

OBTENÇÃO DE NANOPARTICULAS DE DISSILICATO DE ÍTRIO A PARTIR DE GEL-OXALATO

S. Mello Castanho, M. Díaz*, C.J. Serna*, J.S.Moya*
IPEN-CNEN/SP - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – São Paulo
Trav. R, 400 – Campus USP – CEP 05508-900, São Paulo/SP – Brasil.
Email.srmello@net.ipen.br

* ICMN/CSIC – Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Cantoblanco, 28049, Espanha

Resumo

O $\text{Si}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ é encontrado normalmente, como fase secundária nos contornos de grãos do nitreto de silício sinterizado, quando se utiliza óxido de ítrio como aditivo de sinterização. A literatura mostra que, ocorre um significativo aumento nas propriedades mecânicas do nitreto de silício, quando as composições empregadas para a sinterização, apresentam uma relação molar de 2:1, ou seja, coincidem com a linha de compatibilidade do sistema $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Deste modo, o estudo da estabilidade do silicato de ítrio em altas temperaturas, poderá contribuir para o esclarecimento da performance de cerâmicas à base de nitreto de silício em temperaturas elevadas. Neste trabalho, é apresentada uma rota para a preparação de nanopartículas de dissilicato de ítrio. O método consiste em reagir $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ com TEOS em relações molares adequadas de forma a se obter um complexo na forma de gel, composto pelos dois cátions, Si e Y, numa relação de 1:1. A partir da calcinação deste precursor, obteve-se um pó cristalino, desaglomerado, de proporções nanométricas ($\approx 40\text{nm}$) de $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Abstract

$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ generally is found as secondary phase at grain boundary of sintered Si_3N_4 when Y_2O_3 was used as sintering additive. The literature has shown that an improvement in the high-temperature mechanical properties of sintered Si_3N_4 ceramic occurs when Y_2O_3 as sintering additive was used with a 2:1 molar ratio of $\text{SiO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ placing the composition directly on the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ tie line. In this order, a knowledge of the stability at high-temperature of this particular compound will shed light on the high temperature performance of Si_3N_4 -based materials. In the present work a method for synthesis of $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ nanoparticles is reported. The method consists in the reaction of $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ and TEOS in the adequate molar ratio to form a precursor complex gel composed by two cations Si and Y in the 1:1 ratio. From the precursor a crystalline nanosize ($\sim 40\text{ nm}$) powder of $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ is obtained at 1065°C .

Introdução

Devido às suas excelentes propriedades a altas temperaturas, tais como um coeficiente linear de expansão térmica e boa resistência ao choque térmico, o Si_3N_4 se destaca como um dos materiais mais adequados para aplicações estruturais em altas temperaturas, como em componentes para turbinas a gás. Entretanto, por apresentar um baixo coeficiente de difusão, tanto nos contornos de grão como ao longo do material, o Si_3N_4 é geralmente sinterizado com o auxílio dos aditivos de sinterização. Estes aditivos, reagem com a sempre presente camada de óxido na superfície das partículas do Si_3N_4 formando uma fase líquida eutética. O líquido formado irá favorecer os mecanismos de dissolução e reprecipitação do Si_3N_4 promovendo, deste modo, a densificação do material. Como consequência, a peça cerâmica resultante apresentará uma fase amorfa nos contornos de grãos a qual é a responsável pela perda de resistência mecânica deste material em altas temperaturas. Ao se realizar a sinterização do Si_3N_4 utilizando Y_2O_3 como aditivo de sinterização com relações de composições coincidentes com a linha de compatibilidade em equilíbrio entre o Si_3N_4 e o $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, observou-se um significativo aumento na sua resistência à fratura até temperaturas da ordem de $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ^[1]. Durante o processo de sinterização, uma significativa quantidade de fase vítrea de composição $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ é formada nos contornos de grãos devido a oxidação do vidro Y-Si-O-N presente em tais regiões do material^[2]. A refratariedade desta fase, $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (p.f. = $1780\text{ }^\circ\text{C}$), auxilia no aumento da temperatura de uso do material antes que o ponto de amolecimento seja alcançado. Contudo, é necessário conhecer a sua estabilidade em altas temperaturas afim de se prever processos importantes tais como a devitrificação ou oxidação que pode resultar tanto em efeitos benéficos com em resultados indesejáveis^[3].

Vários grupos^[4-7] têm sintetizado e estudado a cristalização de vidros a partir do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, porém, um completo entendimento dos sistemas não foram ainda atingidos.

O dissilicato de ítrio tem sido sintetizado a partir de reações em estado sólido da mistura de SiO_2 e Y_2O_3 a $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, abaixo desta temperatura os óxidos não reagem em tempo razoável de aquecimento^[8]. Ito e Johnson sintetizaram o $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a partir de solução de ácido silícico e YCl_3 , mas esta rota requer uma exaustiva remoção do cátion sódio proveniente das soluções de Na_2SiO_3 , afim de se realizar uma determinação precisa das temperaturas de transição de fase^[9].

Neste trabalho é apresentado um método de síntese do $\text{Si}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ que consiste na reação entre $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ e TEOS formando um gel complexo, com a presença dos dois cátions, Si e Y, onde os campos de estequiometria coincide com $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ depois de calcinado.

Procedimento experimental

Neste estudo, utilizou-se como material de partida $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo, France), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS, 98% de pureza (Merk, Alemanha), $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99,5% de pureza (Merk, Alemanha) e 2-Propanol (Panreac, Espanha).

O método de síntese é apresentado no diagrama de blocos da Figura 1. O precursor obtido, foi estudado utilizando-se análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) até a temperatura de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de ar normal, estático a uma velocidade de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. (Seiko, SSC/5200). O

material utilizado como referência foi a alumina. Com o objetivo de acompanhar a formação do composto, uma parte da amostra foi calcinada até a temperatura de 900°C por 5 min. (veloc. aquec., 20°C/min), e analisada por difração de raios X, (DRX). Parte deste material continuou sob a análise de ATD-ATG, até a temperatura de 1200 °C. O material desta forma, foi estudado por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão (TEM, Jeol instrument, mod. 2000 FXII, a 200 kV).

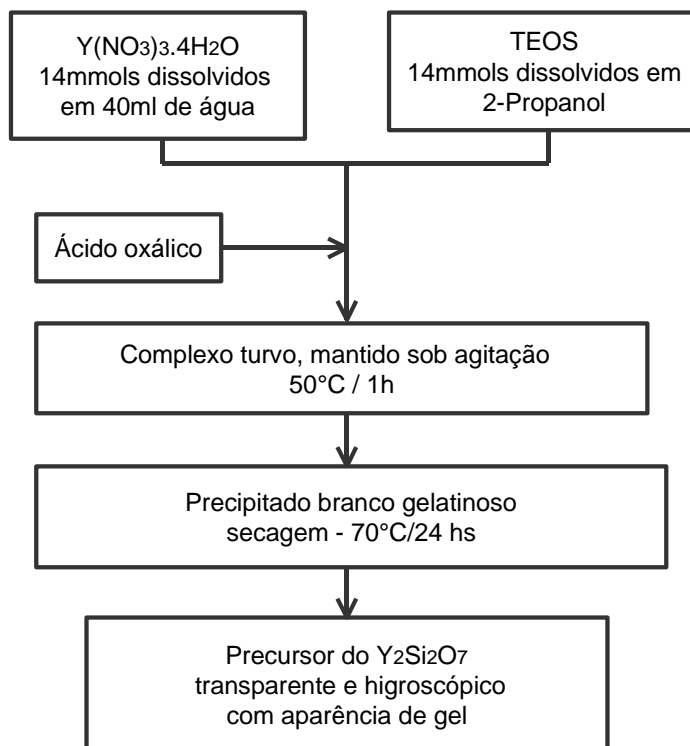


Figura 1 Diagrama de blocos do método de preparação do precursor para a síntese de $Y_2Si_2O_7$.

Resultados e Discussões

A sequência de reação apresentada no diagrama de blocos da Figura 1 conduz à formação de um precursor na forma de gel transparente, o qual após a calcinação é convertido em um pó branco.

As curvas de ATD e ATG correspondentes ao precursor e, ao precursor pré tratado a 900 °C são apresentadas nas Figuras 2(a) e 2(b) respectivamente. Observa-se, na Figura 2(a), depois de uma rápida perda inicial de água em torno de 150 °C (~11% em peso). Com o aumento da temperatura, observa-se que continua a ocorrer uma perda de massa de cerca de 42%, em sucessivos níveis, no intervalo de temperatura entre 287 °C e 518 °C, devido a decomposição¹⁰ do NO_3^{1-} e $C_2O_4^{2-}$. No intervalo de temperatura entre 720 °C e 1040 °C, observa-se uma perda de peso de aproximadamente 6 %, causada provavelmente pela combustão de carbono livre residual (pico alargado, exotérmico centrado a 900 °C). Na temperatura de 1065°C, a análise por ATD, mostra um pico exotérmico, bem definido, indicando a

cristalização de um composto, acompanhada por uma perda de peso de ~1% [Fig. 2(b)]. Esta perda de peso pode estar associada com a combustão final do carbono residual utilizando o oxigênio gasoso da superfície e provavelmente, o oxigênio do material. Um fenômeno similar foi observado durante a cristalização de ZrO_2 -tetragonal pela decomposição térmica do acetato de ziconila¹¹.

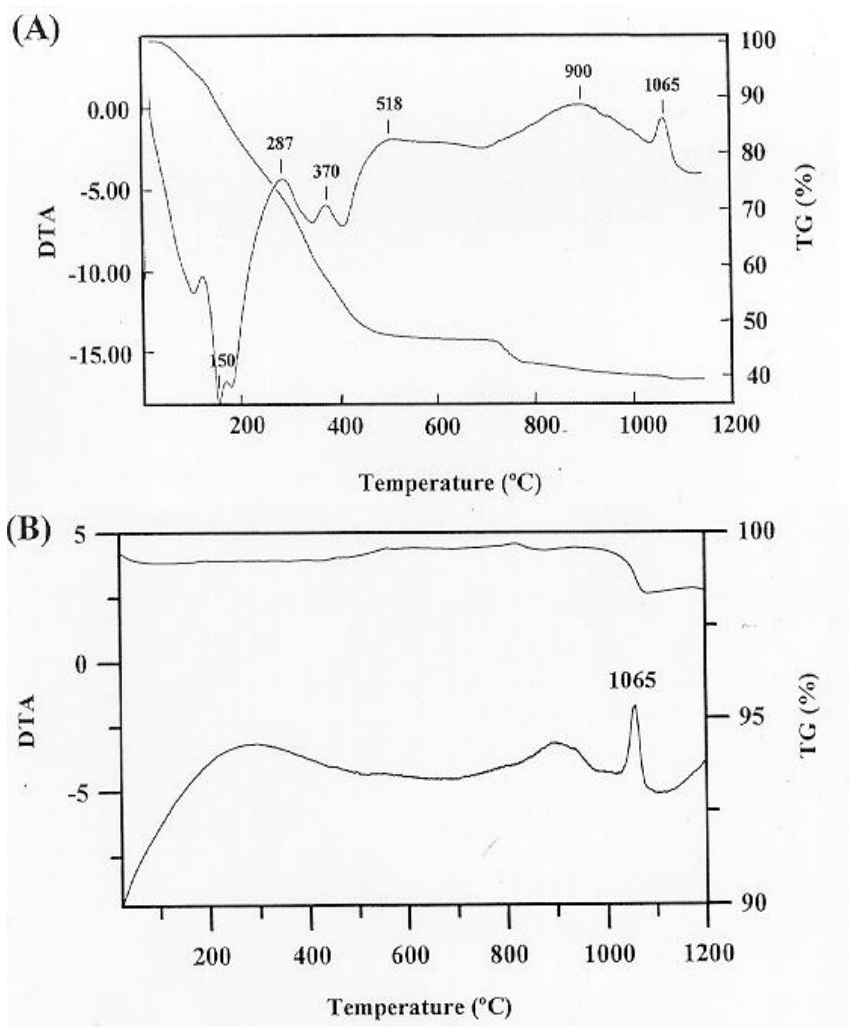


Figura 2 (a) ATD e ATG até 1200 °C, relativa ao precursor do $Y_2Si_2O_7$, mostrando o pico exotérmico correspondente à cristalização do $\alpha - Y_2Si_2O_7$. (b) ATD – ATG do precursor pré-tratado a 900°C, ao ar.

A Figura 3 mostra os difratogramas obtidos por DRX, correspondentes ao precursor pré tratado a 900°C [Fig. 3(a)], e o obtido após os testes de ADT-ATG até a temperatura de 1200°C [Fig.3(b)]. A Fig.3(a), apresenta um difratograma típico de um material amorfo, indicando que o processo de cristalização não ocorre em temperaturas inferiores a 900 °C. Desta forma, a perda de massa, à qual acompanha o efeito exotérmico observado a esta particular temperatura nas análises de ATD-ATG [Fig. 2(a)], deve ser causada pela combustão do carbono livre como foi mencionado anteriormente.

Na Fig. 3(b), o difratograma indexado mostra a formação de um único composto cristalino corresponde à amostra resultante dos ensaios de ATD-ATG até 1200°C, onde se identifica uma única fase¹², o $\alpha - Y_2Si_2O_7$. Deste modo, o pico exotérmico a 1065°C, observado na Figura 2, corresponde a formação do $\alpha - Y_2Si_2O_7$.

As análises realizadas por microscopia eletrônica de transmissão (Fig. 4), mostram que o pó resultante é constituído por partículas não aglomeradas, com tamanho médio de ~ 40nm. O correspondente padrão de difração de área seleccionada (SAD) na Figura 4(b), mostra o caracter cristalino das nanopartículas de α -Y₂Si₂O₇.

É interessante observar que, o padrão de DRX, do precursor pré - tratado a 900°C [Fig. 3(a)] apresenta uma banda de dispersão com um máximo localizado em posição similar à do pico de maior intensidade ($2\theta \sim 30^\circ$) do Y₂Si₂O₇ [Fig. 3(b)], o que indica que o pequeno ordenamento a curto alcance observado deste precursor, é similar ao dos cristais de α -Y₂Si₂O₇.

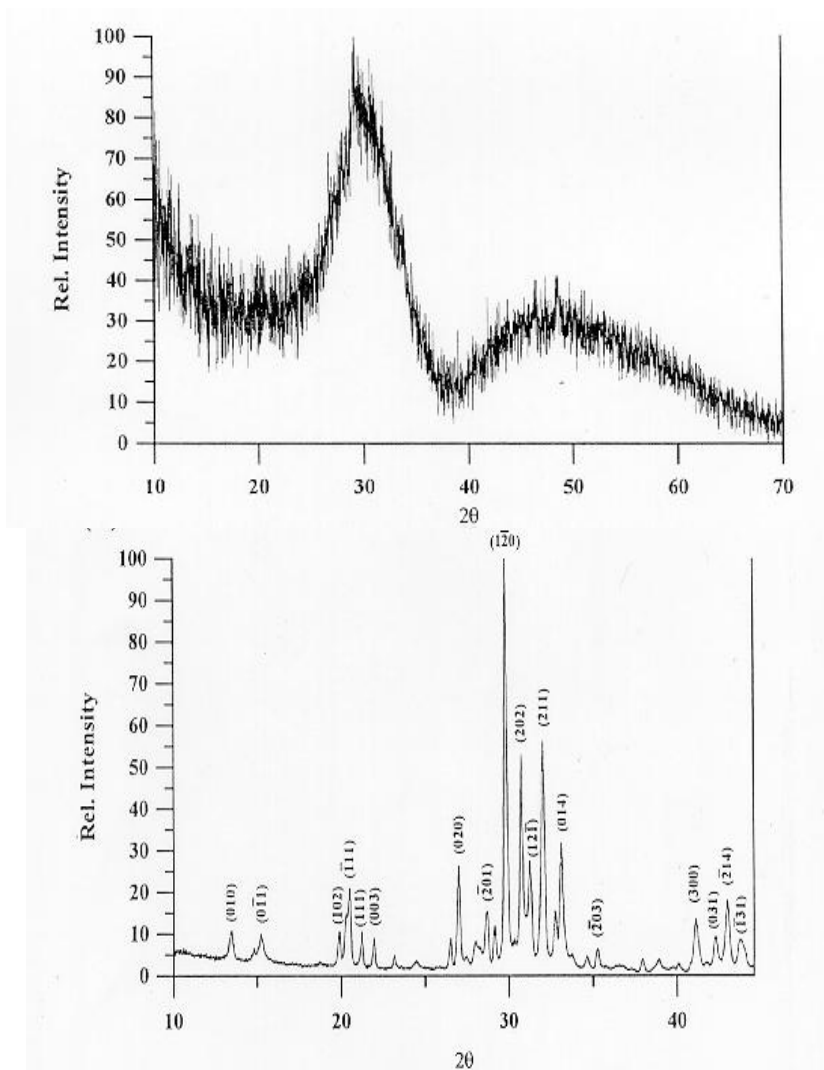


Figura 3 Difratomogramas obtidos por DRX: (a) precursor calcinado a 900°C, mostrando seu caracter amorpho. (b) Difratomograma indexando o material resultante das análises de ATD-ATG até 1200 °C a partir de amostras pré - tratadas a 900°C ao ar.

Conclusão

Um gel precursor de α -Y₂Si₂O₇ foi obtido a partir do nitrato de ítrio e de soluções de TEOS. A partir deste precursor, um pó cristalino, nanométrico (~40nm) de α -Y₂Si₂O₇ foi obtido a ~1060°C.

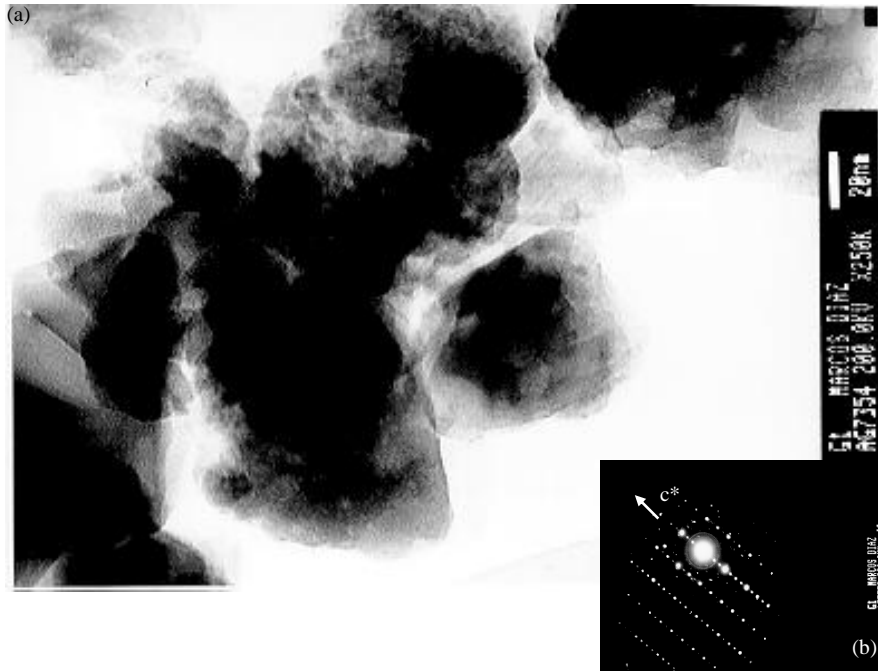


Figura 4 Micrografia obtida por TEM (a); padrão de difração (SAD) correspondente às nanopartículas de α - $Y_2Si_2O_7$, indicando o eixo c^* (b).

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo CICYT (Espanha) sob o contrato MAT 97-0724. S. Mello-Castanho agradece à FAPESP/SP (Brasil) e ao CNPq (Brasil) pelo apoio financeiro.

Referências

- ¹ Cinibulk, M. K., Thomas, G. and Johnson, S. M., Strength and creep behavior of rare-earth disilicate-silicon nitride ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(8) (1992) 2050-55.
- ² Smith, J.T., Temperature and compositional stability of a $Y_6Si_6O_{21}$ phase in oxidized Si_3N_4 . *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(9-10) (1977) 465-66.
- ³ Lange, F. F., Davis, B. I. and Clarke, D. R., Compressive creep of Si_3N_4/MgO alloys, Part 3, effects of oxidation induced compositional changes. *J. Mater. Sci.*, **15** (1980) 616-18.
- ⁴ Bondar, I. A. , Galakhov, F. Y., Phase equilibria in the system $Y_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* (1964) 1231-32.
- ⁵ Hyatt, M. J. and Day, D. E., Glass properties in the yttria-alumina-silica system. *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1987) C-283 - C-287.

- ⁶ Lange, F. F., Singal, S. C. and Kuznicki, R. C., Phase relations and stability studies in the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ pseudoternary system. *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (1977) 249-52.
- ⁷ Arita, I. H., Wilkinson, D.S. and Purdy, G. R., Crystallization of yttria-alumina-silica glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(12) (1992) 3315-20.
- ⁸ Toporov, N.A., Bondar, I. A., Sidorenko, G. A. and Koroleva, L. N. Synthesis of Silicates of rare-earth elements and some classification problem of thalenite and yttrialite. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mat.*, **1** (1965) 218-21.
- ⁹ Ito, J. and Johnson, H., Synthesis and study of yttrialite. *Am. Mineral.*, **53** (1968) 1940-52.
- ¹⁰ Verdonk, A. H., Thermal decomposition of some potassium oxalates. In *Thermal Analysis, Vol. 2, Proceedings Third ICTA DAVOS*, ed. H.G. Wiedemann. Verlag, Switzerland, 1971, pp. 651-662.
- ¹¹ Osendi, M. I., Moya, J. S., Serna, C. J. and Soria, J., Metastability of tetragonal zirconia powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(3) (1985) 135-139.
- ¹² Powder Diffraction File, Card N^o 38-223, JCPDS.