

## PROCESSAMENTO DE NITRETO DE SILÍCIO UTILIZANDO-SE TÉCNICAS DE FILTRAÇÃO COLOIDAL

S. Mello Castanho, R. Moreno<sup>1</sup>.

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP - Brasil

<sup>1</sup>ICV - Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid - CSIC - España

Cep: 05422-970, Trav R, 400 - USP, Butantã - São Paulo/SP, Brasil, srmello@net.ipen.br

<sup>1</sup> Cep: 28500, Ctra. de Valencia, km 24 300, Arganda del Rey - Madrid - España

### RESUMO

Apresentam-se os estudos relacionados ao processamento de pós de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sistematizando-se cada etapa dos processos de conformação por colagem e colagem sob pressão. A avaliação das propriedades eletroforéticas e do comportamento reológico possibilitou a preparação de suspensões aquosas concentradas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  estáveis e homogêneas. Os estudos cinéticos foram realizados em função da pressão aplicada e dos aditivos de sinterização. As análises de superfície dos pós (XPS) demonstraram que com o controle dos parâmetros estudados é possível a obtenção de peças a verde de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com baixa oxidação superficial. Produziu-se cerâmicas densas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (96%*d*), com boas propriedades mecânicas ( $E = 312 \text{ GPa}$ ,  $K_{IC} = 6,2 \text{ MPa}^{1/2}$ ), tanto a temperatura ambiente como em altas temperaturas (1200 e 1300°C), compatíveis com os valores reportados na literatura.

Palavras chaves: nitreto de silício, colagem, química de superfície, reologia.

### INTRODUÇÃO

O crescente interesse pelos materiais cerâmicos não óxidos se justifica pela capacidade de corresponderem, de forma satisfatória, a condições de trabalho extremamente agressivas, como as impostas pelas tecnologias emergentes. Entre estes materiais, o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  desperta particular interesse em aplicações onde a resistência mecânica, ao desgaste e ao choque térmico são fundamentais. Entretanto, para que ocorra um aumento efetivo em sua demanda tecnológica é necessário contornar algumas limitações. Entre estas limitações destacam-se a forte tendência à oxidação e a formação de fase secundária durante a sinterização, que geralmente diminui a temperatura de uso deste material<sup>[1]</sup>. Como consequência da busca de soluções para estas questões, estão sendo desenvolvidos diversos processos de síntese de pós submicrométricos e de elevada pureza, principalmente no que se refere ao teor de oxigênio. O desenvolvimento de processos e mecanismos de sinterização têm resultado na obtenção de materiais à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com bons níveis de potencialização de suas propriedades intrínsecas. Entretanto tais procedimentos, apresentam custos elevados justificando um crescimento não tão significativo na produção de componentes à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[2]</sup>. Os processos de conformação por filtração coloidal como a colagem em gesso e a colagem sob pressão, podem ser opções interessantes pois além de apresentarem um custo relativamente baixo permitem a fabricação com certa facilidade, de peças de formas

### ABSTRACT

A systematic study on  $\text{Si}_3\text{N}_4$  slip processing is presented in this work. Stable well dispersed aqueous suspensions with high solids contents can be prepared with an adequate control of the electrophoretic and rheological properties. The influence of these parameters on the kinetics of slip casting and pressure slip casting processes are studied. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis have shown that the optimisation of processing conditions such liquid vehicle, pH and the characteristics of the deflocculant, allows the control of the oxidation level at the particle surface. After sintering, dense  $\text{Si}_3\text{N}_4$  compacts (> 96%*th*.) are obtained with good mechanical properties ( $E = 312 \text{ GPa}$ ,  $K_{IC} = 6,6 \text{ MPa}^{1/2}$ ) at room temperature as well as at high temperature (1200-1300°C), in the same range that other values, reported in the literature.

Key words: silicon nitride, slip casting, chemistry surface, rheology.

complexas. Considerando-se este aspecto, este trabalho apresenta os estudos referentes ao processamento de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  por filtração coloidal (colagem em gesso e colagem parâmetros sob pressão). Observou-se que com o controle dos parâmetros de cada etapa desses processos é possível obter-se cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com propriedades análogas às das cerâmicas processadas tanto por prensagem à quente e por sinterização sob pressão de gás.

### MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

Neste estudo utilizou-se as seguintes matérias primas:  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (LC-12SX, H.C. Starck, Alemanha), contendo impurezas de C(1800ppm), Fe(54ppm) e Al(45ppm); tamanho médio de partículas de 0,46 $\mu\text{m}$ ; superfície específica de 18m<sup>2</sup>/g e teor de oxigênio de 1,75% em peso. O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Condea, Alemanha), de pureza superior a 99,99% em peso; tamanho médio de partícula de 0,4 $\mu\text{m}$  e superfície específica de 9,5m<sup>2</sup>/g. O  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Mandoval, Inglaterra), de pureza superior a 99,99% em peso; tamanho médio de partícula igual a 3,5 $\mu\text{m}$  e superfície específica de 6,9m<sup>2</sup>/g.

Os estudos eletrocinéticos das suspensões aquosas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  foram realizados determinando-se o potencial zeta,  $\xi$ , (Coutler, mod. DELSA 441). Estes valores foram obtidos a partir das medidas de mobilidade eletroforética de suspensões preparadas com distintos valores de pH, estabilizadas por 24 horas. Quanto maior o potencial zeta em valor absoluto, maior é a estabilidade da suspensão. Quando

$\xi=0$  (ponto isoelétrico de carga), a instabilidade do sistema é máxima e portanto, a suspensão floccula. Avaliou-se o comportamento reológico utilizando-se as técnicas de viscosimetria (Haake, mod. Rotovisco, RV20). Este estudo foi conduzido em função do comportamento de fluxo com a velocidade de cisalhamento das suspensões, a temperatura constante de 25°C, onde considerou-se o pH do meio, tipo de dispersante e concentração de sólidos. Os estudos referentes aos processos de conformação por colagem em gesso e por colagem sob pressão foram realizados nas seguintes composições: SN ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  como recebido), SN3A3Y e SN6A6Y (constituídas por  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com 3% e 6% em peso de cada um dos aditivos óxidos, respectivamente). Para os estudos cinéticos de ambos processos preparou-se suspensões aquosas dispersas com hidróxido de tetrametilamonio (HTMA), com uma concentração de 65% em peso de sólidos, homogenizadas por 24 horas em um moinho de bolas com revestimento interno e bolas de plástico. Os estudos cinéticos do processo de colagem em gesso foram realizados registrando-se a velocidade de formação de parede mediante um transdutor de ultrassom<sup>[6]</sup>. Para o estudo de colagem sob pressão utilizou-se uma prensa hidráulica uniaxial adaptada (Gabrielli, Itália), onde a monitoração da formação do compacto é realizada por um sistema de controle do deslocamento do pistão. Na colagem sob pressão, a suspensão é filtrada através de um molde poroso de aço inox, pela ação de uma pressão externa, variando entre 1,7 a 10,8 MPa. Uma vez conformadas, as peças foram caracterizadas determinando-se as densidades a verde (imersão em Hg) e as espécies formadas na superfície do pó antes e depois de processado, por análises de espectrometria fotoeletrônica de raios-X (XPS; Fissions ESCALAB MkII). Depois de sinterizadas a 1750°C/2h, em atmosfera de  $\text{N}_2$  (forno ASTRO), determinou-se os valores de densidade das amostras (método de Arquimedes) e analisou-se o comportamento mecânico. O módulo de Young (E) foi determinado pelo método de medida da frequência de vibração do material (Grindisonic, Bélgica). As medidas de dureza de Vickers ( $H_V$ ) e fator crítico de tensão ( $K_{IC}$ ) à temperatura ambiente foram determinados pelo método de indentação (LECO mod. 100-A). Os valores de  $K_{IC}$  em temperaturas de 1200 e 1300°C, foram determinados pelo método de flexão em quatro pontos com entalhe, segundo a norma STP601.

## RESULTADOS E DICUSSÃO

A figura 1 apresenta a variação do potencial zeta para as suspensões aquosas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em função do pH. O ponto isoelétrico (p.i.e.), que ocorre a um valor de pH=8,5, indica que o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  estudado apresenta baixa oxidação superficial<sup>[4-5]</sup>. Uma das formas de evitar a oxidação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é utilizar um meio de dispersão onde o valor de pH seja superior ao seu ponto isoelétrico. Para os aditivos de sinterização,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  os pontos isoelétricos estão localizados a valores de pH = 9,1 e 8,5, respectivamente.

Desta forma, o preparo de suspensões de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com os aditivos em valores de pH  $> \text{pH}_{\text{p.i.e.}}$  é uma condição de estabilidade que não compromete a homogeneidade da suspensão. No estudo dos processos de conformação por colagem, as suspensões devem apresentar, além de boa estabilidade com o tempo, uma alta concentração

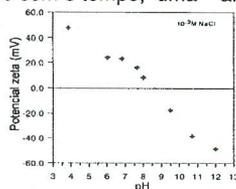


Figura 1 Variação do potencial zeta para o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em função do pH.

de sólidos com valores de viscosidade suficientemente baixos para proporcionar a fluidez necessária ao preenchimento uniforme do molde. A figura 2 mostra o comportamento reológico de suspensões com 60% em sólidos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  onde se observa que pequenas variações de pH influenciam a estabilidade das mesmas.

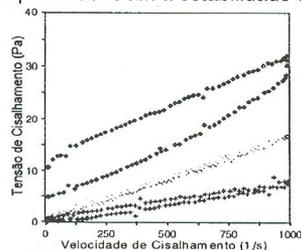


Figura 2 Curvas de fluxo de suspensões de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com 60% em peso de sólidos a pH= 11,0 (♦), 11,5 (◊) e 11,7 (+).

Para pH = 11,0, a suspensão apresenta uma elevada plasticidade, com ponto de fluência relativamente alto (~10Pa). Nestas condições, observa-se um marcante comportamento tixotrópico, com um grande ciclo de recuperação, indicando sua instabilidade, com o tempo<sup>[6]</sup>. Em valores superiores de pH (11,5 e 11,7), o ponto de fluência desaparece e como consequência, a plasticidade. O ajuste destas curvas segue o modelo newtoniano. Em pH=11,7 a viscosidade é menor mas apresenta uma pequena tixotropia, sendo portanto as suspensões preparadas a pH=11,5 as mais adequadas para o processo estudado. A figura 3, mostra que a viscosidade aparente (a 500s<sup>-1</sup>), aumenta exponencialmente com o aumento do teor de sólidos sendo a concentração de 65% em peso, o valor que apresentou as melhores condições de manuseio.

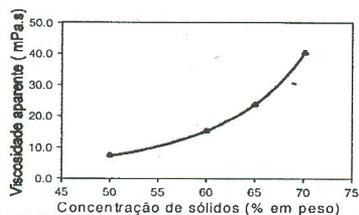


Figura 3 Variação da viscosidade aparente em função da concentração de sólidos (vel. 500s<sup>-1</sup>).

Os resultados dos estudos cinéticos de colagem em gesso, realizados para as composições SN, SN3A3Y, SN6A6Y e apresentados na Figura 4, indicam que as curvas possuem um comportamento assintótico, limitando o crescimento de parede com o tempo. A presença dos óxidos parece contribuir para uma maior estabilidade das suspensões, uma vez que os valores de pH para as composições SN, SN3A3Y, SN6A6Y, respectivamente. Diminuindo o valor de pH (composição SN), a instabilidade aumenta resultando em um aumento na deposição de sólidos.

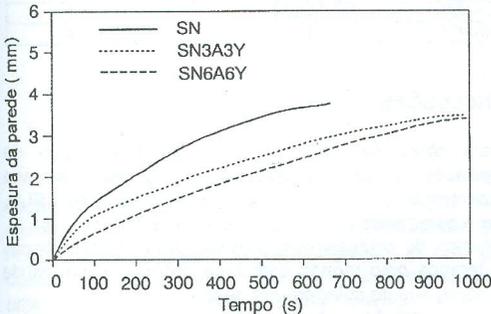


Figura 4 Crescimento de parede com o tempo para amostras coladas em gesso (conc. sólidos 65% em peso).

Os valores de densidade, apresentados na Tabela I, mostram que menores valores de viscosidade conduzem a uma menor velocidade de formação de parede resultando em um compacto com maior densidade.

Tabela I Valores de densidades a verde das amostras conformadas por colagem em gesso.

Amostra	Densidade	
	g/cm <sup>3</sup>	% teórica
SN	1,78 ± 0,01	56,5
SN3A3Y	1,91 ± 0,01	58,8
SN6A6Y	1,93 ± 0,01	58,0

Os estudos cinéticos dos processos de colagem sob pressão são apresentados na figura 5. Observa-se que para uma mesma composição, a cinética de formação de parede depende diretamente do valor da pressão aplicada.

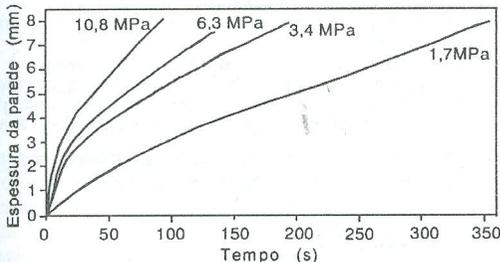


Figura 5 Crescimento de parede com o tempo, para amostras coladas sob pressão (SN3A3Y, 65% em sólidos).

Mesmo para o menor valor de pressão estudado, a velocidade de crescimento de parede é cerca de uma ordem de magnitude superior que as velocidades

observadas na conformação por colagem em gesso. Estes resultados indicam que é perfeitamente viável aumentar a velocidade de conformação e deste modo, o ciclo de produção sem comprometer o controle do processo e a densidade da peça. Os valores de densidades a verde em função da pressão na Tabela II, são muito próximos independentemente da pressão utilizada no processo.

Tabela II Valores de densidade a verde das amostras SN3A3Y coladas em diferentes pressões.

Pressão Aplicada (MPa)	Densidade	
	g/cm <sup>3</sup>	%teórica
1,7	1,83 ± 0,03	56,3
3,4	1,80 ± 0,03	55,4
6,3	1,83 ± 0,03	56,3
10,8	1,82 ± 0,03	56,0

As distintas etapas de processamento podem contribuir de diferentes formas no comportamento de oxidação do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Deste modo, as análises de superfície por XPS foram realizadas no pó de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como recebido, depois de colado, na peça em verde e, para efeitos comparativos, na peça em verde conformada por prensagem isostática. Alguns resultados apresentados na Tabela III mostram que o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> forma espécies oxidadas na superfície em todas as condições de processamento.

Tabela III Energias dos picos de XPS para o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e concentração dos elementos na superfície em porcentagem atômica (valor entre os parenteses).

Processo	O1s (eV)	Si2p (eV)	N1s (eV)	Espécies
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> c/ recebido	532,7	101,6(72) 102,6(28)	397,6(80) 398,6(20)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> SiON(H)
SN-CG água	532,6	101,6(77) 102,6(23)	397,5(82) 398,3(18)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> SiOxNy/SiON(H)
SN-PI água	532,6	101,8(85) 103,0(15)	397,7	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> SiO <sub>2</sub>
SN-PI seco	532,7	101,7(86) 103,2(14)	397,7	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> SiO <sub>2</sub>

CG-colagem em gesso; PI-prensagem isostática.

As análises de superfície estão reportadas em detalhes pelos autores na referência 7, mostrando que a água afeta nitidamente a superfície das partículas e aumenta de forma significativa a oxidação do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Entretanto, nos processos de colagem estudados este efeito é bastante reduzido. Neste caso, o uso do dispersante HTMA para o preparo das suspensões aquosas, além de promover o aumento do pH, também favorece a formação de grupos amino na superfície do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Estas condições podem ser bastante favoráveis a formação de uma camada que pode estar atuando como uma proteção a uma posterior oxidação do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Os valores de densidade determinados para as amostras sinterizadas, coladas em gesso foram de 3,18 ± 0,03 e 3,15 ± 0,01g/cm<sup>3</sup> para as composições SN3A3Y e SN6A6Y, respectivamente. Para as amostras coladas sob pressão e sinterizadas, os valores de densidade se encontram na Tabela IV. Como se observa, de forma análoga aos valores de densidades a verde (Tabelas I e II), os valores encontrados para as amostras coladas em

gesso são ligeiramente superiores que os valores encontrados nos processos de colagem sob pressão. As densidades das amostras em função da pressão de colagem não apresentaram variações significativas. Este comportamento, também observado na densidade a verde, indica que se pode reduzir o tempo de conformação sem comprometer a densidade final da peça. Ou seja, neste caso, o efeito da composição na definição da densidade final é maior que o efeito da velocidade que se imprime ao processo de conformação mediante o aumento da pressão de colagem aplicada.

**Tabela IV** Valores de densidade após a sinterização, nas amostras SN3A3Y coladas sob pressão.

Pressão Aplicada	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
1,7MPa	3,11 ± 0,03
3,4MPa	3,10 ± 0,02
6,3MPa	3,12 ± 0,01
10,8MPa	3,13 ± 0,02

O comportamento mecânico das amostras sinterizadas foi avaliado determinando-se módulo de Young (E), dureza (H<sub>v</sub>) e tenacidade (K<sub>IC</sub>). Para as amostras coladas em gesso os valores encontrados para o módulo de Young (E) foram de 285 ± 7 GPa (composição: SN3A3Y) e 305 ± 8 GPa (composição: SN6A6Y). Estes valores, eos de H<sub>v</sub> e de K<sub>IC</sub> da Tabela V apresentam uma boa concordância com os valores publicados na literatura<sup>[1-2]</sup>.

**Tabela V** Valores de dureza (Hv) e de tenacidade (K<sub>IC</sub>), nas amostras coladas em gesso.

Composição	Hv (GPa)	K <sub>IC</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> )
SN3A3Y	12,8 ± 0,3	6,4 ± 0,1
SN6A6Y	12,6 ± 0,3	6,2 ± 0,1

As amostras preparadas por colagem sob pressão têm seus valores de H<sub>v</sub> e de K<sub>IC</sub> apresentados na Tabela VI. Os resultados encontrados são bastante próximos para as amostras coladas em diferentes pressões, mesmo considerando-se diferentes velocidades de conformação. Neste caso, esperava-se que a altas pressões poderiam introduzir um maior número de defeitos no material.

**Tabela VI** Valores de dureza (Hv) e de tenacidade (K<sub>IC</sub>) nas amostras de composição SN3A3Y.

Pressão de colagem	Hv (GPa)	K <sub>IC</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> )
1,7 MPa	12,4 ± 0,3	6,2 ± 0,2
3,4 MPa	13,6 ± 0,5	6,4 ± 0,1
5,4 MPa	12,9 ± 0,5	6,3 ± 0,1
10,8 MPa	13,3 ± 0,4	5,8 ± 0,4

Os valores de tenacidade determinados a 1200 e a 1300°C, para ambas composições são apresentados na Tabela VII. A 1200°C estes valores se apresentam inferiores aos determinados a 1300°C para ambas composições. Este reforçamento aparente, apresentado com o aumento de temperatura, é atribuído ao fluxo viscoso da fase vítrea observado nas análises de superfície de fratura (MEV) das amostras ensaiadas. Considerando-se estes aspectos, os resultados dos ensaios a 1300°C podem não ser significativos, uma vez que para a determinação de K<sub>IC</sub> exige a presença de entalhes pontiagudos e seu conceito deriva da mecânica

linear. Por outro lado, analisando-se a superfície de fratura das amostras, ensaiadas a 1200°C, não se observa a ocorrência de fluência generalizada da fase vítrea durante o ensaio sendo portanto, os valores determinados de K<sub>IC</sub> para as amostras ensaiadas a 1200°C considerados representativos, não excluindo-se entretanto a ocorrência de fenômenos plásticos.

**Tabela VII** Valores tenacidade (K<sub>IC</sub>) com a temperatura.

Composição	Temperatura (°C)	K <sub>IC</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> )
SN3A3Y	1200	4,7 ± 0,1
SN3A3Y	1300	6,1 ± 0,1
SN6A6Y	1200	4,3 ± 0,1
SN6A6Y	1300	6,6 ± 0,4

## CONCLUSÕES

Foram otimizadas as condições de preparação de suspensões de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> estáveis e homogêneas com alta concentração de sólidos. O ponto isoelétrico para o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e para os aditivos se localizam a valores de pH = 8 - 9. A técnica de colagem sob pressão permite obter peças em tempos pelo menos com uma ordem de magnitude inferiores aos de colagem em gesso.

Para as condições estudadas, ao contrário do se esperava, os níveis de oxidação nas amostras preparadas utilizando-se água como veículo das suspensões, foram extremamente baixos. A presença de HTMA favorece a formação de um meio rico em nitrogênio que pode proteger a superfície das partículas de posterior oxidação.

As composições e os processos utilizados neste estudo permitiram a obtenção cerâmicas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que podem ser utilizadas como material estrutural em temperaturas inferiores a 1300°C.

## REFERENCIAS

- [1] ZIEGLER, G.; HEINRICH, J.; WÖTTING, G., *J. Mater. Sci.*, **22**, 3041-86 (1987).
- [2] NISHIOKA, T., "New Developments in Advanced Ceramics for 90s". Toray Research Center Inc., Japan, 1992.
- [3] MELLO CASTANHO, S., "Procesamiento de Nitruro de Silício por Técnicas de Filtración Coloidal", Espanha, 1996. (tese de doutorado, UAM).
- [4] SACKS, M.D.; TSENG, T.Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (8) 526-32(1985).
- [5] PARKS, G.A., *Chem. Rev.*, **65**(2) 177-98 (1965).
- [6] BERGSTROM L., pp. 193-241, em "Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing", Pugh, R.J.O.; Bergström, L., eds., Marcel Dekker Inc., New York, 1994.
- [7] MELLO CASTANHO, S.; GARCIA FERRO, J.L.; MORENO, R., *J. Mater. Sci.*, **32** (1) 152-62 (1997).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq/Brasil pela bolsa de doutorado (proc. n. 260116/93) e ao projeto CICYT (MAT94-0741), Espanha. ♦