

MICROESTRUTURA DA CAMADA OXIDADA DE CERÂMICA DE  $\text{Si}_3\text{N}_4$   
CONTENDO CONCENTRADO DE TERRAS RARAS

Daniel S. Morais, José C. Bressiani e Ana Helena A. Bressiani  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP  
CP 11049, Pinheiros CEP 05422-970 - São Paulo - SP

## RESUMO

Cerâmicas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contendo ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e (Concentrado de Terras Raras :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foram oxidadas ao ar por 6 horas a 1400 °C. A análise microestrutural mostra que a presença do concentrado estimula a formação de bolhas e trincas na camada de óxido, bem como diminui a migração de  $\text{Y}^{3+}$  para a superfície.

Palavras Chave :  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , oxidação, microestrutura

## ABSTRACT

Two silicon nitride-based ceramics containing ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) or (Rare Earth Concentrate :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) have been oxidized in air for 6 hours at 1400 °C. SEM images shows a oxide scale with bubbles and cracks in the sample with rare earth concentrate. In the same sample there was no  $\text{Y}^{3+}$  migration to the surface.

Key Words :  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , oxidation, microstructure

## INTRODUÇÃO

O estudo da oxidação a altas temperaturas de cerâmicas à base de nitreto de silício tem recebido atenção nos últimos anos, tanto pelos problemas práticos de engenharia como pelas questões de ciência básica envolvidas <sup>(1)</sup>.

Grande parte dos trabalhos encontrados na literatura tratam apenas da reação entre  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositado por CVD e  $\text{O}_2$ , puro ou em misturas controladas com Ar ou  $\text{N}_2$  <sup>(2-4)</sup>. Por isso, para este sistema já se tem, praticamente, um consenso quanto aos fatores e mecanismos envolvidos no processo, sendo a difusão do oxigênio molecular através da subcamada de oxinitreto o determinante da cinética <sup>(5)</sup>.

Entretanto, para cerâmicas densificadas com a adição de óxidos metálicos e oxidadas ao ar, os resultados publicados são menos conclusivos. Diferentes aditivos provocam diferentes mudanças na microestrutura e na cinética <sup>(6)</sup>. Variação das proporções entre os mesmos aditivos não altera o ganho de massa em função do tempo, indicando que este pode não ser um critério apropriado para avaliar a resistência à oxidação <sup>(7)</sup>. Devido a presença de silicatos metálicos entre os produtos formados durante a reação é sugerido que a migração de cátions dos contornos de grão para a superfície seja a etapa determinante da velocidade da reação <sup>(8)</sup>.

No presente trabalho são comparados os efeitos entre a adição de um concentrado de terras raras e a adição de itria pura sobre a morfologia da camada oxidada.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O concentrado de terras raras à base de itria, chamado neste trabalho de CTR, foi fornecido pela Nuclemon e tem a composição aproximada apresentada na tabela 1.

Tabela 1 : Composição do CTR

	% massa
$\text{Y}_2\text{O}_3$	89,50
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0,63
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	3,80
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	0,21
$\text{Er}_2\text{O}_3$	3,93
$\text{Tm}_2\text{O}_3$	0,20
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	0,51

Outras matérias-primas utilizadas foram  $\text{Si}_3\text{N}_4$  M11 (H.C. Stark),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  A16 (Alcoa) e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  PA (Merck).

Foram preparadas duas misturas, de acordo com as porcentagens em peso mostradas na tabela 2. Cada uma foi homogeneizada em moinho de bolas por 10 horas com esferas de alumina e sintetizadas por prensagem a quente (1700 °C/20 Mpa/1h). A densidade das pastilhas obtidas é indicada também na tabela 2.

As pastilhas foram cortadas em lâminas de 3 mm de espessura e polidas com SiC até obtenção de uma superfície espelhada. Estes corpos de prova foram oxidados a 1400 °C por 6 horas ao ar, em forno fechado, seguido de resfriamento lento.

Tabela II : Composição (% peso) e densidade das mostras

	Amostra A	Amostra B
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	94	94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	2
CTR	4	---
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	4
% p t	100	99

A superfície das amostras foi observada por MEV, com micro-análise por EDS e determinação das fases por DRX. Os corpos foram fraturadas e a nova superfície observada por microscopia óptica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a oxidação toda superfície das amostras estava recoberta por uma camada de óxido compacta e bem aderida.

O difratograma de raios X obtido para a amostra A indicou a presença de SiO<sub>2</sub>, na forma de α-cristobalita, e Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> monoclinico (figura 1). O difratograma da amostra 3 apresenta as mesmas fases, apenas com

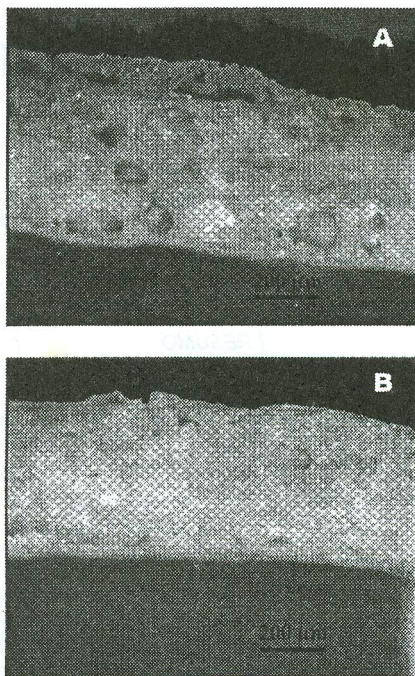


Figura 3 : Microscopia óptica da superfície fraturada das amostras após oxidação

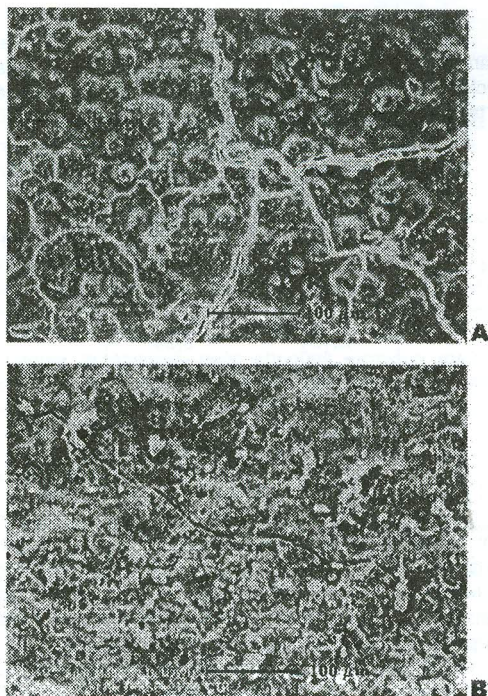


Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras após a oxidação

raias de Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ligeiramente maiores.

Quando observadas por MEV, nota-se que a camada de óxido da amostra A (contendo CTR) apresenta trincas distribuídas homogêneas e alguns poros. A superfície da amostra B (contendo ítria) tem aspecto escamoso, com muitos poros e poucas trincas (figura 2).

Entretanto, a principal diferença na topografia das amostras é a presença de elevações na amostra A, que lhe confere uma textura rugosa. Estas elevações

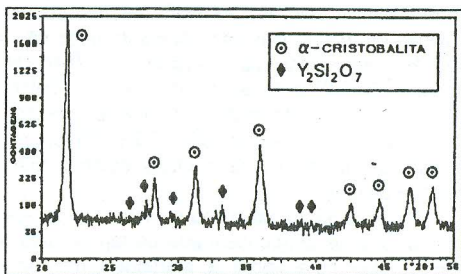


Figura 1: Difratograma de raios X da amostra A

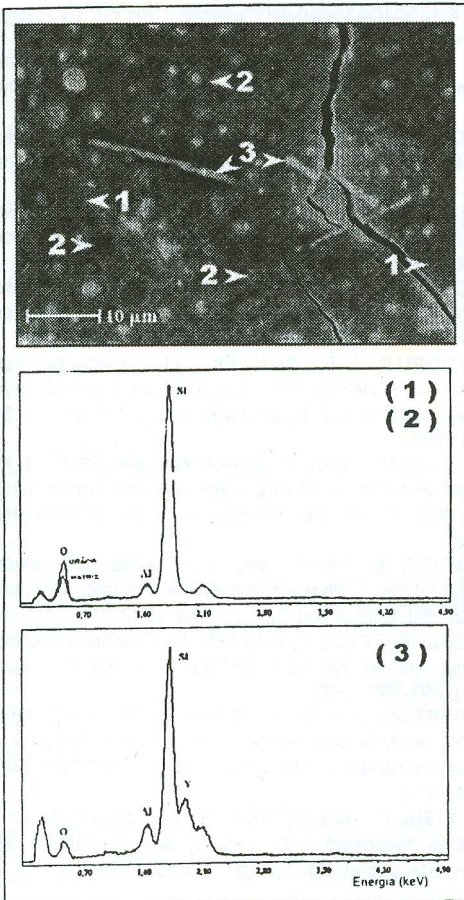


Figura 4: Espectros de EDS obtidos nas três fases da amostra A

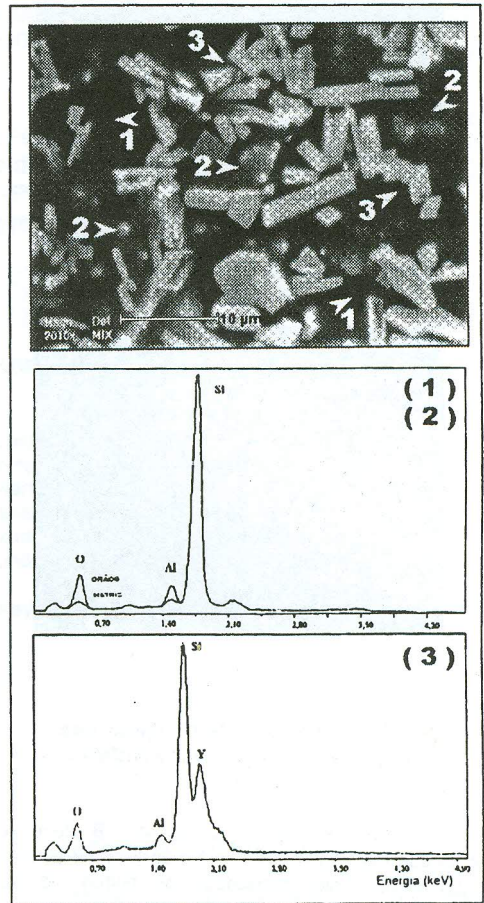


Figura 5: Espectros de EDS obtidos nas três fases da amostra B

são devidas a presença de grandes bolhas no interior da camada de óxido (figura 3), provavelmente formadas pela liberação de gás<sup>(9)</sup> durante a reação com o oxigênio (equação 1)



‘Pode-se notar que na amostra B estas bolhas são menores e em menor número, mas a quantidade de poros na superfície é maior. A formação de pequenas bolhas na camada de óxido de cerâmicas contendo ítrio é relatada na literatura<sup>(10)</sup>. Isto indica que, nesta amostra, as bolhas se deslocaram e se romperam com maior facilidade.

Esta diferença de comportamento só seria possível se a composição química do filme óxido de cada amostra fosse diferente.

Nas duas amostras podem ser identificadas três

fases diferentes (figuras 4 e 5). A análise por EDS indica que a fase contínua e os grãos globulares apresentam composições próximas, com pequena quantidade de alumínio, não sendo detectada a presença de ítrio. A terceira fase, na forma de grãos aciculares, possui composição distinta, rica em ítrio. Pelos resultados obtidos na difração de raios X pode-se identificar os grãos globulares como  $\alpha$ -cristobalita e os aciculares como  $Y_2Si_2O_7$  monoclinico.

Através da imagem de elétrons retro-espalhados (figura 6) pode-se comparar a concentração de ítrio na superfície das duas amostras. Na amostra B, a alta concentração de  $Y^{3+}$  ocasionou a cristalização preferencial do silicato, desfavorecendo a formação de  $\alpha$ -cristobalita. Na amostra A o baixo teor de  $Y^{3+}$  permitiu cristalização mais extensa da sílica.

Em vidros de sílica ions  $Al^{3+}$  atuam como formadores e ions  $Y^{3+}$  como modificadores de rede.

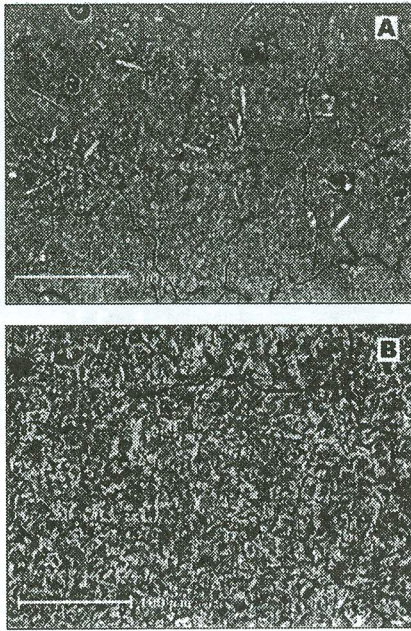


Figura 6 : Distribuição de itrio (bastonetes brancos) na superfície das amostras

Assim, o filme de óxido da amostra B deve ter viscosidade mais baixa em relação ao filme da amostra A, permitindo maior mobilidade às bolhas de gás formadas na interface.

## CONCLUSÕES

A adição do CTR, em substituição ao óxido de itrio, provocou as seguintes mudanças na morfologia do filme de óxido

- menor migração de cátions da fase intergranular para a superfície, no intervalo de tempo do experimento (6 horas).
- menor cristalização da sílica formada, com crescimento de grãos de  $\alpha$ -cristobalita;
- formação de grandes bolhas no interior do filme, mas com poucos poros na superfície.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e ao PADCT/NM, pelo suporte financeiro, ao INT, pela prensagem das pastilhas, ao Deptº de Engenharia de Minas (EPUSP) pelos DRX, e a Rosa M. Pasotti pelo auxílio na realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) JACOBSON, N.S.; Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments. *J. Am. Ceram. Soc.* v.76 n.1 p.3-28, 1993
- (2) DU, H.; TRESSLER, R.E.; SPEAR, K.E.; Oxidation studies of crystalline CVD silicon nitride. *J. Electrochem. Soc.* v.136 n.5 p.1527-1536, 1989
- (3) LUTHRA, K.L.; A mixed interface reaction/diffusion control model for oxidation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *J. Electrochem. Soc.* v.138 n.10 p.3001-3007, 1991
- (4) OGBUJI, L.T.; Role of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  in the passive oxidation of chemically-vapor-deposited  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *J. Am. Ceram. Soc.* v.75 n.11 p.2995-2300, 1992
- (5) OGBUJI, L.T.; SMIALEK, J.L.; Evidence from transmission electron microscopy for an oxynitride layer in oxidized  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *J. Electrochem. Soc.* v.138 n.10 p.L51-L53, 1991
- (6) CINIBULK, M.K.; THOMAS, G.; JOHNSON, S.M.; Oxidation behavior of rare-earth disilicate-silicon nitride ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* v.75 n.8 p.2044-2049, 1992
- (7) WANG, L.; HE, C.; WU, J.; Oxidation of sintered silicon nitride: I. Phase composition and microstructure. *Mater. Sci. Eng. n. A157* p. 125-130, 1992
- (8) ESCHEBERRIA, J.; CASTRO, F.; Oxidation of silicon nitride sintered with ceria and alumina. *Mat. Sci. Tech.* n.6 p.497-503, 1990
- (9) PERSON, J.; KÄLL, P.; NYGREN, M.; Interpretation of the parabolic and nonparabolic oxidation behavior of silicon oxynitride. *J. Am. Ceram. Soc.* v.75 n.12 p.3377-3384, 1992
- (10) KISHI, K.; UMEBAYASHI, S.; Oxidation behavior of  $\beta$ -sialon fabricated from  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  and aluminium isopropoxide. *J. Mat. Sci.* n.27 p.5008-5014, 1992