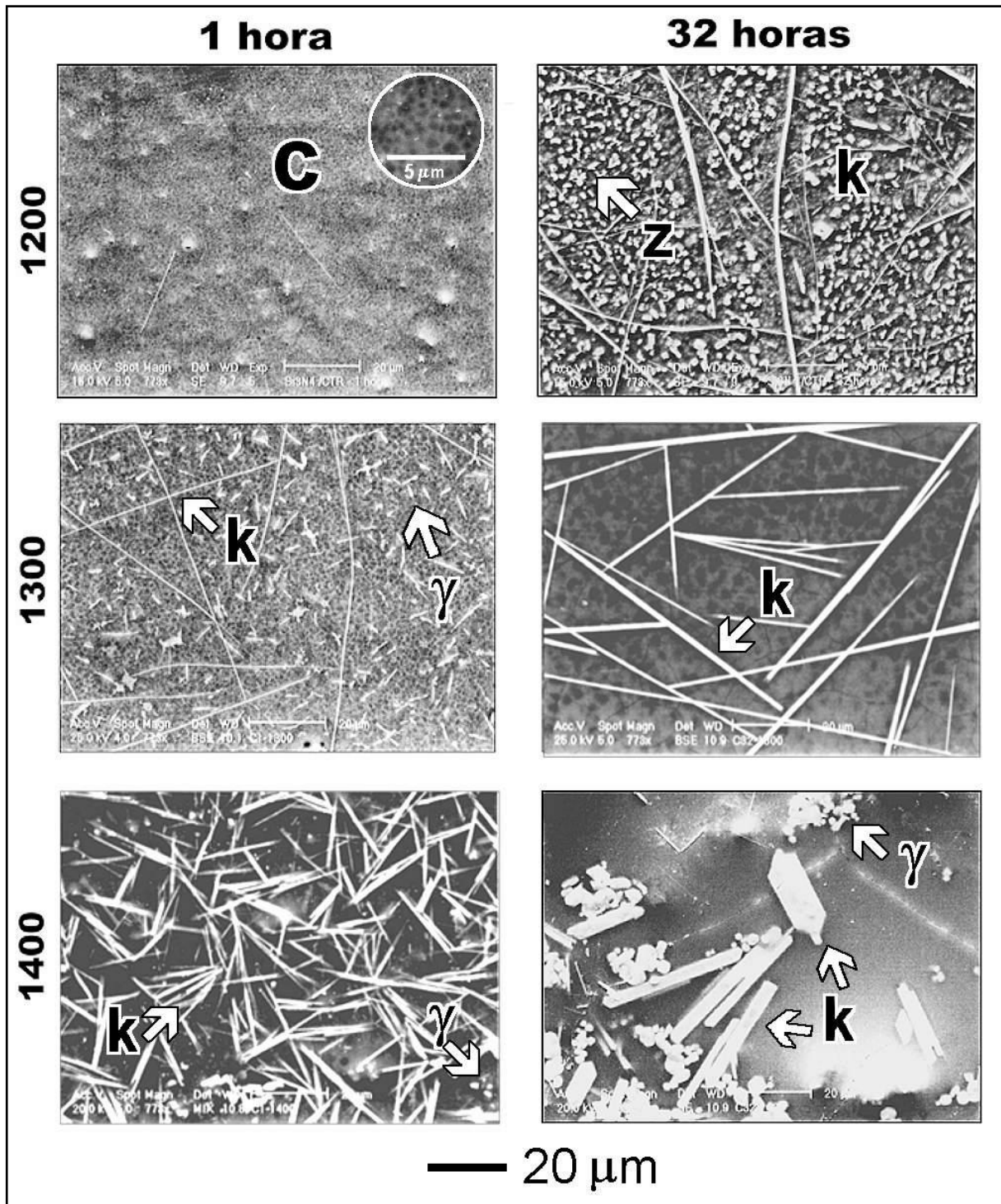


Tabela 3, tendo-se a presença de três formas polimórficas de $Y_2Si_2O_7$ e duas de SiO_2 .

Figura 1: Microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra C após diferentes condições de oxidação. (c = cristobalita ; z , γ e k = polimorfos de $Y_2Si_2O_7$)

Para a amostra C, a comparação entre as micrografias e os difratogramas permite associar cada morfologia de grão a um polimorfo de dissilicato de ítrio. A 1200 °C observam-se grãos predominantemente de formato irregular associados à fase z- $Y_2Si_2O_7$. Os grãos de forma acicular

são vistos em pequena quantidade a esta temperatura, tornando-se majoritários a 1300 °C, onde a difração de raios X identifica a presença de $k\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (keivita). Após 32 horas, além dos grãos aciculares, são vistos também pequenos cristais laminares de $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. A 1400 °C a fase $k\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ocorre com duas morfologias diferentes: na forma de cristais aciculares com o tempo de 1 hora e na forma de cristais com grande razão de aspecto depois de 32 horas. A fase $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ aparece como pequenos cristais laminares, com alta razão de aspecto, após 32 horas.

Tabela 3 : Fases identificadas por DRX na camada de óxido das amostras

T (°C)	C		Y	
	1 hora	32 horas	1 hora	32 horas
1200	α -cristobalita	$z\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ $k\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ α -cristobalita	$z\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ α -cristobalita	$z\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ α -cristobalita
1300	$k\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ α -cristobalita	$\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ $k\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ α -cristobalita	$z\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ α -cristobalita	$k\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ α -cristobalita
1400	$k\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ α -cristobalita β -cristobalita	$\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ $k\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ α -cristobalita β -cristobalita	$z\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ $k\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ α -cristobalita	$k\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ α -cristobalita

Vários trabalhos na literatura mostram a dependência da temperatura para a formação de diferentes fases de dissilicatos de terras raras [4,6,7]. Dentre todos os compostos de terras raras o dissilicato é o que apresenta maior número de estruturas cristalinas polimórficas. Esta característica se deve a estereoquímica do grupo $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ que é bastante sensível a variações na temperatura, quando associada a grandes átomos como os de terras raras,.

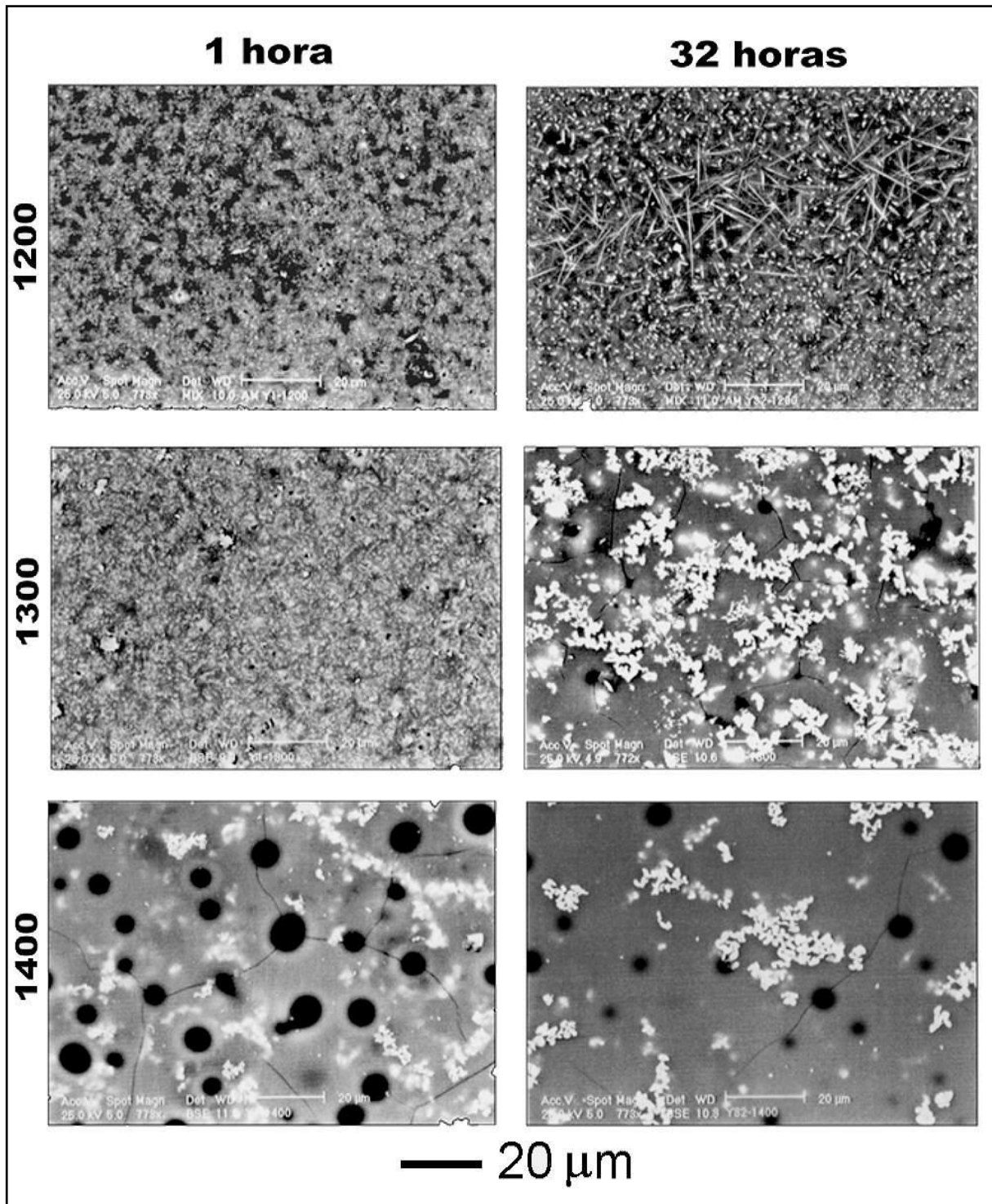
A disponibilidade de cátions também é um fator importante na desvitrificação da camada de óxido. Se a concentração de cátions na camada de óxido for alta, ou seja alta mobilidade da espécie, uma fase pode precipitar durante o tratamento térmico. Por outro lado, se a concentração na camada de óxido for baixa, baixa mobilidade, a precipitação ocorrerá apenas durante o resfriamento [9].

Assim, a 1200 °C a concentração de íons Y^{3+} na camada de óxido deve ser pequena e a fase dendrítica, $z\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, deve ter se formado por precipitação durante o resfriamento. Já a 1300 °C a difusividade do íon Y^{3+} é maior, sendo possível atingir a saturação necessária para promover a precipitação do dissilicato durante o processo de oxidação. Por outro lado, a esta temperatura a viscosidade da camada de óxido ainda é relativamente alta, e o crescimento dos cristais de $k\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ocorre somente na direção paralela à superfície da amostra que é mais favorável energeticamente, dando origem a cristais aciculares.

A temperaturas mais altas, ou tempos mais longos, a alta mobilidade dos íons Y^{3+} devido a diminuição da viscosidade tanto da camada de óxido como da fase intergranular possibilitam o crescimento dos grãos de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ao longo das duas direções paralelas à superfície da amostra, dando origem a fase $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e aos grãos de $k\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ de baixa razão de aspecto.

Na amostra Y a difração de raios X indica a presença dos mesmos polimorfos de dissilicato de ítrio da amostra C. Entretanto a morfologia dos grãos de dissilicato de ítrio não pode ser distingüida tão claramente (Figura 2). Todas as fases são vistas como grãos disformes, com uma

pequena quantidade de cristais aciculares. A causa mais provável é a presença de grande quantidade de poros e bolhas (círculos escuros) em todas as condições de tempo e temperatura



estudadas.

Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra Y após diferentes condições de oxidação.

A reação de oxidação do nitrato de silício ocorre na interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$, o que implica que devem difundir através da camada de óxido tanto o oxigênio do ar como o nitrogênio liberado. A

difusividade das espécies gasosas está diretamente relacionada à viscosidade da camada de óxido e à solubilidade do gás na mesma.

A única diferença no processamento da amostra Y, em relação a amostra C, foi a utilização de óxido de ítrio de alta pureza, enquanto na amostra C foi usada uma mistura de óxido de ítrio e óxidos de terras raras de caráter mais refratário. A baixa porosidade da camada de óxido da amostra C pode, então, ser entendida como resultado da ação mais refratária destes óxidos. Possivelmente esta ação não se deu diretamente na camada de óxido, dado que nenhum traço de Er ou Dy foi identificado por EDS ou DRX, mas sim na fase intergranular do nitreto. Sendo ela mais refratária, a difusividade dos cátions foi menor, resultando em maior viscosidade da camada de óxido e menor velocidade de reação.

Na amostra Y, a fase intergranular foi menos refratária e portanto a difusividade do ítrio foi maior, ocasionando a diminuição da viscosidade da camada de óxido permitindo a rápida difusão do oxigênio até a interface de reação. A alta velocidade da reação provoca a liberação de uma grande quantidade de nitrogênio, que se agrupa em bolhas por possuir baixa solubilidade em vidros de silicato [8].

A β -cristobalita é um polimorfo de sílica que ocorre principalmente a altas temperaturas, sofrendo transformação em α -cristobalita a cerca de 280 °C. Entretanto, tem sido demonstrado que é possível estabilizar esta fase a temperatura ambiente com a adição de cátions de pequeno raio iônico, como Ca, Mg e alguns lantanídeos [9]. A cristalização de β -cristobalita somente na amostra C é atribuída, então, a presença de outros cátions além de ítrio e alumínio, devido a utilização do CTR.

Conclusão

A comparação da morfologia dos produtos de oxidação de duas cerâmicas fornece condições para uma avaliação qualitativa da velocidade de reação. A utilização de misturas de óxidos de terras raras com diferentes raios iônicos como aditivos de sinterização, tem um efeito benéfico sobre a resistência à oxidação. A composição e, portanto, as propriedades da fase intergranular são determinantes da cinética da reação. A formação de fases cristalinas na camada de óxido pode ocorrer por nucleação e crescimento durante o tratamento térmico ou por precipitação durante o resfriamento, dependendo da temperatura e da concentração de cátions na camada de óxido.

Referências Bibliográficas

- [1] Jacobson, N.S., J. Am. Ceram. Soc. v.76, n.1, p. 3-28, 1993
- [2] Cinibulk, M.K.; Thomas, G.; Johnson, S.M., J. Am. Ceram. Soc., v.75, n.8, p.2050-2055, 1992
- [3] Ogbuji, L.U.J.T., J. Am. Ceram. Soc., v.78, n.5, p.1279-1283, 1995
- [4] Swain, M.V. Structure and Properties of Ceramics. In Cahn, R.W.; Haasen, P.; Kramer, E.J., Material Science and Technology: A Comprehensive Treatment, v.11, VCH, 1994
- [5] Kingery, W.D.; Bowen, H.K.; Uhlmann, D.R., Introduction to Ceramics, 2nd ed. John Wiley & Sons, 1976
- [6] Choi, H.; Kim, Y.; Lee, J., J. Mater. Sci. Lett., v.15, p.282-284, 1996
- [7] Moeller, T., The Lanthanides. In Trotman-Dickenson, A.F., Comprehensive Inorganic Chemistry, v.4, Pergamon, 1973
- [8] Maqsood, A., J. Mater. Sci. Lett., v.16, p.837-840, 1997
- [9] Babini, G.N.; Bellosi, A.; Vincenzini, P., J. Mater. Sci., v.19, p.3487-3497, 1984
- [10] Sun, W.Y.; Tu, H.Y.; Wang, P.L.; Yan, D.S., J. Eur. Ceram. Soc., v.17, p.789-796, 1997



- [11] Saltzberg, M.A.; Bors, S.L.; Bergna, H.; Winchester, S.C., J. Am. Ceram. Soc., v.75, n.1, p.89-95, 1992