

EFEITO DOS ÓXIDOS DE LANTÂNIO, GADOLÍNIO E ALUMÍNIO NA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DO NITRETO DE SILÍCIO

Cecilia C. Guedes e Silva¹, Ana Helena A. Bressiani² e José Carlos Bressiani²

¹Laboratório de Materiais- CTMSP, Estr. Sorocaba-Iperó, Km 12,5, Iperó – SP, CEP 18560-000

email: 4141-4@ctmsp.mar.mil.br

²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –IPEN, Travessa R, 400, Cidade Universitária, São Paulo-SP, CEP 05422-970

email: jbressia@net.ipen.br

Neste trabalho, estudou-se a resistência à oxidação de amostras de nitreto de silício de diferentes composições, contendo La_2O_3 , Gd_2O_3 e Al_2O_3 , sinterizadas e prensadas isostaticamente a quente. As amostras foram submetidas a um tempo de exposição ao ar, de 64 horas, a $1400^\circ C$, sendo o ganho de massa determinado, para cada composição, nos intervalos de 0, 1, 2, 4, 9, 16, 32 e 64 horas. Foram construídos gráficos do ganho de massa em função do tempo e, a partir deles, determinou-se as constantes cinéticas. As superfícies oxidadas foram analisadas por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As composições que apresentaram maior resistência à oxidação foram aquelas contendo Gd_2O_3 . Além das fases $\beta-Si_3N_4$ e α -cristobalita, cristais de dissilicatos de terras raras com diferentes morfologias foram identificados na camada oxidada de todas as amostras, após 64 horas de exposição.

Palavras-chaves: Si_3N_4 , terras raras, resistência à oxidação.

INTRODUÇÃO

A elevada resistência à oxidação do nitreto de silício permite sua utilização a temperaturas elevadas, em ambientes oxidantes^{1,2}.

A oxidação do Si, Si₃N₄ e SiC pode resultar na formação de um filme protetor “passivo” de SiO₂, que causa ganho de massa, ou pode ocorrer “ativamente”, resultando em SiO (e CO e N₂ para SiC e Si₃N₄, respectivamente) e perda de massa. O tipo de reação depende da temperatura e da pressão parcial de oxigênio: alta pressão parcial conduz à oxidação passiva, que é sempre desejável devido à formação da camada de sílica que oferece proteção ao material^{1,3}.

A resistência à oxidação é, normalmente, avaliada pelo ganho de massa em função do tempo e da temperatura. Estudos em Si₃N₄ relataram que o comportamento de oxidação é parabólico, indicando que o processo difusional é o passo limitante da reação^{3,4}.

O mecanismo que leva à alta resistência à oxidação do nitreto de silício puro, sem aditivos, está relacionado à difusão do oxigênio através de uma camada de oxinitreto de silício, formada na interface Si₃N₄/SiO₂¹. Com a utilização de aditivos, a velocidade de oxidação passa a ser controlada não só pela difusão do oxigênio, mas também pela migração dos cátions dos aditivos da fase de contorno de grão para a superfície do óxido^{5,6}. A força motriz para a difusão destes cátions é o gradiente de concentração e a redução na energia livre de formação dos silicatos cristalinos⁶.

A difusão do oxigênio até a interface de reação está estreitamente relacionada com as características da camada de sílica formada⁵. Vidros de sílica de viscosidade elevada dificultam a migração do oxigênio, resultando em materiais com maior resistência à oxidação⁷. Além disso, a formação de fase amorfa de alta refratariedade nos contornos de grão e/ou fases cristalinas secundárias termodinamicamente estáveis, minimiza a força motriz que promove a difusão do cátion do aditivo para a superfície².

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais de partida utilizados foram Si₃N₄ (M11, Hermann C. Starck) com 92,7% de α-Si₃N₄ e 1,14% em massa de oxigênio, Al₂O₃ (99,9% de pureza, A16 SG da Alcoa), La₂O₃ (99,9% de pureza, Sigma), concentrado de La₂O₃ (75,6% de La, IPEN) e

Gd₂O₃ (99,9% de pureza, CDTN). A fração em massa dos elementos de terras raras presentes no pó de concentrado de La₂O₃ é apresentada na Tabela I.

Tabela I: Teor de terras raras presente no concentrado de La₂O₃.

Elemento	% em massa
Pr	17,27
Nd	3,22
Ce	1,92
Gd	1,36
Tb	0,47
Hf	< 0,1
La	75,66

Quatro diferentes composições (Tabela II) foram preparadas, sendo que a moagem de cada uma delas foi realizada em moinho de alta energia, durante 4 horas a 300 rpm, utilizando-se esferas, vaso e haste de Si₃N₄ e álcool isopropílico como meio líquido. Após moagem, os pós foram secos e, em seguida, desaglomerados em peneira malha 100 (0,149mm de abertura).

Tabela II: Composições estudadas.

Composição	% massa de Si ₃ N ₄	% massa de Al ₂ O ₃	% massa de La ₂ O ₃	% massa de concentrado de La ₂ O ₃	% massa de Gd ₂ O ₃
50A50G	90	5	-	-	5
50A50L	90	5	5	-	-
50A50LC	90	5	-	5	-
50ALG	90	5	2,5	-	2,5

Pastilhas de 25mm de diâmetro foram compactadas por prensagem uniaxial (50MPa) e isostática a frio (200MPa) e, em seguida, sinterizadas a 1750°C por 1 hora,

em forno de resistência de grafite (NUKEM GMBH 645), utilizando atmosfera controlada de nitrogênio. A taxa de aquecimento e de resfriamento foi de cerca de 20°C/min.

Prensagem isostática a quente foi realizada nas amostras sinterizadas a fim de remover a porosidade. A taxa de aquecimento até o patamar de 30 minutos, a 1700°C, foi de aproximadamente 20°C/min e a pressão aplicada foi de 150MPa.

Para realização do estudo de oxidação, barras de dimensões de aproximadamente 2x5x14mm foram preparadas, a partir das amostras sinterizadas e prensadas isostaticamente a quente. Três corpos de prova de cada composição foram polidos com lixa 600 mesh, em todas as faces. Em seguida, calculou-se a área dos corpos de prova a partir da fórmula da área do paralelepípedo (Equação A).

$$A = (e.l) + (e.h) + (l.h) \quad (A)$$

onde, e é a espessura, l a largura e h a altura .

As barras foram limpas com acetona e secas em estufa a 80°C, por 24 horas. Foram, então, colocadas em um fio de platina apoiado numa navícula de alumina, para a realização do ensaio em forno tubular (BLOOMFIELD) a 1400°C, durante 64 horas. O ganho de massa foi medido nos intervalos de tempo de 0, 1, 2, 4, 8, 16, 32 e 64 horas, em balança analítica.

A camada oxidada das amostras, após 64 horas de exposição, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X (DRX), para verificar a diferença de morfologia entre as fases presentes e para determinar a presença de fases cristalizadas. Os equipamentos utilizados foram o microscópio eletrônico de varredura JEOL – JXA- 6400 e o difratômetro PHILIPS X'PERT de radiação Cu-K α .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra a relação entre o ganho de massa específica e o tempo de oxidação, a 1400°C. O comportamento de oxidação das amostras ajusta-se a uma lei de velocidade parabólica (Equação B), indicando que a cinética de oxidação é controlada por difusão.

$$(\Delta m/A)^2 = kt \quad (B)$$

onde $\Delta m/A$ é o ganho de massa por unidade de área, k é a constante de velocidade e t é o tempo de exposição.

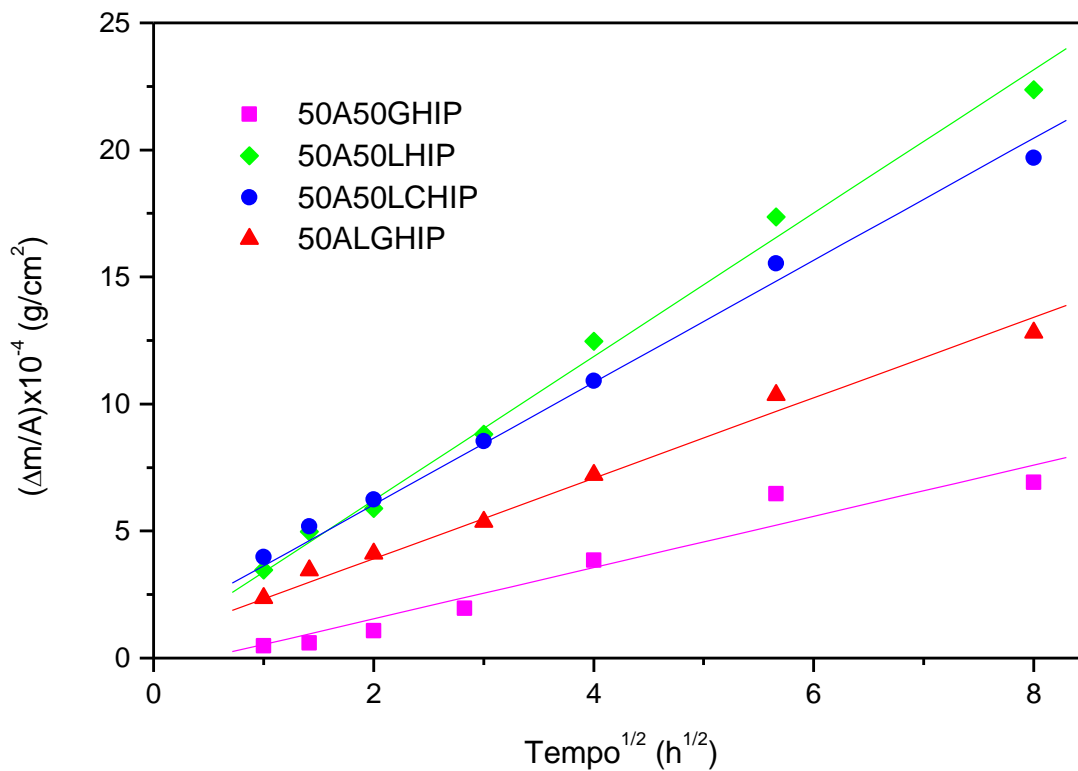


Figura 1: Ganho de massa específica em função do tempo de oxidação, a 1400°C.

O ganho de massa específica no decorrer do tempo, para as quatro composições investigadas, é apresentado na Tabela III, e as constantes cinéticas, determinadas pela inclinação das curvas da Figura 1, são mostradas na Tabela IV.

Tabela III: Ganho de massa por unidade de área em função do tempo.

$\Delta m/A$ ($10^{-4}g/cm^2$)				
Tempo (h)	50A50GHIP	50A50LHIP	50A50LCHIP	50ALGHIP
1	0,447	3,474	3,985	2,364
2	0,603	4,982	5,185	3,447
4	1,077	5,895	6,241	4,109
9	1,954	8,807	8,544	5,356
16	3,846	12,471	10,915	7,209
32	6,473	17,366	15,533	10,350
64	6,915	22,362	19,695	12,798

Tabela IV: Constante cinética para as diferentes amostras estudadas.

Amostra	k ($10^{-4}g/cm^2 \cdot h^{1/2}$)
50A50GHIP	1,01
50A50LHIP	2,82
50A50LCHIP	2,40
50ALGHIP	1,58

A partir dos resultados da Figura 1 e das Tabelas III e IV, observa-se que, dentre as quatro amostras estudadas, aquelas de composições 50A50G e 50ALG foram as que apresentaram menor ganho de massa e menor constante cinética. Isto indica que a utilização de Gd_2O_3 ao invés de La_2O_3 , propicia a obtenção de cerâmicas de nitreto de silício com maior resistência à oxidação. Além disso, verifica-se que a composição

contendo concentrado de La_2O_3 (amostra 50A50LC) tem maior resistência à oxidação que aquela contendo La_2O_3 puro.

Vários estudos de oxidação de nitreto de silício com adições de diferentes óxidos de terras raras vêm sendo realizados, e a maioria deles conclui que a resistência à oxidação destas cerâmicas está relacionada com a refratariedade da fase intergranular formada^{2,6}. Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que a composição da fase secundária influencia de forma significativa a resistência à oxidação.

Os melhores resultados obtidos para as amostras contendo Gd_2O_3 podem ser atribuídos ao menor raio do cátion Gd^{3+} , em relação ao La^{3+} . Vidros de sílica contendo terras raras com raio iônico pequeno, apresentam viscosidades superiores a vidros contendo cátions maiores. Além disso, o pequeno raio do Gd^{3+} torna este cátion mais estável que o cátion La^{3+} na fase intergranular, reduzindo sua migração dos contornos de grão para a superfície⁷.

Assim, a adição de qualquer outro cátion de terras raras, sozinho ou juntamente com La_2O_3 (como no caso de 50A50LC), acaba resultando em materiais com maior resistência à oxidação do que quando se utiliza La_2O_3 puro.

Outro possível fator que pode ter conduzido à maior resistência à oxidação das amostras 50A50G e 50ALG é a cristalização de fases nos contornos de grão destas amostras durante o ensaio. Os difratogramas de raios X da superfície das amostras oxidadas, após 64 horas (Figura 2), mostram que as fases $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ e $\alpha\text{-cristobalita}$ estão sempre presentes. Na amostra de composição 50A50G, grande parte da camada de óxido cristalizou-se na fase $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (JCPDS 24-65).

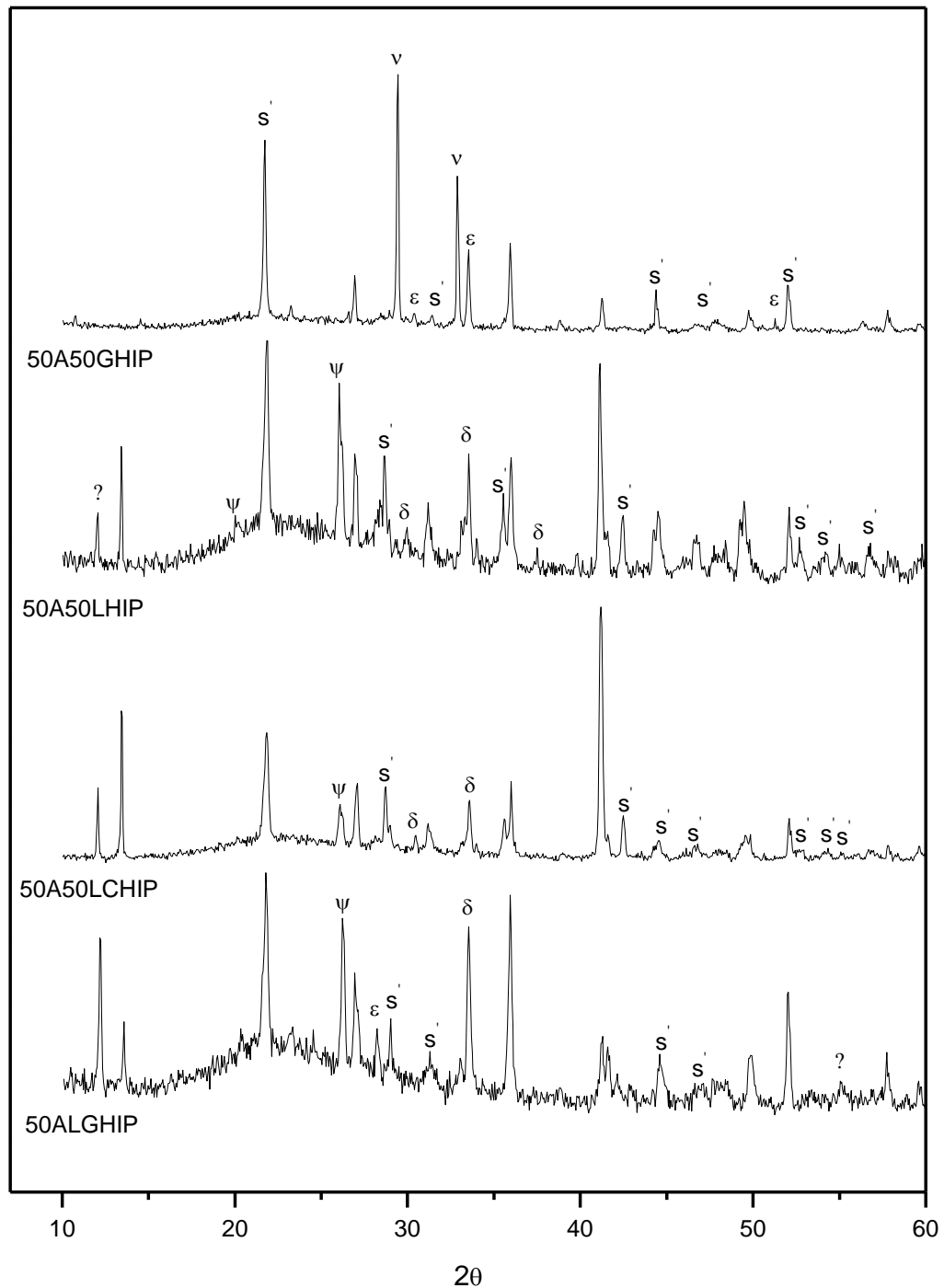


Figura 2: Difratogramas de raios X da superfície das amostras oxidadas a 1400°C, após 64 horas, s' α -cristobalita, v $Gd_3Al_5O_{12}$, ϵ $Gd_2Si_2O_7$ (ortorrômbico), ψ $La_2Si_2O_7$ (monoclínico), δ $La_2Si_2O_7$ (de sistema desconhecido). Os picos sem identificação, são os picos de β - Si_3N_4 e ? fase não identificada.

Em todas as composições, foram identificados picos de dissilicatos de terras raras com diferentes intensidades relativas. No caso das amostras contendo La_2O_3 , o

$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ apresentou-se em duas formas polimórficas, sendo uma delas monoclinica (JCPDS 40-234) e a outra de sistema cristalino desconhecido (JCPDS 35-223), como pode ser visto pela Figura 2. Para a amostra 50A50G, formou-se o dissilicato $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, de estrutura ortorrômbica (JCPDS 24-65). Já a amostra aditivada com La_2O_3 e Gd_2O_3 formou todos os dissilicatos acima relacionados: $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (ortorrômbico) e $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (de sistema desconhecido e monoclinico).

Os dissilicatos são resultado da migração dos íons La^{3+} e Gd^{3+} da fase intergranular para a superfície durante o ensaio, conforme descrito anteriormente.

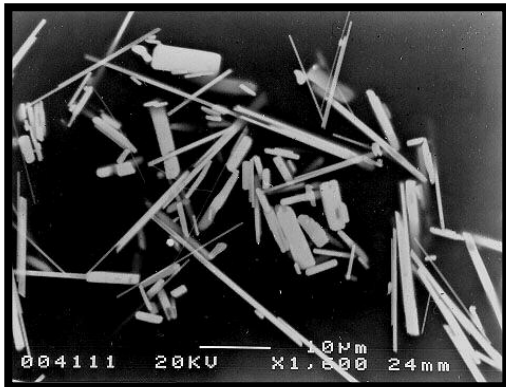
A Figura 3 mostra a microestrutura da superfície oxidada para as diferentes amostras. A partir desta figura, observa-se que as microestruturas mudam bastante em função do aditivo utilizado. No caso da amostra 50A50G (Figura 3a), sua camada de óxido é composta por cristais com elevada razão de aspecto.

A amostra contendo La_2O_3 puro (Figura 3b) apresenta uma microestrutura formada por uma maior quantidade de cristais de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, em comparação com a amostra contendo concentrado de La_2O_3 (Figura 3c), possivelmente devido à alta concentração de cátions La^{3+} e à menor viscosidade da camada de óxido.

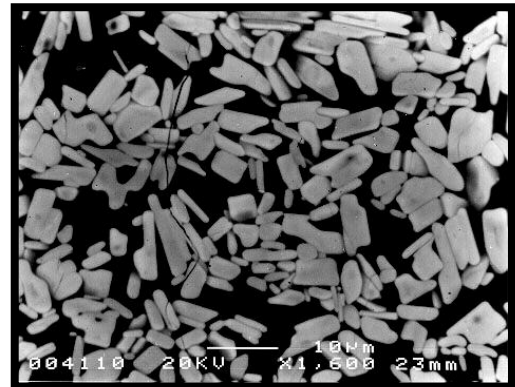
Além disso, a partir das micrografias e dos difratogramas das amostras 50A50L e 50A50LC, observa-se que as fases cristalizadas foram as mesmas, mas houve diferenças quanto ao formato dos cristais. Cristais mais alongados foram formados na camada oxidada da amostra contendo concentrado de La_2O_3 (50A50LC), provavelmente devido à maior viscosidade do vidro formado na superfície oxidada, que pode ter induzido o crescimento dos cristais somente nas direções mais favoráveis energeticamente, resultando em cristais com maior razão de aspecto⁷.

A microestrutura da amostra 50ALG (Figuras 3d e 3e), contendo Gd_2O_3 e La_2O_3 , é constituída por cristais com maior e menor razões de aspecto.

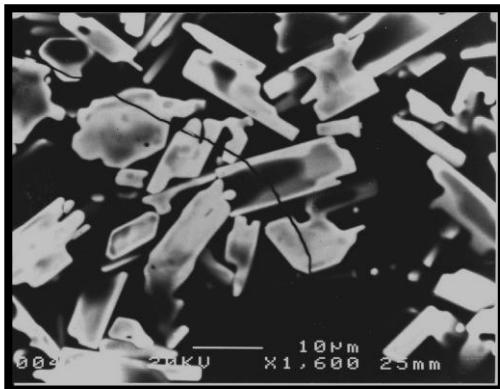
Observou-se, ainda, que todas as microestruturas apresentam trincas associadas à diferença de expansão térmica entre a superfície interna e a camada oxidada ou à variação volumétrica devido à transformação da fase amorfa para fase cristalina, durante o processo de resfriamento^{1,2}.



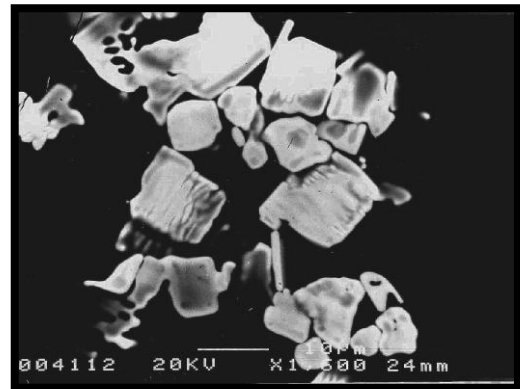
(a)



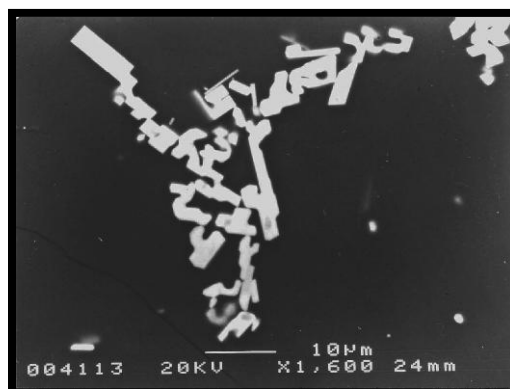
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 3: Micrografias eletrônicas de varredura por elétrons retroespalhados da superfície oxidada das amostras (a) 50A50GHIP, (b) 50A50LHIP, (c) 50A50LCHIP, (d) e (e) 50ALGHIP, após 64 horas de exposição.

CONCLUSÕES

A resistência à oxidação de cerâmicas de nitreto de silício sinterizadas com aditivos, depende fortemente da composição utilizada.

As composições contendo cátions de terras raras com raio iônico pequeno (50A50G, 50ALG e 50A50LC) apresentaram maior resistência à oxidação, em comparação com a composição 50A50L, devido a dois prováveis fatores. O primeiro deles é a maior viscosidade do vidro formado na camada oxidada, e o segundo é a maior estabilidade das terras raras de raio iônico pequeno nos contornos de grão.

O raio dos cátions de terras raras influenciou não só a resistência à oxidação, mas também a morfologia dos cristais formados na superfície oxidada. A elevada viscosidade proporcionada pela adição de cátions menores leva à formação de cristais com elevada razão de aspecto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MORAIS, S.D. Cinética e Mecanismo de Oxidação de Cerâmicas à Base de Nitreto de Silício com Adição de Terras Raras. São Paulo: 1998. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP.
2. CINIBULK, M.K.; THOMAS, G. J. Am. Ceram. Soc. 75, 8 (1992) 2044.
3. HEUER, A.H.; LOU, V.L.K. J. Am. Ceram. Soc. 73, 10 (1990) 2785.
4. MIESKOWSKI, D.M.; SANDERS, W.A. J. Am. Ceram. Soc. 68, 7(1985) C160.
5. RAMESH, P.B.; HAMPSHIRE, S.; POMEROY, M.J. J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 1091.
6. MONTEVERDE, F.; BELLOSI, A. J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) 2313.
7. MORAIS, D.S.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Transformações de Fase Durante a Oxidação de Cerâmicas de Nitreto de Silício, in Anais 13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Curitiba, 1998.

ABSTRACT
EFFECT OF LANTHANUM, GADOLINIUM AND ALUMINUM OXIDES ON OXIDATION
RESISTANCE OF SILICON NITRIDE

This paper presents the difference in oxidation behaviour of sintered silicon nitride with La_2O_3 , Gd_2O_3 and Al_2O_3 additions. Samples were submitted to hot isostatic pressing to remove all close-porosity. Oxidation tests took place in static air at 1400°C for 64 hours. The weight-gain values were determined at 1-64h interval. Plotting the weight-gain as a function of time allowed to determine the rate constant for all compositions. The oxidized surface layer was evaluated by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The compositions with gadolinium oxide additions achieved higher oxidation resistance than those with lanthanum oxide. X-ray diffraction patterns of the oxidized surfaces identified $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-cristobalite}$ and rare-earth disilicates.

Keywords: Si_3N_4 , rare earths, oxidation resistance