

DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE REDE DA FASE β -Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x} EM FUNÇÃO DO VALOR x

Izabel Ramos Ruiz: iruiz@net.ipen.br; Luis Gallego Martinez: lgallego@net.ipen.br e José Carlos Bressiani: jbressia@net.ipen.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
Travessa R, 400 - Cidade Universitária
CEP - 05508-900 São Paulo, S. P. – Brasil

RESUMO

Adições controladas de Al₂O₃ e AlN ao Si₃N₄, podem levar à formação da solução sólida β -SiAlON, cuja fórmula geral é β -Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}. A substituição de Si por Al e consequentemente, de N por O, leva a alterações na microestrutura e nas propriedades finais do material. As quantidades de Al₂O₃ e AlN adicionados não necessariamente irá incorporar-se ao Si₃N₄, e portanto, a determinação do valor efetivo de x é de fundamental importância. Uma maneira de determinar-se o valor de x é através da medida dos parâmetros de rede da fase formada, uma vez que as substituições de Si por Al e N por O alteram a célula unitária do material. Neste trabalho foram determinados os parâmetros de rede, com elevada precisão, de várias amostras de β -Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x} para diferentes valores de x, utilizando-se difração de raios X com refinamento de dados pelo Método de Rietveld. Os valores reais de x foram medidos por microscopia eletrônica de varredura com EDS.

ABSTRACT

Controlled adictions of Al₂O₃ and AlN in Si₃N₄, induce the formation of the solid solution β -Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}. The amounts of Al substituting Si and O substituting N cause modifications in the microstructure and in the properties of the material. Not all the Al₂O₃ and AlN added will incorporate to Si₃N₄, and therefore the actual value of x is necessary to characterize the material. This can be done by the measurement of the variation of lattice parameters of the fase formed, since the relationship between the actual value of x and lattice parameters is know. In order to establish this relationship we measured the amount of Al - the value x - by EDS-SEM in 4 samples of β -Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}, (x ranging between 0.39 and 1.50) and the respective lattice parameters by X-ray diffraction using Rietveld Refinement.

Key words: β -SiAlON, silicon nitride, X-ray diffraction, Rietveld analysis, lattice parameter.

INTRODUÇÃO:

Devido à singular combinação de suas propriedades mecânicas, resistência a ataques químicos e ao desgaste até altas temperaturas, assim como baixa densidade e elevada dureza, as cerâmicas covalentes vêm assumindo importância cada vez maior entre as cerâmicas para fins estruturais^[1-4].

Devido ao forte caráter direcional da ligação covalente e da alta pressão de vapor em altas temperaturas, torna-se praticamente inviável a densificação do Si_3N_4 via mecanismos de difusão no estado sólido, largamente empregado em cerâmicas à base de óxidos.

Corpos densos de nitreto de silício podem ser obtidos através de sinterização reativa (RBSN) ou através de adição de óxidos formadores de fase líquida

Na densificação através de adição de óxidos, misturam-se ao pó de Si_3N_4 , os óxidos adequados para a formação de fase líquida. Esta mistura é então compactada e sinterizada a temperaturas entre 1700 e 1800 °C, sob atmosfera de nitrogênio. Os aditivos mais utilizados são: MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , Y_2O_3 , CeO_2 e La_2O_3 entre outros. Os aditivos de sinterização formam fase líquida com o SiO_2 da superfície das partículas de Si_3N_4 a altas temperaturas, promovendo a densificação do nitreto de silício^[5-8].

Por meio de adições controladas de aditivos formadores de fase líquida, pode ocorrer a formação de solução sólida entre os aditivos e o nitreto de silício. Foi desta forma que se chegou ao sistema SiAlON, que é obtido a partir de adições controladas de Al_2O_3 e AlN ao Si_3N_4 . Durante a precipitação do β - Si_3N_4 ocorre a substituição do Si^{4+} e N^{3-} por Al^{3+} e O^{2-} , respectivamente. O composto resultante é uma solução sólida com fórmula geral: $\beta\text{-Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ (x podendo variar de 0 a 4,2)^[5,9,10].

Na formação do β - SiAlON a substituição do Si^{4+} pelo Al^{3+} leva a uma alteração nos parâmetros de rede, uma vez que o raio iônico do Al^{3+} (0,57 Å) é maior que o do Si^{4+} (0,41 Å), então, com o aumento da quantidade de Al adicionado no β - SiAlON, ocorre um aumento nos parâmetros de rede, a Figura 9 mostra esta variação^[10].

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram obtidas misturando-se inicialmente Al_2O_3 e um concentrado de terras-raras [(CTR) $_2\text{O}_3$] em moinho de bolas por 24 horas, utilizando-se como meio álcool iso-propílico. Após a secagem, misturou-se ao material Si_3N_4 e AlN nas proporções para se obter SiAlON com 5, 10, 15 e 20 % em equivalentes de Al e 5 % em massa de (CTR) $_2\text{O}_3$, em misturador tipo turbula, em meio alcoólico, por 3 horas. As composições das amostras estudadas são apresentadas na Tabela I.

Tabela I - Composição das amostras estudadas.

Amostra	Si_3N_4 (% massa)	AlN (% massa)	Al_2O_3 (% massa)	(CTR) $_2\text{O}_3$ (% massa)
β 5-C5	89,1 50	3,583	2,267	5,000
β 10-C5	83,0 73	5,312	6,615	5,000
β 15-C5	77,1 93	6,984	10,823	5,000

$\beta 20\text{-C5}$	71,5 02	8,602	14,896	5,000
----------------------	------------	-------	--------	-------

Após secagem o pó foi compactado em forma de pastilhas de aproximadamente 25 mm de diâmetro e 10 mm de altura e sinterizadas em forno de resistência de grafite e atmosfera de nitrogênio (Nukem GMBH 645) por 1 hora a 1700°C.

A densidade das amostras foi determinada pelo método de Arquimedes, a microestrutura foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as fases presentes e os parâmetros de rede por difração de raios X e refinamento dos dados pelo método de Rietveld.

Para observação das amostras em microscópio eletrônico de varredura, as amostras foram polidas e atacadas quimicamente com hidróxido de sódio fundido a 450 °C.

A dureza e a tenacidade à fratura foram obtidas usando o método de impressão Vickers, com carga de 50N e tempo de 15 segundos (equações 1 e 2, respectivamente).

$$H_v = \frac{1.8544 \times P}{D^2} \quad (1)$$

Onde:

H_v é a dureza (em GPa);

P é a pressão aplicada (em N) e

D é a diagonal da impressão Vickers (em m).

$$K_{1c} = 0.016 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{C^{\frac{3}{2}}} \quad (2)$$

Onde:

K_{1c} é a tenacidade à fratura (em MPa);

E é o módulo de elasticidade (em GPa);

H_v é a dureza (em GPa);

P é a pressão (em N) e

C é a semi-diagonal da impressão Vickers + o comprimento da trinca (em m).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As densidades obtidas estão apresentadas na Tabela II, onde pode-se observar que o aumento da quantidade de Al adicionado favorece a densificação do material.

Tabela II - Porcentagem da densidade teórica das amostras:

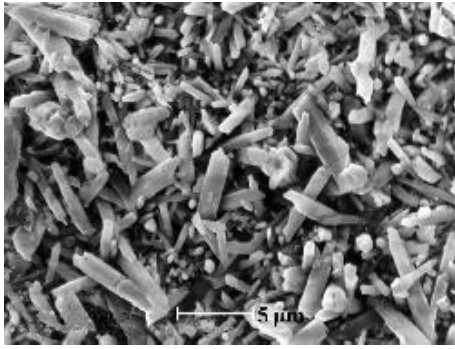
Amostra	(%) Densidade teórica
β 5-C5	95,01
β 10-C5	95,70
β 15-C5	96,67
β 20-C5	96,52

Os resultados dos testes para determinação da dureza (H_v) e tenacidade à fratura (K_{Ic}) estão apresentados na Tabela III. Onde pode-se observar que o aumento da quantidade de alumínio leva a uma diminuição dos valores de K_{Ic} , isto provavelmente porque o aumento da concentração de Al_2O_3 adicionado acarreta um aumento da fluidez do líquido, levando à formação de grãos com menor razão de aspecto.

Tabela III – Resultados obtidos de H_v e K_{Ic} .

Amostra	H_v (GPa)	K_{Ic} (MPa)
β 20-C5	14,25	3.57
β 15-C5	14,74	4.045
β 10-C5	13,84	4,13
β 5-C5	13.24	5.19

Micrografias obtidas por MEV com elétrons secundários em superfícies polidas e atacadas quimicamente estão na Figura 1, onde pode-se observar que a amostra com 5% em equivalente de Al e 5% em massa de concentrado de terras raras (Fig. 1A) apresenta grãos de β - SiAlON grandes e bastante alongados, ao passo que com o aumento da quantidade de Al (Fig. 1B a D), ocorre uma diminuição do tamanho dos grãos de β - SiAlON, tornando-se mais arredondados e com distribuição de tamanhos mais homogênea. A substituição do Si por Al e do N pelo O leva a uma modificação no processo de nucleação e crescimento da fase β - SiAlON, provocando alteração da razão de aspecto dos grãos, isto provavelmente porque o Al abaixa a viscosidade da fase líquida durante a sinterização.



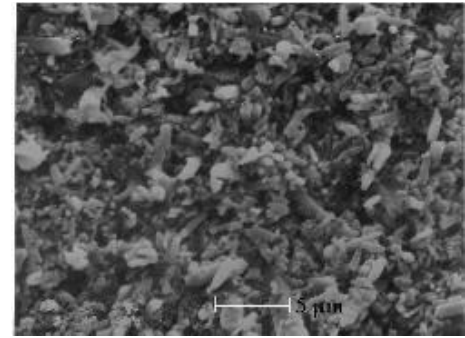
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 1 – Micrografias obtidas por MEV com elétrons secundários das amostras: a) 3B5-C5; b) 2B10-C5; c) 2B15-C5 e d) 2B20-C5.

Nos difratogramas de raios X apresentados na Figura 2, observa-se que a amostra com 5 % em equivalentes de Al apresenta ainda uma certa quantidade de fase α e que esta praticamente desaparece com o aumento da concentração de Al.

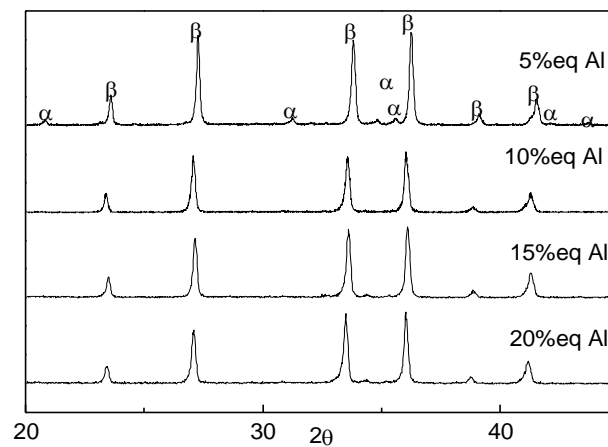


Figura 2 - Difratogramas de raios X das amostras com diferentes concentrações, sinterizadas a 1700°C por 60 minutos.

As análises semi-quantitativas obtidas do interior dos grãos da fase β -SiAlON, mostram que realmente houve solução sólida entre o Al e o nitreto de silício, isto é, o Al substituiu o Si na rede cristalina do Si_3N_4 , os resultados estão apresentados na Tabela IV. Pode-se observar também que na amostra β 20-C5 a quantidade de Al presente na fase β -SiAlON é menor que a esperada e portanto, a fase amorfa nos contornos dos grãos ficou com excesso de Al.

Tabela IV - Porcentagem atômica de Al no interior dos grão de β -SiAlON

Amostra	% atômica de Al
β 5-C5	6,13
β 10-C5	10,06
β 15-C5	15,75
β 20-C5	16,65

O refinamento de dados de difração de raios X, através do método de Rietveld^[11], para calcular os parâmetros de rede em função da variável x da fórmula geral β - $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ (Figuras 3), mostram que o aumento da quantidade de alumínio (x) provoca um aumento nos parâmetros de rede e que na amostra β 20-C5 a quantidade de de Al em solução sólida realmente é menor que a esperada, estando muito próxima da amostra β 15-C5. O pequeno decréscimo dos parâmetros de rede da amostra β 20-C5 pode ser justificado pela erro experimental tanto da medida do teor de Al como dos parâmetros de rede.

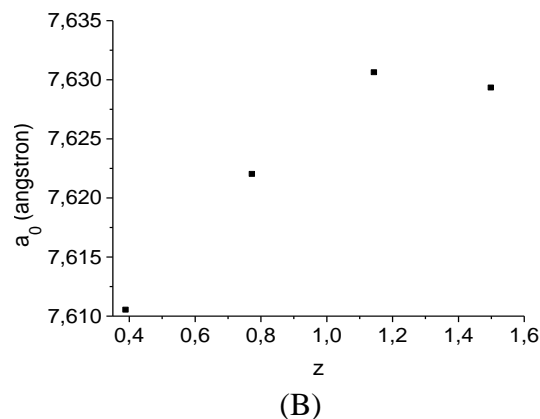
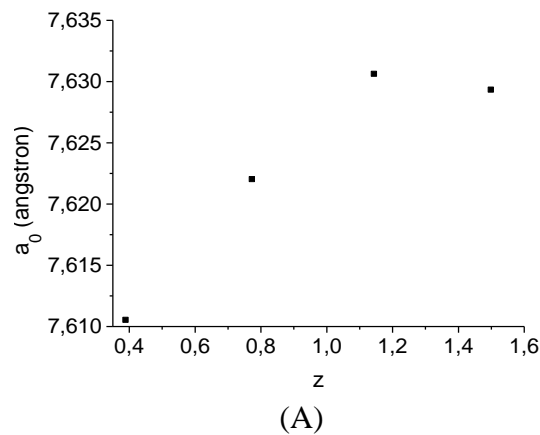


Figura 3 - Parâmetros de rede calculados pelo método de Rietveld em função da quantidade de z: (A) parâmetro a_0 e (B) parâmetro c_0 .

CONCLUSÕES

A quantidade de óxidos adicionados foi suficiente para promover a total transformação das fases $\alpha \rightarrow \beta$, com exceção da amostra $\beta 5-C5$.

O aumento de Al_2O_3 adicionado, leva a um acréscimo na densidade das amostras.

O comportamento das amostras nos testes de dureza e tenacidade à fratura apresentaram bons resultados, variando em função da quantidade de Al presente na fase β -SiAlON e conseqüentemente, com a razão de aspecto dos grãos.

Os parâmetros de rede determinados através do refinamento de dados dos difratogramas de raios X demonstram comportamento semelhante aos descritos na literatura, aumentando com o acréscimo do valor x na fórmula geral β - $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] – SAGALÍK, P. “Stato della Ricerca e delle Applicazione de Ceramiche Ingegneristiche Non a Base de Ossidi. Parte II: Applicazioni Attuali e Future”. Ceramurgia, 16 [3/4], 103-21 (1986).
- [2] – DUAILIBI, J. F.. “Cerâmicas Especiais para Fins Estruturais”. Cerâmica, 34 [277], 189-91 (1988).
- [3] – VICENZINI, P.. “Stato Attuale della Ricerca e delle Applicazioni de Ceramiche Ingegneristiche Non a Base de Ossidi. Parte I: Materiali Disponibili”. Ceramurgia, 16 [1], 3-29 (1986).
- [4] – HEPWORTH, M. A.. “Nonoxide Engineering Ceramics”. In: Adv. Mater. Technology International. Ed. By D. Whittaker. Sterling Publications Ltd., London, 35-8 (1992).
- [5] – HASEGAWA, Y. T.; HIROTA, K.; OKAMURA, F. L. and TANAKA, H.. “Fundamentos do Processamento de Cerâmicas Covalentes”.
- [6] – ISHIZAKI, K. and KUZJUKEVICS, A.. “Sintering of Silicon Nitride with $YAlO_3$ Aditive”. J. Am. Ceram. Soc., 76 [9], 2373-75 (1993).
- [7] – CINIBULK, M. K.; THOMAS, G and JOHNSON, S. M.. “Oxidation Behavior of Rare-Earth Disilicate – Silicon Nitride Ceramics”. J. Am. Ceram. Soc., 75 [8] 2044-49 (1992).
- [8] – 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] 2050-55 (1992).
- [9] – OYAMA, Y.. “Solid Solution in Ternary System, $Si_3N_4 - AlN - Al_2O_3$ “. Japan. J. Appl. Phys., 11 (1972) 750-51.
- [10] – JACK, K. H.. “Review – Sialons and Related Nitrogen Ceramics”. J. of Mat. Sci. 11 (1976) 1135-58.
- [11] - YOUNG, R. A.. "Rietveld Analysis Program DBWS-9411.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro do PADCT/FINEP e CNPq. A Cecília C. G. e Silva, Dra. Ana Helena A. Bressiani, Elisabeth Fancio.