

ATENÇÃO

O ORIGINAL DESTE ÍTEM NÃO FORNECE CONDIÇÕES  
PARA OBTER UMA CÓPIA DIGITALIZADA COM  
MELHOR QUALIDADE

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

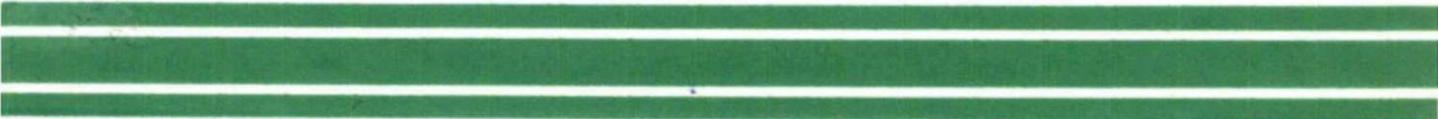
CINÉTICA E MECANISMO DE OXIDAÇÃO DE CERÂMICAS  
À BASE DE NITRETO DE SILÍCIO COM ADIÇÃO  
DE TERRAS RARAS

DANIEL SANTOS MORAIS

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear.

Orientadora:  
Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

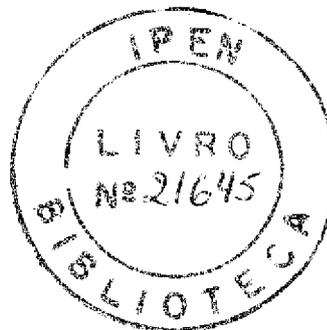
**São Paulo**  
**1998**



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

CINÉTICA E MECANISMO DE OXIDAÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE  
NITRETO DE SILÍCIO COM ADIÇÃO DE TERRAS RARAS

DANIEL SANTOS MORAIS



Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de Mestre  
em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear

Orientadora :

*Df.* Ana Helena de Almeida Bressiani

SÃO PAULO

1998

À Dr<sup>a</sup> Ana Helena de Almeida Bressiani, pela orientação e apoio

Ao IPEN, pela oportunidade e recursos

Ao CNPq , pela bolsa de estudo

Ao CTA-São José dos Campos, pela sinterização das amostras

Ao Laboratório de Insumos, pelo uso do forno tubular

Ao Laboratório de Fluorescência de Raios X, pelo uso da balança analítica

Ao Laboratório de Crescimento de Cristais, pelo ensaio de ATG/ATD

Aos colegas da Divisão de Materiais Cerâmicos, especialmente a Daniela, Ivana, Izabel,

Rosa e Yone, pela amizade e incentivo

A todos estes e a quantos mais colaboraram para a realização deste trabalho,

meus sinceros agradecimentos.

Daniel

# CINÉTICA E MECANISMO DE OXIDAÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE NITRETO DE SILÍCIO COM ADIÇÃO DE TERRAS RARAS

Daniel Santos Morais

## RESUMO

O comportamento de cerâmicas de nitreto de silício a altas temperaturas e em atmosferas oxidantes tem sido muito estudado nas duas últimas décadas, em virtude do campo de aplicação destes materiais. Pela diversidade de métodos de preparação e pela grande variedade de aditivos que podem ser utilizados na sintetização, a compreensão do mecanismo de oxidação do nitreto de silício é parcial e vários modelos diferentes são encontrados na literatura. Neste trabalho é estudado o efeito da utilização de um concentrado de terras raras como aditivo de sinterização sobre a cinética de oxidação de uma cerâmica de nitreto de silício prensada a quente. Uma outra cerâmica, processada nas mesmas condições, mas contendo óxido de ítrio de alta pureza como aditivo, é usada como referência. A oxidação é feita em forno tubular aberto a temperaturas de 1200, 1300 e 1400 °C, por um período máximo de 32 horas. Nas duas amostras observa-se uma cinética parabólica com energia de ativação de aproximadamente 290 kJmol<sup>-1</sup>. A amostra contendo concentrado de terras raras se mostra mais resistente à oxidação ao apresentar uma cinética mais lenta do que a amostra contendo óxido de ítrio. A análise microestrutural (DRX, MEV, EDS) mostra que este efeito é devido a inibição da formação de bolhas na camada de óxido. A partir dos resultados obtidos é proposto que o mecanismo seja baseado na dissolução dos grãos de nitreto de silício pelo silicato formado, semelhante a corrosão por sais fundidos.

# KINETICS AND MECHANISM OF OXIDATION OF SILICON NITRIDE-BASED CERAMICS WITH RARE EARTHS AS SINTERING AIDS

Daniel Santos Morais

## ABSTRACT

The oxidation behaviour of silicon nitride-based ceramics at high temperatures and in oxidizing environments has been studied in the last two decades because of interesting high temperature applications of this material. Many different methods and additives can be used to produce silicon nitride-based ceramics. Their oxidation mechanism is unclear and several models can be found in the literature. In this dissertation, a rare earth concentrate has been used as a sintering aid in hot pressed silicon nitride-based ceramic. Its effect on both oxidation kinetics and mechanism has been studied by comparing it to high purity yttrium oxide addition. The samples were oxidized in an open furnace, at 1200, 1300 and 1400 °C for up to 32 hours. Parabolic kinetics with activation energy close to 290 kJ.mol<sup>-1</sup> were observed. The rare earth reduced the reaction rate and improved oxidation resistance. This effect has been attributed to inhibition of bubble formation in the oxide scale on the sample, as shown by the microstructural analysis (XRD, SEM, EDS). A dissolution mechanism, similar to that in molten salt corrosion, is presented as a possible alternate to a diffusion based mechanism.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	
1.1	Nitreto de Silício	1
1.2	Oxidação do Nitreto de Silício	6
1.2.1	Aspectos Termodinâmicos	6
1.2.2	Cinética de Oxidação do Nitreto de Silício	7
1.2.3	Mecanismos de Oxidação	11
1.2.4	Influência dos Aditivos de Sinterização	12
2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
2.1	Preparação das Amostras	18
2.2	Ensaio de Oxidação	20
2.3	Técnicas de Análise	22
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	
3.1	Cinética de Oxidação	25
3.2	Microestrutura da Camada de Óxido	30
3.3	Mecanismo de Oxidação	43
4	CONCLUSÕES	45
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Nitreto de Silício

Obtido pela primeira vez em 1857, o nitreto de silício só passou a ser visto como material cerâmico de importância comercial quase um século depois. Desenvolvidas a partir da década de 50, as cerâmicas à base de nitreto de silício apresentam grande estabilidade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica, boa resistência a choques térmicos, alta resistência mecânica mesmo a temperaturas elevadas, baixa densidade e boa resistência à oxidação, à corrosão e a ataques químicos. Estas propriedades físico-químicas se mostraram úteis para aplicações estruturais a altas temperaturas, e, em 1958, a Union Carbide já anunciava a utilização do nitreto de silício para revestimento de termopares, tubos de descarga para foguetes, e navículas e cadinhos para metais fundidos<sup>1</sup>.

Atualmente novas aplicações têm surgido, possibilitando a substituição do aço por cerâmicas de nitreto de silício em turbinas a gás, peças para motores de automóveis e ferramentas de corte para indústria metalúrgica. Em um levantamento feito por Popper<sup>2</sup>, foram encontrados cerca de 3600 artigos e patentes entre 1967 e 1992 sobre aplicações das cerâmicas de nitreto de silício em 12 áreas diferentes ( Tabela 1 ). Representando-se graficamente estes dados pode-se notar que as áreas de aplicação mais significativas são a estrutural, a de ferramentas de corte, a de máquinas e motores a combustão e a de refratários, que perfazem juntas cerca de 75 % do total ( Figura 1 ).

Entretanto alguns problemas devem ainda ser resolvidos para consolidar a utilização em larga escala do nitreto de silício como material de alto desempenho. Entre estes destacam-se a reprodutibilidade dos valores de resistência mecânica, o comportamento à fadiga e a resistência à oxidação a altas temperaturas<sup>3</sup>.

Tabela 1 : Publicações e patentes sobre aplicações do nitreto de silício  
no período de 1967 a 1992<sup>2</sup>

Área de Aplicação	Aplicações	Nºde Referências
Refratários	Refratários	217
	Metalurgia	223
	Fornos e Fistufas	11
	Trocadores de Calor	29
Estrutural	Junções e Selos Mecânicos	638
	Revestimentos em Geral	431
Máquinas	Turbinas a Gás	261
	Peças para Motores a Combustão	245
Ferramentas	Mancais	129
	Ferramentas de Corte	300
	Outras Ferramentas	65
	<i>Low Wear</i>	142
Abrasivos	Abrasivos e Agentes de Polimento	24
Elétrica	Geral	86
	Aeroespacial	17
	Aquecedores	41
	Semicondutores	118
	Sensores	69
	Células de Combustível e Baterias	18
Química	Catálise e Outros Processos	45
	Química Analítica	25
Nuclear	Tecnologia Nuclear	31
Bio-tecnologia	Odontologia, etc.	45
Produção Industrial	Filtros e Membranas	34
	Tecnologia de Semicondutores	119
	Cerâmicas	19
	Vidros e Vitrocerâmicas	70
Radiação	Óptica, Infravermelho e Raios X	150
Diversos	Equipamentos de Gravação, Impressão, etc.	53

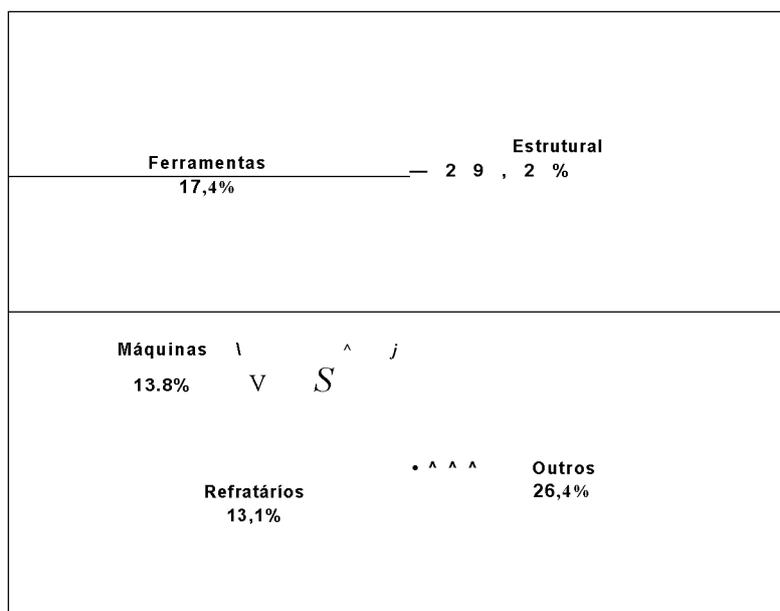


Figura 1: Aplicações do Nitreto de Silício de 1967 a 1992<sup>2</sup>

O nitreto de silício pertence ao sistema cristalino hexagonal. Apresenta duas estruturas possíveis, a e P, que diferem entre si pela seqüência de empilhamento de planos cristalinos. Dependendo do método de preparação utilizado, pode ser obtida apenas uma das duas formas ou uma mistura delas. As propriedades das duas estruturas não diferem significativamente e são resultado tanto da estrutura cristalina como do elevado caráter covalente da ligação Si—N<sup>45</sup>. Como acontece com outras cerâmicas covalentes, estes mesmos fatores dificultam a obtenção e processamento de corpos densos. A alta energia da ligação covalente dificulta a mobilidade atômica e a difusão no estado sólido<sup>6,18</sup> e não há formação de fase líquida a altas temperaturas, como ocorre nas cerâmicas à base de óxidos. Alguns valores para a difusividade do nitrogênio e do silício são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 Difusividade do silício e do nitrogênio em nitreto de silício

T(°C)	D <sub>Si</sub> (cm <sup>2</sup> V)	D <sub>N</sub> (cm <sup>2</sup> V)	Referência
1490-1750	—	10 <sup>10</sup> exp(-186000±10000/RT)	7
1200-1410	—	1,2x10 <sup>12</sup> exp(-55700/RT)	8
1200-1410	—	6,8x10 <sup>6</sup> exp(-185700/RT)	8
1233-1450	—	2,02 x 10 <sup>9</sup> exp(-317000/RT)	7
1400	1,15x10 <sup>13</sup>	—	7
1400-1600	t0.45~2M0 <sup>-15</sup>	—	7

Os métodos desenvolvidos para contornar as dificuldades de processamento, possibilitando a obtenção de cerâmicas de nitreto de silício, podem ser divididos em dois grupos. O primeiro grupo engloba métodos químicos de preparação direta e sinterização sem formação de fase líquida. Destes, podem-se destacar os seguintes métodos:

**RBSN ( *Reaction Bonded Silicon Nitride* ):** Neste método utiliza-se silício comercial em pó como material de partida. Primeiro o pó é compactado em forma de tarugo, por prensagem isostática a frio. Segue-se uma pré-sinterização a cerca de 1200 °C em atmosfera inerte. A peça é então torneada e retificada de modo a se obter o formato e as dimensões desejadas. A nitretação é feita aquecendo-se a peça entre 1250 e 1450 °C em atmosfera pressurizada de nitrogênio. O silício em pó também pode ser moldado diretamente no formato final da peça, por extrusão, injeção ou outro processo. A eficiência deste método depende das dimensões e da geometria da peça e a porosidade residual é bastante alta<sup>7</sup>.

**CVD ( *Chemically-Vapor-Deposited* ):** Utilizando a tecnologia de plasma, este método pode ser empregado tanto para a fabricação de nitreto de silício em pó como para a obtenção de filmes finos e placas cerâmicas<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100</sup>. O material de partida consiste em uma mistura de amônia (NH<sub>3</sub>), hidrogênio e um composto gasoso de silício — hexaclorodisilano (Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>), tetraclorosilano (SiCl<sub>4</sub>) ou tetrahidrosilano (SiH<sub>4</sub>). A reação ocorre a temperaturas entre 800 e 1000 °C. Com este método obtém-se cc-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de alta pureza, mas com custo bastante elevado.

**Nanopartículas:** Compactos de partículas com diâmetro da ordem de nanômetros podem ser sinterizados a temperaturas relativamente baixas e resultarem em peças com alta densidade. Sendo a sinterização um processo controlado por difusão em interface, o tempo necessário para atingir uma determinada densidade diminui com a quarta potência do raio das partículas. Esta redução de tempo se deve à diminuição da distância de difusão entre a área de contato e a região do pescoço. Para nanopartículas esta distância é de apenas alguns nanômetros, o que permite uma rápida densificação mesmo quando o coeficiente de difusão do material é muito baixo. A dificuldade do método está em se obter e manipular pós de nitreto de silício com granulometria nanométrica<sup>1</sup>.

O segundo grupo envolve formação de fase líquida para promover a densificação. A aplicação de pressão pode ser utilizada para aumentar a densidade final da peça. Destacam-se.

NSSN ( *Normal Sintered Silicon Nitride* ): É o processo mais econômico e, por isso, um dos mais utilizados. O pó de nitreto de silício é misturado mecanicamente com mn ou mais óxidos metálicos <sup>14A</sup> \ prensado no formato desejado e sinterizado em atmosfera de nitrogênio, com pressões de 1 a 10 atm a temperaturas de 1750 a 1800 °C. Nestas condições os aditivos reagem com a camada de sílica presente na superfície das partículas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, formando um líquido eutético<sup>16</sup>. A densificação ocorre por processo de solução-reprecipitação do nitreto de silício nesta fase líquida, que permanece no sinterizado, após o resfriamento, como uma fase intergranular amorfa. Há alguns anos, óxidos de metais alcalinos terrosos eram bastante utilizados, mas atualmente óxidos de terras raras têm se mostrado mais eficientes, por serem mais retratados. A quantidade e a composição da fase intergranular exercem grande influência sobre o comportamento da cerâmica. A altas temperaturas, cerâmicas de nitreto de silício com fase intergranular predominantemente vítrea apresentam menores resistências mecânica e à oxidação do que aquelas que apresentam fase intergranular cristalina <sup>17</sup>. Fases intergranulares cristalizadas podem ser obtidas, em alguns sistemas, por tratamentos térmicos adequados <sup>18</sup>.

HPSN ( *Hot Pressed Silicon Nitride* ): Neste método o pó cerâmico é colocado em uma matriz de grafite onde é prensado e aquecido simultaneamente. São obtidos corpos de alta densidade mesmo com baixo percentual de aditivos. As limitações são a baixa produtividade, pois apenas uma peça pode ser prensada por vez, e a restrição à geometrias simples, em função da matriz empregada.

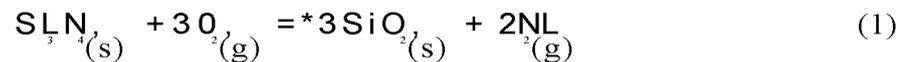
HIPSN ( *Hot Isostatic Pressing Silicon Nitride* ): Neste processo peças conformadas por prensagem do pó e pré-sinterizadas ou encapsuladas com vidro, são aquecidas a temperatura de sinterização, sob atmosfera pressurizada (até 100 bar). Isto permite obter corpos praticamente isentos de porosidade, com ou sem o emprego de aditivos. A camada de sílica presente na superfície da partículas de nitreto de silício forma, juntamente com outras impurezas ou aditivos, uma fina camada amorfa intergranular, após a sinterização \

## 1.2. Oxidação do Nitreto de Silício

### 1.2.1. Aspectos Termodinâmicos

Uma vez que grande parte das aplicações das cerâmicas de nitreto de silício envolvem atmosferas oxidantes e altas temperaturas, o estudo do seu comportamento sob estas condições assume grande importância.

O nitreto de silício, assim como as cerâmicas covalentes em geral, pode reagir com o oxigênio de dois modos diferentes, dependendo da temperatura e da pressão parcial do gás. Na oxidação passiva ocorre a formação de uma camada de  $\text{SiO}_2$  na interface gás/sólido, que retarda o progresso da reação por dificultar o contato entre os reagentes. Este processo é caracterizado pelo aumento de massa devido a estequiometria da reação :



A oxidação ativa, ao contrário, caracteriza-se por uma perda de massa contínua e linear, podendo levar o material à completa vaporização. Isto se deve à formação de  $\text{SiO}$  gasoso, que se desprende da interface expondo sempre uma nova superfície reativa



Vários estudos de oxidação ativa/passiva têm sido feitos para determinar a linha de transição tanto para o nitreto quanto para o carbetto de silício<sup>20</sup>. Um diagrama esquemático dos resultados é apresentado por Nickel<sup>21</sup> ( Figura 2 ). A região indicada por "ativa II" corresponde à formação de bolhas no interior do óxido, que diminuem seu efeito passivante. Esta região pode ser maior ou menor, dependendo da composição e da microestrutura do material estudado. A região "hot" se refere a corrosão por sais fundidos.

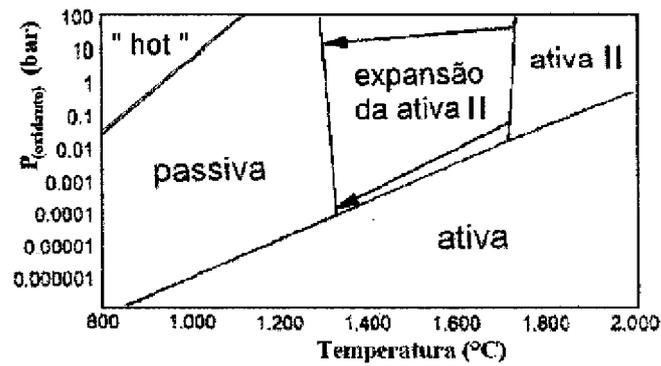


Figura 2: Modos de oxidação das cerâmicas covalentes<sup>21</sup>

### 1.2.2. Cinética de Oxidação do Nitreto de Silício

Basicamente, o processo de oxidação dos materiais derivados do silício segue, em todos eles, o mesmo tipo de comportamento. A cinética pode ser avaliada pela quantidade de  $\text{SiO}_2$  formado em função do tempo e da temperatura de oxidação. É relatado que a reação ocorre em dois estágios com diferentes velocidades seguindo um comportamento parabólico. Segundo o modelo de Deal e Grove<sup>22,23</sup>, desenvolvido inicialmente para o silício metálico, este comportamento é determinado pela difusão do oxigênio através da camada de  $\text{SiO}_2$  que se forma na superfície exposta do material (Figura 3).

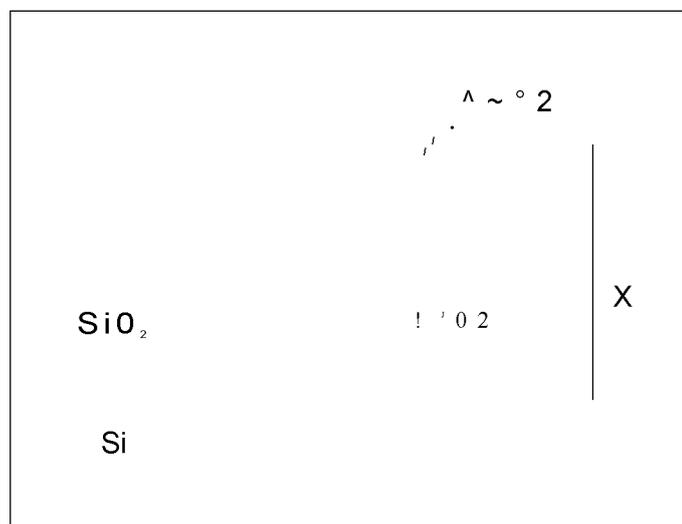


Figura 3 : Modelo difusional de Deal e Grove

Sendo  $Ac_{O_2}$  o gradiente de concentração de oxigênio através de uma camada de sílica com espessura  $a$ , pode-se descrever o fluxo de oxigênio,  $J_{O_2}$ , pela primeira lei de Fick,

$$J_{O_2} = D \frac{dc_{O_2}}{dx} \quad (3)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão. Pela lei da conservação de massa, o crescimento da camada de óxido com o tempo é dado por

$$\frac{dx}{dt} = \frac{J_{O_2}}{N_o} \quad (4)$$

onde  $N_o$  é o número de moléculas de oxigênio incorporadas por volume unitário de sílica. Substituindo  $J_{O_2}$  pela equação (3), obtém-se

$$\frac{dx}{dt} = \frac{DAc_{O_2}}{xN_o} \quad (5)$$

ou

$$x \frac{dx}{dt} = \frac{DAc_{O_2}}{N_o} t \quad (6)$$

Fazendo

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{N_o} \quad (7)$$

obtém-se

$$x^2 = kt \quad (8)$$

Por ser a espessura  $x$  proporcional à massa de sílica formada<sup>24</sup>, a cinética da reação também pode ser descrita como<sup>25</sup>

$$Am^2 = kt \quad (9)$$

onde  $Am$  é o ganho de massa por unidade de área,  $t$  o tempo de reação e  $k$  é a constante cinética.

A constante cinética é dependente da temperatura segundo a equação de Arrhenius<sup>20</sup>.

$$k = A \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right) \quad \text{i0)}$$

onde  $A$  é o fator de frequência da reação,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura. Assim, conhecendo-se o valor de  $A$  para várias temperaturas, pode-se calcular a energia de ativação a partir de um gráfico  $\ln k$  vs  $1/T$ . Energias de ativação para nitreto de silício obtido de várias maneiras são apresentadas na Tabela 2.

A velocidade da reação,  $v$ , é definida em função de  $\xi$ , a extensão da reação. De um modo geral uma reação química pode ser escrita como



onde  $B$  é o símbolo da espécie reacional e  $\nu_B$  o número estequiométrico da espécie  $B$  (positivo para produtos e negativo para reagentes). A extensão da reação é definida como<sup>21</sup>

$$\xi = \frac{n_B - n_B^0}{\nu_B} \quad (11)$$

onde  $n_B$  é a quantidade da espécie  $B$  e  $n_B^0$  é a quantidade de  $B$  no início da reação

A velocidade da reação é dada pela taxa de variação de  $\xi$  em função do tempo

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} \quad (13)$$

Na literatura, são encontrados também alguns trabalhos sobre nitreto de silício com resultados que não seguem o comportamento parabólico. Wang<sup>28</sup> descreve o ganho de massa como

$$(\Delta m)^n = kt \quad (14)$$

com  $n$  variando em função do tempo. De 0 a 2 horas, o valor de  $n$  é igual a 1. De 2 a 200 horas o valor de  $n$  é 4 e, de 200 a 1000 horas, aumenta para 6.

Tabela 3: Energia de ativação para oxidação de silício e nitreto de silício

Composição	T(°C)	E <sub>a</sub> (kJ.mor')	Ref
Si (monocristal)	800 ~ 1000	119,3	40
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (CVD)	1400 - 1600	276	40
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (CVD)	1000 - 1300	330	40
Si <sub>3</sub> R <sub>4</sub> (CVD)	1550 - 1650	420	40
a-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (CVD)	1100 - 1400	464	40
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 4% Y A	900 ~ 1000	234,3	61
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - CeO <sub>2</sub> - AIA	1250 - 1425	350	44
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - SiO <sub>2</sub>	1300 - 1600	245	29
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 21% (MgO-AlN-SiO <sub>2</sub> )	1150- 1350	390	48
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 11,89% (YA- AlN-SiO <sub>2</sub> )	1305 ~ 1450	188	48
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 23,15% (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlN-SiO <sub>2</sub> )	1305 - 1450	430	48
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 1% YA	1400 - 1500	315	30
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (Y-Al-Ti)	1000- 1400	255	62

Persson *et al.*<sup>29</sup> também relatam desvios do comportamento parabólico, e o atribuem à formação de cristobalita. O modelo proposto para descrever as partes não parabólicas das curvas de oxidação, leva em consideração a variação da área disponível para difusão do oxigênio com o tempo de reação,  $A_w$ ,

$$\frac{Aw}{w_0} = a \arctan\left(\frac{r}{b}\right) + c \frac{r}{yt}$$

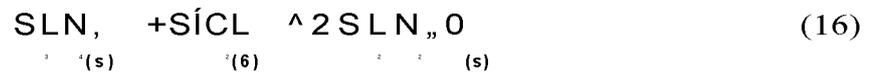
onde  $Aw$  é a variação de massa e  $a$ ,  $b$  e  $c$  são parâmetros do modelo. A relevância desta consideração é que a desvitrificação do SiO<sub>2</sub> é significativa acima de 1400 °C. Isto influencia a cinética de oxidação uma vez que o coeficiente de difusão do oxigênio através de SiO<sub>2</sub> amorfo é cerca de três ordens de grandeza maior do que através de SiO<sub>2</sub> cristalino<sup>29</sup>

Cinéticas não-parabólicas de oxidação podem também estar associadas à formação de bolhas na interface Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, devido à baixa solubilidade do N<sub>2</sub> na sílica cristalina<sup>30</sup>.

### 1.2.3. Mecanismos de Oxidação

Vários trabalhos encontrados na literatura referem-se à avaliação quantitativa da oxidação isotérmica de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{SiC}$  sem aditivos, sinterizados por HIP ou preparados por CVD. O carbeto de silício apresenta resistência à oxidação semelhante ao silício metálico, enquanto o nitreto de silício possui resistência relativamente mais alta<sup>31</sup>. Esta diferença sugere que a oxidação do nitreto de silício ocorre por um mecanismo distinto daquele desenvolvido para o silício.

Du *et alli.*<sup>32</sup> propuseram um modelo baseado na formação de uma subcamada de oxinitreto de silício,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , na interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  ( Equação 16 ), que não ocorre no caso do carbeto de silício<sup>33,34</sup>. Neste modelo, a difusão do oxigênio através do oxinitreto é a etapa lenta do processo, por possuir estrutura mais compacta que a sílica<sup>35</sup>.



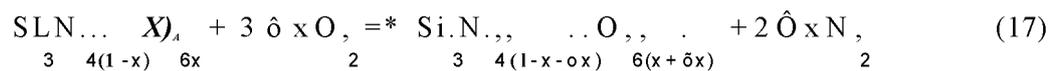
Luthra<sup>36</sup> calculou que, pelo modelo de Du, a pressão do nitrogênio produzido na interface deveria ser da ordem de  $10^{24}$  bars. Uma vez que este valor não corresponde às observações experimentais, Luthra propôs um modelo misto, onde a cinética de oxidação é controlada tanto pela velocidade da reação na interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  como pela difusão do nitrogênio da interface de reação para o meio externo.

Ogbuji<sup>37</sup>, ao comparar os modelos de Du e de Luthra, concluiu que o modelo da barreira difusional de Du é o que melhor se adapta aos resultados experimentais. A inconsistência no cálculo da pressão de nitrogênio é atribuída à aproximações incorretas nos parâmetros termodinâmicos do modelo.

Ogbuji<sup>38</sup> também propôs que a subcamada de oxinitreto não possui estequiometria fixa. Ela consiste em uma interface difusa cuja composição varia gradualmente entre o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e o  $\text{SiO}_2$ , seguindo a fórmula  $\text{Si}_n\text{N}_{4-n}\text{O}_n$ , onde n varia de 0 na camada de óxido até 4 no substrato. Com isto o modelo de Ogbuji considera que o processo de oxidação, mais do que

uma reação interfacial, é uma substituição *in situ* de nitrogênio por oxigênio em um oxinitreto de composição variável com a profundidade.

Sheldon<sup>39</sup> representa o oxinitreto pela fórmula  $\text{Si}_3\text{N}_{4(1-x)}\text{O}_{6x}$  com  $x$  variando de 0 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) a 1 ( $\text{SiO}_2$ ). A variável  $x$  é dependente da profundidade e do tempo e representa a variação estequiométrica de toda a camada de óxido, reduzindo-a a uma única fase. O modelo de Sheldon propõe que a reação entre o nitreto de silício e o oxigênio seja escrita como



onde  $\delta$  são pequenos incrementos de  $x$ .

#### 1.2.4. Influência dos Aditivos de Sinterização

São encontrados na literatura diversos trabalhos de oxidação de cerâmicas de nitreto de silício contendo aditivos de sinterização. Embora estes aditivos sejam formadores de fase líquida e possibilitem a sinterização sem pressão (NSSN), alguns trabalhos utilizam a prensagem uniaxial a quente (HPSN) como método para garantir a obtenção de corpos de alta densidade com baixo percentual de aditivos.

A presença de fases intergranulares, formada por aditivos ou impurezas, diminui a resistência à oxidação em relação a cerâmicas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositado por CVD. Várias reações químicas e físicas podem ocorrer e o mecanismo de oxidação se torna ainda mais complexo. Entretanto, o comportamento parabólico das curvas de ganho de massa sugere que o mecanismo também é difusional.

A mudança na cinética da reação ao se submeter o material a ciclos de oxidação com remoção da camada de óxido entre cada ciclo (Figura 4) e a formação de silicatos na camada de óxido mostram que a difusão do oxigênio do ar para a interface de reação não é o fator limitante<sup>40,41</sup>. Em seu lugar, a migração de cátions dos contornos de grão do substrato para

a camada de óxido tem sido apontada como determinante da velocidade de reação, mas o mecanismo envolvido ainda não está totalmente esclarecido.

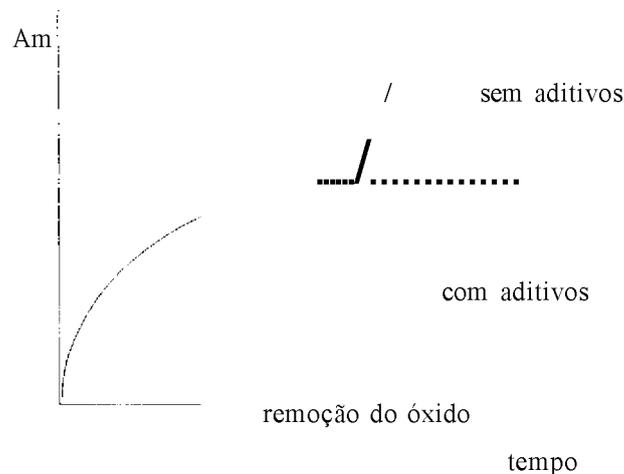


Figura 4: Oxidação do nitreto de silício em dois estágios com remoção da camada de óxido

Uma vez que a camada de óxido formada é basicamente constituída de sílica vítrea, o tipo de cátion empregado na densificação deve influenciar a cinética de oxidação. Com relação ao efeito sobre a estrutura de um vidro de sílica, quando adicionados na forma de óxidos, os cátions podem ser classificados em três tipos<sup>42</sup>:

- *Formadores*: cátions que, tendo coordenação tetraédrica ou trigonal, entram na rede da mesma forma que o Si, contribuindo para diminuir a razão O/Si e, conseqüentemente, aumentar a viscosidade ( ex.: Si, B, Al, Zr ).
- *Intermediários*: contribuem parcialmente para a formação da rede ( ex.: Ti, Be ).
- *Modificadores*: cátions que provocam o aumento da razão O/Si, rompendo ligações da rede e diminuindo a viscosidade ( ex.: Sc, Y, Mg, Ca, Li, Ba, Terras Raras ).

Clarke e Lange<sup>43</sup>, estudando nitreto de silício com adição de magnésia, propuseram o mecanismo apresentado na Figura 5. Os cátions movem-se dos contornos de grão para o filme de óxido devido ao gradiente de potencial químico e à energia livre de formação do dissilicato correspondente. O oxigênio do ar difunde através da camada de óxido até atingir

a superfície reacional enquanto o oxigênio remanescente na fase intergranular é consumido em um processo de oxidação interna, com formação de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{SiO}_2$ . Assim, a cinética depende tanto da difusão do oxigênio do ar através da camada de sílica como da difusão dos cátions da fase intergranular para a superfície.

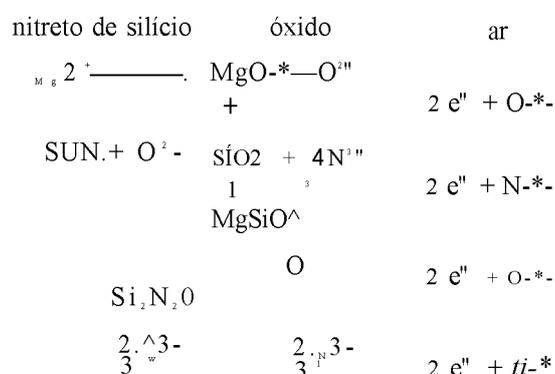


Figura 5: Modelo de Clarke e Lange<sup>43</sup> para oxidação de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contendo MgO

A formação de uma subcamada de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  foi identificada na interface substrato/óxido de uma cerâmica de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contendo  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oxidada a  $1400^\circ\text{C}$ <sup>44</sup>. Observou-se ainda que a espessura desta subcamada aumentava em função do tempo de oxidação.

Klemm *et alii*.<sup>45</sup> reportam a formação de uma subcamada de oxinitreto e  $\text{MoSi}_2$  em um compósito  $(\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NdAl}_2\text{O}_3 + \text{AlN}) - 10\% \text{MoSi}_2$  oxidado por 1000 horas a  $1400^\circ\text{C}$ . Apesar de ter havido ganho de massa elevado, esta subcamada reduziu consideravelmente a perda da resistência mecânica da peça por impedir a formação de trincas, bolhas e fase vítrea na camada de óxido. A formação de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  não foi detectada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) ao se utilizar  $\text{Y}_2\text{O}_3$  como aditivo<sup>46</sup>

Recentemente, Gogotsi e Backhaus-Ricoult<sup>47</sup> estudando por MET a oxidação de HPSN (sem aditivos) e HPSN ( $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ), propuseram um mecanismo diferente com as seguintes etapas:

1. formação de um vidro aluminossilicato de baixa viscosidade
2. penetração desta fase nos contornos de grão do nitreto de silício
3. difusão de O e Al nos grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (solução sólida não-estequiométrica)
4. dissolução destes grãos na fase vítrea
5. precipitação de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  na fase vítrea
6. difusão do nitrogênio através da fase vítrea para a superfície

Neste mecanismo, a etapa 4 é apontada como determinante da velocidade da reação, o que caracteriza o processo mais como corrosão a quente do que como reação gás-sólido.

Apesar de diferentes, os mecanismos de Clarke e de Gogotsi concordam que a viscosidade da fase vítrea exerce grande influência sobre a cinética de oxidação do nitreto de silício. No mecanismo de Clarke a baixa viscosidade da fase vítrea favorece a difusão do oxigênio do ar e no mecanismo de Gogotsi facilita a penetração nos contornos de grão.

Sabe-se que o óxido de magnésio forma silicatos de baixa viscosidade e a sua presença diminui a resistência a oxidação em relação à ítria<sup>4M8</sup>

A combinação ( $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) é bastante utilizada como aditivo de sinterização por formar fases intergranulares refratárias, resultando em cerâmicas com alta resistência à oxidação. Por isso, cerâmicas com esta mistura são muitas vezes usadas como referência para avaliação do efeito de outros aditivos sobre a oxidação. A cinética é parabólica e o  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  formado pode apresentar várias formas polimórficas ao longo do tempo de reação<sup>49</sup> Wang, He e Wu<sup>50</sup>, usando a mesma quantidade de misturas com diferentes proporções de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , não observaram variações na velocidade de oxidação. A partir deste resultado eles apontam que a variação de massa pode não ser uma medida apropriada para a resistência à oxidação.

A adição de zircônio ( $\text{ZrN} + \text{AlN}$ ) proporciona resistência maior que a ítria. A fase intergranular apresenta alta viscosidade e alta temperatura de transição vítrea. Entretanto, a formação de  $\text{ZrO}_2$  pode ocasionar oxidação catastrófica do material<sup>51</sup>. Oxidação catastrófica

também foi observada com a utilização de 10 % de  $CeO_2$ <sup>52</sup>. O processo de oxidação catastrófica se deve a formação de fases com volume molar maior que o volume molar do material de partida. As tensões geradas por esta diferença de volume provocam o surgimento de trincas e descolamentos da camada de óxido, anulando seu efeito passivante e levando à rápida degradação do material. A adição de  $ZrO_2$  parece diminuir a resistência à oxidação, pois a adição de 6 % de  $ZrO_2$  em um vidro de aluminossilicato de ítrio provocou o abaixamento da temperatura de fusão de 1434 para 1391 °C<sup>53</sup>.

A utilização de óxidos de terras raras como agentes de sinterização tem crescido nos últimos anos graças a capacidade característica de formarem eutéticos entre 1600 e 1800 °C e vidros refratários quando combinados com sílica. Por outro lado, o alto custo destes óxidos, decorrente da dificuldade de obtenção de lantanídeos de alta pureza<sup>54</sup>, é um dos fatores que dificultam a popularização do nitreto de silício.

As propriedades físicas e químicas das terras raras se devem, em grande parte, ao fenômeno conhecido como *contração lantanídica*. Em toda a tabela periódica, o raio atômico aumenta com o número atômico. Isto porque o aumento da força eletrostática do núcleo é parcialmente anulado pelo aumento da repulsão entre os elétrons de valência e os elétrons das camadas mais internas. Este é o efeito conhecido como blindagem eletrônica. Dentro da série dos lantanídeos, entretanto, a camada de valência corresponde ao nível 4f, cujo raio é menor que a camada anterior. Deste modo os elétrons 4f sofrem uma blindagem reduzida e são mais atraídos pelo núcleo a medida que o número atômico aumenta. O efeito da contração é mais sensível nos íons trivalentes, como apresentado na Figura 6<sup>54</sup>.

Cinibulk *et alli*.<sup>55</sup> mostraram que cerâmicas de nitreto de silício aditivadas com  $Sm_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  ou  $Er_2O_3$  que sofreram desvitrificação da fase intergranular por tratamento térmico, aumentaram a resistência a oxidação. A velocidade de oxidação observada foi inversamente proporcional a temperatura eutética do sistema  $SiO_2$ - $RE_2O_3$ . A relação entre as constantes cinéticas foi  $k_{Sm} > k_{Gd} > k_{Dy} > k_Y > k_{Yb} > k_{Er}$ .

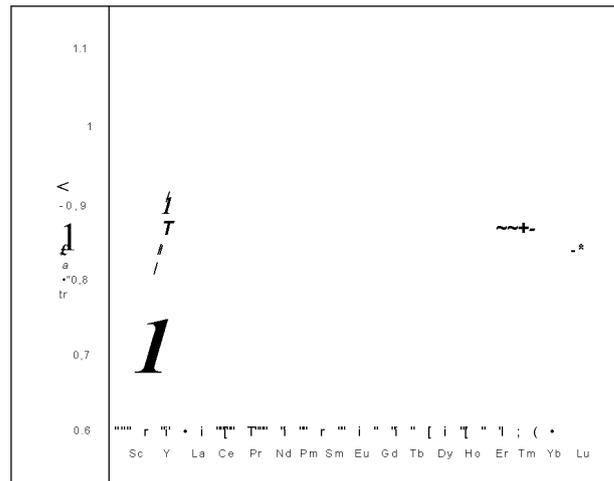


Figura 6 : Raio iônico do estado 3+ das terras raras <sup>31</sup>

Mieskowski e Sanders <sup>36</sup> compararam o efeito de alguns óxidos de terras raras ( $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$  e  $CeO_2$ ) sobre a resistência à oxidação de cerâmicas de nitreto de silício. A relação entre as constantes cinéticas foi  $k_{ce} > k_{sm} > k_{la} > k_{pr}$ . Além da difusão de cátions, a nucleação e o crescimento dos dissilicatos correspondentes também foram apontados como responsáveis pela cinética.

A partir de resultados como estes tem se estabelecido que a resistência à oxidação é inversamente proporcional ao raio iônico dos cátions adicionados. Quanto menor o raio iônico menor a viscosidade do vidro formado e, portanto, maior a resistência. Isto porque a energia de ligação do cátion na rede é maior quanto menor for o raio, dificultando sua mobilidade <sup>57,58</sup>.

A extensão da reação está associada, também, à disponibilidade de íons metálicos nos contornos de grão, pois a medida que os cátions disponíveis se esgotam a velocidade tende a diminuir. Neste sentido, vários trabalhos encontrados na literatura mostram que o ganho de massa do nitreto de silício é diretamente proporcional à quantidade de aditivos utilizados na preparação da cerâmica <sup>48,59,60</sup>.

O objetivo do presente trabalho é estudar, comparativamente, a cinética e o mecanismo de oxidação ao ar de duas cerâmicas à base de nitreto de silício, uma contendo ítria e outra um concentrado de terras raras como aditivos de sinterização.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparação das Amostras

As matérias-primas utilizadas na preparação das amostras são listadas na Tabela 4. O concentrado de terras raras ( rotulado aqui como CTR ), recebido na forma de carbonatos, foi decomposto por calcinação a 800 °C por 1 hora, passando para a forma de óxidos. A Tabela 5 apresenta sua composição química, determinada por fluorescência de raios X.

Tabela 4: Matérias-primas utilizadas

	Tipo	% Pureza	Fabricante
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	LC 12 S	97,7	H.C. Stark
MA	A 16 SG	99,9	Alcoa
YA	PA	99,99	Merck
CTR	concentrado de ítria	89,5	Nuclemon

Utilizando dados da literatura<sup>63,64</sup>, foi escolhida uma composição  $S_{ij}N_yAlA^{\wedge}/YA$  otimizada para maior densificação com menor quantidade de aditivos. Para verificar o efeito do CTR sobre o mecanismo de oxidação foi preparada uma segunda composição, fazendo-se a substituição da ítria pelo concentrado calcinado ( Tabela 6 ).

Tabela 5: Composição do CTR

	% em massa
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89,5
ErA	3,9
DyA	3,8
LuA	1,8
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6
HoA	0,2
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2

Depois de pesadas, cada composição foi moída por 10 horas em moinho de bolas com esferas de alumina e i-propanol. A mistura obtida foi seca a 100 °C por 24 horas, desaglomerada em almofariz de ágata e peneirada em malha de 170 mesh.

Tabela 6: Composição das amostras (% em massa)

	C	Y
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	94	94
AlA	2	2
CTR	4	
YA		

Os pós assim preparados foram prensados em matriz de grafite de 20 mm de diâmetro, a 1700°C, sob pressão de 20 MPa, durante 1 hora nos laboratórios do Centro Técnico Aeroespacial - S. José dos Campos. A densidade hidrostática dos corpos obtidos é apresentada na Tabela 7. A densidade teórica foi calculada pela regra das misturas,

$$P_t = \frac{A_1 P_1 + A_2 P_2 + A_3 P_3}{A_1 + A_2 + A_3} = 0,309$$

$$P_t = \frac{3,19 + 3,96 + 5,01}{3} = 4,05$$

( 18 )

$$\therefore p_t = 3,24 \text{ g/cm}^3$$

onde A<sub>i</sub> é a fração percentual de cada componente e os valores 3,19 , 3,96 , e 5,01 são as densidades do a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, oc-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e YA respectivamente.

Os corpos foram cortados em pastilhas de 2 mm de espessura, que foram polidas nas duas faces até pasta de diamante de 15  $\mu\text{m}$ . Três pastilhas de cada composição foram divididas em seis pedaços cada uma. As pastilhas inteiras foram utilizadas para acompanhar a variação de massa enquanto os pedaços menores serviram para análises de composição e microestrutura. Todas as pastilhas foram limpas por ultrassom em acetona e secas a 100 °C por 2 horas. Antes de serem levadas ao forno as pastilhas foram pesadas em balança analítica e tiveram suas dimensões medidas com micrômetro.

Tabela 7: Densidade dos corpos sinterizados

	<u><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</u>	<u>% PT</u>
C	3,23	100
Y	3,21	99,2

## 2.2. Ensaio de Oxidação

Para cada composição foi construído um suporte em forma de cavalete com capacidade de acomodação de três pastilhas. Estes suportes foram feitos de alumina com fios de platina para isolá-los do contato direto com as pastilhas ( Figura 7 ). Uma navícula,



i

Figura 7: Disposição das amostras no suporte

também de alumina, apoiada diretamente nas paredes do forno serviu de base para os suportes. Os pedaços menores para análise microestrutural foram posicionados na navícula, com a face polida voltada para cima, ao lado dos suportes.

Sendo esperada uma cinética parabólica, foi necessário um número maior de medidas no início do ensaio. Assim, optou-se por fazer as pesagens nos tempos de 1,2, 4, 8, 16 e 32 horas. Foram realizados dois ensaios preliminares para avaliar as condições experimentais escolhidas. Para determinar se o tempo de 1 hora não seria longo demais para a primeira medida, ocasionando perda de dados, uma amostra da composição C foi oxidada em termo-balança por 1 hora a 1150 °C (temperatura máxima do equipamento). A partir da curva obtida, Figura 8, concluiu-se que 1 hora seria satisfatório para a primeira medida.

temperatura  
dT  
massa

Figura 8: ATG/ATD da amostra C a 1150 °C

Em seguida uma amostra de cada composição foi oxidada em forno Lindberg fechado, por 6 horas a 1400 °C, seguido de resfriamento lento. A formação de uma camada de óxido, composta de várias fases diferentes, mostrou que o período de 32 horas seria suficiente para avaliar as modificações microestruturais e construir as curvas de ganho de massa.

Após esta fase inicial foram conduzidos ensaios de oxidação nas temperaturas de 1200, 1300 e 1400 °C, em forno Bloomfield tubular aberto. As amostras, devidamente posicionadas nos suportes, foram introduzidas no forno somente depois de atingido o patamar. O tempo gasto para colocar e/ou retirar os suportes no forno foi cerca de 20 minutos. Uma vez

O tempo gasto para colocar e/ou retirar os suportes no forno foi cerca de 20 minutos. Uma vez retirados, os suportes eram colocados em dessecador, onde permaneciam até atingirem a temperatura ambiente. Cada amostra foi então pesada cuidadosamente com precisão de 0,01 mg. Este procedimento se repetiu nos períodos pré-estabelecidos de 1, 2, 4, 8, 16 e 32 horas. A cada período foi também retirada uma das amostras para análise microestrutural.

### 2.3. Técnicas de Análise

A identificação de fases formadas ao longo do tempo foi feita por difratometria de raios X, em um difratômetro Rigaku equipado com tubo de cobre (radiação Ka). Com o intuito de detectar tanto fases cristalinas quanto amorfas, foi utilizado o intervalo  $10^\circ < 2\theta < 50^\circ$ , tendo em vista que materiais amorfos apresentam uma banda larga entre  $10^\circ$  e  $20^\circ$  e as fases cristalinas possíveis<sup>70</sup>, Figura 9, apresentam os principais picos abaixo de  $50^\circ$ .

Avaliações microestruturais e morfológicas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com elétrons secundários e retroespalhados. A composição química elementar das fases foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

O ganho de massa,  $Am$ , foi calculado subtraindo-se a massa inicial do valor em cada instante medido. A área das pastilhas foi calculada a partir do raio,  $r$ , e da espessura,  $h$ , utilizando-se a fórmula da área de um cilindro,

$$A = 2\pi r(r + h) \quad (19)$$

A variação específica de massa,  $AmA$ , foi obtida dividindo-se  $Am$  pela área calculada.

As curvas de ganho de massa foram construídas com a média da variação específica de massa das três amostras de cada composição, plotada contra a raiz quadrada do tempo, para linearização dos gráficos. A inclinação das retas,  $k$ , foi calculada por regressão linear dos dados.

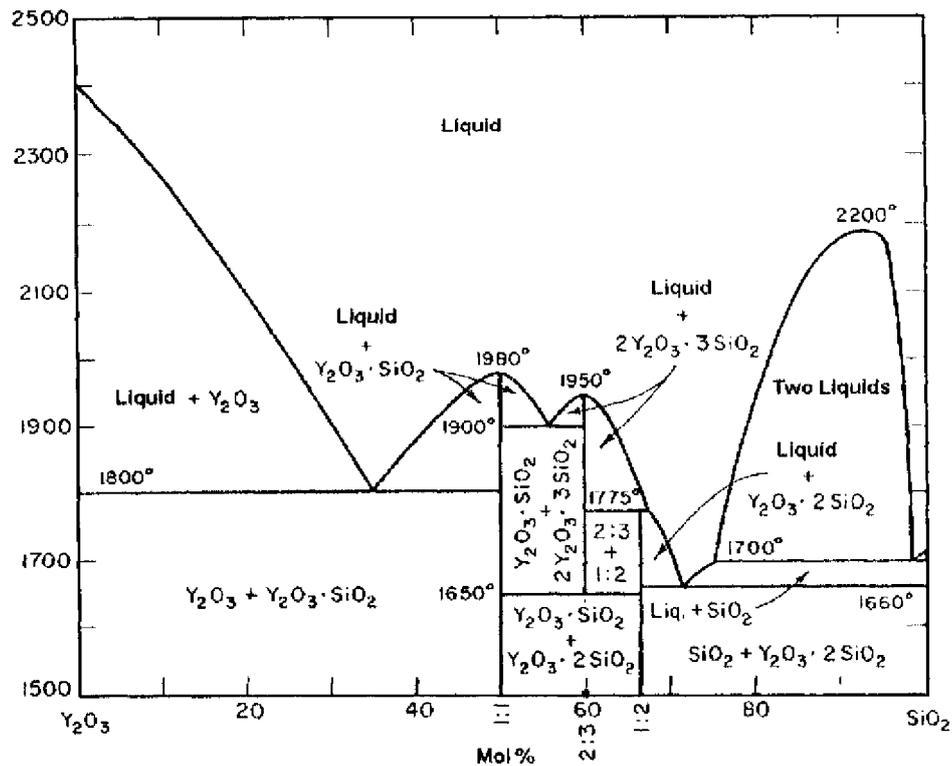


Figura 9: Diagrama de fases do sistema  $Y_2O_3-SiO_2$ <sup>70</sup>

O gráfico de Arrhenius foi construído plotando-se  $\ln k$  contra o recíproco da temperatura em Kelvin. A energia de ativação,  $E_a$ , foi obtida a partir da equação de Arrhenius

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (20)$$

multiplicando-se o coeficiente angular pela constante dos gases,  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

A velocidade da reação em cada instante foi calculada através da Equação 13, assumindo-se que toda a variação de massa das pastilhas se deve a formação de sílica. Neste caso,  $n_{SiO_2} = Am$  e, portanto,

$$\frac{dSiO_2}{dt} = \frac{dm}{dt}$$

Através da Equação 9, tem-se que

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k}{2\sqrt{t}} \quad (22)$$

e, pela Equação 1,  $v_{SiO_2} = 3$ . Portanto, a velocidade de formação da sílica é dada por

$$k = -f \quad (23)$$

com unidade de  $\text{g.cm}^2\text{h}^{-1}$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Cinética de Oxidação

A variação média de massa das amostras para cada temperatura, com o respectivo desvio padrão, é apresentada nas Tabelas 8 e 9. A baixa correlação dos pontos coletados no ensaio a 1200 °C é atribuída a erros de pesagem devido a pequena variação de massa, próxima do limite de confiança da balança utilizada. Os altos desvios padrão são atribuídos as dificuldades de manipulação das amostras durante a pesagem.

A partir destes dados foram construídos os gráficos da Figura 10, mostrando que o ganho de massa das duas amostras segue o comportamento parabólico esperado. As inclinações destas curvas correspondem as constantes cinéticas ( $k$ ) apresentadas na Tabela 10. A velocidade de reação das duas amostras pode ser mais facilmente comparada através dos gráficos da Figura 11. Estes gráficos, construídos com os dados da Tabela 11, mostram como a velocidade da reação ( $K$ ) varia com o tempo em cada temperatura.

Observa-se que a influência da composição sobre a velocidade se torna mais crítica com o aumento da temperatura. A 1200 °C a velocidade é a mesma para as duas amostras em todos os instantes. Porém, devido as dificuldades de medição das massas a esta temperatura, já mencionadas, é possível que haja uma pequena diferença não detectada entre elas. A diferença entre a velocidade inicial da reação das duas amostras é proporcional à temperatura. Com o decorrer do tempo, entretanto, ambas parecem convergir para um mesmo valor (Figura 11).

Tabela 8: Resultados dos ensaios de oxidação da amostra C (  $\times 10^6$  g/cm<sup>2</sup> )

t(h)	1200°C		1300°C		1400°C	
	Am/A	s	Am/A	s	Am/A	s
1	8,7	14,1	35,2	120,0	155,0	2,6
2	21,5	9,4	42,1	91,1	265,0	16,6
4	45,9	23,1	88,1	131,0	387,0	8,7
8	59,2	10,9	110,0	126,0	561,0	11,9
16	53,5	2,8	154,0	120,0	762,0	48,1
32	61,4	15,4	225,0	115,0	1110,0	32,7
correlação	0,88		1,00		1,00	

Tabela 9: Resultados dos ensaios de oxidação da amostra Y (  $\times 10^6$  g/cm<sup>2</sup> )

t(h)	1200°C		1300°C		1400°C	
	Am/A	s	Am/A	s	Am/A	s
1	33,6	30,5	45,9	24,6	78,6	97,7
2	59,9	22,8	83,7	17,8	145,0	102,0
4	57,3	32,7	112,0	17,3	351,0	136,0
8	61,8	25,0	149,0	3,6	620,0	149,0
16	90,9	23,4	196,0	5,2	888,0	178,0
32	84,5	19,5	268,0	16,2	1210,0	157,0
correlação	0,88		1,00		0,99	

A energia de ativação, obtida a partir do gráfico de Arrhenius (Figura 12 ), foi de 291 kJ.mol<sup>-1</sup> para a amostra C e 287 kJ.mol<sup>-1</sup> para Y. Apesar das diferenças na cinética, as energias de ativação são praticamente iguais, indicando que o mecanismo é o mesmo nas duas amostras.

Para o sistema de aditivos Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os trabalhos encontrados na literatura apontam a migração de cátions dos contornos de grão do substrato para o filme de óxido como mecanismo determinante da cinética<sup>48,60</sup>.

Tabela 10: Constantes cinéticas das amostras em cada temperatura

T(K)	$10^4 / T (K)$	$k ( \times 10^{-6} )$		$\ln k$	
		C	Y	C	Y
1473	6,79	1,15	1,41	-11,37	-11,17
1573	6,36	4,00	4,69	-10,13	-9,97
1673	5,98	199,00	235,00	-8,52	-8,36

Neste tipo de mecanismo são esperadas altas energias de ativação, associadas à migração de cátions através da sílica amorfa. Entretanto, o valor encontrado neste trabalho está muito próximo à energia de ativação da difusão intersticial de  $O^{2-}$  na sílica amorfa<sup>65</sup>, 298 kJ.mol<sup>-1</sup>, apesar das amostras terem sido sinterizadas com aditivos. Comparando-se estes dados com aqueles apresentados na Tabela 3, vê-se que é difícil concluir qual o mecanismo responsável pela cinética, pois não se observa uma diferença significativa entre as energias de ativação para Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro ( CVD ) e sinterizado com aditivos.

Tabela 11: Velocidades de reação,  $K ( \times 10^{-6} \text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1} )$ , calculadas a partir da Equação 23

t(h)	1200 °C		1300 °C		1400 °C	
	C	Y	C	Y	C	Y
1	1,67	1,68	6,75	7,58	33,70	41,80
2	1,18	1,19	5,19	5,36	23,80	29,60
4	0,83	0,84	3,38	3,79	16,80	20,90
8	0,59	0,59	2,39	2,68	11,90	14,80
16	0,42	0,42	1,69	1,90	8,42	10,50
32	0,29	0,30	1,19	1,34	5,95	7,40

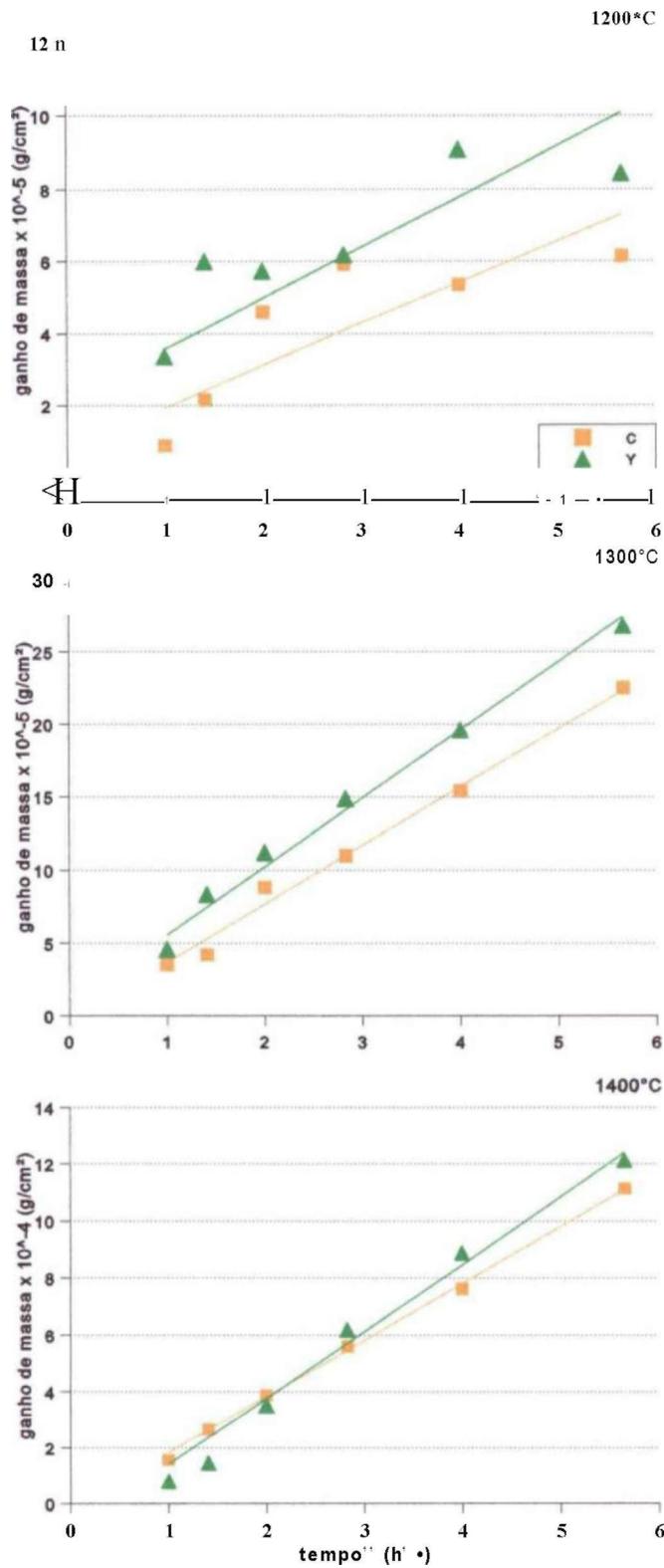


Figura 10: Ganho de massa das amostras em função do tempo e da temperatura

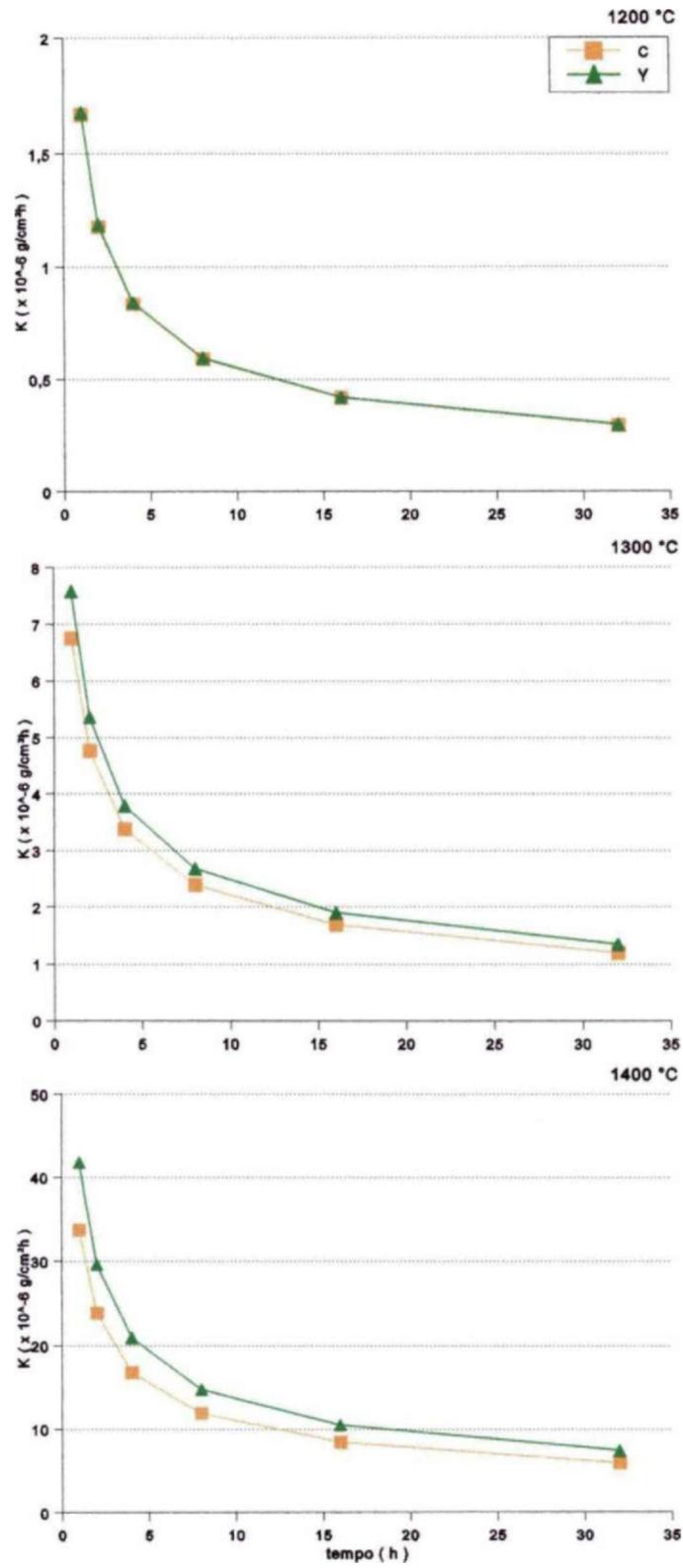


Figura 11: Velocidade da reação em função do tempo e da temperatura

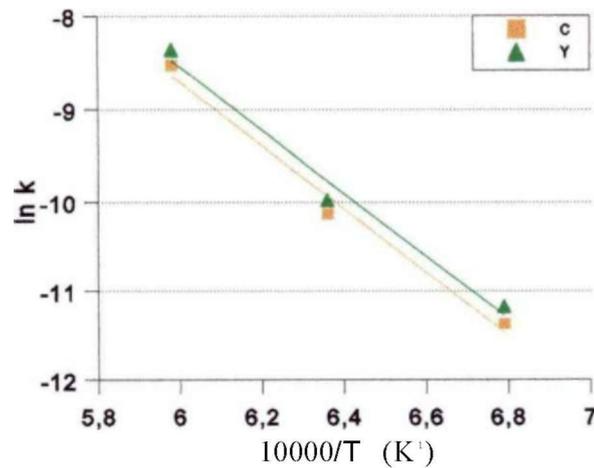


Figura 12: Gráfico de Arrhenius

### 3.2. Microestrutura da Camada de Óxido

A microestrutura das amostras sinterizadas, Figura 13, é basicamente a mesma, com poucos poros e fase amorfa homogeneamente distribuída entre grãos alongados de P-nitreto de silício. O desenvolvimento microestrutural da camada oxidada das duas amostras em função do tempo e da temperatura é apresentado nas Figuras 14 e 15. Nestas figuras cada micrografia é identificada seqüencialmente pela composição, pelo tempo de oxidação e pela temperatura. Por exemplo, a micrografia C8-1300 corresponde a amostra contendo CTR oxidada por 8 horas a 1300 °C, enquanto Y2-1200 corresponde a amostra contendo ítria oxidada por 2 horas a 1200 °C. A letra x, será utilizada na discussão a seguir para indicar *qualquer tempo*.

A sílica formada durante a reação apresenta-se predominantemente na forma de um aluminossilicato amorfo (Figura 18), que aparece como uma região contínua de cor cinza em todas as micrografias. As pequenas manchas poligonais escuras, visíveis principalmente em Cx-1300 correspondem a sílica cristalina, identificada por DRX, Figuras 16 e 17, como baixa cristobalita ( JCPDS 11-659 ). A cristalização é atribuída em parte ao próprio processo de oxidação e em parte ao ciclo térmico imposto pelas condições experimentais. A intensidade

relativa das raias de difração, ou a quantidade de sílica cristalina, se mostra proporcional ao tempo e à temperatura, não sendo influenciada pela composição das amostras.

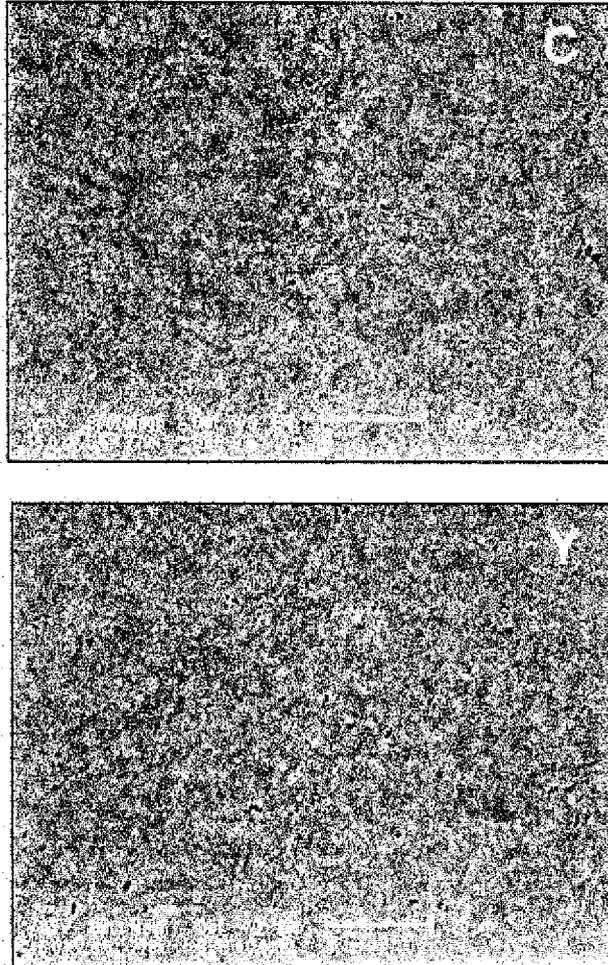


Figura 13: Superfície das amostras polidas, antes da oxidação. Área branca - matriz amorfa; área escura - nitreto de silício; pontos pretos - poros. (MEV com elétrons retroespalhados)

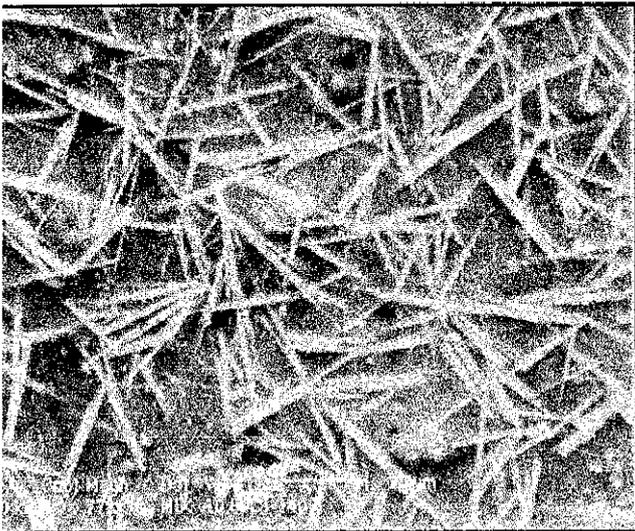
A única diferença entre as amostras C e Y, com relação à sílica, é a presença de raias de alta cristobalita ( JCPDS 4-359 ) na amostra C a 1400 °C ( Figura 16 ). A alta cristobalita é pouco comum a baixas temperaturas pois sofre transformação polimórfica entre 180 e 270 °C, passando à forma de baixa cristobalita. Alguns autores têm mostrado que esta forma de cristobalita pode ser estabilizada à temperatura ambiente pela ação dopantes catiônicos<sup>66,67</sup>. Acredita-se, por isso, que este efeito tenha sido causado pelos cátions presentes no CTR.

Figura 14: (Próximas páginas)

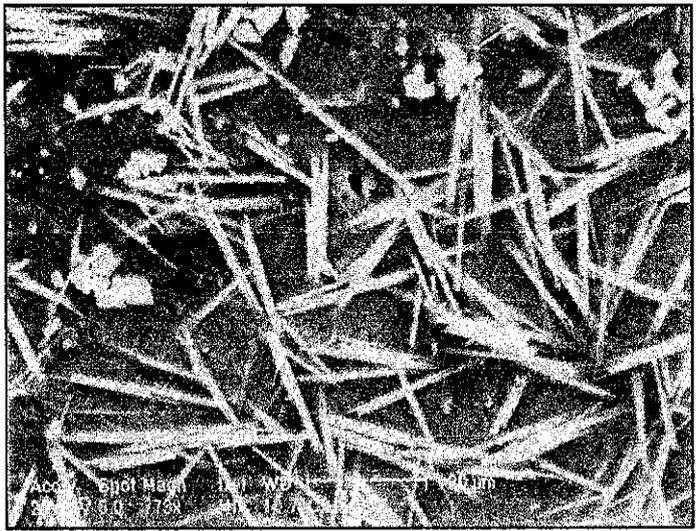
Desenvolvimento microestrutural da superfície oxidada da amostra C

(MEV com elétrons secundários e retroespalhados).

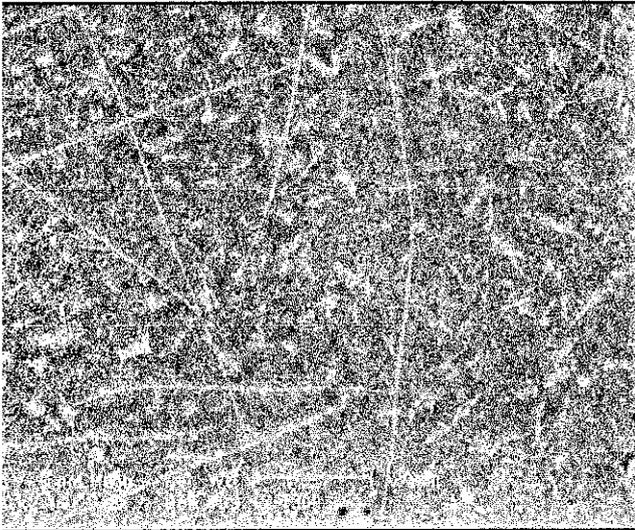
Todas as micrografias foram obtidas com o mesmo aumento.



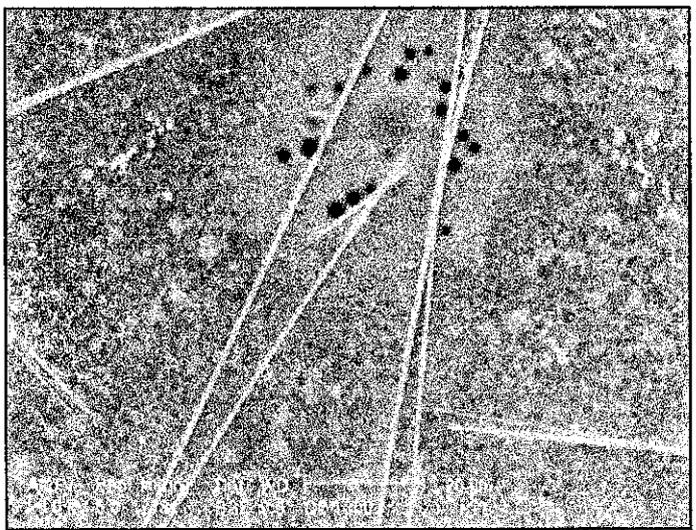
**C1-1400**



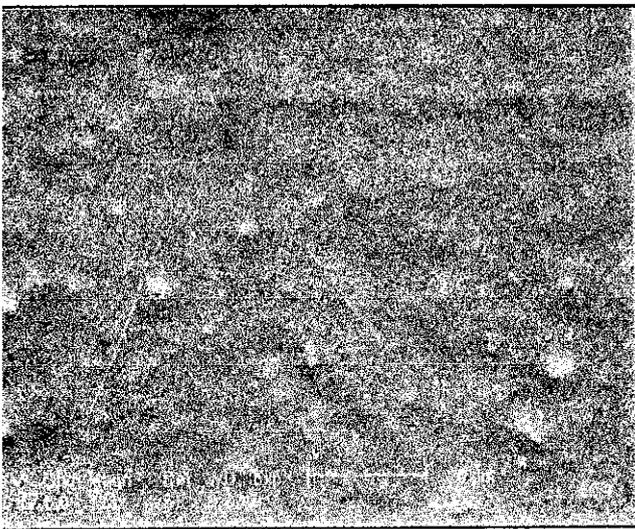
**C2-1400**



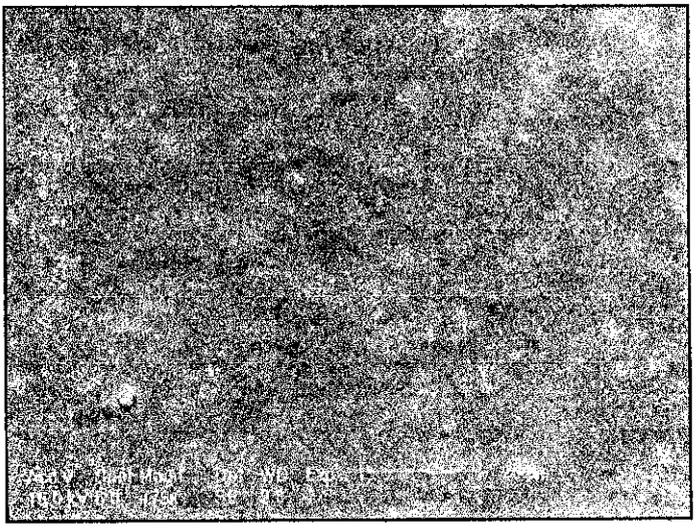
**C1-1300**



**C2-1300**



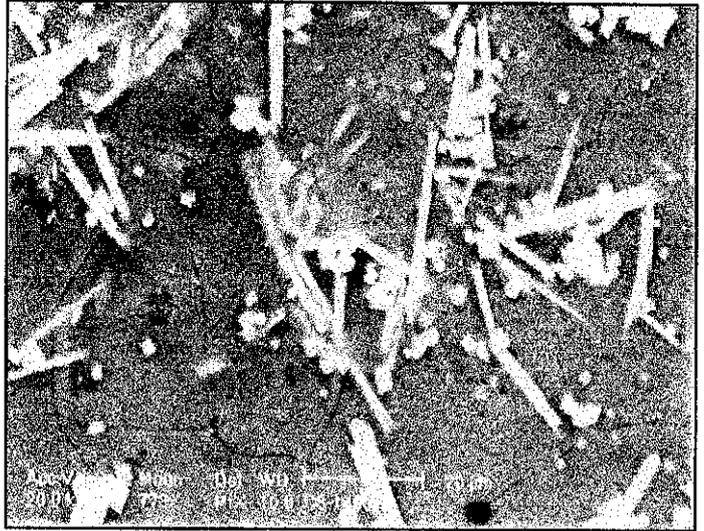
**C1-1200**



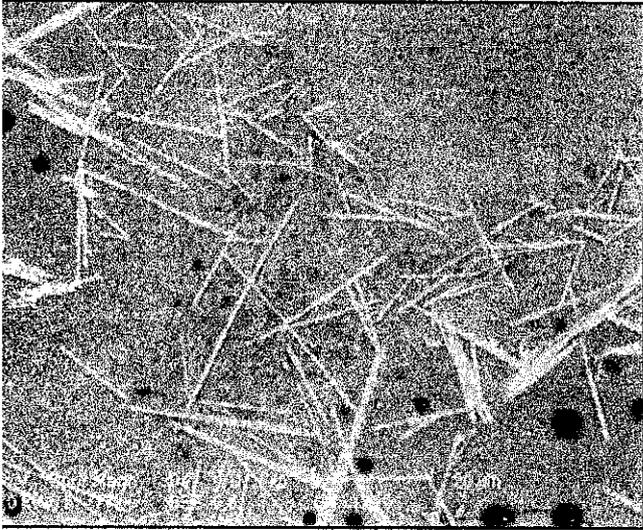
**C2-1200**



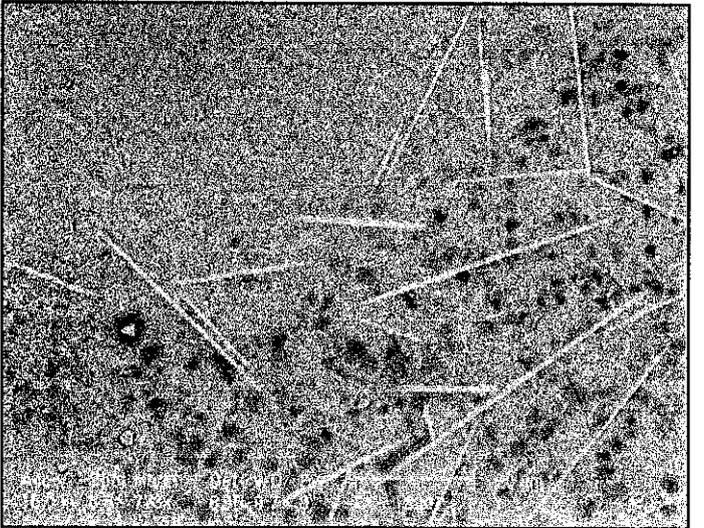
**C4-1400**



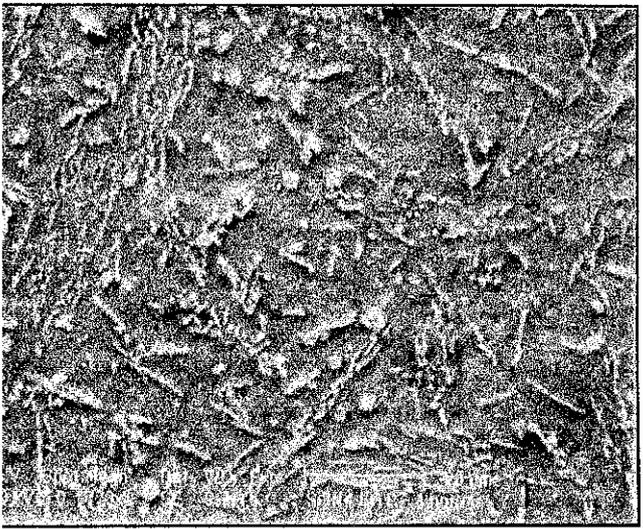
**C8-1400**



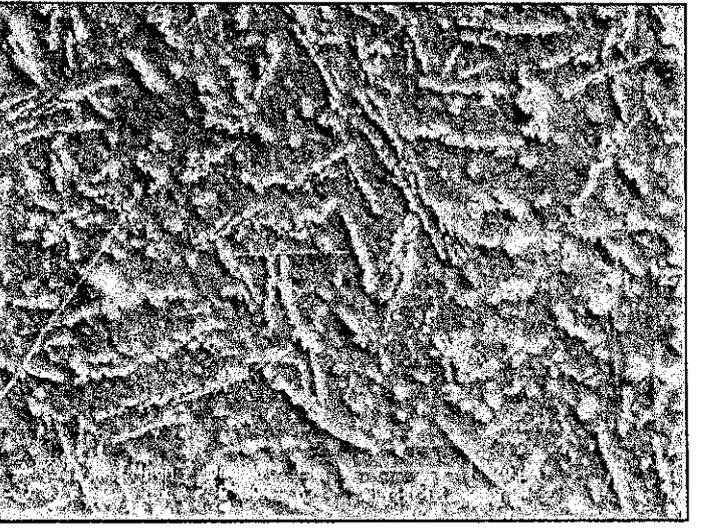
**C4-1300**



**C8-1300**



**C4-1200**



**C8-1200**

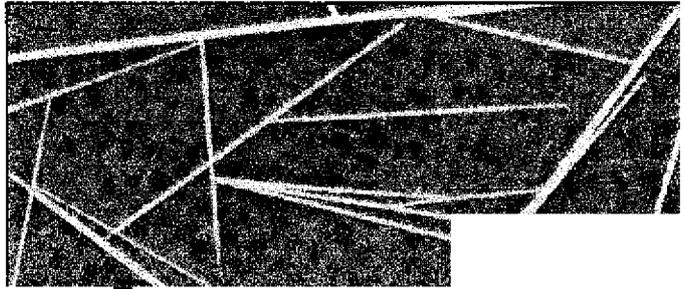
C16-1400

C32-1400

T F  
*İİBBBÊÊÊm*

IHHMHHNMMBMMHRHHI

IIIIII



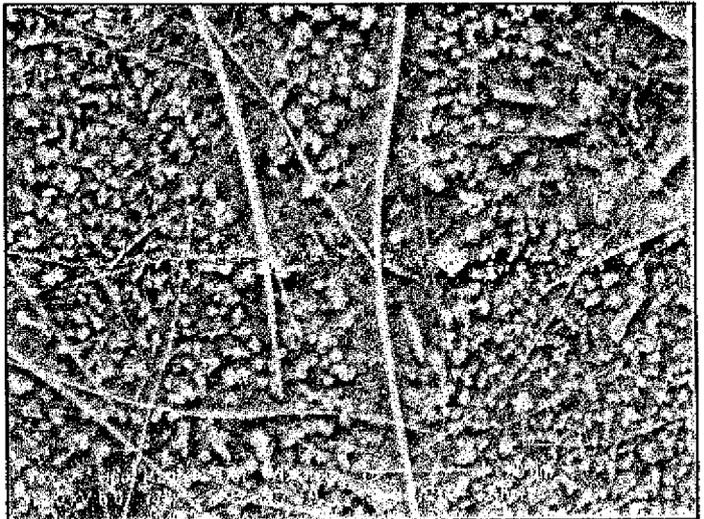
HÉ

C16-1300

C32-1300

Basili\*

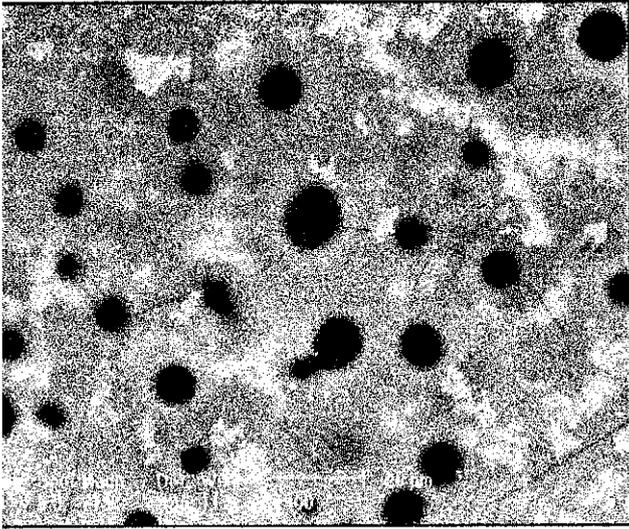
1 E M E



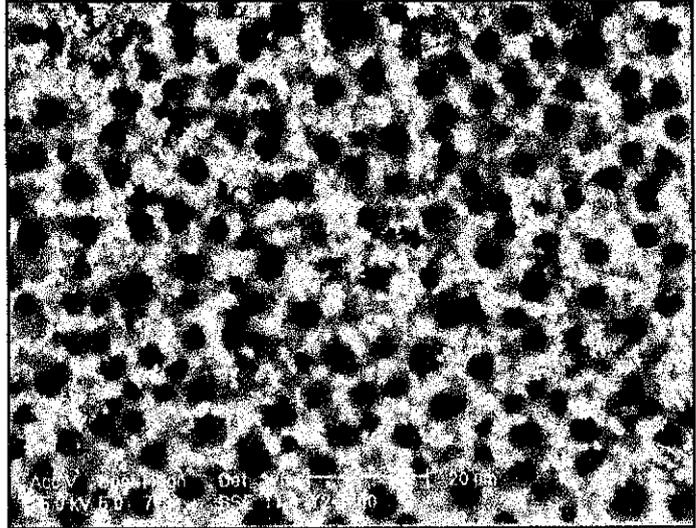
C16-1200

C32-1200

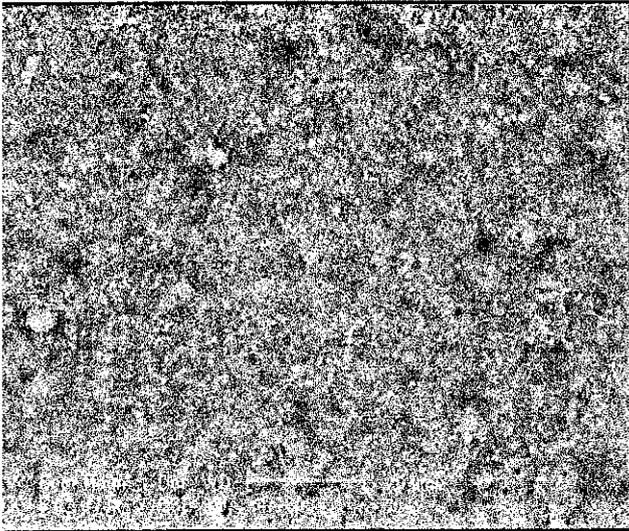
Figura 15: (Próximas páginas)  
Desenvolvimento microestrutural da superfície oxidada da amostra Y  
(MEV com elétrons secundários e retroespalhados ).  
Todas as micrografias foram obtidas com o mesmo aumento.



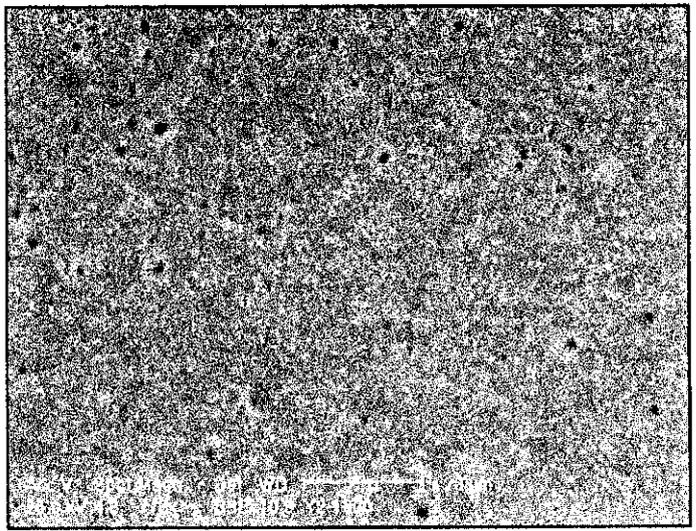
**Y1-1400**



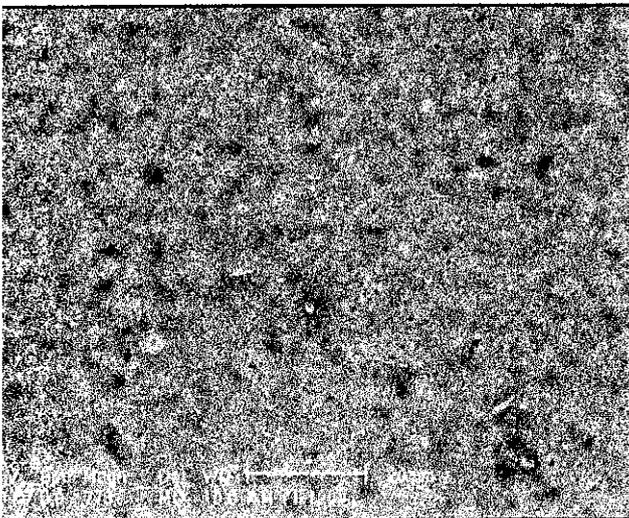
**Y2-1400**



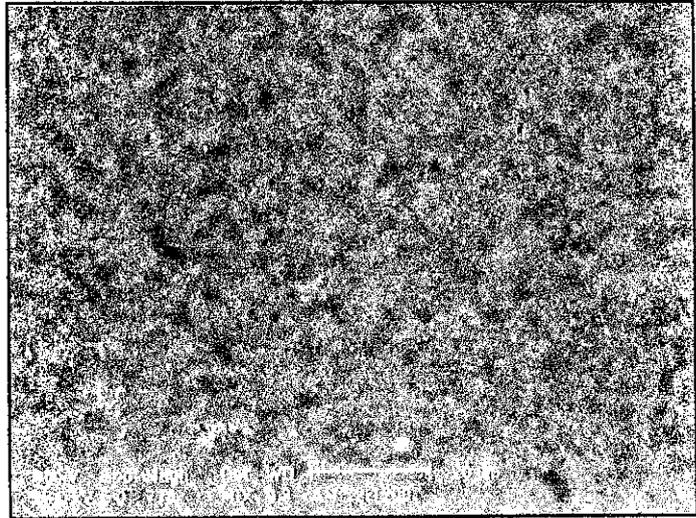
**Y1-1300**



**Y2-1300**



**Y1-1200**



**Y2-1200**



*m*

**#**

Y4-1400

YS-1400

µñjñ

*lk*

\* S 1: »

»

\* »

**Sil**

Y4-1300

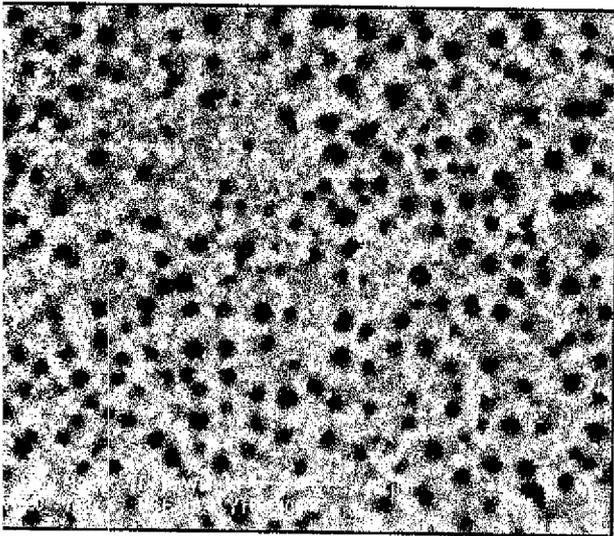
Y8-1300

*i\**

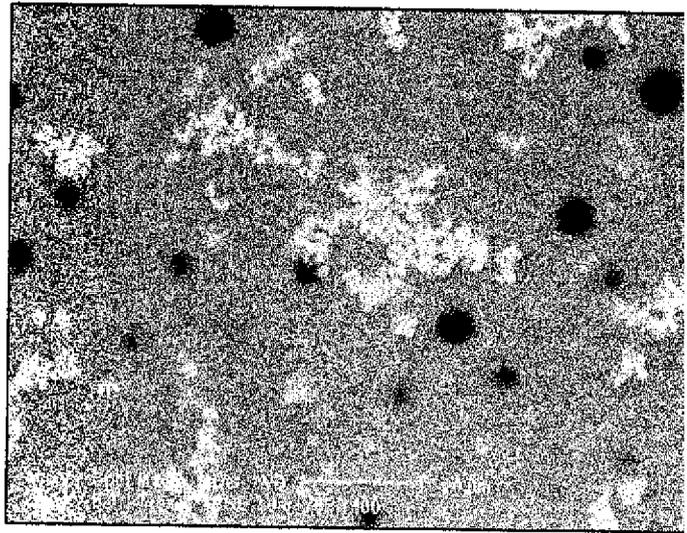
**WÊÊÊÊ**

Y4-1200

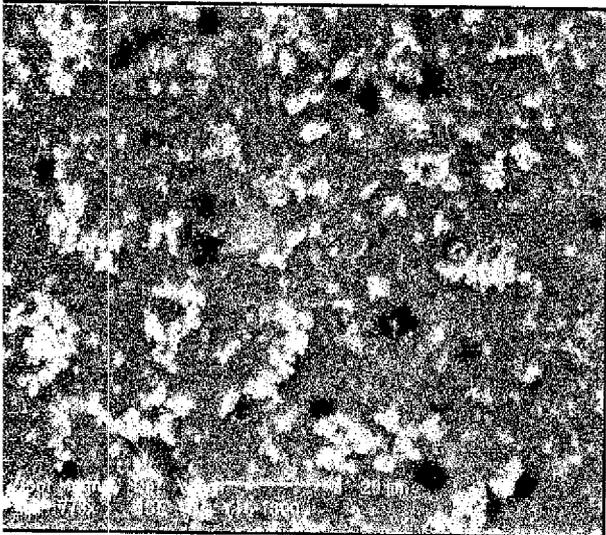
Y8-1200



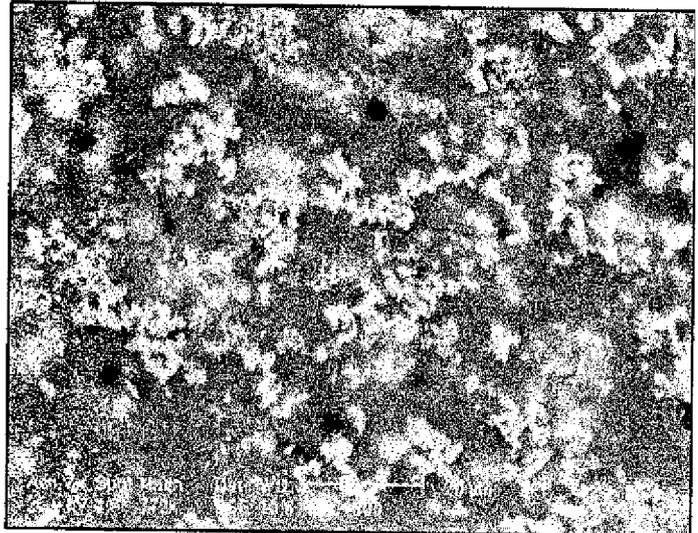
**Y16-1400**



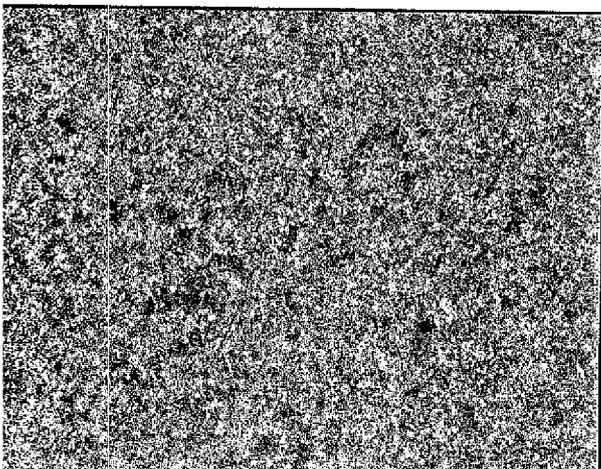
**Y32-1400**



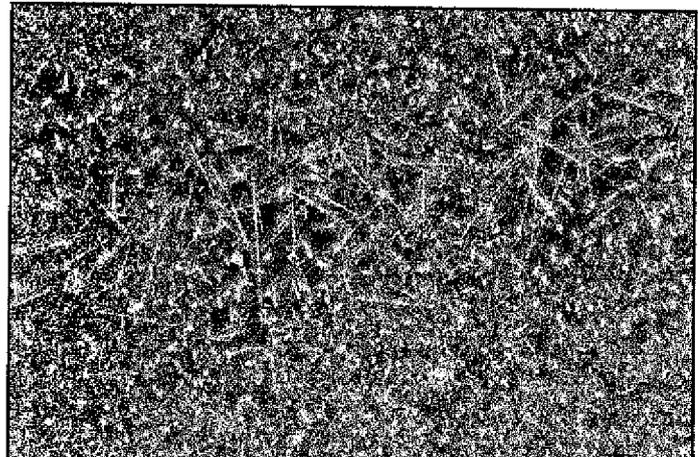
**Y16-1300**



**Y32-1300**



**Y16-1200**



**Y32-1200**

Figura 16: (Próximas páginas)

Difratogramas de raios X da superfície oxidada da amostra C.  
as curvas foram normalizadas em relação ao pico de maior intensidade.

**P** = P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

**a** = a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

**s'** = baixa cristobalita

**s''** = alta cristobalita

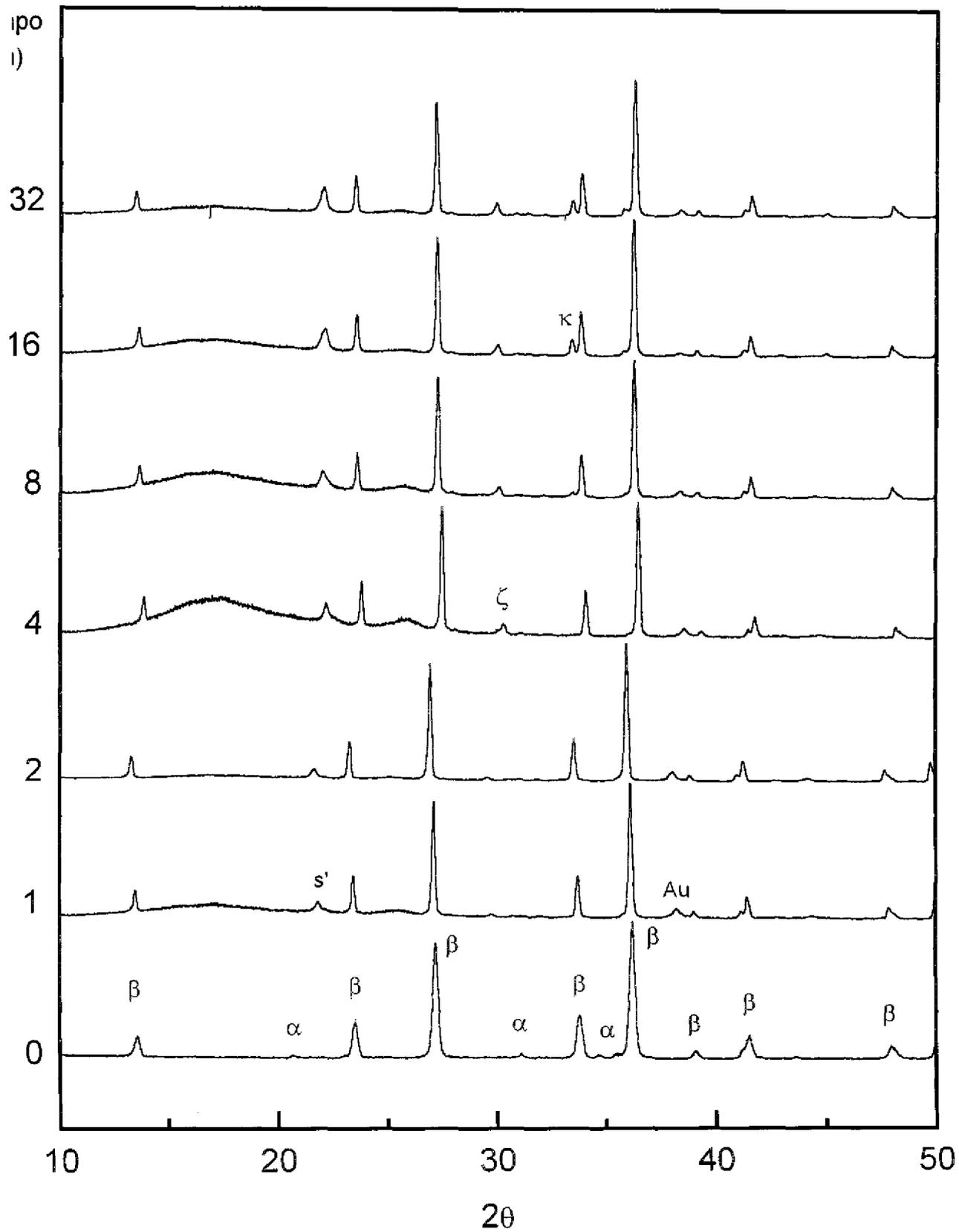
**C** = Y<sub>2</sub>SiA

**y** = Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ortorrómbico

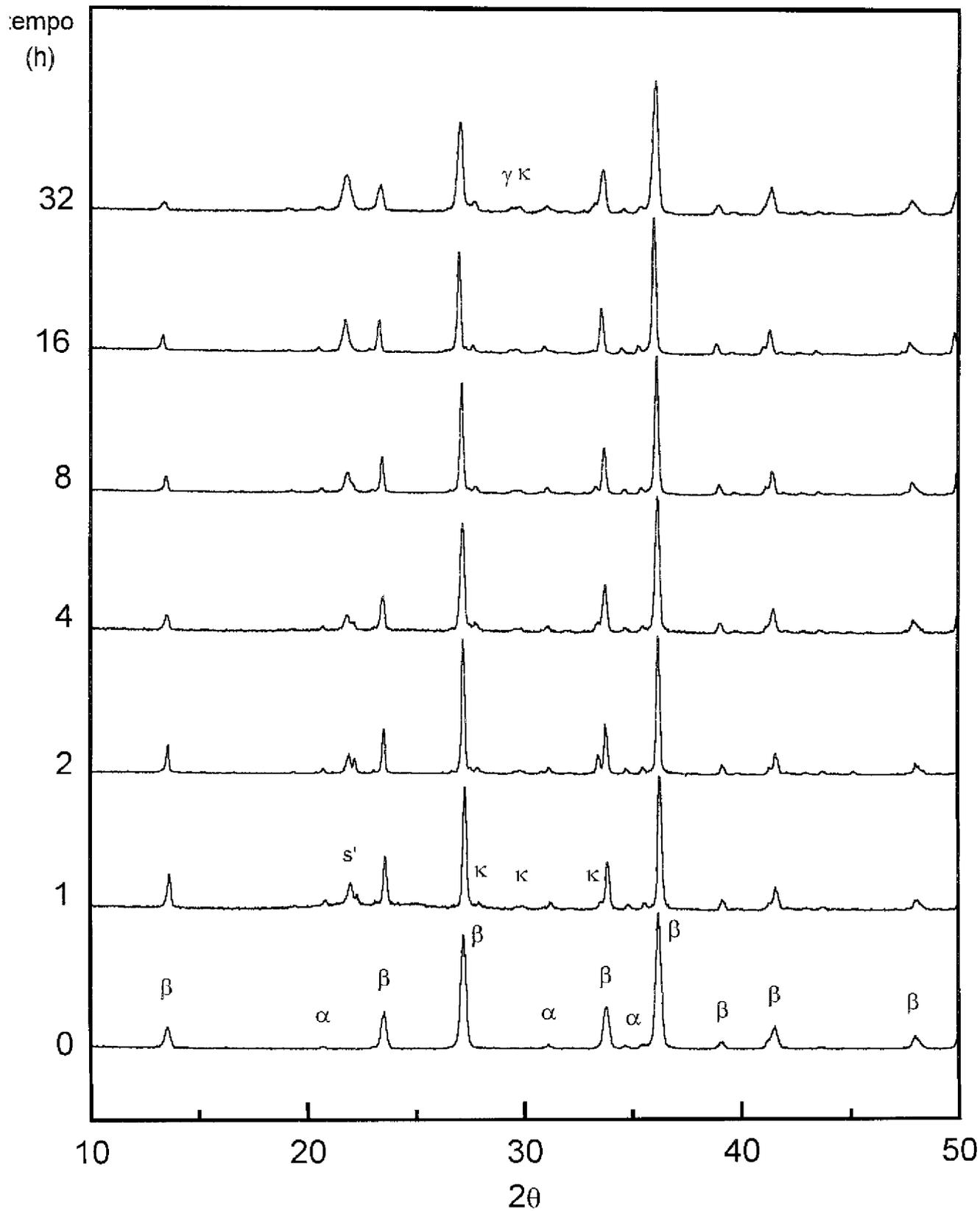
**K** = Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> monoclinico

**Au** = ouro (DRX realizado após MEV)

C 1200



# C 1300



C 1400

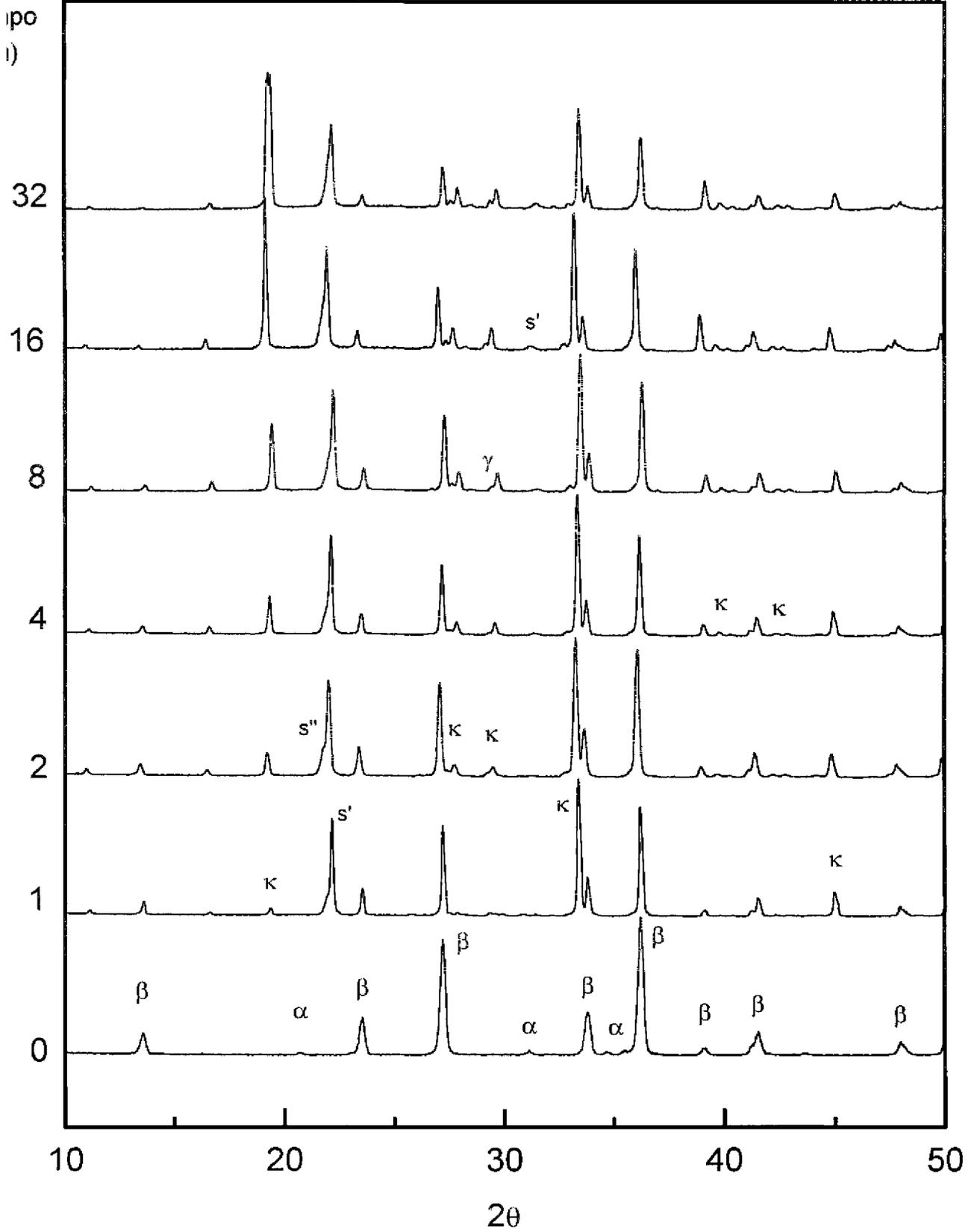


Figura 17: (Próximas páginas)

Difratogramas de raios X da superfície oxidada da amostra Y.

Todas as curvas foram normalizadas em relação ao pico de maior intensidade.

(3 = P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

s' = baixa cristobalita

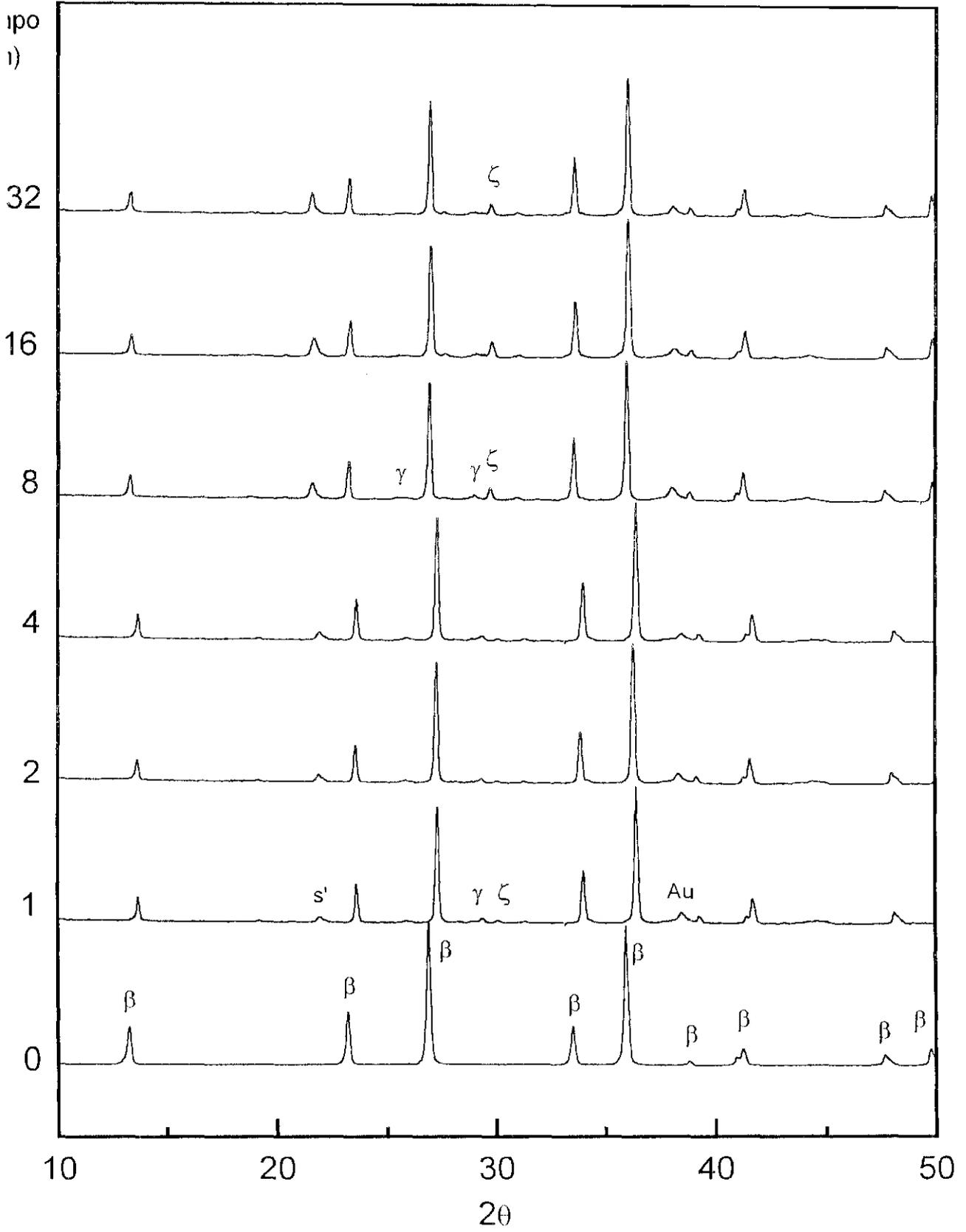
C = Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

y = Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ortorrômbico

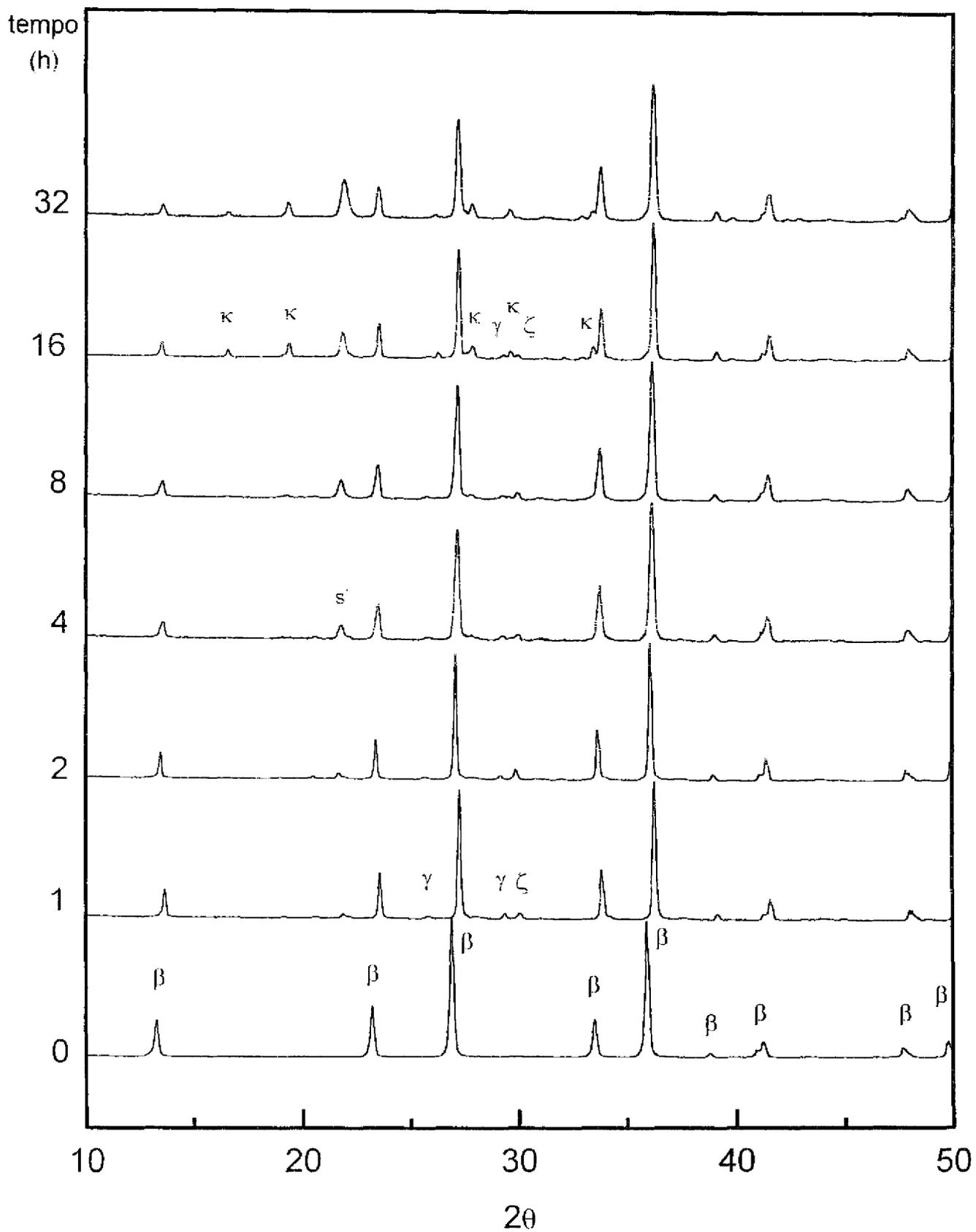
**K** = Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> monoclinico

Au = ouro (DRX realizado após MEV)

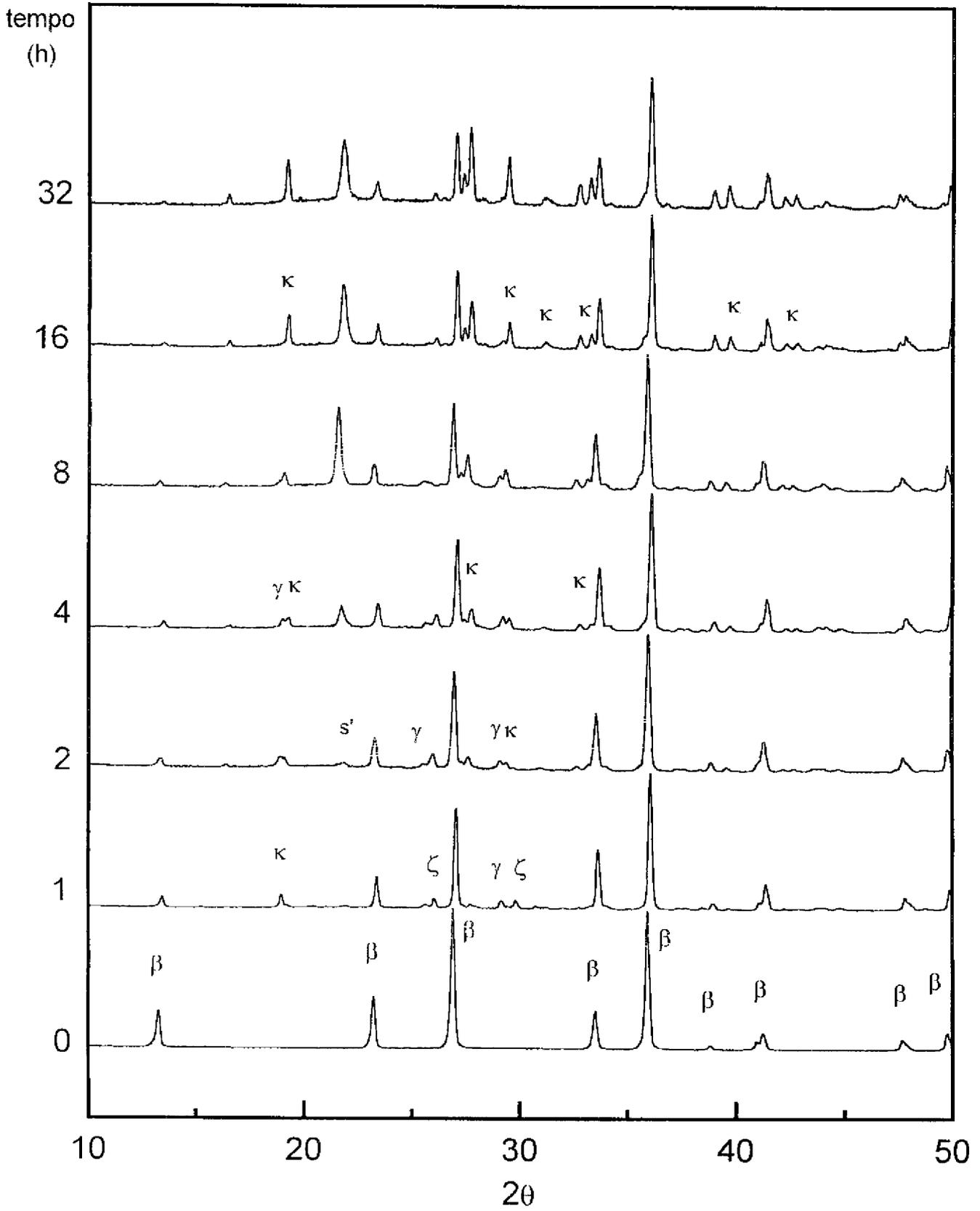
# Y 1200



# Y 1300



# Y 1400



Excetuando-se as fibras que aparecem em C16-1200 e C32-1200, as regiões brancas de todas as micrografias apresentam silício, ítrio e oxigênio em sua composição, conforme indicam as análises por EDS ( Figuras 18 e 19 ). A análise por DRX, Figuras 16 e 17, indica a presença de três formas polimórficas de  $Y_2Si_2O_7$ , cuja ocorrência parece depender mais da temperatura do que da composição das amostras<sup>58</sup>. Não havendo uma notação padronizada para identificação destes polimorfos, no presente trabalho serão utilizadas as letras gregas **K** para JCPDS 38-440, **γ** para JCPDS 45-42 e **Ç** para JCPDS 21-1459.

Para a amostra C, a comparação entre as micrografias e os difratogramas permite associar cada morfologia de grão a um polimorfo de  $Y_2Si_2O_7$ , conforme mostra a Tabela 12. Na Figura 16, C-1400, a raia de maior intensidade da fase **K** corresponde a [001], sendo que o JCPDS indica maior intensidade relativa em [021]. A morfologia desta fase passa da forma acicular ( C1-1400 ) para grandes cristais alongados ( C32-1400 ), alterando a intensidade relativa das raias, devido ao crescimento preferencial dos grãos.

Tabela 12: Morfologia das fases de  $Y_2Si_2O_7$  na amostra C (Figura 14)

Fase	Morfologia	Observadas em
<b>Ç</b>	grãos disformes e dendríticos	Cx-1200
<b>Y</b>	pequenos cristais laminares	C2-1400
<b>K</b>	cristais aciculares	C32-1300,C1-1400
	grãos alongados	C32-1400

As áreas circulares em preto aparecem quase que somente na amostra Y. Elas variam de pequenos pontos (  $Y_x-1200$  ) a grandes círculos (  $Y_x-1400$  ) sendo identificadas como poros e bolhas, formadas pela rápida liberação de nitrogênio na interface  $Si_3N_4/SiO_2$  devido a maior velocidade de reação apresentada por esta amostra. As várias morfologias de  $Y_2Si_2O_7$ , não podem ser distinguidas tão claramente devido a esta grande quantidade de poros e bolhas que dificultou o crescimento de grãos, em todas as temperaturas. A rede formada por estes vazios constitui um caminho de baixa energia para a difusão do oxigênio do ar até a interface de reação. A rápida difusão do oxigênio por este caminho pode, então, ser responsável pelo maior ganho de massa desta amostra.

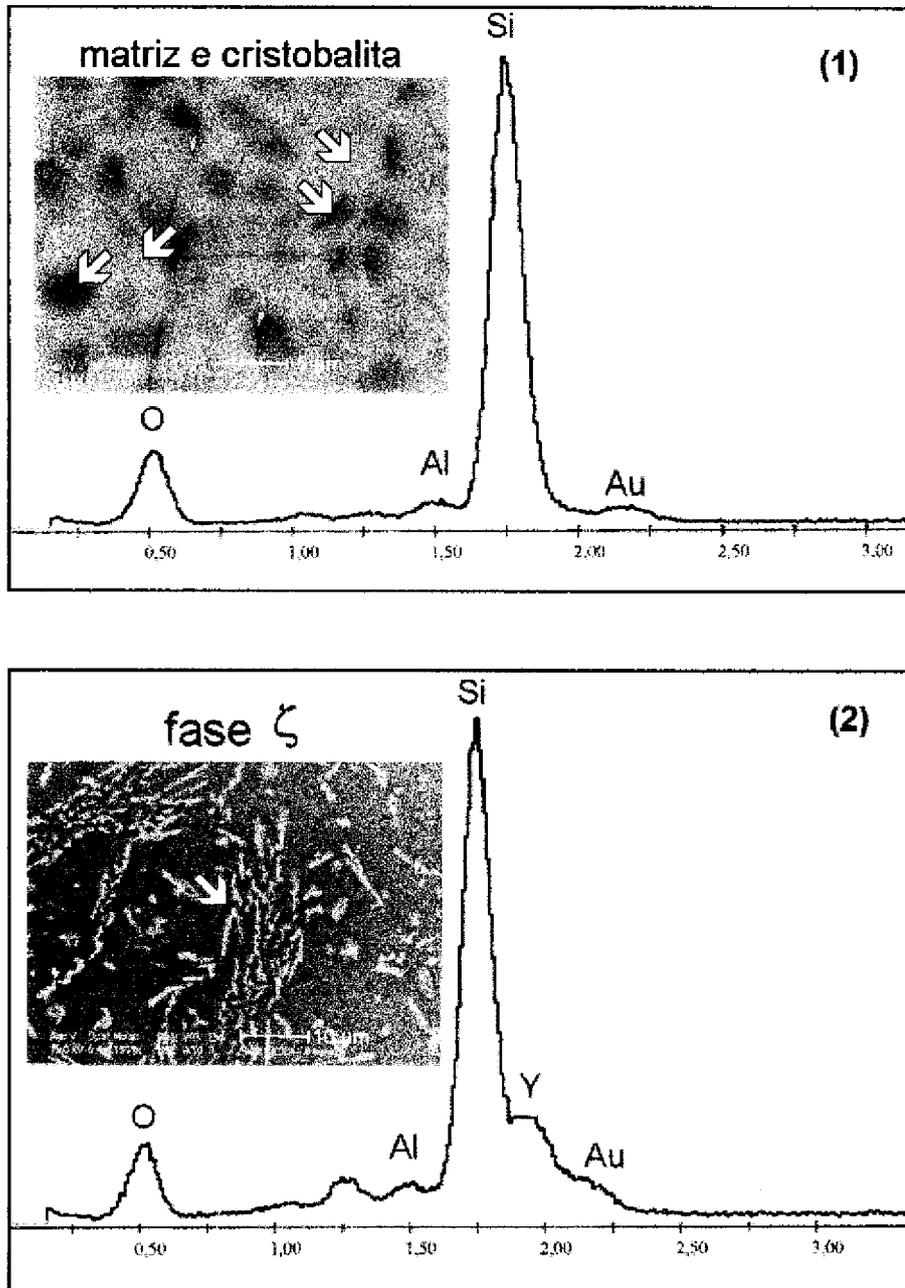
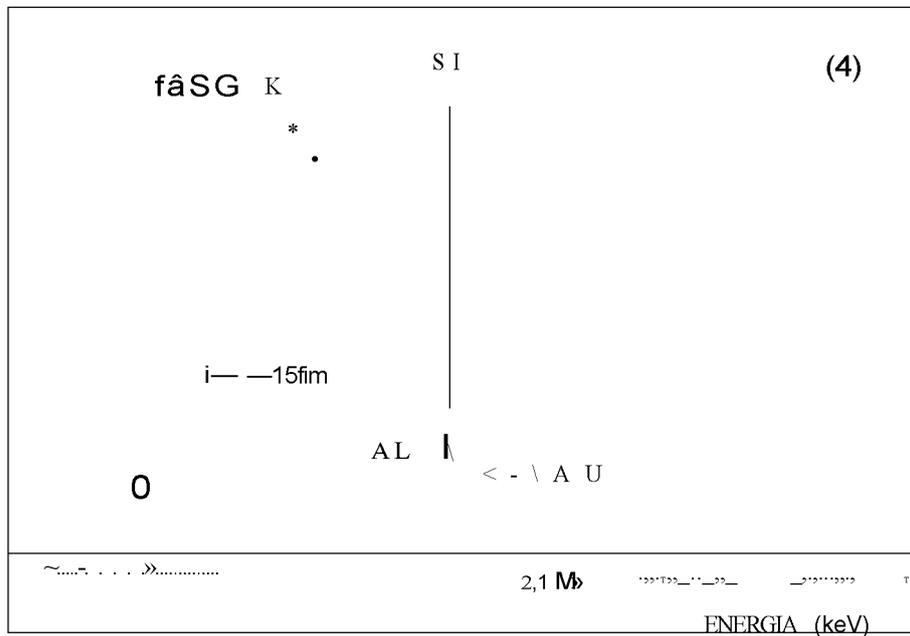
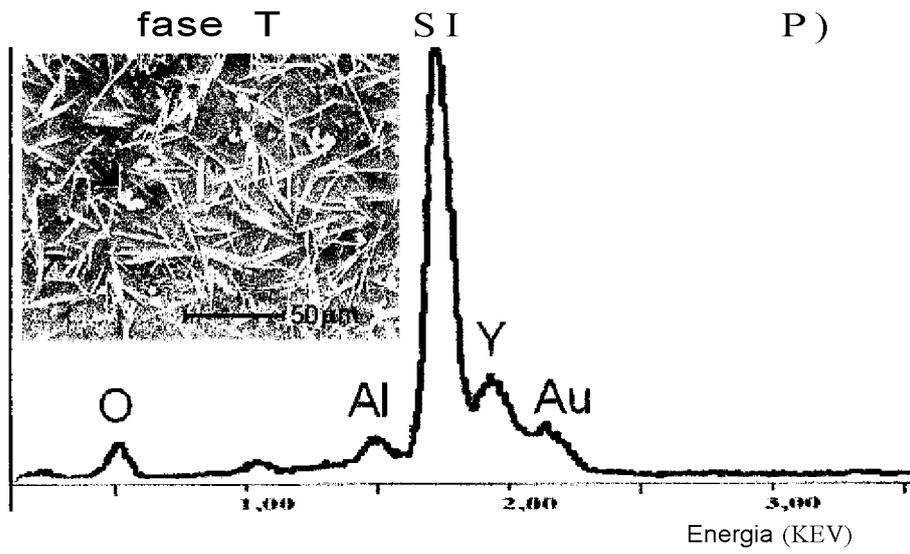


Figura 18: Análise química das fases ( E D S ).  
 (1) matriz e cristobalita ( C16-1300 )  
 (2) fase  $\zeta$  (C4-1200)



Figtra 19: Análise química das fases ( EDS )  
 (3) fase y (C2-1400)  
 (4) ÊtseK(C2-1300)

### 3.4. Mecanismo de Oxidação

As duas amostras, C e Y, apresentam energias de ativação iguais e velocidades de reação diferentes. As diferenças microestruturais da camada de óxido entre as duas amostras se devem, basicamente, à diferença de velocidade de reação. A amostra Y apresenta um caminho de alta difusividade para o oxigênio, devido à rede de poros na camada de óxido. Na amostra C, a difusividade do oxigênio deve ter sido menor, pois a camada de óxido se mostra mais compacta, sem porosidade excessiva (Figura 20). As energias de ativação calculadas não devem, portanto, se referir à difusão das espécies gasosas.

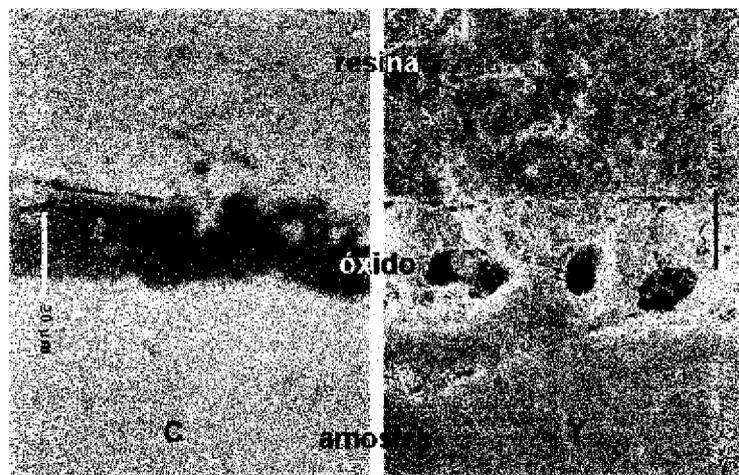


Figura 20 : Corte transversal das amostras C e Y, após oxidação a 400 °C por 32 horas ( MEV )

Pelo modelo de Clarke e Lange a energia de ativação está relacionada à difusão dos cátions dos contornos de grão para a camada de óxido. Neste caso, a baixa porosidade do óxido na amostra C poderia ser atribuída à solubilidade do nitrogênio no óxido.

Sun *et alii*<sup>68</sup> estudando vidros de Ln-Si-Al-O-N (Ln = terras raras) observaram que a solubilidade do nitrogênio em vidros contendo ítrio é de 30 eq%, aumentando para até 50 eq% com a utilização de outras terras raras ( Figura 21 ). Assim, o CTR poderia ter modificado as propriedades da camada de óxido, evitando a formação de poros, por aumentar a solubilidade do nitrogênio. Sem uma rede de poros, a difusão do oxigênio foi mais lenta e, com isso, o ganho de massa da amostra C foi relativamente menor. Entretanto, se o CTR

foi capaz de modificar as características microestruturais da camada de óxido, também deveria ter sido capaz de modificar a fase intergranular do nitreto de silício tornando-a mais refratária e diminuindo a difusividade dos íons metálicos. Conseqüentemente, a energia de ativação da amostra C deveria ter sido maior do que a da amostra Y<sup>53</sup>. Além disso, não foram identificadas outras terras raras na camada de óxido, além do ítrio.

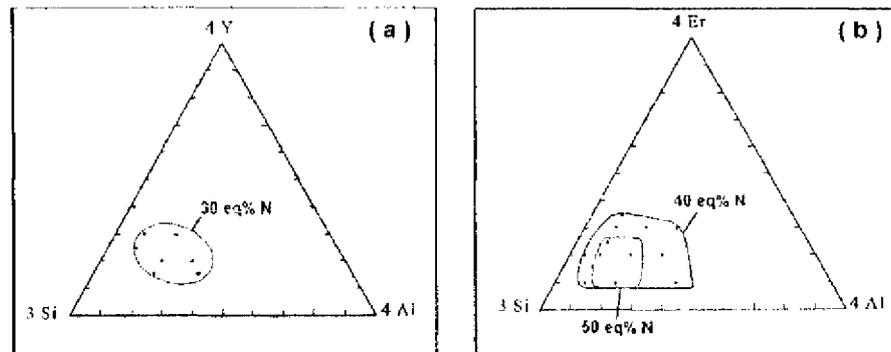


Figura 21 : Solubilidade do nitrogênio em aluminossilicatos de terras raras<sup>68</sup>. (a) Si-Al-Y; (b) Si-Al-Er

No modelo de Gogotsi e Backhaus-Ricoult a etapa lenta, a qual se refere a energia de ativação, é a dissolução do nitreto de silício na fase vítrea da camada de óxido. Termodinamicamente, esta etapa é igual nas duas amostras, o que explica as energias de ativação encontradas. Este modelo propõe também que, para que o nitreto de silício se dissolva é necessário que a fase vítrea penetre nos contornos de grão. Sendo a fase intergranular da amostra C mais refratária<sup>57,58</sup>, pela ação do CTR, a penetração do aluminossilicato foi dificultada, com conseqüente diminuição da velocidade de reação. Liberado mais lentamente, o nitrogênio pôde se difundir através do óxido sem a formação de bolhas ou poros. A baixa mobilidade das terras raras de pequeno raio iônico, não permitiu que as mesmas migrassem em quantidade detectável para o óxido, no período de tempo estudado.

Portanto, dos dois modelos disponíveis para oxidação de cerâmicas de nitreto de silício contendo aditivos de sinterização, o modelo de Gogotsi e Backhaus-Ricoult é o que melhor se ajusta aos resultados experimentais obtidos. O aspecto microestrutural mais importante no controle da cinética de oxidação é a viscosidade da fase intergranular, por dificultar a penetração do aluminossilicato nos contornos de grão do nitreto de silício.

## 4. CONCLUSÕES

Foi estudado comparativamente o processo de oxidação de duas cerâmicas de nitreto de silício, uma contendo óxido de ítrio e outra contendo um concentrado de terras raras com 89,5 % de óxido de ítrio.

Com base no ganho de massa pelas amostras a energia de ativação do processo foi de 291 kJ.moi<sup>-1</sup> para a amostra contendo concentrado e de 287 kJ.mor<sup>-1</sup> para a amostra contendo óxido de ítrio.

A velocidade de reação foi maior na amostra contendo óxido de ítrio, ocasionando a formação de bolhas e poros na camada de óxido. Na amostra contendo concentrado de terras raras a velocidade de reação foi menor, sem formação extensa de poros. Nas duas amostras foram identificados três polimorfos de  $Y_2Si_2O_7$ , sendo que na amostra contendo concentrado estes puderam ser diferenciados morfológicamente.

O mecanismo mais adequado aos resultados obtidos é o de Gogotsi e Backhaus-Ricoult, no qual a dissolução dos grãos de nitreto de silício pelo aluminossilicato é a etapa determinante da cinética. A oxidação do nitreto de silício fica caracterizada mais como corrosão a quente do que como reação gás-sólido. Determinar um mecanismo com precisão, entretanto, demandará uma quantidade maior de experimentos mais minuciosos e uma quantidade maior de amostras.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - JACK, K.H. Silicon Nitride, Sialons and Related Ceramics. In Kingery, W.D. (Ed.) *Ceramics and Civilization - High Technology Ceramics*, v. 3 p. 259-288
- 2 - POPPER, P. Applications of Silicon Nitride. In Hoffmann, M.J.; Becher, P.P.; Petzow, G. (Eds.) *Proceedings of the International Conference on Silicon Nitride-Based Ceramics* - Stuttgart, 1993. p. 719-723
- 3 - HASEGAWA, Y.T.; HIROTA, K.; OKAMURA, F. P.; TANAKA, H. Fundamentos do Processamento de Cerâmicas Covalentes. *Informativo do INT.* v. 20, n.41, p. 28-41, 1988
- 4- CHIANG, Y.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W.D. *Physical Ceramics*. John Wiley & Sons - 1997. ( MIT Series in Materials Science and Engineering )
- 5 - GOGOTSI, Y.G.; GRATHWOHL, G. Stress-Enhanced Oxidation of Silicon Nitride Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 76, n. 12, p. 3093-3104, 1993
- 6 - YAMADA, T.; Effects of Powder Characteristics on Sintering Behavior of Silicon Nitride. In Hoffmann, M.J.; Becher, P.F.; Petzow, G. (Eds.) *Proceedings of the International Conference on Silicon Nitride-Based Ceramics* - Stuttgart, 1993.
- 7 - KUNZ, K.P.; SARIN, V.K.; DAVIS, R.F.; BRYAN, S.R. Self-diffusion of Silicon-30 and Nitrogen-15 in a Phase Silicon Nitride. *Mater. Sci. Eng.*, n. A105/106 p. 47-54, 1988
- 8 - KIJIMA, K.; SHIRASAKI, S. Nitrogen Self-diffusion in Silicon Nitride. *J. Chem. Phys.*, v. 65, n. 7, p. 2668-2671, 1976
- 9 - MOULSON, A.J. Reaction-Bonded Silicon Nitride : Its Formation and Properties, *J. Mat. Sci.*, v.14, p.1017-1051, 1979
- 10 - NITAHARA, K. Mechanical Properties of Chemically Vapor Deposited Nonoxide Ceramics. *Ceramic Bulletin*, v. 63, n. 9, p. 1160-1163, 1984
- 11 - MOTOJIMA, S.; IWAMORI, N.; HATTORI, T. Chemical Vapour Deposition of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from a Gas Mixture of Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>. *J. Mat. Sci.*, v. 21, p. 3836-3842, 1986
- 12 - MORIYOSHI, Y.; FUTAKI, M.; EKINAGA, N.; NAKATA, T. Sintering and Microstructure of Silicon Nitride Prepared by Plasma CVD , *J. Mat. Sci.*, v. 27, p. 4477-4482, 1992

- 14 - MITOMO, M. Thermodynamics, Phase Relations and Sintering Aids of Silicon Nitride. In Somiya, S. *Silicon Nitride* - 7, 1990
- 15 - NEGITA, K. Effective Sintering Aids for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics. *J. Mat. Sci. Lett*, v. 4, p. 755-758, 1985
- 16 - YANAI, T.; ISHIZAKI, K. Influence of Oxygen Impurity Content on the Surface Oxidized Layer Thickness of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Powders. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, v. 103, n. 7, p. 746-748, 1995
- 17 - CINIBULK, M.K.; THOMAS, G.; JOHNSON, S.M. Fabrication and Secondary-Phase Crystallization of Rare-Earth Disilicate-Silicon Nitride Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 75, n. 8, p. 2037-2043, 1992
- 18 - CINIBULK, M. K.; THOMAS, G.; JOHNSON, S. M. Strength and Creep Behavior of Rare-Earth Disilicate-Silicon Nitride Ceramics *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 75, n. 8, p. 2050-2055, 1992
- 19 - RICHERSON, D. W. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design*. New York, N.Y.: Marcel Dekker, 1982
- 20 - VAUGHN, W.L.; MAAHS, K.G. Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, n. 6, p. 1540-1543, 1990
- 21 - NICKEL, K.G. Corrosion of Non-Oxide Ceramics. *Ceram. International* n. 23, p. 127-133, 1997
- 22 - DEAL, B.E.; GROVE, A.S. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *J. Appl. Phys.*, v. 36, p. 3770-3778, 1965
- 23 - HANNAY, N.B. (Ed.) *Treatise on Solid State Chemistry* : Reactivity of Solids, v. 4, Plenum, 1976
- 24 - MOCAER, D.; CHOLLON, G; PAILLER, R.; FILIPUZZI, L.; NASLAIN, R. Si-C-N Ceramics with a High Microstructural Stability Elaborated from the Pyrolysis of New Polycarbosilazane Precursors. *J. Mater. Sci.*, v. 28, p. 3059-3068, 1993
- 25 - SINGHAL, S.C. Thermodynamics and Kinetics of Oxidation of Hot-Pressed Silicon Nitride. *J. Mater. Sci.*, v. 11, p. 500-509, 1976
- 26 - GLASSTONE, S.; LAIDLER, K.J.; EYRING, H. *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, 1941
- 27 - MOORE, J.W.; PEARSON, R.G. *Kinetics and Mechanism*, John Wiley & Sons 1981

- 28 - 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
- 29 - PERSSON, J.; KALL, P.; NYGREN, M. Interpretation of Parabolic and Nonparabolic Oxidation Behavior of Silicon Oxynitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 75, n. 12, p. 3377-3384, 1992
- 30 - CASTRO, F.; ECHEBERRIA, J.; FUENTES, M. High-Temperature Oxidation Resistance and Microstructure of the Oxide Films in Silicon Nitride Ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.* v. 11, p. 101-105, 1992
- 31 - OGBUJI, L.U. J.T.; OPILA, E.J. A Comparison of the Oxidation Kinetics of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *J. Electrochem. Soc.* v. 142, n. 3, p. 925-930, 1995
- 32 - DU, H.; TRESSLER, R.E.; SPEAR, K.E. Thermodynamics of the Si-N-O System and Kinetic Modeling of Oxidation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Electrochem. Soc.*, v. 136, n. 11, p. 3210-3215, 1989
- 33 - OGBUJI, L.U.J.T.; SMIALEK, J.L. Evidence from Transmission Electron Microscopy for an Oxynitride Layer in Oxidized Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *J. Electrochem. Soc.* v. 138, n. 10, p. L51-L53, 1991
- 34 - OGBUJI, L.U.J.T., Oxidation Instability of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Following Thermal Excursions. *J. Electrochem. Soc.* v. 138, n. 10, p. L53-L56, 1991
- 35 - DU, H.; TRESSLER, R.E.; SPEAR, K.E.; PANTANO, CG Oxidation Studies of Crystalline CVD Silicon Nitride, *J. Electrochem. Soc.* v. 136, n. 5, p. 1527-1535, 1989
- 36 - LUTHRA, K.L. A Mixed Interface Reaction/Diffusion Control Model for Oxidation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *J. Electrochem. Soc.* v. 138, n. 10, p. 3001-3007, 1991
- 37 - OGBUJI, L.U.J.T. Role of Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O in the Passive Oxidation of Chemically-Vapor-Deposited Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 75, n. 11, p. 2995-3000, 1992
- 38 - OGBUJI, L.U.J.T. The SiO<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Interface, Part II: Permeation and Oxidation Reaction. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 78, n. 5, p. 1279-1283, 1995
- 39 - SHELDON, B.W. Silicon Nitride Oxidation Based on Oxynitride Interlayers with Graded Stoichiometry. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 79, n. 11, p. 2993-2996, 1996
- 40 - JACOBSON, N.S. Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 76, n. 1, p. 3-28, 1993
- 41 - BABINI, G.N.; BELLOSI, A.; VICENZINI, P. Oxidation of Silicon Nitride Hot Pressed with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MgO. *J. Mater. Sci.*, v. 18, p. 231-244, 1983

- 42 - KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. *Introduction to Ceramics*. 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, 1976
- 43 - SWAIN, M.V. Structure and Properties of Ceramics. In CAHN, R.W.; HAASEN, P.; KRAMER, E.J. *Materials Science and Technology* : A Comprehensive Treatment, v. 11. VCH, 1994
- 44 - ECHEBERRIA, J.; CASTRO, F. Oxidation of Silicon Nitride Sintered with Ceria and Alumina. *Mater. Sci. Tech.* v. 6, p. 497-503, 1990
- 45 - KLEMM, H.; TANGERMANN, K.; SCHUBERT, C; HERMEL, W. Influence of Molybdenum Silicide Additions on High-Temperature Oxidation Resistance of Silicon Nitride Materials. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 79, n. 9, p. 2429-2435, 1996
- 46 - O'MEARA, C; SJÖBERG, J. Transmission Electron Microscopy Investigation of the Oxidation of Hot Isostatically Hot Pressed Silicon Nitride with and without Sintering Aids. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 80, n. 6, p. 1491-1500, 1997
- 47 - BACKHAUS-RICOULT, M.; GOGOTSI, Y.G. Identification of Oxidation Mechanisms in Silicon Nitride Ceramics by Transmission Electron Microscopy Studies of Oxide Scale. *J. Mater. Res.* v. 10, n. 9, p. 2306-2321, 1995
- 48 - BISWAS, S.K.; MUKERJI, J.; DAS, P.K. Oxidation of Silicon Nitride Sintered with Ytria and Magnesia Containing Nitrogen Rich Liquid. *Key Engineering Materials*, v. 89/91, p. 271-274, 1994
- 49 - CASTRO, F.; ECHEBERRIA, J.; FUENTES, M. High-Temperature Oxidation Resistance and Microstructure of the Oxide Films in Silicon Nitride Ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.* v. 11, p. 101-105, 1992
- 50 - 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
- 51 - GE, C.C.; LIU, W.S. XIA, Y.L.; CHEN, L.M. Oxidation Behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-ZrN-AlN Ceramics. *Key Engineering Materials*, v. 89/91, p. 307-302, 1994
- 52 - VOMACKA, P. Influence of ZrO<sub>2</sub> Addition on the Crystallization of Yttrium Oxynitride Glasses to Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-Based Glass Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* v. 17 p. 615-622, 1997
- 53 - GUHA, J.P.; GOURSAT, P.; BILLY, M. Hot-Pressing and Oxidation Behaviour of Silicon Nitride with Ceria Additive. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 63, n. 1/2, p. 119-120, 1980
- 54 - MOELLER, T. The Lanthanides. In TROTMAN-DICKENSON, A.F. (Ed.) *Comprehensive Inorganic Chemistry*, v. 4 Pergamon, 1973

- 55 - 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
- 56 - MIEKOWSKI, D.M.; SANDERS, W.A. Oxidation of Silicon Nitride Sintered with Rare-Earth Oxide Additions. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 68, n. 7, p. C160-C163, 1985
- 57 - MURAKAMI, Y.; YAMAMOTO, H. Properties of Oxynitride Glasses in the Ln-Si-Al-O-N Systems (Ln=Rare Earth). *J. Ceram. Soc. Japan*, v. 102, n. 3, p. 231-236, 1994
- 58 - CHOI, H.; KIM, Y.; LEE, J. High Temperature Strength and Oxidation Behaviour of  $Er_2Si_2O_7$ - $Si_3N_4$  Ceramics. *J. Mater. Sci. Lett* v. 15, p. 282-284, 1996
- 59 - HIROSAKI, N.; AKIMUNE, Y.; OGASAWARA, T.; OKADA, A. Effect of Additive Amount on Oxidation of  $Y_2O_3$ - $Nd_2O_3$ -Doped Silicon Nitride. *J. Mater. Sci. Lett.* v. 10, p. 753-755, 1991
- 60 - LEWIS, M.I.; BARNARD, P. Oxidation Mechanisms in Si-Al-O-N Ceramics. *J. Mater. Sci.* v. 15, p. 443-448, 1980
- 61 - WANG, P.S.; HSU, S.M.; MALGHAN, S.G. WITTBERG, T.N. Surface Oxidation Kinetics of  $Si_3N_4$ -4% $Y_2O_3$  Powders Studied by Bremsstrahlung-Excited Auger Spectroscopy." *J. Mater. Sci.* v. 26, p. 3249-3252, 1991
- 62 - KOMEYA, K.; HARUNA, Y.; MEGURO, T.; KAMEDA, T.; ASAYAMA, M. Oxidation Behaviour of Sintered  $Si_3N_4$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  System. *J. Mater. Sci.* v. 27, p. 5727-5734, 1992
- 63 - ROCHA, J.C. *Estudo da Influência das Características do Pó de Nitreto de Silício Sobre a Sinterabilidade e Propriedades Mecânicas do Sinterizado.* São Paulo : 1994. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
- 64 - ESCOTE, M.T.; BRESSIANI, A.H. A.; BRESSÍANI, J.C. Estudo da Densificação do  $\beta$ -Sialon com Adição de Concentrados de ítria. In 39º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Junho, 1995. *Anais...*
- 65 - MIRAI, T.; NIIHARA, K.; GOTO, T. Oxidation of CVD  $Si_3N_4$  at 1550° to 1650°C. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 63, n. 8, p. 419-424, 1980
- 66 - GOGOTSI, Y.G.; GRATHWOHL, G. Stress-Enhanced Oxidation of Silicon Nitride Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 76, n. 12, p. 3093-3104, 1993
- 67 - SALTZBERG, M.A.; BORS, S.L.; BERGNA, K.; WINCHESTER, S.C. Synthesis of Chemically Stabilized Cristobalite. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 75, n. 1, p. 89-95, 1992

- 68 - SUN, W.Y.; TU, H.Y.; WANG, P.L.; YAN, D.S. Nitrogen-Rich Liquid Phase Regions in the Ln-Si-Al-O-N (Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, Er and Yb) Systems. *J. Em. Ceram. Soc.* v. 17, p. 789-796, 1997
- 69 - WANG, C; PAN, X.; HOFFMANN, M.J.; CANNON, R.M.; RÜHLE, M. Grain Boundary Films in Rare-Earth-Glass-Based Silicon Nitride. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 79, n. 3, p. 788-792, 1996
- 70 - TOROPOV, NA. System  $Y_2O_3$ - $SiO_2$ . In: LEVIN, E.M.; ROBBINS, CR.; McMURDIE, HF. *Phase Diagrams for Ceramists*. Supplement, p. 107, 1969 The American Ceramic Society, Columbus, OH.



*ipen*

*comissão nacional de energia nuclear  
instituto de pesquisas energéticas e nucleares*

Travessa "R" n° 400 - Cidade Universitária CEP: 05608-800

SAO PAULO - São Paulo - Brasil

Fone (011) 816-9000 - Fax (011) 212-3646

O Ipen é uma autarquia vinculada a Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico e Turismo do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela **Comissão Nacional** de Energia Nuclear, **órgão** do Ministério da Ciência e Tecnologia, e a sua sede está localizada em São Paulo.

---