

ESTUDO DE VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO NA OBTENÇÃO DE PÓS DE BETA-Si₃N₄

Genova, L. A.; Izhevskiy, V. A.; Bressiani, J. C.
Supervisão de Materiais Cerâmicos
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
lgenova@net.ipen.br

Resumo

Cerâmicas a base de nitreto de silício apresentam um interessante conjunto de propriedades que as habilitam para uma ampla gama de aplicações. Uma das características mais importantes destas cerâmicas é a possibilidade de se desenvolverem mecanismos tenacificadores através do crescimento anisotrópico de grãos β -Si₃N₄, o chamado reforço *in-situ*. As características morfológicas destes grãos dependem fortemente da relação de fases α/β do pó de partida, de modo que a possibilidade de se variar esta relação de fases é uma interessante ferramenta para o controle microestrutural do Si₃N₄. Com isso a síntese de partículas β -Si₃N₄ é um tema que vêm sendo estudados nos últimos anos. A partir de misturas de pós comerciais de Si₃N₄, predominantemente compostos por partículas alfa, com aditivos formadores de fase líquida e de tratamento térmico adequado são produzidos pós de β -Si₃N₄. No presente trabalho estudou-se o efeito de algumas das variáveis de processo (composição e teor dos aditivos, e tratamento térmico), obtendo-se pós de β -Si₃N₄ com diferentes características morfológicas. Os resultados são interessantes pois permitem que estudos posteriores de desenvolvimento microestrutural sejam realizados a partir da utilização de partículas β com diferentes características morfológicas.

Palavras-chave: Si₃N₄, partículas β , transformação de fases, desenvolvimento microestrutural, tenacidade à fratura,

Abstract

Silicon nitride based ceramics is characterized by a unique combination of properties which makes it promising for a wide variety of applications. One of the most important characteristics of this group of materials is the possibility of its mechanical properties improvement using the toughening mechanisms based on elongated β -Si₃N₄ grains formation, i.e. so-called *in-situ* toughening. Morphological features of such grains strongly depend on the α/β phase ratio in the starting powders, which provides an effective instrument of microstructure tailoring of Si₃N₄-based ceramics by means of the above phase ratio variations. Therefore, the β -Si₃N₄ particles synthesis has been closely studied in recent time. β -Si₃N₄ powders were produced by means of heat treatment of the mixture of commercially available Si₃N₄ powders, which mainly consist of α phase, with liquid phase forming additives. On the present work β -Si₃N₄ powders with varying morphological characteristics were synthesized by means of variation of such processing parameters as composition and amount of additives, and heat treatment parameters. The obtained results are of interest for further use Si₃N₄-based ceramics microstructure tailoring using β -Si₃N₄ powders as “seed” grains for microstructural modification.

Keywords: Si₃N₄, β -particles, phase transformation, microstructure tailoring, toughness

Introdução

As propriedades mecânicas de cerâmicas a base de nitreto de silício apresentam forte dependência da microestrutura^(1,2). Diversos estudos discutem a relação entre a tenacidade à fratura e as características morfológicas dos grãos alongados de β - Si_3N_4 (distribuição de tamanhos e razão de aspecto)⁽³⁻⁶⁾. Desde o final da década de 70, sabe-se que a relação de fases α/β presentes no pó de partida influencia a razão de aspecto dos grãos β no final da etapa de transformação de fases, e que a presença de grãos β alongados, ou seja, com alta razão de aspecto, promovem o surgimento de mecanismos de tenacificação no material⁽⁷⁾. Estes grãos alongados atuam de modo semelhante aos whiskers utilizados no reforço de compósitos, promovendo o surgimento de mecanismos atenuadores de tensão na ponta da trinca, ou seja mecanismos tenacificadores. Normalmente a adição de whiskers como reforço mecânico traz alguns inconvenientes como a redução da máxima temperatura de uso, a anisotropia da tenacidade à fratura, a dificuldade de uma dispersão homogênea, e a dificuldade para a completa densificação, que não são observados quando da presença dos grãos alongados de β - Si_3N_4 . Os principais mecanismos tenacificadores promovidos pela presença destes grãos alongados são o de formação de ponte entre as superfícies na cauda da trinca (crack bridging), deflexão de trincas (crack deflection) e o destacamento de grãos (pull-out). Inicialmente propôs-se ainda a tenacificação pela ramificação de trincas, mas este mecanismo foi descartado para o caso do nitreto de silício.

Diversos autores^(8,9) vêm estudando métodos para a síntese de partículas de β - Si_3N_4 , com o intuito de se utilizar estas partículas no estudo do desenvolvimento microestrutural do nitreto de silício. Hoffmann e Petzow⁽¹⁰⁾ foram os primeiros a adicionar partículas β - Si_3N_4 (β -seeds) ao pó de partida, variando assim a relação de fases α/β , estudando o efeito desta relação na microestrutura final. Posteriormente esta mesma técnica foi bastante utilizada no estudo do desenvolvimento microestrutural do Si_3N_4 ⁽¹¹⁻¹²⁾. Outros trabalhos⁽¹³⁾ estudaram o crescimento de grãos do Si_3N_4 , partindo de pós compostos essencialmente por partículas β .

A obtenção de partículas β se dá basicamente pelo tratamento térmico de pós comerciais de Si_3N_4 (majoritariamente compostos de partículas α), apenas misturados com aditivos de sinterização. Normalmente este tratameto se dá em temperaturas acima de 1850 °C, por tempos maiores que 60 minutos sob pressão de nitrogênio para evitar a decomposição do Si_3N_4 . Após o tratamento térmico o material é facilmente desagregado e passa por uma série de tratamentos de lavagem em ácido para a eliminação da fase vítrea e de compostos cristalinos formados pelos aditivos empregados. Com isso obtém-se partículas desaglomeradas de β - Si_3N_4 .

Através deste processo vêm sendo estudados os principais mecanismos que atuam na sinterização do Si_3N_4 , como a transformação de fases, o crescimento de grãos⁽¹⁴⁾ e o efeito dos aditivos formadores de fase líquida no desenvolvimento microestrutural⁽¹⁵⁾.

No presente trabalho estudou-se algumas variáveis que podem influir na morfologia dos pós β : variou-se a composição e quantidade dos aditivos empregados e tratamento térmico. Observou-se que estas variáveis afetam a morfologia das partículas obtidas, de modo que para estudos posteriores poderá se obter partículas com características morfológicas diferentes, estudando desta forma o efeito das mesmas no desenvolvimento microestrutural do Si_3N_4 .

Procedimento Experimental

As composições descritas na tabela I abaixo foram preparadas através de moagem com etanol, em moinho tipo Atritor (esferas e recipiente de Si_3N_4) por 4 horas e 400 rpm. Em seguida a suspensão foi seca em rotoevaporador, sendo o pó desagregado e passado em malha 80 mesh.

As matérias primas utilizadas foram o Si₃N₄ M11 da H.C. Starck, Alumina Alupalux 39-SG da Alcoa, e os óxidos de Ítrio, Lantânio e Itérbio da Aldrich Chemicals.

Estas composições apresentam como característica a fixação de 7 mol % (Y1, L1 e Yb1) e 3,5 mol % (Y.5) em aditivos, mantida a relação Ln₂O₃/Al₂O₃ igual a 0,6 (sendo Ln igual a Y, La ou Yb). Além disso as composições foram ajustadas de modo a compensar o teor de SiO₂ livre (3,2 % em massa) presente no Si₃N₄. Assim, portanto a soma dos componentes na tabela não totalizam 100%.

Amostras destas composições, colocadas em cadinhos de BN foram tratadas termicamente em prensa isostática a quente (QIH-3 ABB) a 1850 °C, e sob pressão de N₂ de 35 MPa, por 3 e 60 minutos. Após estes tratamentos os pós obtidos foram desaglomerados levemente e analisados por difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura.

Tabela I – Especificação das composições estudadas.

Composição	Si ₃ N ₄ (% em peso)	Al ₂ O ₃ (% em peso)	Y ₂ O ₃ (% em peso)	La ₂ O ₃ (% em peso)	Yb ₂ O ₃ (% em peso)
Y1	92,34	4,56	6,05	-	-
Y.5	98,31	2,08	2,76	-	-
L1	89,93	4,44	-	8,51	-
Yb1	88,34	4,36	-	-	10,13

Parte dos pós foram tratados com solução concentrada 50 % HF - 50 % HNO₃, por 24 horas a 60 °C, com o objetivo de se dissolver a fase vítrea. Após este tratamento os pós foram separados da solução por centrifugação, lavados várias vezes em água destilada e analisados em microscópio eletrônico de varredura.

Apresentação e Discussão dos Resultados

Pela análise de difração de raios X pode-se constatar que o tratamento térmico a 1850 °C, por três minutos foi suficiente para a completa transformação de fases α/β , para todas as composições estudadas. Nas figuras 1 e 2 são apresentados os difratogramas de raios X obtidos para as composições tratadas termicamente, podendo-se constatar a completa transformação de fases. Apenas a composição Yb1 apresentou, para os dois tratamentos térmicos, alguns picos de baixa intensidade que não correspondem aos picos da fase β , e que até o momento não foram identificados. Na figura 3 compara-se os difratogramas de raios X desta composição Yb1, após três minutos a 1850 °C, com o difratograma do pó de partida, composto majoritariamente por fase alfa (acima de 92 % segundo especificação do fabricante).

Pela análise dos pós por microscopia eletrônica (figuras 4 e 5) observa-se o efeito das variáveis estudadas na morfologia dos cristais β -Si₃N₄. Apesar de nesta etapa ainda não serem apresentados resultados quantitativos quanto a tamanho de grãos e razão de aspecto, pode-se observar que :

- a quantidade de fase vítrea interfere no crescimento de grãos; quando são comparadas a morfologia dos grãos das composições Y1 e Y.5, nos dois tratamentos térmicos (figuras 4.a e 4.b e figuras 5.a e 5.b) pode-se afirmar que as amostras contendo menor teor de fase líquida (composição Y.5) apresentam menor crescimento de grãos.
- Em termos da composição da fase líquida, definida pelos aditivos empregados, constata-se que as amostras contendo Y₂O₃ são as que apresentam grãos menores, seguidas das amostras contendo La₂O₃, e por último, as amostras contendo Yb₂O₃, que favorecem o crescimento de grãos.

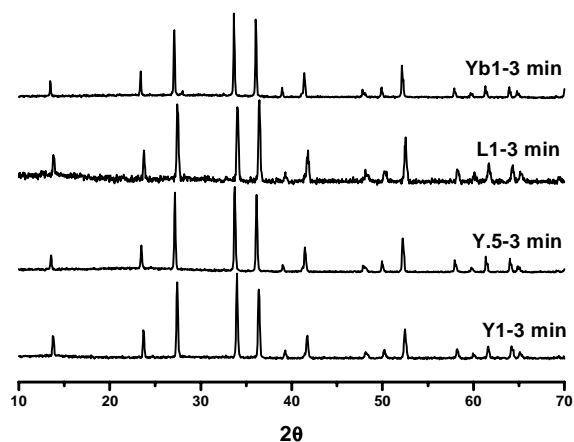


Figura 1 – Difratomogramas de raios X das composições tratadas termicamente a 1850 °C por três minutos. São observados apenas picos referentes à fase β .

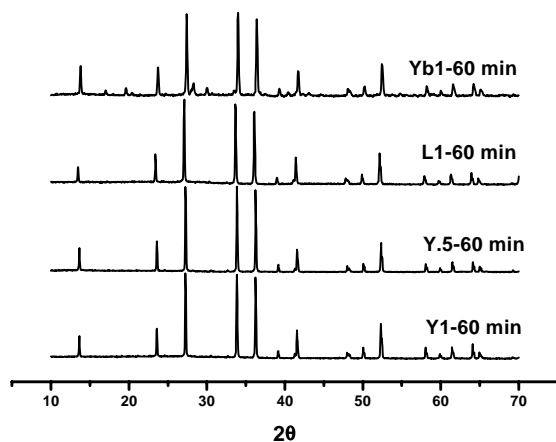


Figura 2 – Difratomogramas de raios X das composições tratadas termicamente a 1850 °C por sessenta minutos. São observados apenas picos referentes à fase β .

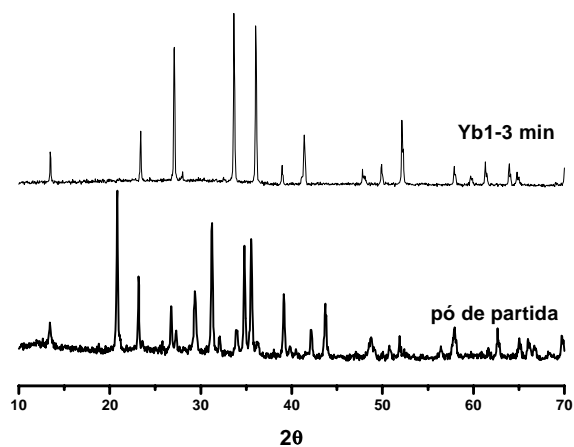
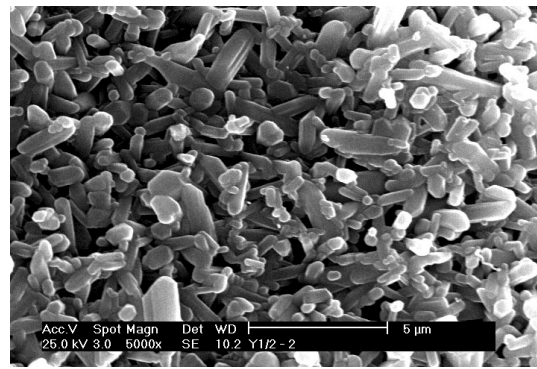


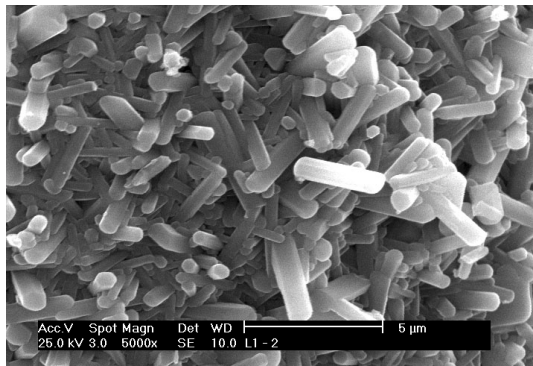
Figura 3 – Difratomogramas de raios X do pó de partida (predominantemente composto por fase α) e de uma composição tratada termicamente (predominantemente composta de fase β).



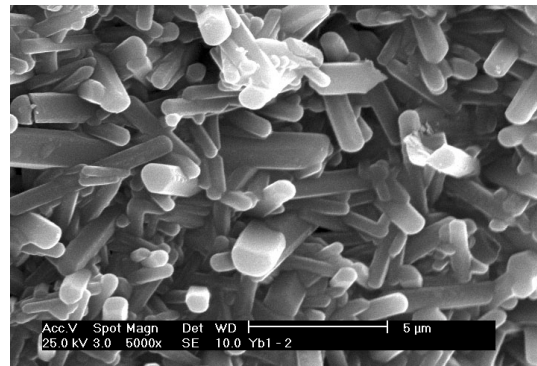
(a)



(b)

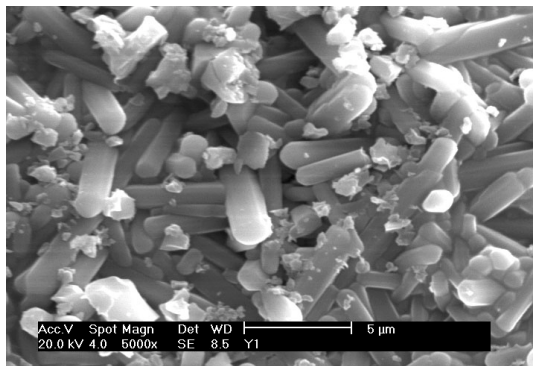


(c)

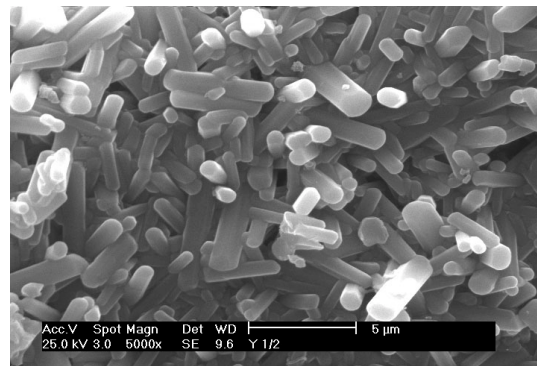


(d)

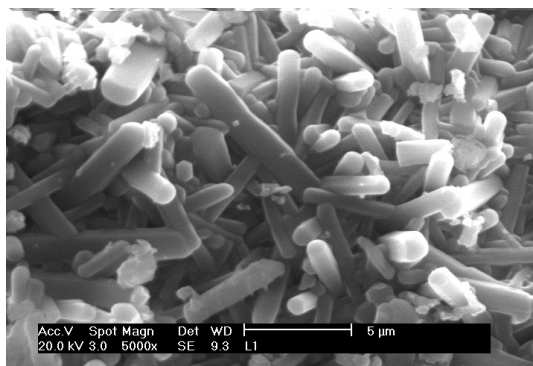
Figura 4 – Composições tratadas termicamente a 1850 °C por três minutos: a) Y1, b) Y.5, c) L1, d) Yb1



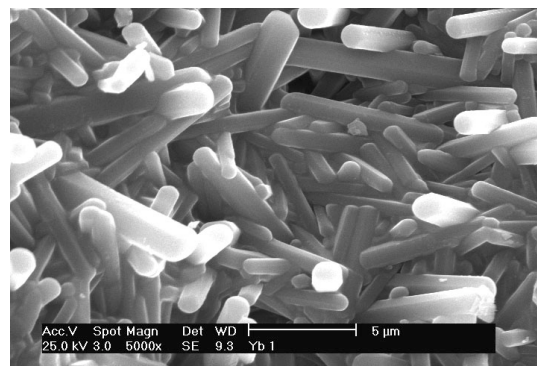
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5 – Composições tratadas termicamente a 1850 °C por sessenta minutos: a) Y1, b) Y.5, c) L1, d) Yb1

- Quanto ao tempo de tratamento térmico, pode-se afirmar que, como esperado, quanto maior o tempo de tratamento, maior o tamanho médio de grãos (largura e comprimento). No entanto, como o crescimento de grãos se dá pelo mecanismo de Ostwald ripening, com o crescimento de grãos maiores às custas da dissolução dos grãos menores, pode-se observar uma menor densidade de grãos (número de grãos/volume) para as amostras tratadas termicamente por 60 minutos. Neste caso é de se esperar uma redução na razão de aspecto dos grãos, que é uma evidência do mecanismo de crescimento por Ostwald ripening.

Na figura 6 são mostradas micrografias do pó de partida e de uma típica amostra tratada termicamente, podendo-se observar de uma forma mais concreta a transformação de fases $\alpha \rightarrow \beta$ e crescimento anisotrópico dos grãos β . Na figura 7 é apresentada uma micrografia onde pode-se observar claramente diversas formas de ocorrência do fenômeno de obstrução estérica do crescimento de grãos (steric hindrance)^(16,17). Esta obstrução, que afeta significativamente o desenvolvimento microestrutural do Si_3N_4 , e se dá quando dois grãos entram em contato entre si, está relacionada às diferentes taxas de crescimento experimentadas pelos planos basal (perpendicular ao eixo da direção c) e prismático (paralelo à direção c), sendo que o primeiro apresenta taxas de crescimento muito superiores ao segundo (o que origina os grãos alongados). Assim o crescimento do plano basal é interrompido quando este encontra um plano prismático; os planos prismáticos são dominantes e causam uma redução no diâmetro do plano basal que está crescendo; ainda, se o plano basal de um grão alongado encontra o plano prismático de um grão menor, este será dissolvido.

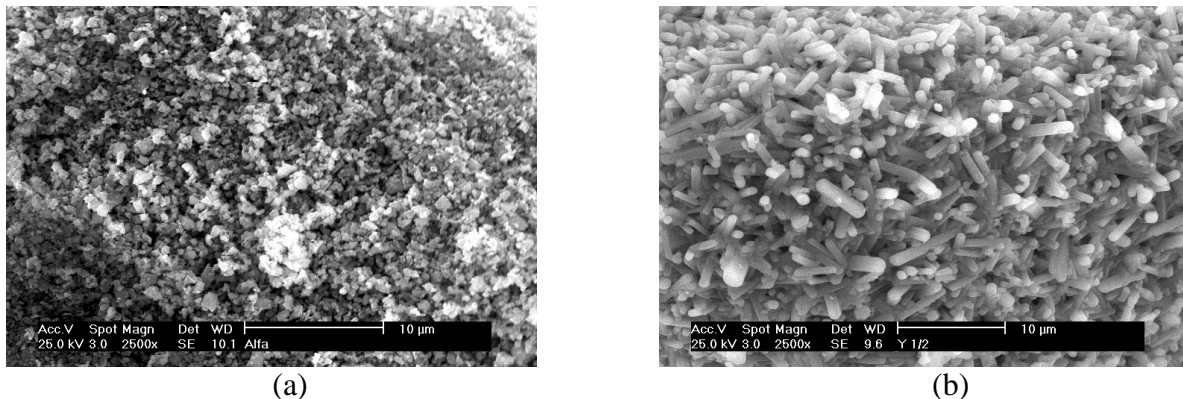


Figura 6 – Comparação entre o pó de partida e a composição tratada termicamente. Observa-se a transformação de fases e o crescimento de grão $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ alongados.

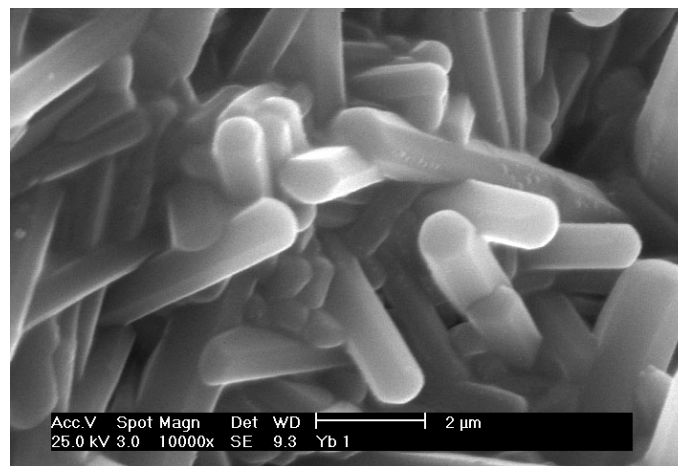


Figura 7 – Micrografia mostrando diferentes formas de ocorrência de obstrução estérica do crescimento de grãos

Na figura 8 apresenta-se uma micrografia de um pó tratado com a solução ácida. Observa-se que as partículas já apresentam um bom estado de desaglomeração, mas ainda insuficiente para que se possa fazer uma análise quantitativa das mesmas. Além disso observa-se um conjunto de partículas submicrométricas ao redor das partículas β , similares às mostradas na literatura, e identificadas como compostos cristalinos formados a partir dos aditivos. Estas partículas deverão experimentar um novo tratamento em solução de ácido sulfúrico concentrado para que estes compostos sejam dissolvidos e se possa proceder a análise quantitativa das partículas β obtidas.

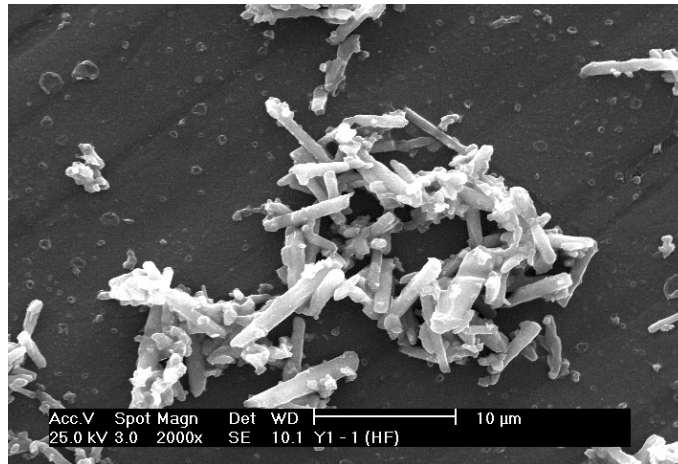


Figura 8 – Partículas β após o tratamento com a solução ácida. Observa-se a presença dos compostos formados pelos aditivos formadosres da fase líquida.

Conclusões

A técnica de tratamento térmico de pós comerciais de Si_3N_4 se mostrou adequada para a obtenção de partículas de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Variando-se os parâmetros de processo é possível se ter um controle da morfologia destas partículas, o que se torna interessante para estudos posteriores de desenvolvimento microestrutural.

Os três parâmetros estudados, tempo de patamar na máxima temperatura, composição dos aditivos formadores da fase líquida e teor destes aditivos indicam que:

- quanto maior o tempo de patamar, maior é o crescimento de grãos $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. No entanto, como as propriedades mecânicas não são somente afetadas pelo tamanho de grãos, mas também pela razão de aspecto destes grãos, deve-se, através de análise quantitativa avaliar a variação desta razão de aspecto;
- o teor de aditivos também tem efeito significativo: maiores teores de fase líquida permitem um maior crescimento dos grãos.
- A composição destes aditivos formadores de fase líquida afetam fortemente a morfologia dos grãos. Obseva-se que as composições contendo Ítrio apresentaram menores tamanhos de grãos, seguidas pelas composições contendo Lantânio, e por aquelas contendo Itérbio, que proporcionaram a formação das maiores partículas de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

O ataque com solução concentrada de 50% HF – 50% HNO_3 possibilita uma efetiva desaglomeração das partículas, pela dissolução da fase líquida presente entre as mesmas. No entanto foi observada a presença de compostos não dissolvidos, devendo-se tratar as partículas com outro reagente que seja adequado para esta dissolução.

Deverão ser realizadas análises quantitativas para uma melhor caracterização das morfologias obtidas.

Referências Bibliográficas

- 1- WOETTING, G.; KANKA, B.; ZIEGLER, G.; "Microstructural Development, Microstructural Characterization and Relation to Mechanical Properties of Dense Silicon Nitride."; in Non-oxide Technical and Engineering Ceramics, Ed. Hampshire, S., Elsevier Applied Science, London, England, 1986, 83-96
- 2- BECHER, P. F.; HWANG, S. L.; HSUEH, C. H.; "Using Microstructure to Attack the Brittle Nature of Silicon Nitride Ceramics."; MRS Bulletin, 1995, 23-27
- 3- YANG, J.; SEKINO, T.; NIIHARA, K.; "Effect of Grain Growth and Measurement on Fracture Toughness of Silicon Nitride."; J. Mater. Sci., 34, 1999, 5543-48
- 4- LUO, X-T; YUAN, R-Z.; "Preparation and Toughening characterization of High Fracture Toughness Si_3N_4 Ceramics with Rodlike-Structure."; J. Mater. Sci. Lett., 16, 1997, 1216-18
- 5- TRICE, R. W.; HALLORAN, J. W.; "Mode I Fracture Toughness of a Small-Grained Silicon Nitride: Orientation, Temperature, and Crack Length Effects."; J. Am. Ceram. Soc., 82, 1999, 2633-40
- 6- KLEEBE, H-J.; PEZZOTI, G.; ZIEGLER, G.; "Microstructure and Fracture Toughness of Si_3N_4 Ceramics: Combined Roles of grain Morphology and Secondary Phase Chemistry." J. Am. Ceram. Soc., 82, 1999, 1857-67
- 7- LANGE, F. F.; "Fracture Toughness of Si_3N_4 as a Function of the Initial α -Contents."; J. Am. Ceram. Soc., 62, 1979, 428-30
- 8- HIRAO, K.; TSUGE, A.; BRITO, M. E.; KANZAKI, S.; "Preparation of Rod-Like β - Si_3N_4 Single Crystal Particles." in Proceedings of Silicon Nitride'93 (International Conference on Silicon Nitride-Based Ceramics). Trans Tech Publishers, Aedermannsdorf, Switzerland, 1994, pp63-66
- 9- KITAYAMA, M.; HIRAO, K.; TORIYAMA, M.; KANZAKI, S.; "Control of β - Si_3N_4 Crystal Morphology and Its Mechanism (Part 1) – Effect of SiO_2 and Y_2O_3 Ratio."; J. Ceram. Soc. Japan, 107, 1999, 930-34
- 10- HOFFMANN, M. J.; PETZOW, G.; "Microstructural Design of Si_3N_4 Based Ceramics."; in W. Chen, P. F. Becher, M. Mitomo, G. Petzow, and T.-S. Yen (eds.), Silicon Nitride Ceramics – Scientific and Technological Advances, MRS Symposium Proceedings, 287, 1993, 3-15
- 11- DeARELLANO-LOPEZ, A. R.; MARTINEZ-FERNANDEZ, J.; SINGH, J. P.; "Microstructural features of Polycrystalline Si_3N_4 with Different α to β Phase Ratios."; Key Engineering Materials, 89-91, 1994, 159-64
- 12- KRAMER, M.; HOFFMAN, M. J.; PETZOW, G.; "Grain Growth Studies of Silicon Nitride Dispersed in a Oxinitride Glass."; J. Am. Ceram. Soc., 76, 1993, 2778-84
- 13- MITOMO, M.; TSUTSUMI, M.; TANAKA, H.; UENOSONO, S.; SAITO, F.; "Grain Growth During Gas-Pressure Sintering of β -Silicon Nitride."; J. Am. Ceram. Soc., 73, 1990, 2441-45
- 14- KITAYAMA, M.; HIRAO, K.; TORIYAMA, M.; KANZAKI, S.; "Experimental Evidence for the Anisotropic Ostwald Ripening of β - Si_3N_4 ."; J. Am. Ceram. Soc., 82, 1999, 2931-33
- 15- PARK, H.; KIM, H.-E.; NIIHARA, K.; "Microstructural evolution and Mechanical Properties of Si_3N_4 with Yb_2O_3 as a Sintering Additive."; J. Am. Ceram. Soc., 80, 1997, 750-56
- 16- WALLACE, J. S.; KELLY, J. F.; "Grain Growth in Si_3N_4 ."; Key Engineering Materials, 89-91, 1994, 501-05
- 17- PETZOW, G.; HOFFMAN, M. J.; "Grain Growth Studies in Si_3N_4 -Ceramics."; Material Science Forum, 113-115, 1993, 91-102