



AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO ATAQUE ÁCIDO DE CERÂMICAS A BASE DE Si_3N_4

D. C. Souza (1); J. C. Bressiani.(2); L. A. Genova (2)
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Av. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo - SP
lgenova@ipen.br
(1) FATEC-SP; (2)IPEN-CNEN/SP

RESUMO

Cerâmicas a base de Si_3N_4 apresentam excelentes propriedades mecânicas e estabilidade química, sendo utilizadas em aplicações nas quais são expostas a ambientes altamente corrosivos. A resistência à corrosão ácida destes materiais é fortemente dependente da quantidade e composição química das fases presentes nos contornos de grãos. Neste trabalho foi avaliada a resistência à corrosão de cerâmicas a base de Si_3N_4 , variando-se o teor, a composição química e a cristalinidade da fase presente nos contornos de grãos, variando-se também as condições do ensaio de corrosão. Amostras foram mantidas imersas em solução 0,5 e 1,8 M de ácido sulfúrico, a 20, 40 e 80 °C, por tempos de 20 a 400 minutos. A partir do percentual de massa dissolvida pode-se avaliar o efeito de parâmetros relacionados à microestrutura do material, assim como o efeito de variáveis relacionadas ao ambiente agressivo (concentração do ácido, temperatura e tempo de exposição).

Palavras chave: nitreto de silício, corrosão ácida, microestrutura

INTRODUÇÃO

Cerâmicas a base de nitreto de silício apresentam elevadas propriedades mecânicas, térmicas e químicas de modo que esse material vem sendo utilizado em diversas aplicações tecnológicas. Elevada resistência mecânica, tenacidade à fratura e resistência ao choque térmico, aliados à estabilidade química e resistência à corrosão permitem que estes materiais possam ser submetidos a condições severamente agressivas. Na indústria química, diversos componentes a base de

Si_3N_4 , como válvulas, rolamentos, selos de vedação, etc., vêm sendo utilizados em situações nas quais as ligas metálicas apresentam desempenho insuficiente.

Vários estudos vêm sendo realizados nos últimos anos com o objetivo de se compreender os mecanismos envolvidos com a corrosão do nitreto de silício em ambientes ácidos, e a partir disso desenvolver materiais com elevada resistência à corrosão ácida^[1-9]. Estes estudos indicam que a resistência à corrosão ácida do nitreto de silício depende principalmente da espécie e concentração do ácido, da temperatura, e da fase residual nos contornos de grãos (composição, quantidade e grau de cristalinidade).

Em ambientes ácidos a corrosão do nitreto de silício ocorre principalmente nas fases de contornos de grãos localizadas nos pontos triplos^[1,2]. Schilm et al.^[3] apresentam um interessante modelo para esse ataque corrosivo nos contornos de grãos do nitreto de silício: o processo de corrosão é uma reação de dissolução na superfície, sendo um processo controlado por difusão através da camada corroída, mas que, com o avanço do processo de corrosão, deixa de ser controlado pela difusão das espécies. Estes autores também observam que sob condições específicas, predominam processos adicionais que inibem a fortemente a corrosão.

Como o tamanho do ponto triplo interfere na taxa de corrosão, e como esse ponto triplo é diretamente relacionado ao tamanho de grãos, tem-se que o tamanho de grãos é um importante fator que afeta o processo de corrosão do nitreto de silício^[3]. Diante disso pode-se afirmar que a resistência à corrosão de cerâmicas a base de nitreto de silício são fortemente dependentes da composição e quantidade dos aditivos de sinterização (que determinam as características da fase intergranular, e afetam o tamanho de grãos do material) e da técnica de processamento utilizada, particularmente quanto à sinterização e possíveis tratamentos térmicos posteriores.

Este estudo teve como objetivo investigar a influência dos mais diferentes fatores que interferem no processo de corrosão de cerâmicas de Si_3N_4 : quantidade e composição dos aditivos de sinterização, grau de cristalização da fase intergranular, tamanho de grãos (e, portanto dos pontos triplos), concentração da solução ácida, além da temperatura e tempo de ataque.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As matérias primas utilizadas neste trabalho são o Si_3N_4 M11 da H.C. Starck, a alumina: Baikalox CR-10, da Baikowski Chimie e os óxidos de Ítrio e de Lantânio, com 99,9% de pureza da Aldrich Chemical Company, Inc.

A partir destas matérias-primas foram preparadas as composições apresentadas na tabela I. As misturas foram moídas em moinho de alta energia, tipo Atritor, com recipiente, esferas e haste de nitreto de silício, por 4 horas, sob rotação de 400 rpm, usando-se álcool iso-propílico como meio líquido. Após moagem, as misturas foram secas em rotoevaporador e passadas em peneira de 100 mesh.

Estas composições foram escolhidas de modo a estabelecer uma relação fixa entre os óxidos que atuam como aditivos de sinterização, mantendo a razão molar $\text{X}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 0,6 (onde $\text{X} = \text{Y}$, La ou Yb), idêntica à do YAG ($3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$). Além disso, também manteve-se percentuais fixos em mol dos aditivos, sendo que as composições L3 e Y3 contêm 3% em mol de aditivos enquanto a composição L7 contêm 7% em mol de aditivos.

Tabela I - Composições estudadas, com percentual em peso

| Código | Si_3N_4 (%) | Si_3N_4 corr.(%)(*) | Al_2O_3 (%) | Y_2O_3 (%) | La_2O_3 (%) |
|--------|--------------------------------|--|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| L3 | 94,01 | 97,12 | 2,06 | - | 3,93 |
| L7 | 87,05 | 89,93 | 4,44 | - | 8,51 |
| Y3 | 95,16 | 98,31 | 2,08 | 2,76 | - |

(*) – correção para o teor de 1,668 % em peso de O_2 e considerando-se todo ele na forma de SiO_2

Placas retangulares (16 x 10 x 5 mm) foram obtidas por prensagem uniaxial (50 MPa) seguida de prensagem isostática (200 MPa), e sinterizadas a 1815 °C por uma ou 3 horas, em forno de grafite, com pressão de N_2 a 270 kPa. Parte destas amostras foram submetidas a tratamento térmico de 1300 °C por 5 horas, também em atmosfera de N_2 , com o objetivo de promover a cristalização da fase vítrea presente nos contornos de grãos do material. As superfícies maiores dos corpos densos obtidos (densidade aparente maior que 96% da densidade teórica) foram retificadas com rebolo de diamante e cada corpo foi cortado em duas partes

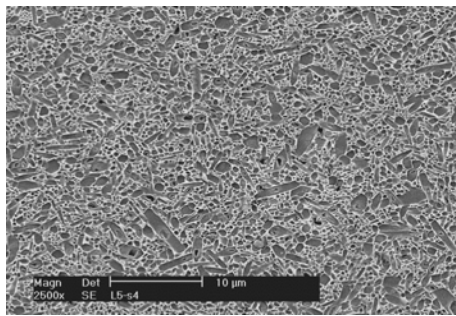
similares. As amostras foram cuidadosamente limpas com acetona em banho de ultra-som, secas e pesadas em balança analítica (precisão de 0,001 mg).

Após serem pesadas as amostras foram colocadas individualmente em tubos de vidro de 70 ml, contendo 25 ml de solução de ácido sulfúrico (0,5 ou 1,8 M), sendo então submetidas a ensaios de corrosão. Para estes ensaios os tubos foram selados e mantidos em três diferentes temperaturas: 20 °C (sala com temperatura controlada), 40 °C (em estufa, ± 2 °C) e 80 °C (em um banho termostatizado, ± 2 °C) sob diferentes tempos até o máximo de 400 horas. Após decorrido o tempo pré-estabelecido de ensaio (20, 40, 100, 200 ou 400 horas), as amostras foram removidas dos respectivos tubos, lavadas com água destilada em abundância, por três vezes em banho ultra-sônico, secas e pesadas. Por fim, as amostras submetidas ao ataque de corrosão tiveram suas faces e áreas de secção transversal observadas por microscopia eletrônica de varredura.

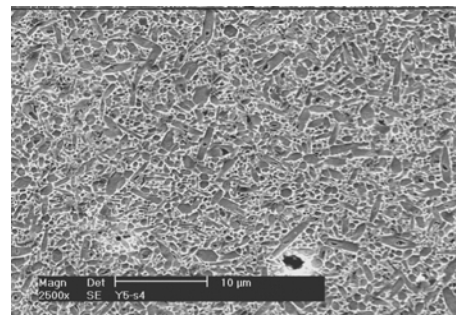
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV, das amostras estudadas. Constata-se que todas as composições são altamente densas, apresentando a estrutura típica dos grãos alongados de Si_3N_4 , que promovem o surgimento de mecanismos tenacificadores nesta cerâmica. Pode-se observar, comparando-se as micrografias (a) e (c), para o caso da composição L3, que, como esperado, o maior tempo de patamar na temperatura de sinterização provoca o crescimento de grãos. Vale observar que as duas micrografias citadas foram obtidas com aumentos diferentes no microscópio (2.500 e 3.000), mas apesar disso pode-se constatar o crescimento de grãos com o aumento do tempo de patamar.

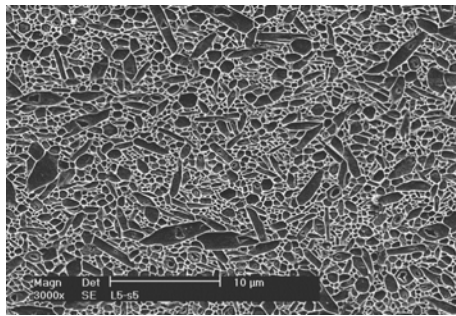
Nas figuras seguintes são apresentados os resultados obtidos com os ensaios de corrosão do nitreto de silício, em termos de perda de massa dos corpos de prova, nas diferentes condições em que estes ensaios ocorreram. Com relação ao ensaio foi variada a temperatura de ensaio (20, 40 ou 80 °C), o tempo de exposição do corpo de prova à solução ácida (20, 40, 100, 200 ou 400 horas), e a concentração da solução do ácido sulfúrico (0,5 M ou 1,8 M). Quanto aos corpos de prova variou-se a composição da fase vítrea (pela variação dos aditivos de sinterização), a quantidade desta fase, o grau de cristalinidade desta fase intergranular, e o tamanho dos pontos triplos entre os grãos (aumentando-se o patamar da temperatura de sinterização, e conseqüentemente o tamanho de grãos).



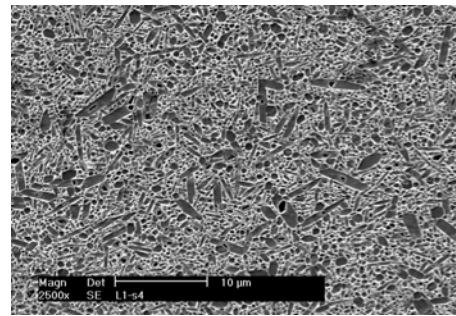
(a) L3 – 1815 °C / 1 hora



(b) Y3 – 1815 °C / 1 hora



(c) L3 – 1815 °C / 3 hora



(d) L7 – 1815 °C / 1 hora

Figura 1 – Microestruturas das amostras avaliadas. Comparando-se (a) e (c) observa-se o crescimento de grãos com o aumento do patamar de sinterização.

- efeito da composição dos aditivos de sinterização:

Na figura 2 são apresentados resultados de perda de massa em função do tempo de ensaio para os corpos de Si_3N_4 contendo La_2O_3 ou Y_2O_3 na composição de seus aditivos de sinterização (ambos contendo 3% em mol de aditivos de sinterização). Pode-se afirmar a princípio, que as composições contendo Y_2O_3 apresentam uma maior resistência à corrosão que aquelas contendo La_2O_3 . No entanto, quando os ensaios ocorrem a 80 °C observa-se uma inversão neste comportamento (fig 2-a). Deve-se observar que a perda de massa para todas estas composições é bastante reduzida (menor que 2%), e a diferença de comportamento entre as mesmas é pequena, sendo, portanto que qualquer afirmação comparativa entre estas composições deve considerar essas ressalvas. Pode-se afirmar que a corrosão experimentada por estes corpos de prova é muito baixa, principalmente na temperatura ambiente. Por outro lado a figura também permite avaliar que a corrosão é mais acentuada quando se trabalha com concentração de 0,5 M, comparando-se com a concentração de 1,8 M. Este tema será visto posteriormente.

- efeito da quantidade de fase vítrea nos contornos de grãos:

Tem-se pela literatura já citada anteriormente^[1,9] que a corrosão ácida no nitreto de silício inicia pela dissolução da fase vítrea intergranular, e que portanto,

quanto maior a quantidade de fase vítrea, maior o ataque por corrosão. Para este estudo foram utilizadas cerâmicas de nitreto de silício com a mesma composição de aditivos de sinterização, mas com teores diferentes: a composição L3 com 3 mol% da mistura de aditivos e a composição L7, com 7 mol%.

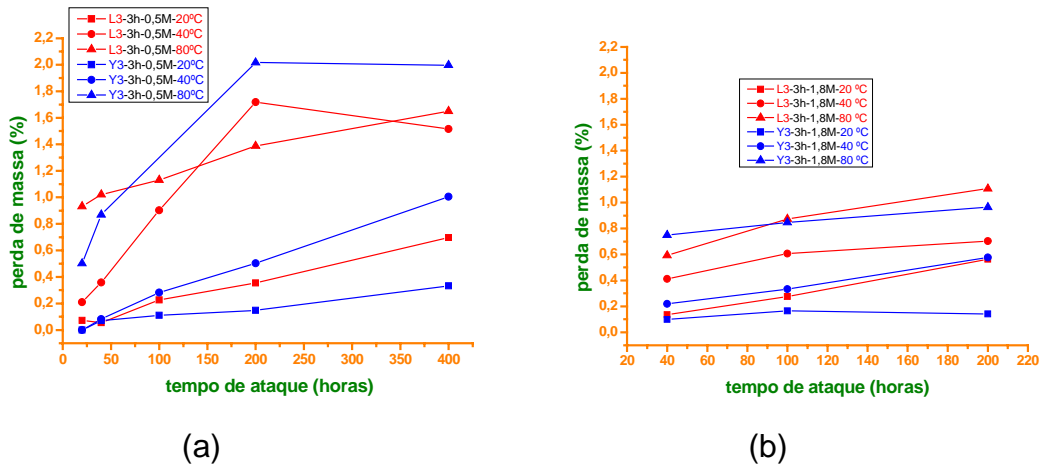
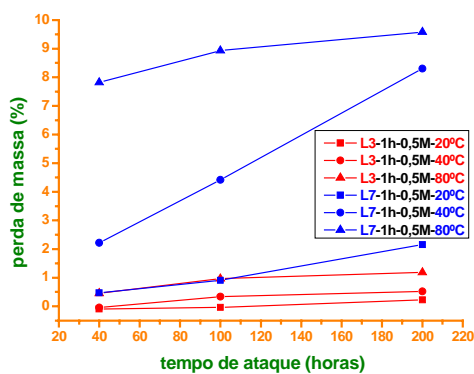


Figura 2 – Efeito da composição dos aditivos de sinterização na resistência à corrosão de cerâmicas a base de Si₃N₄.

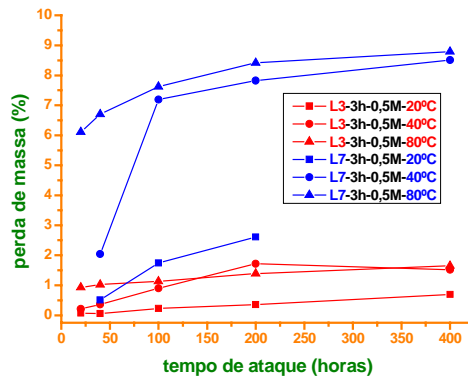
Na figura 3 são apresentados os resultados de perda de massa comparando as composições L3 e L7 em ensaios de corrosão sob diferentes condições. Em todas estas condições estudadas, é nítida a diferença de comportamento entre as composições, sendo a que contém maior teor de fase vítrea, L7, a mais corroída, confirmando assim a importância da quantidade de fase vítrea intergranular no comportamento do Si₃N₄ sob ataque ácido.

-efeito da concentração da solução ácida na corrosão do Si₃N₄.

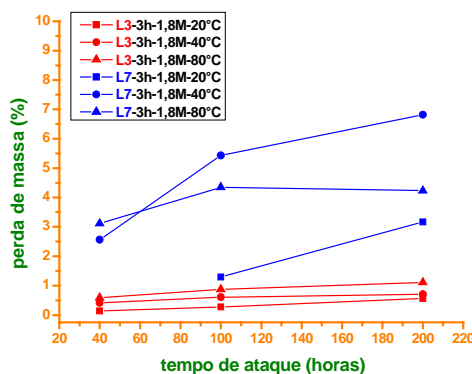
Foram realizados ataques com soluções de ácido sulfúrico sob duas diferentes concentrações, 0,5 M e 1,8 M, com o intuito de avaliar o comportamento de cerâmicas de Si₃N₄ também dessa variável. Na figura 4 são apresentados, para as composições L3 e L7, os dados de perda de massa com relação ao tempo de exposição à solução ácida nestas duas diferentes concentrações. Pelos resultados obtidos é possível afirmar que, para ambas as composições avaliadas, com o aumento da temperatura do ensaio, o ataque ácido é mais efetivo quando a concentração da solução foi menor, 0,5 M. Na temperatura ambiente as amostras apresentaram perda de massa similar, mas a 80 °C esta diferença de perda de massa é significativa.



(a)



(b)



(c)

Figura 3 – Efeito da quantidade de fase vítrea intergranular na corrosão do nitreto de silício.

Estes dados estão em concordância com outros resultados apresentados na literatura^[9]. Com o avanço do processo de corrosão, sob certas condições (particularmente com relação à composição e teor da fase intergranular), há a formação de uma camada de passivação, rica em SiO_2 , que reduz consideravelmente a taxa de corrosão. Sob soluções ácidas com concentrações elevadas (no nosso caso, 1,8 M), esta camada de passivação é formada mais rapidamente, principalmente em temperaturas mais elevadas.

- efeito da cristalização parcial da fase vítrea nos contornos de grãos:

Foram realizados tratamentos térmicos nas cerâmicas a base de Si_3N_4 visando à cristalização da fase intergranular, e assim reduzindo a fase vítrea, com a conseqüente melhoria na resistência à corrosão do material. O tratamento a 1300 °C por 5 horas promoveu a formação de novas fases cristalinas nas três composições estudadas, como pode ser comprovado por difração de raios X. Na figura 5 é apresentado, como exemplo, o difratograma da composição L7, antes e após o

tratamento de cristalização, indicando os picos referentes à nova fase cristalina formada (preliminarmente identificada como um silicato de lantânio).

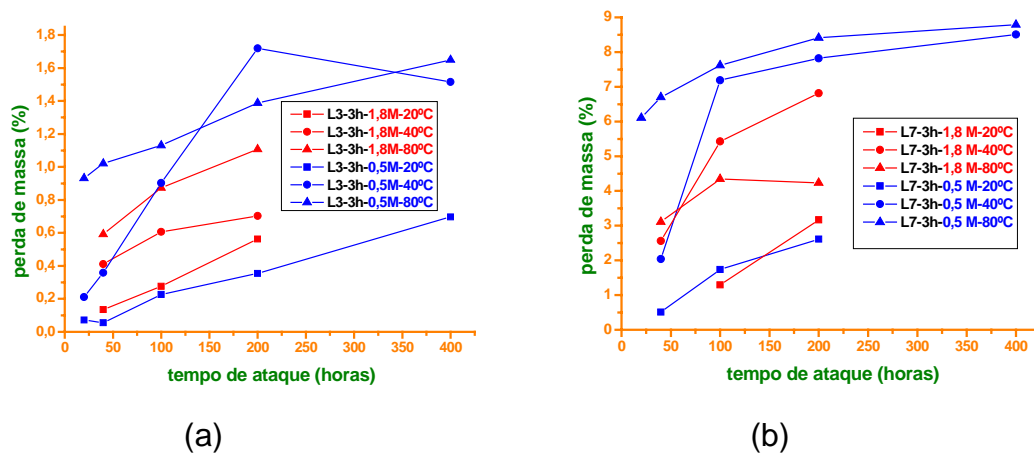


Figura 4 – Efeito da concentração da solução ácida na corrosão de cerâmicas a base de Si_3N_4 .

Os resultados apresentados na figura 6 indicam a eficiência desse procedimento de cristalização da fase intergranular no aumento da resistência à corrosão do nitreto de silício. Para as três composições avaliadas, a corrosão foi menor nas amostras cristalizadas.

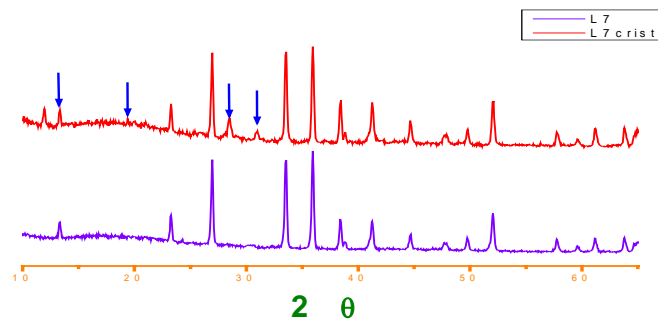


Figura 5 – Indicação dos novos picos no difratograma de raios X, referentes às fases cristalinas a base de La, e originados após o tratamento térmico que tinha por objetivo a cristalização da fase vítrea presente nos contornos de grãos do Si_3N_4 .

- efeito do tamanho de ponto triplo nos contornos de grãos das cerâmicas de Si_3N_4 :

Amostras das composições estudadas foram sinterizadas a 1815 °C em dois diferentes tempos de patamar, uma e três horas, com o objetivo de promover o crescimento de grãos, e com isso reduzir o tamanho de pontos triplos de contornos de grãos, e assim reduzir também o ataque por corrosão ácida. Na figura 7 são apresentados os resultados deste experimento com as composições L3 e L7. Os

dados indicam que as amostras L3 sinterizadas com patamar de três horas apresentaram maior perda de massa, diferente do que seria esperado. Já com as amostras L7, pode-se afirmar que o maior tempo de patamar resultou em aumento da resistência a corrosão para as amostras ensaiadas a 80 °C. Este comportamento pode ser explicado se o crescimento de grãos, e portanto a redução do tamanho de ponto triplo, não tenha sido significativo o suficiente para provocar esta redução da corrosão. Por outro lado, deve-se considerar que com o crescimento de grãos de Si_3N_4 , há uma redução do teor de íons Al na fase vítrea, pois este é incorporado à camada do grão que cresce sob a forma de SiAlON . Os íons Al remanescentes na fase vítrea podem atuar de duas diferentes maneiras: ou atuam como modificadores da estrutura do vidro, e assim reduzem a resistência destes ao ataque ácido, ou então podem ser incorporados à estrutura do vidro, ocupando sítios das redes de Si, o que resulta em aumento da resistência ao ataque ácido. O efeito desta variável, o tamanho do ponto triplo nos contornos de grãos, portanto não pode ser avaliado de modo conclusivo, com os dados obtidos neste estudo, devendo ser objeto de estudos mais específicos.

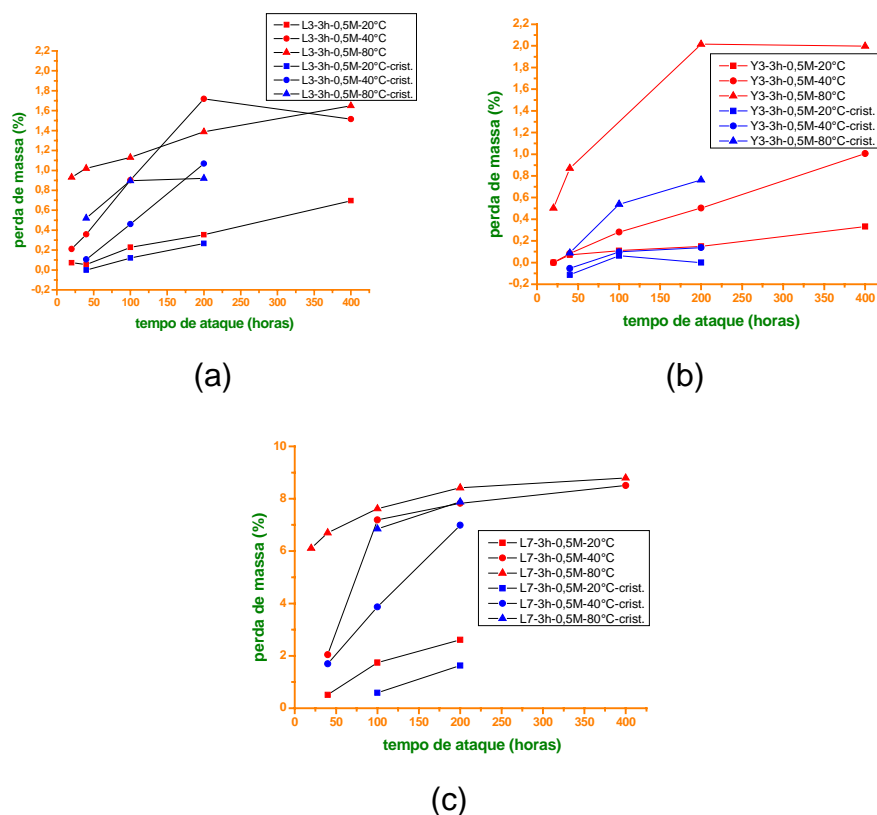
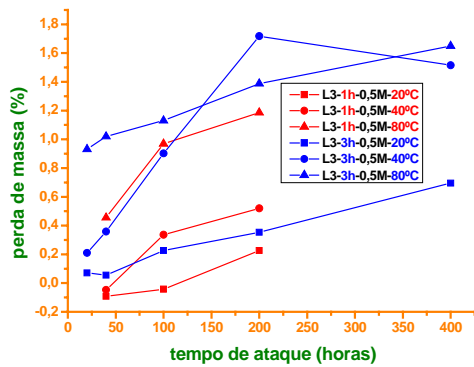
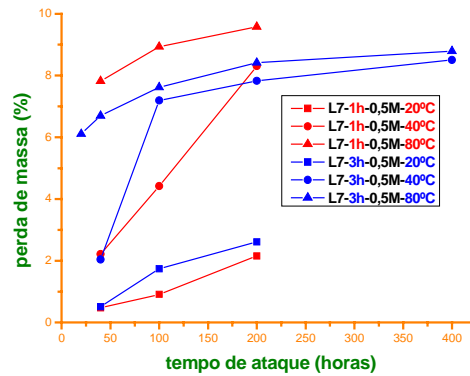


Figura 6 – Efeito da cristalização parcial da fase intergranular na resistência à corrosão do Si_3N_4 .



(a)



(b)

Figura 7 – Efeito do tamanho do ponto triplo dos contornos de grãos na resistência à corrosão de cerâmicas a base de Si_3N_4 .

De um modo geral, para todos os experimentos realizados, pode-se constatar um comportamento padrão das curvas de perda de massa em relação ao tempo de exposição: temperaturas maiores provocam aumento da corrosão de cerâmicas a base de Si_3N_4 , e com o passar do tempo de exposição há a tendência de cessar o processo de corrosão. Este comportamento pode estar relacionado com diversos fatores relativos à dissolução da fase vítrea, a difusão dos elementos dissolvidos, como também à formação de camada rica em SiO_2 , que provoca a passivação do processo de corrosão. Este comportamento é descrito em outros trabalhos da literatura.

Secções transversais dos corpos ensaiados foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, sendo que exemplos destas são apresentados na figura 8. Pode-se comparar a espessura da camada atacada para amostras de L7 (a) e L3 (b), sinterizadas a $1815\text{ }^\circ\text{C}$, por 3 horas, e atacadas a $40\text{ }^\circ\text{C}$, por 200 horas, com solução $0,5\text{ M}$ de H_2SO_4 . A amostra L3, além disso, foi tratada termicamente para que ocorresse a cristalização de fase intergranular. Deve-se ressaltar que a amostra L7 foi observada com elétrons retro-espalhados, sendo a camada atacada a que aparece mais escura, a partir da borda que se encontra no canto direito inferior da figura 8-a. Já a camada da amostra L3 pode ser observada com elétrons secundários, sendo a camada mais clara na figura 8-b. Analisando-se a espessura das camadas atacadas, por meio do software de análise de imagens Image Tool, tem-se que para a amostra L7 apresentada na figura 8-a o valor médio é de $780\text{ }\mu\text{m}$, enquanto que para a amostra L3 (figura 8-b) este valor médio é de $330\text{ }\mu\text{m}$.

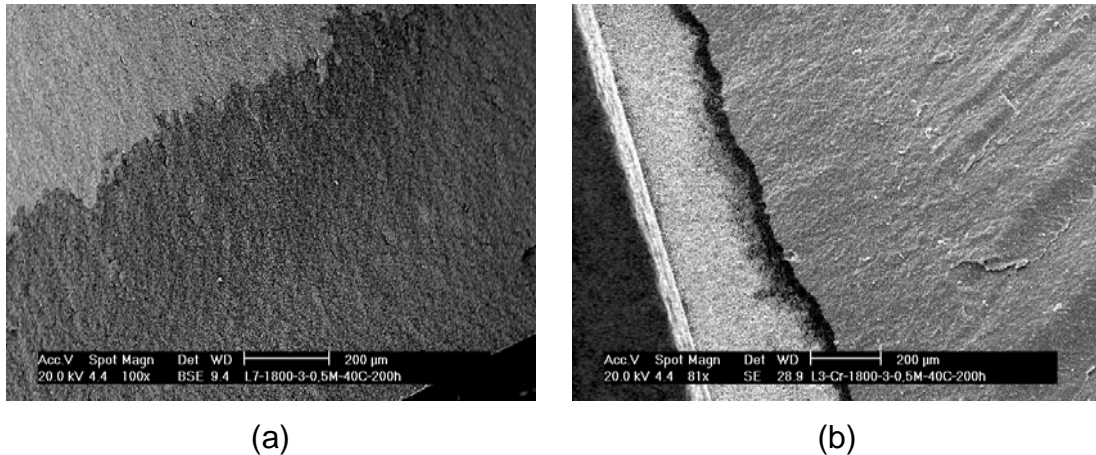


Figura 8 – Secções transversais de amostras submetidas ao ataque por ácido sulfúrico.

CONCLUSÕES

Quanto ao efeito das variáveis estudadas neste trabalho, com relação à resistência à corrosão do Si_3N_4 , por solução de H_2SO_4 , pode-se afirmar:

- temperaturas maiores provocam um aumento da corrosão, ao passo que com o aumento do tempo de ataque, há a tendência à estabilização do processo de corrosão;
- com relação à composição da fase vítrea, os estudos não puderam ser conclusivos quanto à diferença de comportamento entre as fases intergranulares contendo La ou Y, apesar das amostras que contém Y proporcionarem, de um modo geral, menor perda de massa que as amostras que contém La;
- o teor da fase intergranular interfere consideravelmente na corrosão das cerâmicas a base de Si_3N_4 . quanto maior a quantidade de fase vítrea, maior a corrosão experimentada pelo material;
- a solução de ácido sulfúrico com concentração 0,5 M foi mais agressiva às amostras de Si_3N_4 que a solução de concentração 1,8 M. Possivelmente a solução mais concentrada possibilita a formação antecipada de camada de passivação, que reduz a corrosão posterior;
- o tratamento térmico visando a cristalização da fase vítrea intergranular se mostrou efetivo, provocando o surgimento de novas fases cristalinas; além disso essa cristalização reduz a fase vítrea intergranular e promove um aumento na resistência à corrosão do Si_3N_4 ;

- o aumento do patamar de sinterização de 1 para 3 horas a 1815 °C provocou um aumento no tamanho de grãos do Si₃N₄, mas isso não refletiu em aumento da resistência à corrosão, sendo este um tema a ser melhor estudado;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Herrmann, M.; Klemm, H.; Schubert, C.; Silicon Nitride Materials; in Handbook of Ceramic Hard Materials, vol. 2, ed. R. Riedel. Wiley-VCH verlag GmbH, D-69469, Weinheim, 2000, 749-801
- 2) Herrmann, M.; Schilm, J.; Michael, G.; Meinhardt; Flegler, R.; Corrosion of Silicon Nitride Materials in Acidic and Basic Solutions and Under Hydrothermal Conditions.; J. Eur. Ceram. Soc., 23, 2003, 585-94
- 3) Schilm, J.; Herrmann, M.; Michael, G; Kinetic Study of the Corrosion of Silicon Nitride Materials in Acids.; J. Eur. Ceram. Soc., 23, 2003, 577-84
- 4) Lin, C-H.; Komeya, K.; Meguro, T.; Tatami, J.; Abe, Y.; Komatsu, M.; Corrosion Resistance of Wear Resistant Silicon Nitride Ceramics in various Aqueous Solutions.; J. Ceram. Soc. Japan, 111(7), 2003, 452-56
- 5) Sharkawy, S. W.; El-Aslabi, A. M.; Corrosion of Silicon Nitride ceramics in aAqueous HCl and HF Solutions at 27-80 °C.; Corrosion Science, 40(7), 1998, 1119-29
- 6) Schilm, J.; Herrmann, M.; Michael, G.; Leaching behaviour of Silicon Nitride Materials in Sulphuric Acid Containing KF.; J. Eur. Ceram. Soc., 24, 2004, 2319-27
- 7) Monteverde, F.; Mingazzini, C.; Giorgi, M.; Bellosi, A.; Corrosion of Silicon Nitride in Sulphuric Acid Aqueous Solution.; Corrosion Science, 43, 2001, 1851-63
- 8) Schilm, J.; Gruner, W.; Herrmann, M.; Michael, G.; Corrosion of Si₃N₄-Ceramics in Aqueous Solutions Part I: Characterization of Starting Materials and Corrosion in 1 N H₂SO₄.; J. Eur. Ceram. Soc., 26, 2006, 3909-17
- 9) Schilm, J.; Herrmann, M.; Michael, G.; Corrosion of Si₃N₄-Ceramics in Aqueous Solutions Part 2: Corrosion Mechanisms in Acids as a Function of Concentration, Temperature and Composition.; J. Eur. Ceram. Soc., 27, 2007, 3573-88

ABSTRACT

Silicon nitride ceramics presents superior mechanical, thermal and chemical properties that allow these materials to be indicated to various engineering applications. The corrosion resistance of silicon nitride in acids strongly depends of the acidic specie and concentration, the temperature and the residual grain boundary phase (composition, amount and degree of crystallization). The aim of this study was to investigate the influence of different factors (amount and composition of grain boundary, degree of crystallization, size of triple junction in grain boundary, concentration of the aqueous solution of sulphuric acid and temperature and time of tests) on the corrosion mechanisms of the silicon nitride ceramics in acidic environments. It was possible to evaluate the corrosion resistance of silicon nitride ceramics relating with the microstructural characteristics and corrosion tests conditions.

Keywords: silicon nitride, acid corrosion, microstructure