



PRODUÇÃO DE CORPOS POROSOS DE NITRETO DE SILÍCIO UTILIZANDO-SE AMIDO COMO FASE SACRIFICIAL

Mesquita, R.M.⁽¹⁾; Bressiani, A.H.A.⁽¹⁾; Albano, P.⁽²⁾; Plucknett, K.⁽³⁾; Genova, L.A.⁽¹⁾
rmesquita@ipen.br

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CCTM

Av. Lineu Prestes, 2242. Cidade Universitária, São Paulo, SP, Brasil – 05508-000

Instituições: (1)IPEN; (2) CETMIC-Argentina; (3) Dalhousie University - Canadá

RESUMO

Cerâmicas estruturais porosas vêm sendo amplamente estudadas. Nitreto de silício é um material promissor para a produção destas cerâmicas porosas com elevada resistência mecânica, devido ao fenômeno do reforço “in situ” promovido pelo crescimento anisotrópico de seus grãos. Neste estudo obteve-se corpos de Si_3N_4 com diferentes características relacionadas à porosidade (percentual, distribuição de tamanhos, etc.), variando-se o percentual de amido na mistura. Os corpos obtidos foram caracterizados quanto à porosidade (método de Arquimedes). Assim, relacionou-se o percentual de amido com a porosidade obtida. Verificou-se a influência do amido nas características dos poros no produto final: percentual, tamanho e forma de poros e interconectividade entre os mesmos. Pode-se concluir que o método empregado permite a produção de corpos porosos de Si_3N_4 com diferentes características físicas.

Palavras Chave: Nitreto de silício, cerâmicas porosas, fase sacrificial, amido, processamento

1. INTRODUÇÃO

Estudos relativos à obtenção e caracterização de cerâmicas porosas vêm sendo intensificados nos últimos anos⁽¹⁻⁷⁾, podendo-se aliar características típicas dos materiais cerâmicos, como alta dureza, baixo coeficiente de expansão térmica e estabilidade química, a estruturas porosas que possuem baixa massa específica, elevada superfície exposta e alta permeabilidade. Dentre as aplicações mais conhecidas para as cerâmicas porosas estão o seu uso como catalisadores e suportes de catalisadores (voltadas para a indústria automobilística e de processos

químicos), como filtros e membranas para filtração e separação de partículas, gases e líquidos (incluindo metais fundidos), queimadores de gases, difusores e isolantes térmicos. O campo de utilização das cerâmicas porosas vem experimentando uma recente e contínua expansão para novos setores como biocerâmicas, farmacêutico, alimentício, aeroespacial, etc. ⁽¹⁻⁷⁾

Um grande obstáculo para a utilização mais ampla destas cerâmicas porosas é a sua baixa resistência mecânica, já que há uma relação inversa entre esta e a porosidade do material. Para se contornar esse obstáculo, vem sendo desenvolvido novas cerâmicas poroso de alto desempenho, à base de nitreto de silício e seus compósitos que, além de propriedades inerentes ao nitreto de silício, podem apresentar melhor desempenho mecânico em relação a outras cerâmicas porosas. Este desempenho mecânico está relacionado ao fenômeno do reforço “in-situ”, típico do nitreto de silício, que se dá pelo crescimento anisotrópico dos grãos, tornando-os alongados, com alta razão de aspecto, obtendo-se desta forma uma microestrutura reforçada mecanicamente pelo entrelaçamento destes grãos. Esta estrutura típica proporciona melhorias significativas nas propriedades mecânicas do material, principalmente em sua tenacidade à fratura. ⁽⁸⁻¹⁴⁾

Diferentes método para a obtenção de cerâmicas porosas à base de nitreto de silício vêm sendo desenvolvidos propostos. Dentre estes métodos, pode-se citar a técnica de incorporação de fase orgânica à matriz de Si_3N_4 , que ao ser eliminada forma uma estrutura porosa ⁽¹³⁾ (método da fase sacrificial), o método do gel-casting de espumas, a técnica da réplica de estruturas reticulares, a sinterização parcial e/ou utilização de aditivos que dificultam a densificação do nitreto de silício ⁽¹¹⁻¹²⁾.

O amido, por suas características específicas, pode ser utilizado como aditivo tanto como fase sacrificial quanto agente gelificante no método de gelcasting. Pode ser extraído de diferentes vegetais (do milho, da mandioca, do arroz, da batata, etc.), sendo que diversas de suas propriedades e características são determinadas pela sua origem. Os amidos são utilizados em muitos ramos industriais como espessantes, gelificantes, adesivos, etc. As partículas de amido variam de tamanho entre 2 e 170 μm (conforme a origem), e são formados por misturas de 2 tipos de polissacarídeos, um linear (amilose) e um altamente ramificado (amilopectina), sendo a amilose a responsável pela gelificação do amido em suspensões aquosas. Dentre os estudos na área de processamento de cerâmicas porosas com a

utilização do amido, destacam-se os feitos pelo grupo de Gregorová et al. ⁽¹⁵⁻¹⁶⁾, Ferreira et al. ⁽¹⁷⁻²⁰⁾ e Garrido et al. ⁽²¹⁻²²⁾. Nestes estudos o amido foi adicionado em proporções de 15% a 60% em volume, gerando porosidade entre 20% e 60%.

No caso específico da produção de nitreto de silício poroso o grupo coordenado por Tatsuki Ohji ⁽⁸⁻¹¹⁾ vem se destacando na produção, por tape-casting, de estruturas porosas com grãos altamente alinhados, o que proporciona elevada resistência mecânica e tenacidade à fratura na direção perpendicular aos grãos alinhados. Outro interessante estudo realizado por este grupo e também por Plucknett et al. ⁽¹²⁾ é o da utilização da sinterização parcial para obtenção de corpos porosos. Por este método é possível a obtenção de corpos com porosidade que varia entre 20% a 40%.

O único trabalho publicado que se tem notícia utilizando o amido como fase sacrificial na produção de nitreto de silício poroso é o de Hampshire et al. ⁽¹³⁾, que obteve corpos de Si_3N_4 com porosidade de 9% a 23%, por meio da adição de 5% a 40% em volume de amido.

Neste trabalho foi utilizado o amido como fase sacrificial, variando-se o tipo de amido e o percentual adicionado, de modo a se obter corpos com diferentes características em relação à porosidade.

2. MATERIAIS e MÉTODOS

Uma mistura de 92% de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (H.C. Stark), 6% de Y_2O_3 (Aldrich) e 2% de Al_2O_3 (A-16, ALCOA), percentuais em peso, foi moída em moinho de alta energia, tipo Atritor, por 4 horas a 300 rpm, utilizando-se esferas e recipiente de Si_3N_4 , e álcool iso-propílico como meio líquido. Após a moagem, a suspensão foi seca em roto-evaporador e desaglomerada.

Adicionou-se às misturas assim obtidas diferentes percentuais de amido (20, 30 e 40% em volume), variando-se também a origem do amido (obtido a partir do arroz, da batata e do milho). Estas novas misturas foram levadas ao moinho atritor por 30 minutos a 150 rpm, com água destilada como meio líquido, sendo então secas em estufa a 65 °C por 48 horas. Na tabela I são apresentadas as composições estudadas.

Tabela I: Composições de Si_3N_4 contendo amido, variando-se a origem e o percentual do mesmo..

Amostra	Origem do Amido	Amido (%vol)
20A	Arroz	20
30A	Arroz	30
40A	Arroz	40
20B	Batata	20
30B	Batata	30
40B	Batata	40
20M	Milho	20
30M	Milho	30
40M	Milho	40

Depois de seco o pó obtido foi desaglomerado em almofariz de alumina e homogeneizado com um misturador tipo túbula por 90 minutos. Após isso foram confeccionados corpos de prova cilíndricos ($\phi 12 \times 10$ mm) por prensagem uniaxial.

O amido foi removido das amostras por tratamento térmico ao ar, com taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C} / \text{minuto}$, com patamares intermediários de 1 hora a cada 100°C , até a temperatura de 400°C , ficando nesta temperatura por mais uma hora. A sinterização dos corpos foi realizada em forno de grafite (Astro- Thermal Technology Inc.) com atmosfera de N_2 , e taxa de aquecimento e resfriamento de $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$, em diferentes temperaturas (1600°C , 1700°C e 1800°C) com patamar de uma hora. As amostras tiveram a sua densidade e porosidade medidas por meio do método de Arquimedes utilizando água destilada.

3. RESULTADO E DISCUSSÕES

Na figura 1, são apresentadas as distribuições de tamanho de partículas para cada um dos amidos, obtidas por meio de análise espalhamento de laser (Cilas 1064). Observa-se que os amidos possuem diferentes distribuições de tamanho, o que deverá interferir na microestrutura obtida.

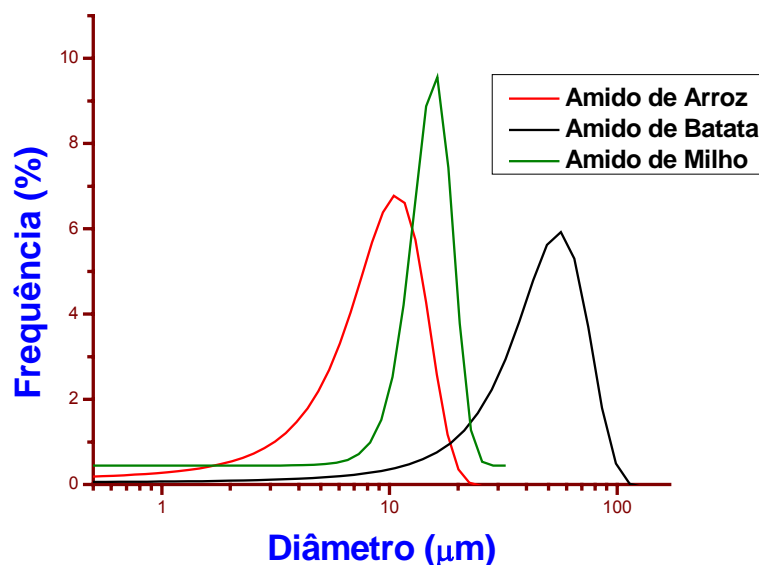
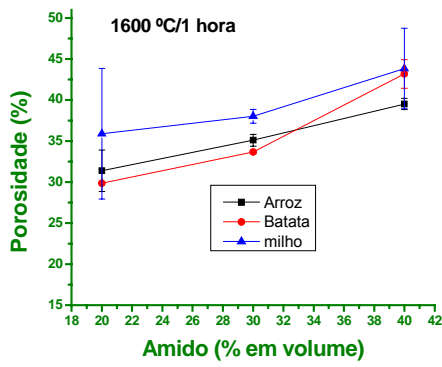


Figura 1: Distribuição de tamanho de partículas de cada um dos amidos utilizados.

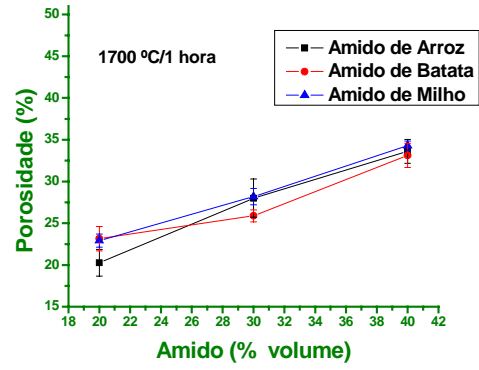
A partir da análise de distribuição de tamanhos calculou-se o tamanho médio de partícula dos diferentes amidos, sendo que, como esperado, o amido de batata é o que possui maior tamanho médio (44,5 μm), seguido pelo amido de milho e o de arroz (11,98 μm e 8,32 μm respectivamente).

Após a sinterização foi medida a porosidade das amostras pelo método de Arquimedes. Com estes dados foi possível relacionar a porosidade final com o percentual de amido adicionado, para as diferentes temperaturas de sinterização. Na figura 2 são apresentados estes dados.

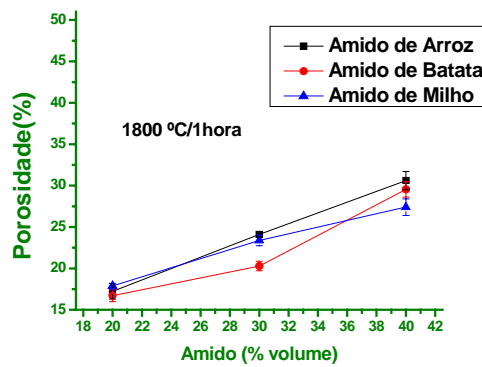
Nota-se uma clara relação entre o aumento do percentual do amido adicionado e o aumento da porosidade, como era esperado. Há também uma diminuição da porosidade com o aumento da temperatura de sinterização.



(a)



(b)



(c)

Figura 2: Relação da porosidade X percentual em volume de amido, para os amidos estudados nas diferentes temperaturas de sinterização.

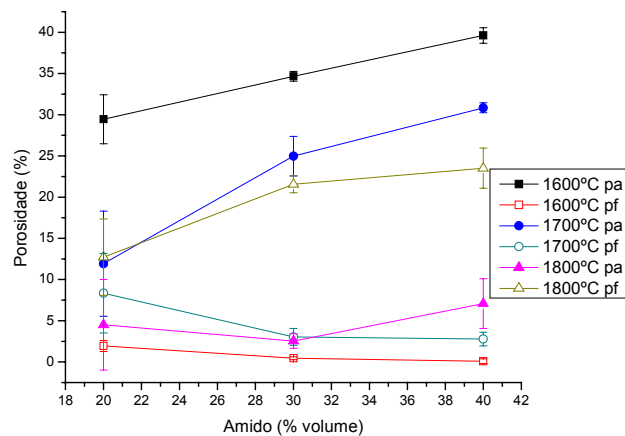


Figura 3: Variação da porosidade aberta (pa) e fechada (pf) das amostras com amido de arroz em diferentes temperaturas de sinterização.

Na figura 3 pode-se observar que para as temperaturas de sinterização mais baixas (1600 e 1700 °C) a porosidade aberta é sempre maior que a porosidade fechada, ao passo que com a sinterização a 1800 °C isto se inverte, indicando que nesta temperatura os poros se tornam isolados.

Conclusão

Pode-se, com os dados obtidos, concluir que:

- O método da incorporação de amido como fase sacrificial à matriz cerâmica se mostrou eficiente para a produção de corpos porosos de nitreto de silício;
- A utilização de diferentes amidos resulta em corpos com diferentes percentuais de porosidade;
- De um modo geral observa-se uma relação linear entre a quantidade de amido adicionado e a porosidade obtida nos corpos de Si_3N_4 ;
- Constatou-se que o fechamento dos poros nos corpos de nitreto de silício obtidos, ocorreu com a sinterização a 1800 °C;

AGRADECIMENTOS

Ao CnPq, à FAPESP e ao PRONEX.

REFERÊNCIAS

1. GUZMAN, I.Y. Certain principles of formation of porous ceramic structures: properties and applications (A Review). *Glass and Ceramics*, v. 60, n. 9-10 p. 280-283, 2003.
2. RICE, R.W. *Porosity of Ceramics*. Marcel Dekker, 1998. cap. 1, overview: porosity (and microcrack) dependence of properties. p. 1-17. cap. 10, summary of porosity and microcracking effects, applications, special fabrication, and engineering. p. 475-526.
3. SHEPPARD, L. Porous ceramics: Processing and applications. In: INTERNATIONAL FORUM FOR MATERIALS ENGINEERING AT SANJO TSUBAME (IFMEST) '92, September 28-29, 1992, Niigata. p. 3-23.
4. KELLY, A. Why engineer porous materials? *Phil. Trans. R. Soc. A*, v. 364, n. 1838, p. 5-14, 2006.
5. NETTLESHIP, I. Applications of Porous Ceramics. *Key Eng. Mater.*, v. 122 - 124, p. 305 - 324, 1996.

6. STUDART, A.R.; GONZENBACH, U.T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L.J. Processing routes to macroporous ceramics: A Review. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.
7. COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 364, n. 1838, p. 109-124, 2006.
8. INAGAKI, Y.; KONDO, N.; OHJI, T. High performance porous silicon nitrides. **J. Eur. Ceram. Soc.** v. 22, n. 14-15, p. 2489-2494, 2002.
9. YANG, H.F.; ZHANG, G.J.; KONDO, N.; OHJI, T.; KANZAKI, S. Synthesis of Porous Si₃N₄ Ceramics with Rod-Shaped Pore Structure. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 88, n.4, p. 1030-1032, 2005.
10. FUKASAWA, T.; DENG, Z.Y.; ANDO, M.; OHJI, T.; KANZAKI, S. Synthesis of Porous Silicon Nitride with Unidirectionally Aligned Channels Using Freeze-Drying Process. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 85, n.9, p.2151-2159,2002.
11. YANG, J-F.; OHJI, T.; ZENG, Y-P.; KANZAKI, S.; ZHANG, G-J. Fabrication and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics from low-purity powder. **J. Ceram. Soc. Jap.**, v. 111, n. 10, p. 758-761, 2003.
12. PLUCKNETT, K.P.; QUINLAN, M.; GARRIDO, L.; GENOVA, L. Microstructural development in porous β-Si₃N₄ ceramics prepared with low volume RE₂O₃-MgO-(CaO) additions (RE = La, Nd, Y, Yb). **Mat. Sci. and Eng.: A**, In Press, Corrected Proof, 2007.
13. DÍAZ, A.; HAMPSHIRE, S. Characterisation of porous silicon nitride materials produced with starch. **J. Eur. Ceram. Soc.** v. 24, n. 2, p. 413-419, 2004.
14. MESQUITA, R. M.; RIBEIRO, C.; BRESSIANI, A. H. A.; GENOVA L. A. Produção de nitreto de silício poroso pela técnica de “gel-casting”. In: 51^o CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Salvador, BA, 2007. **Anais do 51^o Congresso Brasileiro de Cerâmica**, São Paulo, ABC, p. 1-8, 2007. Ref. 10-22. Disponível em: http://www.abceram.org.br/51cbc/51cbc_inicial.htm. Acesso em: 05 de Maio de 2008.
15. GREGOROVÁ, E.; PABST, W. Porosity and pore size control in starch consolidation casting of oxide ceramics – Achievements and problems. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.27, n.2-3, p. 669-672, 2007.

16. GREGOROVÁ, E.; ZIVCOVÁ, Z.; PABST, W. Porosity and pores space characteristics of starch-processed porous ceramics. *J. Mater. Sci.*, v.41, n.18, p. 6119-6122, 2006.
17. LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J.M.F Processing of Porous Ceramics by 'Starch Consolidation'. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.18, n.2, p. 131-140, 1998.
18. LEMOS, A.F.; FERREIRA, J.M. Porous bioactive calcium carbonate implants processed by starch consolidation. *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramolecular Systems*, v. 11, n.1, p. 35 - 40, 2000.
19. ALVES, H.M.; TARI, G.; FERREIRA, J.M. Processing of porous cordierite bodies by starch consolidation. *Mater. Res. Bull.*, v. 33, n.10, p. 1439 - 1448, 1998.
20. BAREA, R.; OSENDI, M.I.; MIRANZO, P.; FERREIRA, J.M.F. Fabrication of Highly Porous Mullite Materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 88, n.3, p. 777 - 779, 2005.
21. ALBANO, M.P.; GENOVA, L.A.; GARRIDO, L.B.; PLUCKNETT, K. Processing of porous yttria-stabilized zirconia by tape-casting. *Ceram. Int.*, In Press, Corrected Proof, 2007.
22. GARRIDO, L.B.; ALBANO, M.P.; PLUCKNETT, K.P.; GENOVA, L. Effect of starch filler content and sintering temperature on the processing of porous 3Y–ZrO₂ ceramics. *J. of Mat. Proc. Tec.*, In Press, Corrected Proof, 2008.

PRODUCTION OF POROUS SILICON NITRIDED CERAMICS USING STARCH AS SACRIFICIAL TEMPLATE

ABSTRACT

Nowadays porous structural ceramics are widely studied. Silicon Nitride is a promising material for the production of porous ceramics by its high mechanical strength, due to the phenomenon of the "*in situ*" reinforcement promoted by its anisotropic grain growth. In this study it was obtained bodies of Si₃N₄ with different characteristics related to the porosity, by the variation of the percentile of starch in the mixture. The obtained bodies were characterized as for the porosity using the Archimedes method. It was verified the strong influence of the starch type and amount in the porosity of the final product. It can be concluded that the employed method allows the production of porous bodies of Si₃N₄ with different physical characteristics.

Key-words: silicon nitride, porous ceramics, sacrificial template, starch, processing