

PRODUÇÃO DE NITRETO DE SILÍCIO POROSO PELA TÉCNICA DE “GEL-CASTING”

R. M. Mesquita; C. Ribeiro; A. H. A. Bressiani; L. A. Genova
lgenova@ipen.br

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CCTM
Av. Lineu Prestes, 2242. Cidade Universitária, São Paulo, SP, Brasil – 05508-000

RESUMO

Cerâmicas porosas à base de nitreto de silício vêm sendo amplamente estudadas por possibilitarem a obtenção de corpos que aliam porosidade e resistência mecânica. Isto se dá pelo mecanismo de reforço in-situ obtido com o crescimento anisotrópico de grãos de Si_3N_4 . Neste estudo foram obtidos corpos de Si_3N_4 com diferentes porosidades (percentual, distribuição de tamanhos, morfologia, etc.), por variação da técnica de “gel-casting”, utilizando-se albumina como agente gelificante, e variando-se os métodos de formação de poros. Após a sinterização os corpos obtidos foram caracterizados quanto à porosidade, densidade aparente e microestrutura. Constatou-se a forte influência do gelificante na viscosidade da suspensão, na estabilidade de bolhas formadas, e nas características dos poros no produto final. Pode-se com isso, relacionar as variáveis de processamento com a porosidade obtida.

Formatado

Formatado

Palavras Chaves: Nitreto de silício, cerâmicas porosas, gel-casting, processamento

1. INTRODUÇÃO

Estudos relativos à obtenção e caracterização de cerâmicas porosas vêm sendo intensificados nos últimos anos^{(1), (2), (3), (4)}, 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), (2), (3), (4)}

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, vêm sendo desenvolvidas novas cerâmicas porosas de alto desempenho, à base de nitreto de silício e seus compostos 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. ^{(5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12)}

Diferentes métodos para a obtenção de cerâmicas porosas à base de nitreto de silício vêm sendo propostos, dentre os quais pode-se citar a técnica de incorporação de fase orgânica à matriz de Si_3N_4 , que ao ser eliminada forma uma estrutura porosa ⁽⁵⁾, a técnica de sinterização parcial e/ou utilização de aditivos que dificultam a densificação do nitreto de silício ^{(8),(9)}.

Neste trabalho são produzidas cerâmicas porosas de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, utilizando-se a técnica de gel-casting por meio de albumina, cuja função é a de agente gelificante e espumante, e que apresenta como vantagens em relação ao processo originalmente desenvolvido de gel-casting, o baixo custo, a ausência de toxicidade, a não agressão ao meio-ambiente, além de não necessitar de atmosfera controlada ^{(13),(14)}. ⁽¹⁵⁾ As amostras produzidas foram caracterizadas quanto à porosidade, e a partir destes resultados foram avaliados em aplicações tecnológicas para as quais cumpram requisitos mínimos.

2. MATERIAL e MÉTODOS

Mistura com a composição em peso 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) 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 isopropílico como meio líquido. Após a moagem, a suspensão foi seca em rotoevaporador e desaglomerada.

Com o pó obtido foram produzidas suspensões aquosas adicionando-se a ovalbumina como agente gelificante e espumante (3% em relação à massa de Si_3N_4 na mistura), além de composto comercial contendo agente surfactante (lauril sulfato de sódio) e emulsificante (glicerina), cujo efeito previsto é o de estabilizar as bolhas formadas com a agitação mecânica. As suspensões obtidas apresentaram alta viscosidade, limitando o teor máximo de sólido em 45% em peso, mesmo com a adição de dispersante (poliacrilato de amônia).

Estas suspensões foram submetidas a processo de aeração mecânica para a produção de espumas, avaliando-se o efeito de diferentes hastes do misturador, a partir da otimização da velocidade de agitação, de modo a se obter espumas com bolhas estáveis.

Na tabela I são descritas as amostras de estudo.

Tabela I: Amostras estudadas

Amostra	Surfactante/emulsificante	Haste
1	Sim	Planetária
2	Sim	4 pás
3	-	Planetária
4	-	4 pás

As espumas obtidas foram vertidas em moldes cilíndricos e aquecidas em estufa a 60°C , por 90 minutos, de forma a ocorrer a gelificação da ovalbumina, com a conseqüente estabilização e enrijecimento da estrutura porosa. Após isso os corpos foram desmoldados e secos em estufa a 40°C por 24h seguida de secagem a 110°C .

Os corpos obtidos foram sinterizados a 1815°C por 60 minutos, em forno com elemento resistivo de grafite, sob atmosfera de 172 kPa de N_2 . As espumas sinterizadas foram fraturadas e observadas em microscópio eletrônico de varredura,

sendo ainda caracterizadas quanto à densidade e porosidade aparentes pelo método de Arquimedes.

RESULTADO E DISCUSSÕES

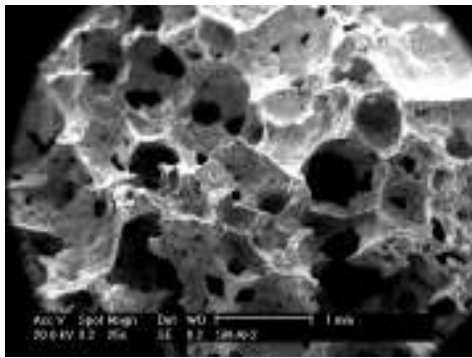
Os valores de densidade em relação a teórica da composição de Si_3N_4 e porosidade aparente são apresentados na tabela II.

Tabela II: Densidade e porosidades aparentes das cerâmicas porosas

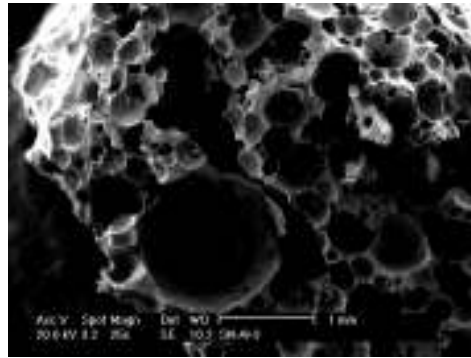
Amostra	Densidade relativa(%)	Porosidade aparente (%)
1	44 ± 6	44 ± 9
2	51 ± 2	37 ± 2
3	38 ± 9	49 ± 6
4	50 ± 4	39 ± 4

As amostras fraturadas foram observadas em MEV analisando-se a morfologia dos grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, e dos poros obtidos.

Observou-se, com a análise dos resultados da tabela II que a utilização da hélice planetária (amostras 1 e 3) se mostrou mais eficiente em termos da porosidade total obtida, comparada com as amostras aeradas com haste 4 pás (amostras 2 e 4). As hastes interferem na distribuição de tamanhos de poros, sendo que com a haste planetária é possível obter-se estruturas porosas mais homogêneas, com distribuição mais estreita de tamanho de poros (figura I e figura II). A tabela II e as figuras I e II ainda permitem avaliar o efeito da adição do composto surfactante/emulsificante, foi constatado que nas condições utilizadas neste experimento, este composto não afetou a porosidade total dos corpos obtidos, mas interferiu na distribuição de tamanho dos poros, tornando a mais larga.

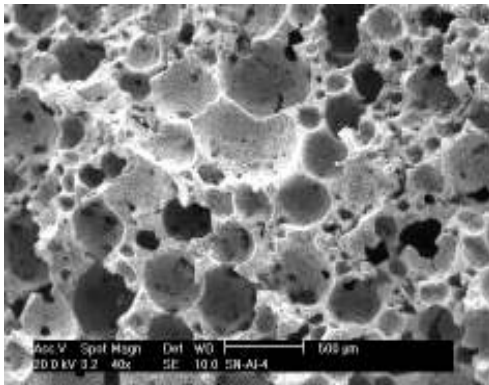


(a)

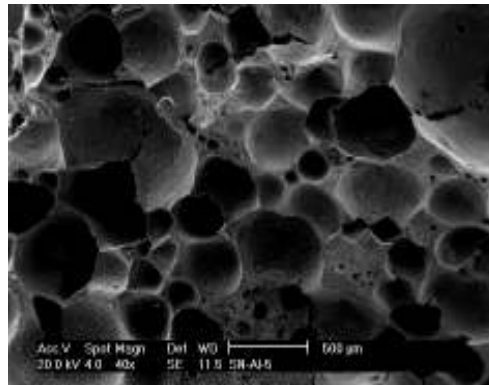


(b)

Figura I.:Estruturas porosas obtidas por aeração mecânica com diferentes hastes: (a) haste planetária (amostra 1), (b) haste 4 pás (amostra 2).



(a)



(b)

Figura II.:Estruturas porosas obtidas sem a adição do composto surfactante/ emulsificante, por aeração mecânica com diferentes hastes: (a) haste planetária (amostra 3), (b) haste 4 pás (amostra 4).

Na figura III é mostrado um exemplo de estrutura porosa de β -Si₃N₄ obtida neste estudo, mostrando os grãos alongados que promovem o fenômeno de reforço “in-situ”, com uma provável elevação das propriedades mecânicas do material, particularmente de sua tenacidade à fratura.

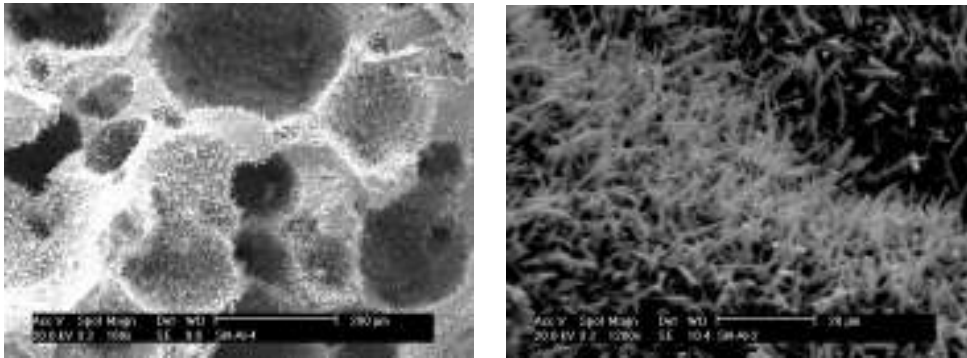


FIGURA III: Exemplo de uma estrutura porosa de nitreto de silício, mostrando os grãos crescidos anisotropicamente, formando uma estrutura reforçada pelo entrelaçamento destes grãos.

As amostras obtidas estão sendo caracterizadas por porosimetria de mercúrio e quanto às suas propriedades mecânicas.

Conclusão

O método de gel-casting utilizando-se albumina como agente gelificante se mostrou bastante adequado para a obtenção de corpos porosos de nitreto de silício;

A geometria da haste utilizada para a aeração mecânica das suspensões interfere nas características das bolhas formadas, sendo que dentre os dois tipos de hastes utilizados, a haste planetária promoveu a formação de estrutura de bolhas mais homogênea, resultando em uma estrutura com distribuição mais estreita de tamanho de poros.

O composto contendo surfactante e emulsificante, nas condições utilizadas neste estudo não alterou a porosidade total das amostras, mas promoveu uma distribuição de tamanho de poros mais ampla.

Obteve-se corpos porosos de nitreto de silício, com os grãos alongados de β - Si_3N_4 formando uma estrutura entrelaçada similar ao obtido com os corpos densos deste material.

AGRADECIMENTOS

Ao CnPq, à FAPESP e ao PRONEX.

REFERÊNCIAS

1. I.Y. Guzman, *Glass and Ceramics*, v. 60, n. 9-10 p. 280-283, 2003.
2. A. Kelly, *Phil. Trans. R. Soc. A*, v. 364, n. 1838, p. 5-14, 2006.
3. A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoort, L.J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.
4. P. Colombo, *Phil. Trans. R. Soc. A*, v. 364, n. 1838, p. 109-124, 2006.
5. A. Díaz, S. Hampshire, *J. Eur. Ceram. Soc.* v. 24, n. 2, p. 413-419, 2004.
6. Y. Inagaki, N. Kondo, T. Ohji, *J. Eur. Ceram. Soc.* v. 22, n. 14-15, p. 2489-2494, 2002.
7. J-F. Yang, T. Ohji, Y-P. Zeng, S. Kanzaki, G-J. Zhang, *J. Ceram. Soc. Jap.*, v. 111, n. 10, p. 758-761, 2003.
8. M. Ishizaki, N. Kondo, M. Ando, T. Ohji, *Si. Ind.*, v. 69, n. 7-8, p. 195-198, 2004 .
9. J-F. Yang, G-J. Zhang, I. Hayashi, N. Kondo, T. Ohji, *Si. Ind.*, v. 69, n. 7-8, p. 187-194, 2004 .
10. J-F. Yang, J-Q. Gao, G-J. Zhang, T. Ohji, *High-Performance Ceramics III, PTS 1 and 2 Key Eng. Mat.*, p. 1231-1235, 2005.
11. A. Díaz, S. Hampshire, J-F. Yang, T. Ohji, S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 88, n. 3, p. 698-706, 2005.
12. H.F. Yang, G.J. Zhang, N. Kondo, T. Ohji, S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 88, n. 4, p. 1030-1032, 2005.
13. C. Tuck, J.R.G. Evans, *J. of Mat. Sci. L.*, v. 18, n. 13, p.1003-1005, 1999.
14. S. Dhara, P. Bhargava, *J. Am. Ceram. Soc.* v.86, n.10, p. 1645-1650, 2003.
15. C. Ribeiro, J.C. Bressiani, A.H.A. Bressiani, *Mat. Sci. Forum*, v. 530, p.587-592, 2006.

PRODUCTION OF POROUS SILICON NITRIDE BY "GEL-CASTING"

ABSTRACT

Porous silicon nitride-based ceramics has been received considerable research in the past five years. These ceramics are lightweight structural materials that exhibit high strength and toughness by it's "in-situ" reinforcement mechanism obtained with the anisotropic grain growth of silicon nitride. In this study samples of Si_3N_4 with different characteristics related to porosity (density, pore size distribution and mean size, etc.) were obtained, through variations of the of "gel-casting" technique, using albumin was used as gelling agent, and varying the methods used for pore formation. After sintering the obtained bodies were characterized as for the porosity, apparent density and microstructure. It was verified the strong influence of the gelling agent in the viscosity of the suspension, in the stability of formed bubbles, and in the characteristics of the pores in the final product. In the end of this work it was possible to relate the variables of processing with the obtained porosity.

Key-words: silicon nitride, porous ceramics, gel-casting, processing