

37.095886



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ESTUDO DE ALGUMAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO
NA RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO DE REFRATÁRIOS
DE SiC LIGADO À Si₃N₄**

^N
SIGUERU OSCAR MATSUDA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materials

Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani

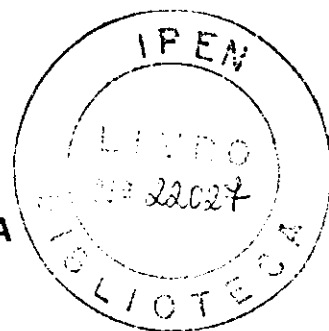
**São Paulo
2000**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DE ALGUMAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO NA
RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO DE REFRATÁRIOS DE SiC LIGADO À
Si₃N₄

SIGUERU OSCAR MATSUDA



Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

ORIENTADOR :

Dr. José Carlos Bressiani

SÃO PAULO

NOVEMBRO DE 2000

DEDICATÓRIA

Dedico à Deus pelo fato da glória do viver e à minha família pela sinergia do otimismo, apoio, respeito e incentivo dados à mim na participação em suas vidas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Ipen, ao CNPq, à Combustol pela contribuição financeira para execução deste trabalho.

Ao meu gerente e amigo Adimar Cardoso, pela permissão de conquistar este desafio.

Ao meu orientador Dr Bressiani e sua esposa Dra Ana Helena pela arte de ensinar e pela atenção e carinho dispostos ao longo dos anos de convívio.

Aos meus colegas e amigos do Ipen, Rosa e Daniel, especialmente ao Oscar Ueno, pelo apoio e ajuda na edição do trabalho.

Ao Dr Izhevskiy pela correção e ajuda na elaboração do trabalho escrito.

Ao Dr Cairo pela avaliação e correção deste trabalho.

FLEXURAL STRENGTH ASSESSMENT OF SiC:Si₃N₄ REFRACTORIES OVER PROCESSING PARAMETERS

ABSTRACT

In this work the influence of the granulometric distribution, the effect of the nitridation atmosphere, and of the ferrous additions on flexural strength of silicon carbide bonded with silicon nitride refractory material were studied. The samples were obtained by direct nitridation at about 1.400°C of the green bodies prepared from silicon carbide with varying particle size distribution and metallic silicon powder mixture.

The results show the possibility of a material improved homogeneity of the microstructure production by means of optimization of the particles packing in the green body. Addition of 2% of propane to the nitridation atmosphere is enabled to eliminate the defects caused by oxidation in a commercially produced material. For all studied compositions, as well as for all processing conditions investigated, no significant differences in the flexural strength values of resulting materials were observed for the entire temperature range (ambient up to 1.400°C) of mechanical tests performed.

ESTUDO DE ALGUMAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO DE REFRAATÓRIOS DE SiC LIGADO À Si_3N_4

SIGUERU OSCAR MATSUDA

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a influência da distribuição granulométrica, da atmosfera de nitreção e da adição de ferro na resistência à flexão de refratários de carbeto de silício ligado à nitreto de silício, obtidos pela mistura de partículas de carbeto de silício de diferentes tamanhos com pó de silício metálico e nitretados à $1.400^{\circ}C$.

Os resultados mostraram ser possível a obtenção de materiais com melhor homogeneidade microestrutural quando o empacotamento de partículas é otimizado. O uso de 2% de propano na atmosfera de nitrogênio possibilitou a eliminação de defeitos causados por oxidação em peças produzidas comercialmente. Em todas as composições e condições estudadas, não foram observadas diferenças significativas nos valores de resistência mecânica à flexão na faixa de temperatura estudada, que foi da temperatura ambiente até $1.400^{\circ}C$.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo do Trabalho.....	4
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Mercado de Materiais Refratários.....	5
2.2 Material Refratário.....	6
2.2.1 <i>Materiais Refratários Covalentes à Base de Carbeto de Silício</i>	8
2.2.2 <i>Tipos de Materiais Refratários a Base de SiC no Brasil</i>	10
2.3 Síntese de Carbeto de Silício:.....	13
2.3.1 <i>Carbeto de Silício: Estrutura, Propriedades e Polítipismo</i>	13
2.3.2 <i>Ocorrência e Estabilidade de Polítipos</i>	17
2.3.3 <i>Oxidação de Carbeto de Silício</i>	18
2.4 Estrutura e Formação do Si_3N_4	20
2.4.1 <i>Nitretação do Silício Metálico</i>	23
2.4.2 <i>Mecanismo de Nitretação</i>	23
2.4.3 <i>Formação da Fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$</i>	26
2.4.4 <i>Formação da Fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$</i>	27
2.4.5 <i>Microestrutura do $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-RBSN}$</i>	28
2.4.6 <i>Influência da Atmosfera na Nitretação</i>	28

	vi
2.4.7 Efeito de Impurezas na Formação de Si_3N_4 -RBSN.....	30
2.5 Oxidação de Nitreto de Silício:.....	31
2.5.1 Oxidação de Si_3N_4 RBSN.....	33
2.6 SiAlON.....	36
2.7 Empacotamento de Partículas para Formação da Estrutura do Refratário:.....	37
2.7.1 Fatores que Afetam o Empacotamento de Partículas.....	40
2.7.2 Modelos de Empacotamento de Partículas.....	41
2.7.3 Modelo de Furnas: Abordagem Discreta.....	42
2.7.4 Modelo de Andreasen: Abordagem Contínua.....	43
2.7.5 Modelo de Alfred.....	45
2.7.6 Outros Fatores que Afetam o Empacotamento de Partículas.....	46
2.8 Compósitos Si_3N_4 - SiC.....	50
2.9 Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos.....	53
2.9.1 Mecânica de Fratura:.....	60
2.9.2 Resistência Mecânica à Flexão:.....	61
2.9.3 Fatores que Influenciam a Resistência à Flexão de Materiais de SiC- Si_3N_4	64
3 Materiais e Métodos:.....	65
3.1 Matérias-Primas e Aditivos :.....	65
3.2 Composição Estudada.....	66
3.3 Distribuição granulométrica.....	67
3.4 Mistura.....	68
3.5 Conformação.....	68
3.6 Secagem.....	69
3.7 Queima e Nitretação.....	69
3.8 Influência de Impurezas.....	70
3.9 Caracterização.....	70

	vii
3.10 Resistência Mecânica a Ciclos de Temperaturas	71
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1 Caracterização de Matéria Prima	72
4.1.1 Carbetos de Silício	72
4.1.2 Adição de Lignossulfonato (vixil)	74
4.2 Distribuição Granulométrica	75
4.3 Influência de Impurezas	78
4.4 Influência da Atmosfera	83
4.5 Resistência Mecânica	86
5 CONCLUSÕES	90
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos a partir de argilas são produzidos desde a pré-história pelo Homem. As argilas são normalmente encontradas em bacias sedimentares e são constituídas em grande parte pelos três elementos mais abundantes na natureza que são o oxigênio, o silício e o alumínio, que compõem 50%, 26% e 8%, respectivamente, da crosta terrestre. São materiais constituídos por partículas, em grande parte muito finas, compostas de silicatos hidratados de alumínio que misturadas com água, adquirem características de plasticidade que as tornam moldáveis, mesmo que manualmente.

O termo cerâmica é originário da palavra grega "Keramus" que se refere a artigo de argila ou barro queimado. Popularmente este termo é utilizado com significado próximo ao de sua origem, referindo-se a qualquer produto feito de argila queimada, incluindo tijolos para construção, pisos, telhas, porcelana de mesa, porcelana elétrica e refratários.

Na ciência dos materiais utiliza-se o termo material cerâmico para a designação de todo material sólido que tem compostos inorgânicos não metálicos como componentes majoritários e essenciais. A grande maioria dos materiais cerâmicos são formados por compostos químicos entre pelo menos um elemento metálico e um, dentre os cinco elementos não metálicos (C, N, O, P, S). Geralmente são compostos ou soluções de vários elementos, surgindo assim, uma grande variedade de materiais com diferentes propriedades e funções, tais como:

- Alta refratariedade;
- Alta resistência mecânica em temperatura elevada;
- Baixa tenacidade com fratura frágil;
- Isolante ou semicondutor elétrico;
- Alta estabilidade química e resistência à corrosão.

Para uso como material refratário, o material cerâmico deve apresentar alto ponto de fusão e boa estabilidade química além de algumas propriedades específicas que dependem da aplicação requerida.

Em refratários à base de óxidos, o óxido de alumínio, Al_2O_3 , conhecido como alumina, e o óxido de silício, SiO_2 , conhecido como sílica, são os principais componentes. A alumina por possuir alto ponto de fusão, 2.030°C , devido à forte ligação atômica, e também por ter excelente estabilidade química é a precursora da maioria dos materiais cerâmicos refratários. Da combinação da alumina com outros óxidos, tais como SiO_2 , MgO , CaO , Cr_2O_3 , ZrO_2 e etc originam-se materiais com propriedades modificadas em relação ao material puro, e de grande interesse para uso como materiais refratários. Uma das propriedades mais desejadas em fundição de metais, e que é melhorada pela combinação de diferentes óxidos, é a resistência ao ataque químico por outros elementos, principalmente em relação aos óxidos de metais alcalinos, os quais possuem forte reatividade com a alumina e a sílica puras.

A maioria dos materiais refratários utilizados são à base de óxidos. Existem, no entanto, determinadas aplicações onde óxidos misturados com grafite, ou com carbetos ou ainda carbetos puros e carbetos ligados a nitretos, são mais eficientes. Como exemplo, quando há a necessidade de baixa molhabilidade por metais não ferrosos, ou então, quando há necessidade de materiais com alta condutividade térmica.

A classe de refratários à base de carbeto e nitreto são normalmente denominados de refratários covalentes em função do alto grau de ligações covalentes desses materiais.

O carbeto de silício, SiC , é o material mais utilizado dentre os refratários covalentes. A sua descoberta foi em 1891, por Acheson, e desde então vem sendo muito utilizado como material abrasivo devido sua alta dureza, e mais recentemente, outros empregos foram dados ao carbeto de silício, principalmente como cerâmica técnica e refratários, por possuir alta resistência mecânica a elevadas temperaturas, alta condutividade térmica aliada a baixa expansão térmica, conferindo-lhe

excelente resistência ao choque térmico, boa resistência à oxidação e ainda baixa molhabilidade aos metais não ferrosos fundidos.

A aplicação ou uso deste material sofre limitações de natureza econômica devido ao alto custo de produção, principalmente em função da alta temperatura de sinterização (~1.850°C) em atmosfera controlada, e da matéria-prima.

Para a maioria das aplicações como refratários, foram desenvolvidos materiais à base de SiC, a partir de processamento mais econômico onde a queima é efetuada a 1.400°C em atmosfera normal, promovendo a sinterização pela presença de SiO₂ e outros óxidos. Este material, no entanto, apresenta propriedades inferiores ao SiC puro.

Outro material largamente utilizado como refratário é o carbetto de silício ligado a nitreto de silício. Esse material apresenta boas propriedades mecânicas e químicas, e pode ser produzido a custos mais baixos que o carbetto de silício puro, em função de a temperatura de queima estar em torno de 1.400°C.

Para a fabricação de SiC ligado à Si₃N₄, pós de SiC com diferentes tamanhos de partículas são misturados com pó de silício metálico, que após a conformação são queimados em atmosfera de nitrogênio até 1.400°C, promovendo a formação de Si₃N₄, pela reação *in situ* do silício metálico com o nitrogênio (Reaction Bonded Silicon Nitride-RBSN), conferindo as propriedades finais do material.

A indústria que produz as peças com o material carbetto de silício ligado a nitreto de silício depara-se com defeitos nas peças fabricadas relativos ao processamento deste material tais como, trincas por variação de densidade na peça devido à não homogeneidade do empacotamento das partículas e também erosão da superfície da peça por oxidação durante a queima causada pela presença de oxigênio na atmosfera de nitreção.

Para evitar os defeitos encontrados nas peças de carbetto de silício ligado a nitreto de silício, é necessário um estudo das variáveis de processamento para a melhoria da qualidade e redução de perdas em função do controle do processamento deste material.

1.1 Objetivo do Trabalho

O objetivo do trabalho é estudar a influência da distribuição granulométrica, efeito da atmosfera de nitretação e adição de impurezas na resistência à flexão de refratários de carbetto de silício ligado à nitreto de silício.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Mercado de Materiais Refratários

Conforme Bustamante e Bressiani [1], o mercado brasileiro de refratários é composto por cerca de 40 empresas fornecedoras, sendo que sete delas detêm 80 % do mercado nacional e somente três fabricam o material refratário a base de carbetto de silício ligado a nitreto de silício.

Em função da melhoria da qualidade dos refratários e dos processos de fundição, ocorreu um declínio do consumo de refratários no mundo todo. O consumo específico (consumo de refratário / material produzido) diminuiu drasticamente no últimos anos, passando de 32 kg de refratário consumido por tonelada de aço produzido em 1980 para 12 kg/ton em 1998, sendo que a indústria siderúrgica consome 70 % da produção de refratários.

Os materiais refratários mais consumidos pelas indústrias são os materiais aluminosos e sílico-aluminosos porque suas propriedades de refratariedade, resistência mecânica e estabilidade química atendem à grande variedade de aplicações que podem ser encontradas. Exemplos destas aplicações são os blocos queimadores para conter a dissipação de calor e resistir ao ataque de resíduo de queima de combustível, e estrutura de fornos como a parede, o teto e a soleira que exigem resistência à deformação em temperatura elevada.

O material à base de carbetto de silício ligado a nitreto de silício tem aproximadamente 2% de participação da produção nacional, onde os principais consumidores são as indústrias:

- siderúrgica, aplicado principalmente no alto do forno;
- fundição de não ferrosos, aplicados em canais e bicos de vazamento para lingotamento;
- indústria cerâmica, como material estrutural de mobília e maçaricos para queimadores.

Com a abertura de mercado, há a concorrência com materiais de tecnologias mais apuradas como o SiAlON e o carbetto de silício recristalizado, não fabricados no Brasil em escala comercial. Para que o carbetto de silício ligado a nitreto de silício, continue tendo viabilidade comercial, há a necessidade de constante melhoria em suas propriedades para que o seu desempenho justifique o custo.

2.2 Material Refratário

O material é definido como um composto que possui propriedade de suportar altas temperaturas sem ocorrer a fusão, geralmente é utilizado em temperatura acima de 1.200°C.

A estabilidade em altas temperaturas é explicada pelas fortes ligações químicas entre os elementos formadores. O material é formado por um arranjo de partículas de tamanhos diferentes, visando o melhor ajuste entre elas de forma que alcance o maior número de pontos de contato possíveis para sua densificação. O material denso possui melhores propriedades mecânicas que os materiais que tem maior porosidade. São utilizadas partículas de material já sintetizado e estabilizado, de forma que minimize as variáveis de transformações que porventura possam ocorrer em altas temperaturas.[2]-[4]

Os materiais refratários podem ser classificados em diversas formas:

a) Quanto ao modo de apresentação;

Conformados: Produtos com formas geométricas específicas, geralmente fabricados a partir de um desenho solicitado para sua aplicação.

Os métodos de conformação são conhecidos são : Colagem por barbotina, Colagem sólida, Extrusão, Injeção, Moldagem por vibração(mesas vibratórias ou haste de imersão), prensagem vibratória, prensagem à fricção (Uniaxial), prensagem isostática e até mesmo prensagem isostática à quente para peças especiais.

Não conformados: Produtos a granel, para posterior utilização em refratários monolíticos ou para fabricação de produtos conformados.

O método de aplicação dos materiais não conformados, para obtenção de refratários monolíticos são:

Vibração, Vibração por imersão, Projeção e "ShotCreting".

b) Quanto à sua reatividade com a escória originada na produção de aço:

Ácido: Possui comportamento ácido frente à reação química com escórias siderúrgicas. O constituinte principal do material refratário é o SiO_2 ou a sílica.

Básico: Possui comportamento básico frente à reação química com escórias siderúrgicas. Os principais constituintes são: MgO , CaO , Dolomita(MgO-CaO) e Cr_2O_3 .

Neutro: Possui comportamento neutro em relação à reação química com escórias siderúrgicas. O principal constituinte é o Al_2O_3 ou alumina.

c) Quanto ao teor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Aluminosos, silico-aluminosos e silicosos

d) Quanto a densidade:

Refratários densos, semi isolantes e isolantes térmicos.

Dentro dos materiais refratários mais avançados, estão aqueles que utilizam o carbeto de silício, como constituinte principal. Entre os tipos de materiais refratários a base de carbeto de silício, podem ser citados[5] - [7]:

a) SiC ligado a SiC à 1.400°C , basicamente ligado pela cristobalita (SiO_2) formada na oxidação do SiC.

b) SiC sinterizado à 1.850°C dopado com óxidos para facilitar a sinterização por fase líquida.

- c) SiC recristalizado por meio de requeima e vaporização do SiC.
- d) SiC metalizado por infiltração de silício fundido.
- e) SiC ligado a Si_3N_4 pela nitretação do silício metálico.
- f) SiC ligado a SiAlON pela nitretação de elementos que contem alumínio e silício.

O material cerâmico refratário pode ser obtido por meio de sinterização ou por ligação através de reações químicas, como a nitretação de silício metálico.

Há aditivos facilitadores para todas as etapas do processo de fabricação, onde o conhecimento do mecanismo de atuação destes, na síntese do material, viabiliza com eficácia a obtenção do produto almejado.

2.2.1 Materiais Refratários Covalentes à Base de Carbetto de Silício

Os refratários à base de carbetto de silício são considerados avançados quando possuem módulo de ruptura à quente com valor maior que 100 Mpa. Os principais tipos destes materiais estão listados na Tabela 1, em ordem crescente de valores de módulo de ruptura(MOR). Cada tipo é fabricado por uma ou mais indústrias. Os dados das propriedades mostradas, são aquelas que o fabricante forneceu, onde a variação dos valores em uma mesma faixa, depende da formulação, manufatura e técnicas de medição próprias de cada material[8].

O carbetto de silício recristalizado(ReSiC) foi o primeiro material a base de SiC considerado avançado para ser usado extensivamente em fornos túneis. Estes componentes são produzidos pela queima de um corpo verde, formado por colagem de barbotina, a partir de uma mistura de vários tamanhos de partícula de SiC, em uma temperatura suficientemente alta para causar vaporização das partículas mais finas. Uma vez resfriado, o vapor de SiC, condensa e causa a junção dos grãos maiores. O ReSiC possui poros inerentes ao processo e portanto, sujeito a oxidação. No entanto, avanços na requeima e processos de recobrimento e

dopagem aumentaram o seu desempenho permitindo a sua aplicação até 1.600°C.[8].

O refratário avançado de carbeto de silício ligado a nitreto de silício (NSiC) é distinguido do convencional pelo tipo de processamento. O material convencional é fabricado por prensagem, enquanto que o material considerado avançado, é fabricado por colagem por barbotina. Este corpo é submetido a nitretação em atmosfera de N₂ obtendo-se um valor de módulo de ruptura 50% maior que no caso do SiC recristalizado. NSiC também é poroso, por isso, é requeimado em ar para a formação de uma camada de sílica e fechamento dos poros superficiais. Este material possui a menor condutividade térmica em relação aos materiais avançados de SiC, então é mais sensível ao choque térmico em queima rápida e sua máxima temperatura de uso é 1.450°C.

O material carbeto de silício metalizado(SiSiC) obtido pela infiltração de silício metálico, é produzido por colagem de barbotina ou extrudado. A massa é uma mistura de SiC, material carbonáceo e alguns aditivos, então o material resultante é queimado na presença de alta concentração de silício metálico. A medida que o silício difunde no corpo, há a reação com o material carbonáceo, formando SiC adicional, sinterizando e aumentando a densidade.[8]

O material a base de α -SiC sinterizado(SSiC) é obtido pela sinterização sem pressão de corpos verdes feitos por meio de colagem por barbotina, extrusão ou prensagem de partículas submicrométricas de SiC alfa .Possui o maior módulo de ruptura, a melhor resistência à oxidação e maior temperatura de uso(1.750°C) entre os materiais já discutidos.

Tabela 1 - Comparação de propriedades dos materiais avançados a base de SiC para mobília de queima de peças cerâmicas[8].

Propriedade	Unidade	ReSiC	NSiC	SiSiC	SSiC
Análise Química	%				
SiC		> 99	65-70	81-92	>99
Si(livre)				8-19	
Si ₃ N ₄ /Outros			30-35		
Temperatura Máxima	°C	1.600	1.450	1.350	1.750
Densidade	g/cm ³	2.4-2.8	2.8-2.9	3.0-3.1	3.1
Porosidade aberta	%	15-18	<16	<0.1	<0.1
Mód.de Rupt. (Quente)	MPa	100-130	180-200	260-280	370-420

2.2.2 Tipos de Materiais Refratários a Base de SiC no Brasil

No Brasil em 1986 iniciou-se o uso mais freqüente de material à base de carbetto de silício ligado a nitreto de silício. Este material foi desenvolvido para substituir o refratário à base de carbetto de silício ligado à carbetto de silício que é processado utilizando-se uma mistura de partículas grossas e finas de SiC, por meio de sinterização ao ar.

Na produção em escala industrial de peças estruturais, como placas e vigas para aplicação em mobília de queima de peças cerâmicas, o material de carbetto de silício ligado a nitreto de silício tem bom desempenho.

Em aplicação de refratários a base de SiC na indústria cerâmica, pode-se citar além de placas e vigas para mobília de sanitários, outras aplicações como suportes para queima de porcelana, muflas de proteção de carga para forno túnel entre

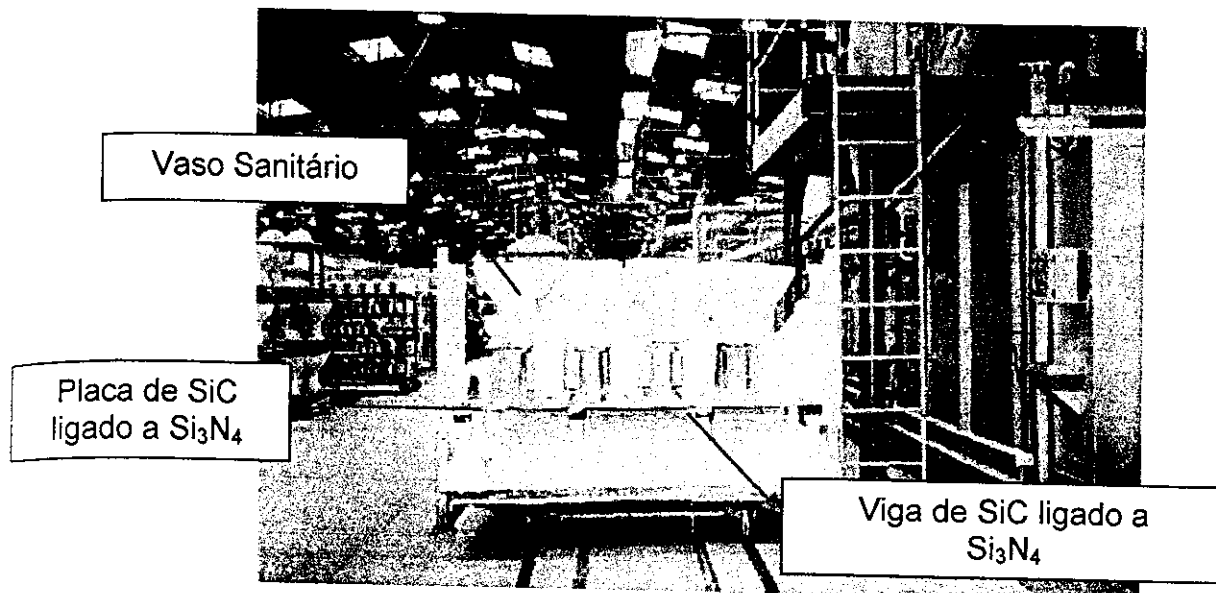
outras [6]-[9]. Na Tabela 2 são mostrados os tipos de materiais refratários a base de SiC encontrados no Brasil com suas composições químicas e respectivas propriedades.

Um bom exemplo de aplicação de refratários de carbetos de silício ligado a nitreto de silício na indústria cerâmica é na queima de peças como pias e vasos sanitários, que é realizada em fornos túneis com 65 metros de comprimento. A carga é disposta em vagoneta em cima de placas deste tipo de refratário, conforme Figura 1, que suporta a carga e favorece a homogeneidade térmica.

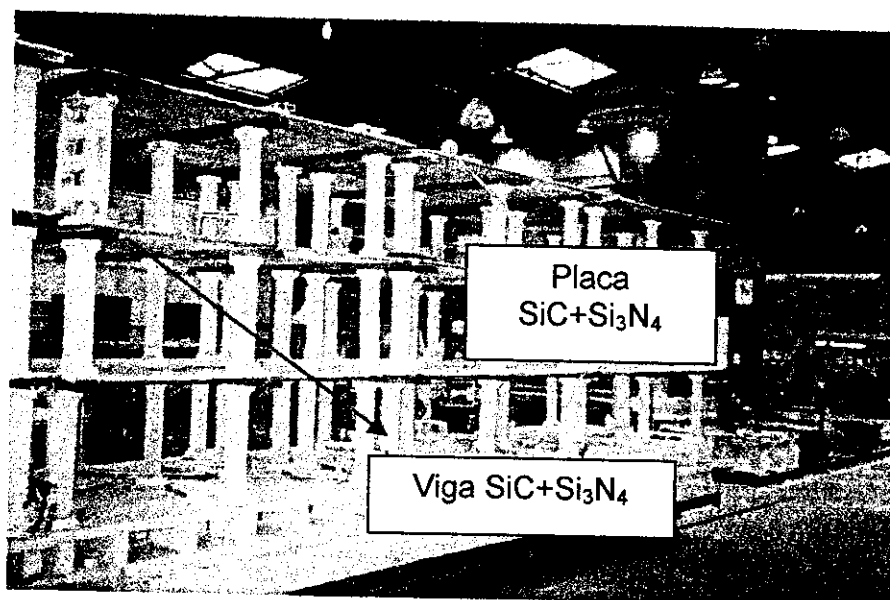
A curva de queima é de 11 a 15 horas em patamar de até 04 horas em temperaturas que variam de 1.150°C até 1.250°C e produz-se até 50 mil peças por mês em um forno contínuo.

Tabela 2--Características de materiais comerciais a base de SiC encontrados no Brasil[6].\

Composição Química/ Propriedades	01 SiC+SiO ₂ +Si C coloidal	02 SiC+SiO ₂	03 SiC+SiO ₂ + Bórax	04 SiC+SiO ₂ + Si ₃ N ₄	05 SiC+Si ₃ N ₄	05 SiC+SiC Recristalizado
SiC(%)	89,6	87,9	89,0	79,4	70,0	99,0
SiO ₂ (%)	8,5	9,6	6,3	1,0		
Si ₃ N ₄ (%)				15,5	30,0	
Meã(g/cm ³)	2,57	2,58	2,55	2,62	2,80	2,70
Pa(%)	14,0	14,0	17,0	15,0	11,0	16,0
MOR(MPa) T.ambiente	21,0	25,0	21,0	44,0	50,0	93,0
MOR(MPa) 1.250°C				44,0	50,0	100,0



(a) Vagoneta de forno de queima de peças sanitárias (placas e vigas)

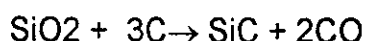
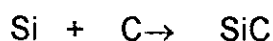
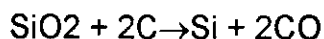


(b) Vagoneta de forno de requeima de peças sanitárias (móvel: placas e vigas)

Figura 1 - Vagonetas de queima de sanitários com mobília

2.3 Síntese de Carbeto de Silício:

Um dos métodos de obtenção do carbeto de silício é pela mistura de aproximadamente 60 % quartzito como fonte de SiO_2 e 40 % de coque de petróleo como fonte de carbono. A mistura é colocada em camadas ao redor de um eletrodo de grafite, no qual é aplicado uma diferença de potencial elétrico, aquecendo-o e desencadeando as reações à seguir [5],[6].



(1)

As propriedades do SiC como dureza e refratariedade estão relacionadas ao forte caráter covalente das ligações químicas (na ordem de 88%) entre o silício e o carbono.[10].

2.3.1 Carbeto de Silício: Estrutura, Propriedades e Polítipismo

A unidade estrutural fundamental do carbeto de silício (SiC) é covalentemente ligado (ligação primária), apresentando-se na forma de um tetraedro coordenado representado por SiC_4 ou CSi_4 . As quatro ligações, diretas com a vizinhança possui um caráter muito covalente, e a diferença de eletronegatividade entre o carbono e o silício, leva a uma contribuição iônica para a ligação em aproximadamente 12%, que pode ser estimado a partir da fórmula de Pauling[10]. No entanto a característica mais interessante do SiC é seu polítipismo, que se apresenta por uma quantidade de estruturas coordenadas em sequências diferentes sem alterar sua estequiometria. Embora se conheça uma grande quantidade de polítipos, a estrutura cúbica é conhecida como o β -SiC, e as estruturas não cúbicas (hexagonal e romboédrica) como α -SiC.

Os cristais de SiC podem existir em uma grande quantidade de modificações com estruturas de simetria hexagonal ou trigonal. Todas as modificações podem ser descritas em um sistema hexagonal normal e seu eixo de simetria, com o eixo C perpendicular a 3 eixos equivalentes A, B, e D, tendo um ângulo de abertura de 120° entre eles, mostrados na Figura 2. Todas as modificações cristalográficas de SiC possuem estruturas muito similares[11],[12]: Estas consistem em camadas idênticas perpendiculares aos eixos hexagonal, ou trigonal. No entanto, na direção dos eixos, cada estrutura tem sua própria distância de repetição, resultando em variações características de empilhamento das camadas, mesmo sendo idênticas.

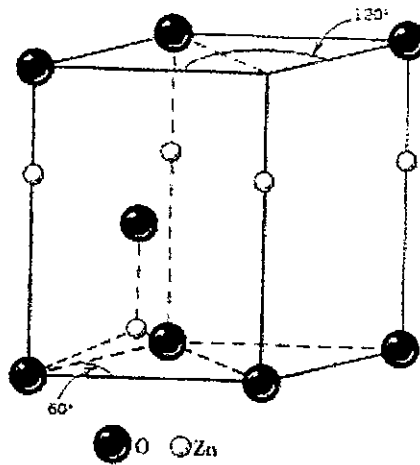


Figura 2 – Célula unitária da estrutura Wurtzita correspondendo a estrutura hexagonal de SiC. [23]

O arranjo tetraédrico de SiC_4 ou CSi_4 é apresentado de maneira que todos os átomos estejam em planos paralelos nas posições de uma rede hexagonal regular, mostradas na Figura 3(b)[13]. As distâncias do carbono para os planos vizinhos de silício tem uma razão de 1:3 em relação a distância interplanar carbono-carbono e este é o efeito polar que a simetria de eixos perpendiculares promove.

Um átomo de carbono fica acima do centro do triângulo formado por 3 átomos de carbono aderidos como uma rede hexagonal de silício. O quarto átomo de silício, pertencente a segunda camada de silício, conectado a este átomo de carbono tem a mesma projeção que o átomo de carbono (Figura 3(a) e (b)). Os átomos da terceira camada de silício conectados, também em posições unilaterais com os átomos da segunda camada de carbono, podem ocupar a posição tendo sua projeção nos átomos da primeira camada de silício (Figura 3(c)), ou no centro do triângulo não coberto pelas projeções dos átomos da primeira camada de carbono (Figura 3 (d)). Sucessivas camadas idênticas de tetraedro são orientados em posições paralelas (Figura 3(d)) ou antiparalelas (Figura 3(c)). Estruturas diferentes surgem como consequência da característica das sucessivas alterações das camadas de tetraedros, então uma unidade repetitiva é formada. Se toda segunda camada for paralela à camada que a precede, uma estrutura cúbica é formada e se toda segunda camada for antiparalela àquela que a precede, uma estrutura hexagonal é obtida. A projeção de diferentes posições de átomos em relação ao sistema de eixos e bases de uma célula unitária é mostrada na Figura 3(e).

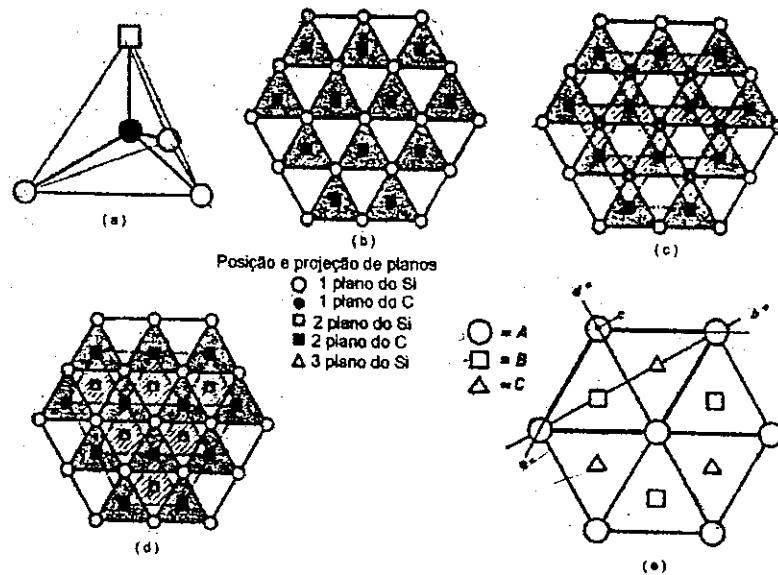


Figura 3 - Posição ou projeção de átomos de silício e carbono em SiC : a) Tetraedro SiC elementar; b) Projeção de uma camada tetraédrica; c) Projeção de duas camadas tetraédricas adjacentes de uma configuração cubica; d) Projeção de duas camadas tetraédricas de uma configuração hexagonal; e) Projeção de diferentes posições de átomos (sistema de eixos e bases de uma célula unitária).[13].

Uma outra maneira de visualizar a formação de estrutura nos politipos de SiC foi sugerido por Page[14]. Como é mostrado na Figura 4, diferentes politipos podem ser representados como redes polares formadas por camadas de tetraedros SiC_4 ou CSi_4 , nas quais, todo tetraedro tem o vértice superior fora do plano. Os tetraedros são ligados por meio de seus vértices para satisfazer sua coordenação quatro em qualquer ponto da estrutura e são arranjados da mesma forma que esferas em uma estrutura empacotada. Desta forma, a sequência de empilhamento pode ser descrita pela notação usual ABC. Enquanto o empacotamento cúbico (...ABC...) e hexagonal simples (...ABAB...) são encontrados no SiC, estes dois tipos de empacotamento podem ocorrer de formas mais complexas, ordenadas ou não.

Uma descrição alternativa da estrutura de seis camadas 6H, foi proposta por Ramsdell[15], e especifica tanto o número de camadas de repetição na direção do empacotamento quanto o tipo de rede de Bravais resultante da estrutura.

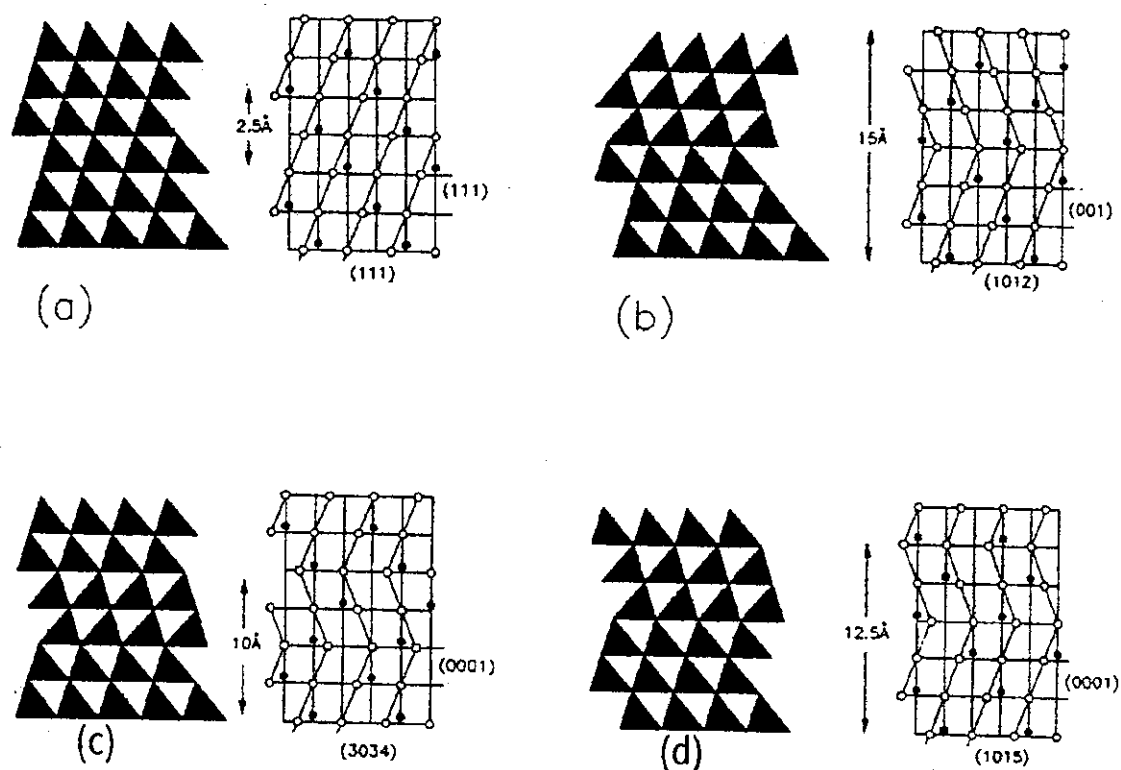


Figura 4 – Representação dos 4 politipos de SiC mais comuns em diagramas de estrutura a) 3C, (b) 6H, (c) 4H e (d) 15 R. [14].

A seqüência de camadas de tetraedros pode ser visualizada em modelos chamados de diagramas de estrutura "Tramline" considerando uma seqüência em "zig-zag" de planos não basais de tetraedros (Figura 4).

2.3.2 Ocorrência e Estabilidade de Politipos

Os politipos de SiC mais comuns são(2H, 3C, 4H, 15R), que são considerados como estruturas básicas [16].

Uma grande quantidade de experimentos de crescimento de cristais via fase gasosa ou via fase líquida, têm sido conduzidos por vários pesquisadores para definir uma região de estabilidade para os politipos básicos de SiC. Em todos os casos, o politipo resultante é dependente da taxa de crescimento e da temperatura. Foi estabelecido que abaixo das condições de supersaturação (condições de não equilíbrio) em experimentos de sublimação e crescimento, o politipo cúbico se forma na faixa de 1.273 a 3.023 K. Em algumas ocasiões, o politipo era formado e logo desaparecia, devido ao processo de transformação e recristalização, resultando no α -SiC. Sob as mesmas condições de crescimento de cristal, temperatura e pureza e condições de supersaturação mais baixas, nas quais leva a menores taxas de crescimento, outras estruturas básicas de SiC formadas foram observadas.

2.3.3 Oxidação de Carbeto de Silício

Mesmo possuindo alta condutividade térmica, alta resistência mecânica à flexão a quente, o carbeto de silício possui uma limitação para o uso como material refratário. Foi verificado que abaixo de 1.100°C ocorre oxidação devido a falta da camada de proteção de SiO₂ em relação à difusão do O₂ [17]-[19] e acima de 1.100°C a camada de proteção formada pode reagir com outros óxidos como Al₂O₃, B₂O₃ e CaO.[18].

Em atmosferas redutoras com pressão parcial de CO alta, pode ocorrer a inversão da reação de obtenção de SiC, ficando sujeito a oxidação mesmo em atmosferas redutoras conforme equação (1)

O equilíbrio para a reação de oxidação de SiC é demonstrado como[20]-[22]:



(2)

As condições de equilíbrio da reação podem ser obtidas a partir da expressão da variação de energia livre ΔG :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} - RT \ln K \quad (3)$$

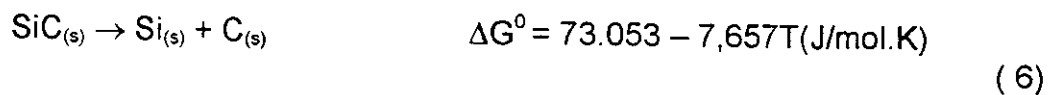
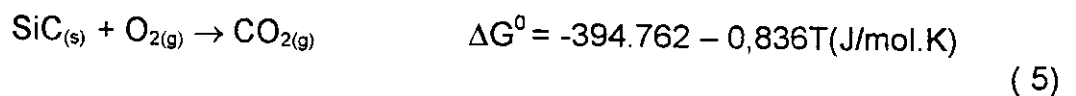
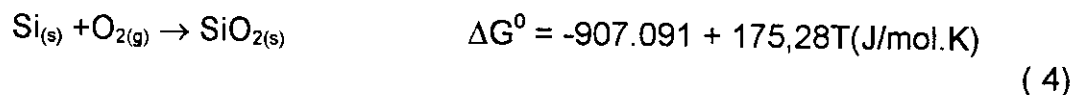
Substituindo K (sendo a constante de equilíbrio) e R a constante dos gases para a reação (2) a equação (3) pode ser demonstrada por:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + 8,314510T \ln \left(\frac{a_{SiO_2} \cdot P_{CO_2}}{a_{SiC} \cdot P_{O_2}} \right)$$

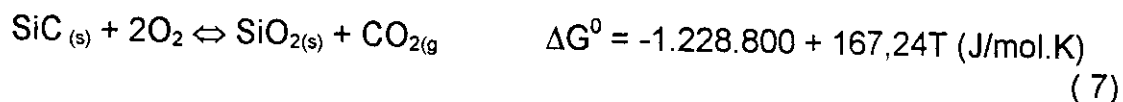
e considerando a atividade de materiais puros como 1 e para que ocorra a reação $\Delta G \leq 0$,

$$\text{tem-se: } \Delta G^{\circ} = -8,314510 \cdot T \cdot \ln [P_{CO_2} / (P_{O_2})^2]$$

A partir de dados da literatura[20]-[22] são verificadas as seguintes reações:



Fazendo o balanço termodinâmico das reações (4)(5)(6) tem-se:



Assim, nestas condições pode-se verificar a espontaneidade do sistema.

2.4 Estrutura e Formação do Si_3N_4

A unidade estrutural fundamental do nitreto de silício é covalentemente ligado (ligação primária), apresentando-se em forma de um tetraedro coordenado representado por SiN_4 . As ligações com a vizinhança possui um caráter muito covalente, e a diferença de eletronegatividade leva a uma contribuição iônica para a ligação em aproximadamente 30%, que pode ser estimado a partir da fórmula de Pauling.

A coordenação tetraédrica do nitrogênio ao redor do Silício é mostrada na Figura 5(a) e os tetraedros SiN_4 são ligados de tal forma que cada nitrogênio é coordenado por três átomos de silício para satisfazer a hibridização sp^2 do N, como também a hibridização sp^3 do Si.[23]. O Nitreto de Silício ocorre em dois "politipóides" conhecidos como α e β . Ambas são hexagonais, mas diferem nas seqüências de camadas onde o Si e N são arranjados na direção do eixo c. A fase β - Si_3N_4 tem uma seqüência de empacotamento de camadas (...ABAB...)(Figura 5.b) e uma célula unitária com fórmula representada por S_6N_8 , enquanto que a fase α - Si_3N_4 tem uma seqüência de empacotamento de camadas(...ABCD...) e célula unitária representada pela fórmula $\text{Si}_{12}\text{O}_{16}$. A Figura 5.c mostra o arranjo atômico na seqüência simples de camada (...AB...). Os átomos de N indicados por triângulos cheios e os de Si mostrados como círculos cheios estão em um plano formando a base da célula unitária. Os átomos de Si nesta camada estão indicados como "0" na figura esquemática Figura 5.c. A próxima camada de átomos de N e Si são mostrados como círculos e triângulos abertos, e estão localizados na posição "1/2" na Figura 5.c.

Na estrutura do β - Si_3N_4 a camada (..AB..) é sobreposta diretamente em cima da primeira, isto explica o canal intersticial contínuo paralelo ao eixo c, rodeado por 12 ligações Si-N.

Na estrutura do α - Si_3N_4 , a camada (...CD..) mostrada na Figura 5.c é sobreposta a camada(...AB...) podendo originar interstícios isolados. A posição dos átomos de Si acima da base da célula unitária da fase α é mostrada na Figura 5.d. A disponibilidade dos grandes interstícios em ambas estruturas facilitam a formação de oxinitretos e solução sólida.

A fase β é a mais estável das duas em altas temperaturas, e a transformação de α para β é reconstrutiva e ocorre vagarosamente, a menos que, exista uma fase líquida presente.

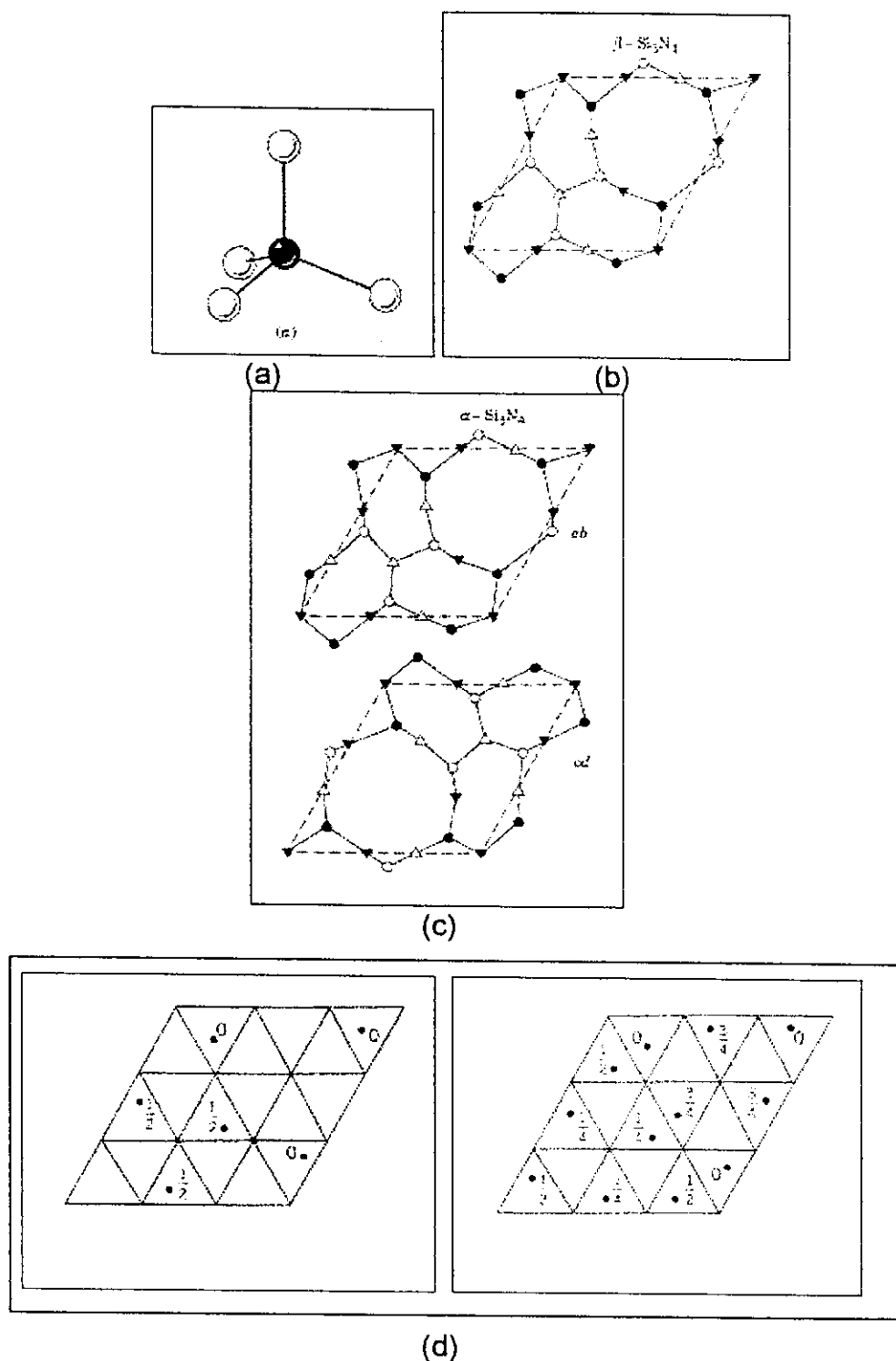


Figura 5 – Figura esquemática de demonstração de empacotamento e disposição de átomos Si-N em Si_3N_4 . (a) coordenação tetraédrica do nitrogênio ao redor do silício, (b) fase β - Si_3N_4 em uma sequência de empacotamento (...ABAB...), (c) arranjo atômico na seqüência simples de camada (...AB...) e (...CD...), (d) posição dos átomos de Si acima da base da célula unitária da fase α . [23]

2.4.1 Nitretação do Silício Metálico

Para a reação de nitretação de Si metálico ocorrer é necessário que as condições termodinâmicas favoreçam a espontaneidade do sistema. Portanto, a variação de energia livre deve ser menor que zero ($\Delta G < 0$). O processo de nitretação do silício metálico utilizando-se, compostos puros, a pressão de 1 atmosfera de N_2 , pode ser calculado pela expressão.



Considerando o Si e Si_3N_4 puros a 1 atmosfera, as suas atividades são iguais a 1, tornando $\Delta G = \Delta G^0$,

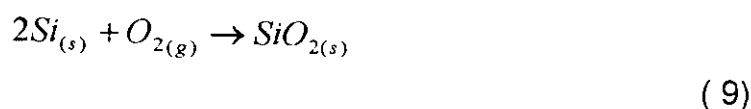
Para 1.500K a 1.686 K temos:

$$\Delta G^0 = -723 + 0,315 T \quad [\text{cal/mol}][26]$$

para $\Delta G^0 < 0$, temos que $T < 2.295 \text{ K}$ ($2022 \text{ }^\circ\text{C}$), demonstrando que existe probabilidade de nitretação do silício metálico em qualquer temperatura abaixo de 2.022°C , nas condições citadas.[24].

2.4.2 Mecanismo de Nitretação:

A partícula de silício metálico oxida em exposição ao ar atmosférico logo após a moagem por meio da reação:



Com a oxidação há a formação de uma camada contínua ao longo da superfície de espessura aproximada de 3 nanômetros[25]-[27]. Esta camada passivante limita a difusão do O_2 e evita a progressão da oxidação da partícula de silício metálico, como é mostrado na Figura 6.

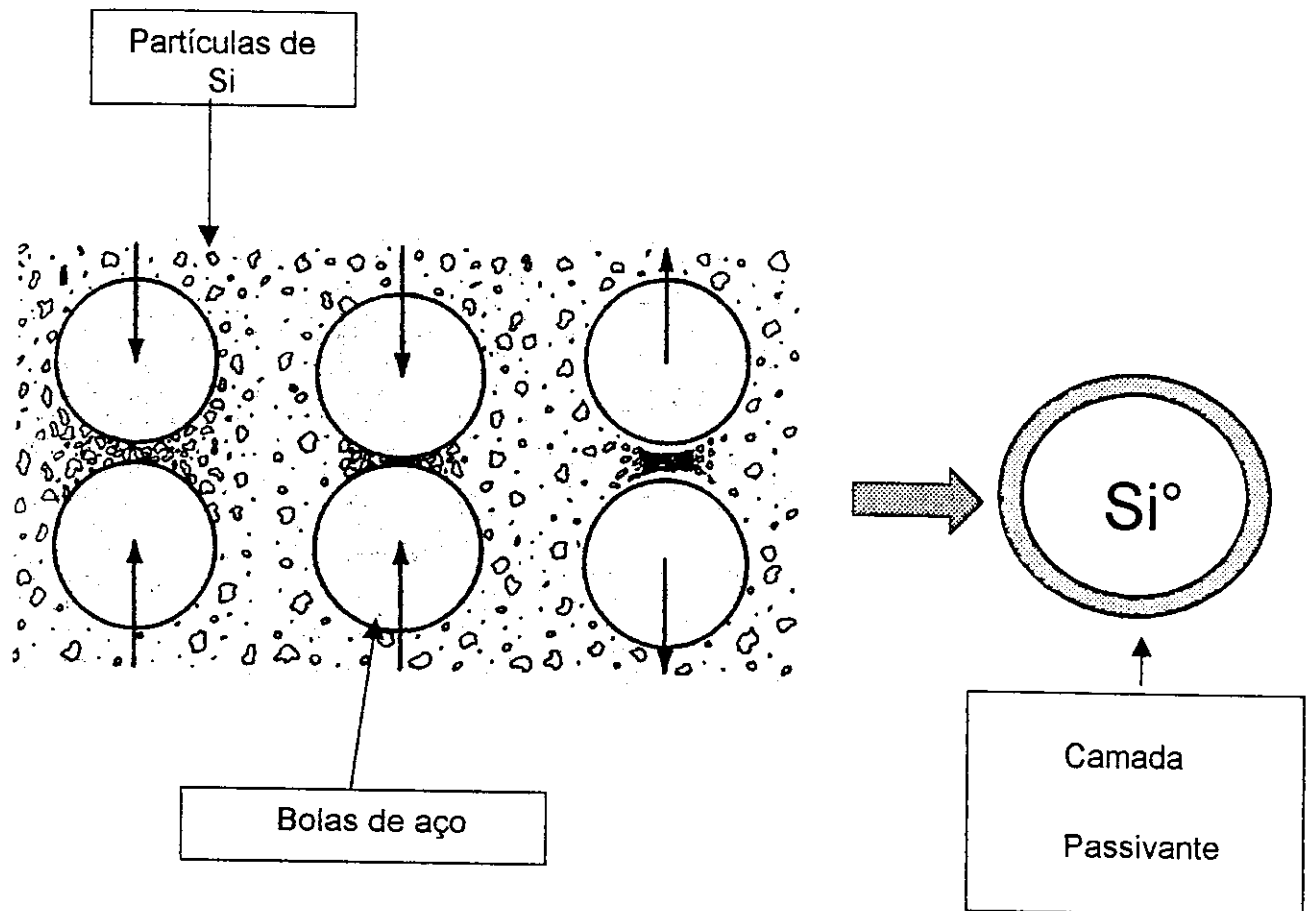


Figura 6. Esquema de moagem e formação de camada passivante de SiO_2 para partículas de silício metálico.

A nitretação da partícula do silício metálico inicia-se pela expansão da camada passivante SiO_2 com o aumento de temperatura, devido a diferença do coeficiente de expansão térmica do SiO_2 e o Si metálico. Há um certo deslocamento da camada passivante em relação à partícula de Si, provocando trincas na superfície, permitindo o início de difusão de N_2 . Outro aspecto que deve ser considerado é o início de fusão do SiO_2 , e estas etapas são esquematizadas na

Figura 7.

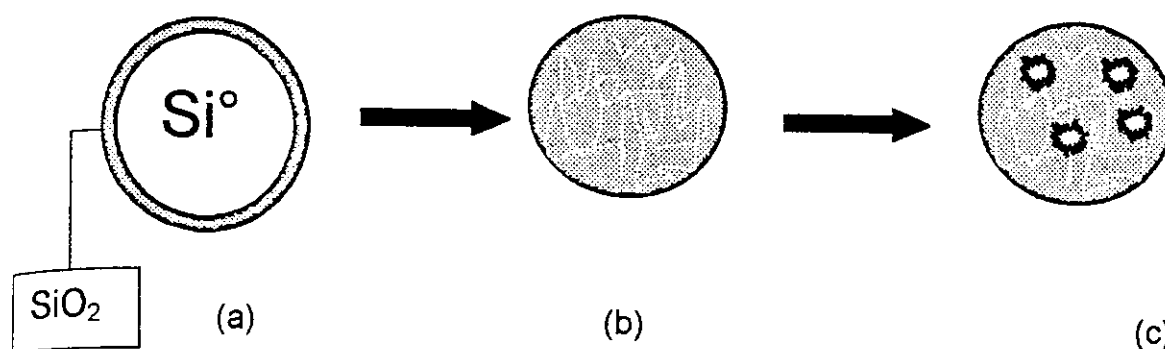


Figura 7.-Desenho esquemático de nitretação de silício metálico: (a)Partícula de Si com camada passivante,(b)Trinca da camada passivante para entrada de N_2 ,(c) Início de fusão da camada passivante.

As possíveis reações encontradas na nitretação do silício metálico, em condições de baixa pressão de nitrogênio, estão descritas na Tabela 3. Pelos valores de ΔG_{1350}^0 das reações, é possível verificar que o silício possui mais afinidade química ao oxigênio que ao nitrogênio, pois a energia de formação do SiO_2 (-620 kJ/mol) é mais estável que para o Si_3N_4 (-211,8 kJ/mol), exigindo desta forma, a atmosfera de nitretação com o mínimo possível de oxigênio.

Tabela 3 - Reações possíveis durante a nitretação do silício metálico[23]-[29].

	$\Delta G_{1350}^0(\text{kJ/mol})$
$2\text{SiO}_{(g)} + \text{N}_{2(g)} \rightarrow \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_{(s)} + 1/2\text{O}_{2(g)}$	-6.6
$3\text{Si}_{(s)} + 2\text{N}_{2(g)} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_{4(s)}$	-211.8
$3\text{Si}_{(l)} + 2\text{N}_{2(g)} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_{4(s)}$	-216.7
$3\text{Si}_{(g)} + 2\text{N}_{2(g)} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_{4(s)}$	-851.4
$2\text{Si}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{SiO}$	-477
$\text{Si}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SiO}_{2(s)}$	-620

2.4.3 Formação da Fase α - Si_3N_4

A fase α - Si_3N_4 pode apresentar-se em duas formas: "Whiskers" e "Matte" conforme Ziegler[24]

Os "Whisker"(Figura 8) são preferencialmente formados na superfície, em longas e finas fibras com diâmetro variando de 0.05 a 0.2 micrometros. Estas fibras são compostas por um núcleo cristalino com finas camadas amorfas ao redor. Sua origem ocorre em núcleo esférico, geralmente composto por Si e impurezas como o ferro, onde forma-se fase líquida. Na interface sólido-líquido começa a reação do Si com o nitrogênio formando o Si_3N_4 que cresce em forma de agulha.

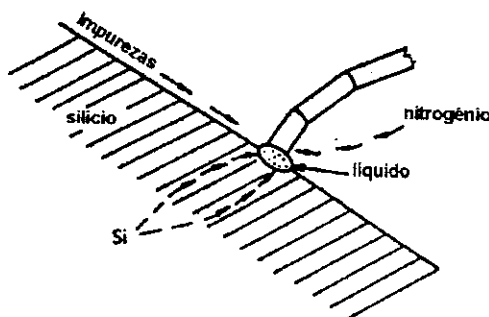


Figura 8- Desenho esquemático da formação da fase α - Si_3N_4 em forma de "Whiskers".[24].

Para a ocorrência do α - Si_3N_4 em forma de "Matte"(Figura 9), núcleos de Si_3N_4 são formados na superfície da partícula de Si metálico no início de reação entre o Si e N_2 . A reação prossegue com o transporte de átomos para o núcleo é dado por meio de evaporação e posterior condensação, ou pela difusão através do sólido, de átomos vindos da vizinhança da região de formação do núcleo. Ao mesmo tempo a concentração de N_2 próximo ao núcleo, permite a formação de outros núcleos. Estes crescem e formam uma densa camada de Si_3N_4 e poros são criados na região onde o Si evaporou e difundiu para os núcleos formados. O N_2 difundido nos poros recém

formados, reage com o Si ou SiO gasoso e devido a expansão volumétrica ocasionada pela nitretação da ordem de 22% aproximadamente, estes poros podem ser totalmente preenchidos com Si₃N₄.

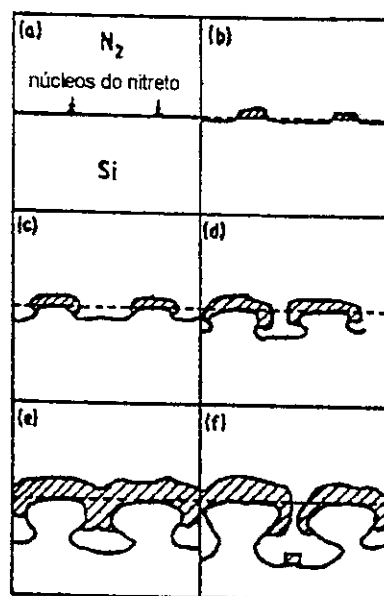


Figura 9- Desenho esquemático de formação da fase α -matte.[24].

2.4.4 Formação da Fase β -Si₃N₄

Esta fase é formada próximo a temperatura de fusão do silício metálico (1.414°C) via reação sólido-gás entre Si e N₂, e por meio da difusão do N₂ no Si₃N₄ sólido ou na presença de fase líquida. Após a formação de uma camada Si₃N₄, o N₂ pode difundir-se nos túneis hexagonais de cristais β formados(Figura 10), para a interface Si-Si₃N₄ e reagir com o silício.

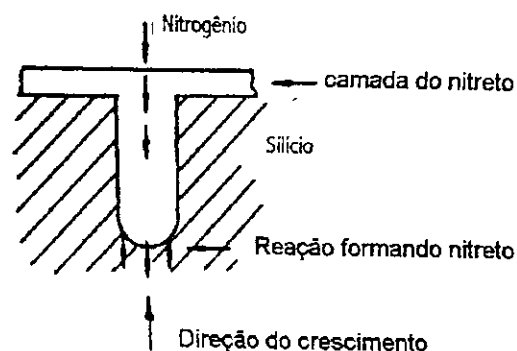


Figura 10- Desenho esquemático de formação da fase β - Si_3N_4 . [24].

2.4.5 Microestrutura do Si_3N_4 -RBSN

Baseados nas fases que podem ser encontradas por meio da nitretação do silício metálico, a microestrutura consiste principalmente em fases α e β - Si_3N_4 , silício não reagido e fases formadas devido a presença de impurezas. O $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ é formado pela presença de O_2 na atmosfera de nitretação, ou então contido nas matérias-primas. [30]-[32]

As características microestruturais são afetadas por alguns fatores, tais como, o tamanho médio e distribuição granulométrica de partículas de silício metálico, teor de impurezas contidas na matéria-prima, o método de fabricação e também a condição de nitretação, considerando a composição e pressão do gás (atmosfera), temperatura, tempo e taxa de aquecimento.

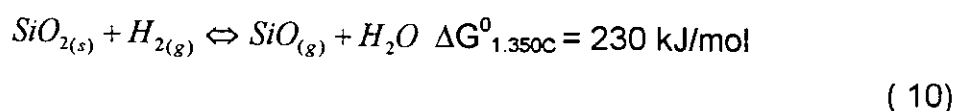
2.4.6 Influência da Atmosfera na Nitretação

A composição e pressão do gás utilizado para o processo de nitretação do Si metálico influenciam o equilíbrio da reação a uma dada curva de aquecimento. Desta forma assim alteram as características microestruturais do material final, acarretando na variação de propriedades mecânicas.

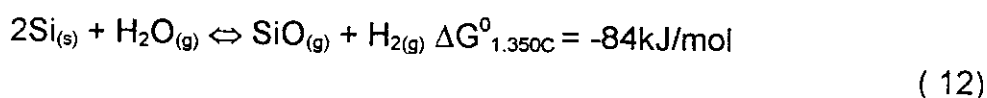
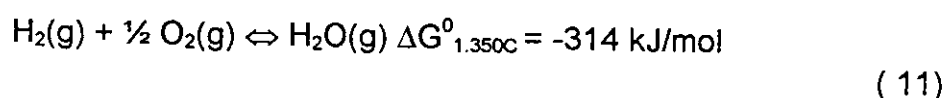
A pressão do gás é uma variável termodinâmica, que influencia diretamente na obtenção do nitreto de silício. Com a pressão parcial de nitrogênio baixa, reduz-se a

taxa de reação de obtenção do produto (reação (8)). Para se obter um material de microestrutura fina e distribuição homogênea de poros, há a necessidade de pressão suficientemente alta.

Em relação à composição do gás, há trabalhos que relatam a injeção de H₂ junto a atmosfera de N₂ para reduzir o SiO₂ da camada passivante do pó de silício metálico [24]-[26],[30] e [33], acelerando a cinética de reação de nitretação:



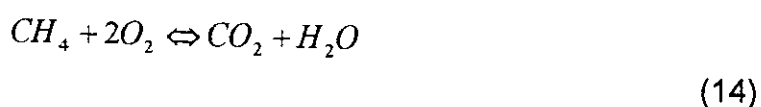
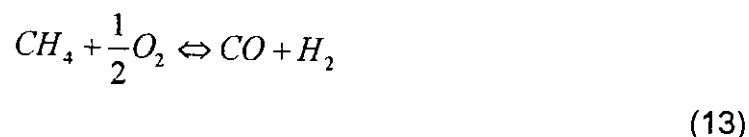
Pelo valor positivo da variação de energia livre à 1.350°C da reação (10), é verificado que a reação não possui espontaneidade para ocorrer, então com a injeção de H₂ em atmosfera contendo em N₂ de até 5% de H₂, mostrou-se que as reações mais prováveis são, a formação de água pela reação (11) e a formação de SiO gasoso como fonte de formação de fase α- Si₃N₄ representada pela reação (12).



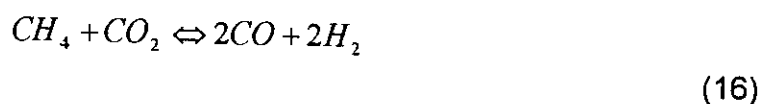
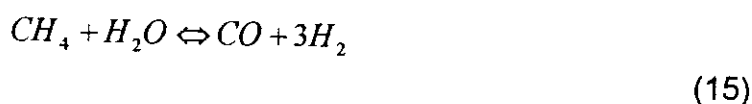
O deslocamento do equilíbrio pra formação de SiO é devido ao aumento da pressão parcial de vapor de água. A água pode afetar a formação de fases na microestrutura do nitreto de silício. Para uma eficiência maior na nitretação com atmosfera contendo hidrogênio, recomenda-se a utilização de um gás que forme hidrogênio em sua combustão e também forme algum composto que combine com a água.

Um destes gases, já utilizado em atmosfera controlada para tratamento de superfície de metais (cementação - gás endotérmico), é o C₃H₈(propano) que a 575°C, aproximadamente 50 % do gás se decompõem em 15% de CH₄(metano), 4%

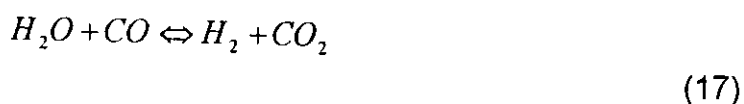
de C₂H₆, 10% de C₂H₄, 10% de C₃H₆ e 9% de H₂ e o CH₄ pôr sua vez em sua combustão parcial devido a insuficiência de O₂ promove a formação de hidrogênio de acordo com as reações a seguir(36) :



A formação de H₂ pode ocorrer pela reação do metano com a água e CO₂:



O vapor de água formado pode reagir com CO e formar mais H₂ conforme a reação:



2.4.7 Efeito de Impurezas na Formação de Si₃N₄-RBSN

As impurezas contidas nas matérias-primas afetam a microestrutura do Si₃N₄ [35],[36].

Testes foram realizados com o objetivo de observar o comportamento de fase líquida e a dissociação de N₂ em amostras de silício metálico impregnadas com Fe, CaO e Cr₂O₃. O resultado mostrou que todos os compostos testados favoreceram a formação da fase líquida. O ferro teve a maior influência na transformação de Si metálico em Si₃N₄, devido ao favorecimento de ambos, formação de fase líquida e dissociação de N₂ em nitrogênio atômico [27].

Entretanto, a atuação de impurezas que favorecem a formação de fase líquida ainda não esta completamente clara.

O ferro pode agir como um catalizador inerte que aumenta a taxa de difusão do silício ou pode prover vazios, poros e canais para difusão atômica via formação de fase líquida Fe_xSi_y , e também pode remover o oxigênio da camada passivante de SiO_2 . Outros elementos metálicos como o alumínio, podem formar eutéticos de baixo ponto de fusão com o silício, os quais afetam a cinética de reação [24].

2.5 Oxidação de Nitreto de Silício:

O mecanismo de oxidação de Nitreto de Silício é complexo e pode-se dividir o nitreto de silício em dois tipos de materiais, em relação à oxidação: os materiais obtido sem aditivos formadores de fase líquida(CVD-Chemically-Vapour-Deposited) e materiais obtidos com aditivos formadores de fase líquida para a sinterização normal ou via prensagem à quente.

No caso de materiais sem aditivo, o mecanismo de oxidação é baseado na formação de uma fina camada de Si_2N_2O como uma barreira difusional de O_2 na interface Si_3N_4/SiO_2

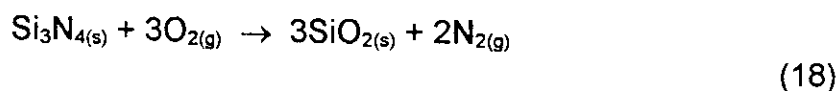
Em materiais obtidos com aditivos, a presença de fases intergranulares diminui a resistência à oxidação em relação ao material obtido por "CVD". A cinética da oxidação é influenciada pelo tipo de reação que ocorre entre o SiO_2 e o composto encontrado no contorno de grão do Si_3N_4 . [37],[38].

Uma vez que grande parte das aplicações dos materiais a base de Nitreto de Silício envolvem altas temperaturas e atmosfera oxidante, há a necessidade de verificação do comportamento nestas condições.

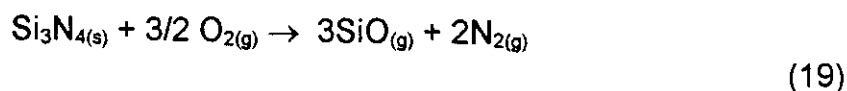
Dependendo da temperatura e pressão parcial do O_2 , a oxidação de nitreto de silício pode ocorrer de duas maneiras diferentes, oxidação passiva e ativa [38]-[40]:

Na oxidação passiva ocorre a formação de camada de SiO₂ na interface gás/sólido dificultando a difusão de O₂ devido à formação desta camada passivante.

Este processo é caracterizado pelo aumento de massa seguindo a reação:



Na oxidação ativa, ao contrário, caracteriza-se por uma perda de massa contínua e linear, podendo levar o material à completa vaporização. Isto se deve à formação de SiO gasoso, que desprende-se da interface de reação, deixando a superfície sem proteção, seguindo a reação:



Estudos para verificação de oxidação passiva e ativa de SiC e S₃N₄ têm sido realizados [41],[42]. Um diagrama esquemático para modos de oxidação de cerâmicas covalentes é representado na Figura 11, onde a região "Ativa II" corresponde à formação de bolhas no interior do óxido diminuindo o efeito passivante. Esta região pode ser maior ou menor, dependendo da microestrutura e da composição do material estudado. A região denominada " Hot" se refere a corrosão de sais fundidos, isto é, de ataque da camada de SiO₂ por elementos que formam silicatos de baixo ponto de fusão.

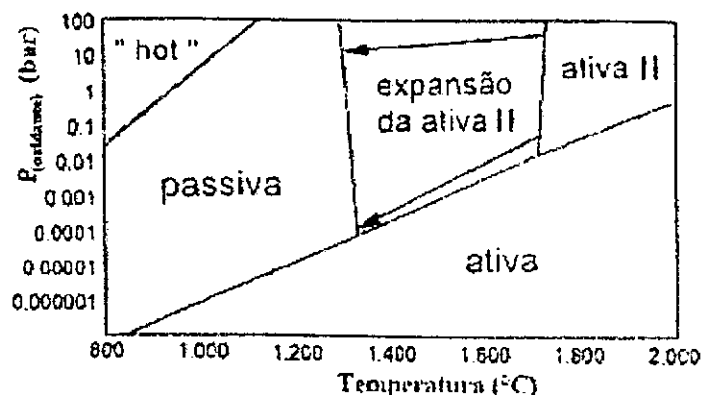


Figura 11 – Representação das regiões de oxidação para cerâmicas covalentes, em gráfico de pressão parcial em função da temperatura.[42]

Em relação à cinética de oxidação, os materiais derivados do Silício seguem o mesmo comportamento. Dependendo da velocidade de formação de SiO_2 , onde este depende da difusão de O_2 na camada passivante que se forma, o comportamento do ganho de peso na oxidação é parabólico, isto é, a medida que vai se formando uma camada mais espessa de sílica, há a redução da velocidade de formação da camada devido a redução da difusão do oxigênio através dela, até ao impedimento completo.

2.5.1 Oxidação de Si_3N_4 RBSN

Na formação do RBSN, dependendo da reação de nitretação, pode-se encontrar no material final, macroporos com tamanho maior que $1\ \mu\text{m}$ (até $50\ \mu\text{m}$ de diâmetro) e microporos com tamanho menor que $1\ \mu\text{m}$ (até $0,01\ \mu\text{m}$). O RBSN possui como característica, uma porosidade residual de 12 a 30%. [24],[32].

O comportamento em relação à oxidação é muito influenciado pela quantidade e distribuição da porosidade na microestrutura no material obtido, bem como a ocorrência de poros abertos. Como os poros geralmente são abertos (Figura 12 a e

b), a oxidação inicia-se tanto na superfície, quanto internamente ao poro. A reação de formação de SiO_2 (amorfo ou cristalino) leva à redução do tamanho de poro[32]

A oxidação na região interna do material ocorre devido à presença de microporos na estrutura, bem como canais que conectam a superfície com o interior do material possibilitando a difusão do oxigênio. Dependendo de como a camada de sílica é formada, pode-se tornar passivante, reduzindo a progressão de oxidação.[32].

Dependendo da temperatura estas condições podem mudar devido ao comportamento da camada de sílica formada em relação à permeabilidade ao O_2 . A oxidação pode ser aumentada tanto acima de 1.200°C pelo aumento da permeabilidade da camada de SiO_2 , quanto abaixo de 1.100°C , pois, pode não ocorrer oxidação suficiente para fechar totalmente os poros, havendo uma oxidação progressiva e maior que em altas temperaturas.[32],[39].

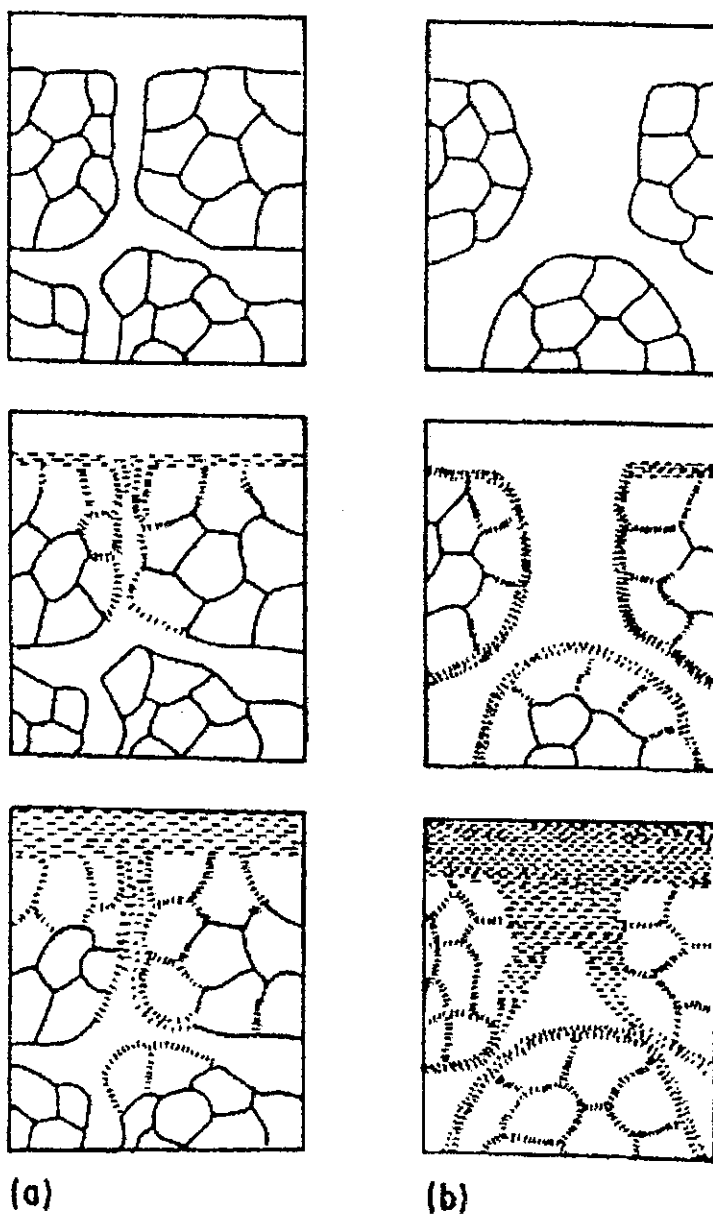


Figura 12 – Desenho esquemático mostrando o processo de oxidação em microestrutura de RBSN. (a) Poros finos ou microporos (b) Poros grandes abertos (superfície). [32]

2.6 SiAlON

O SiAlON pode ser obtido por meio de adições controladas de Al_2O_3 e AlN ao $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, cristalizando-se em duas estruturas distintas, o $\beta\text{-SiAlON}$ e o $\alpha\text{-SiAlON}$ dependendo da composição dos aditivos utilizados.

O $\beta\text{-SiAlON}$ é formado durante a precipitação do $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ em sinterização via fase líquida, onde ocorre a substituição de Si^{4+} e N^{3-} por Al^{3+} e O^{2-} , respectivamente. O composto resultante é uma solução sólida com fórmula geral : $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ (X podendo variar de 0 a 4,2)[43]-[45], este material é representado na Figura 13 como β' .

As propriedades do $\beta\text{-SiAlON}$ variam conforme valor de X na estequiometria da fórmula.

Sakaguchi[46] mostrou em seu trabalho com tijolos de SiC ligado à SiAlON que com o enriquecimento de Al_2O_3 , aumentando o valor estequiométrico X, o material possui comportamento em relação à corrosão similar à Al_2O_3 . Com $X=3$, houve o aparecimento de alumina residual que combina com Na e K em ataque de álcalis. Não só o ataque de álcalis é afetado pela estequiometria do SiAlON, mas também outras propriedades que dependem fortemente dela.

Em estudo comparativo entre tijolos de SiC ligado a Si_3N_4 e tijolos de SiC ligado SiAlON, Zhiping [47] mostrou que o material contendo SiAlON teve melhor comportamento em relação a resistência à oxidação e corrosão por alcális que o material contendo Si_3N_4 .

Há uma série de "politipóides" ricos em AlN (Figura 13), conforme a notação de Ramsdell[15] podem ser denominadas por 8H, 15R, 12 H, 21 R, 27 R e 2H. Não só diferem em composição, como também, na sequência de empacotamento das camadas. São consideradas politipóides e não politipos como ocorre no SiC, que não diferem em composição, mas somente em relação ao empacotamento de camadas.

A fase O' (Figura 13.) é derivada do oxinitreto $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Uma fase triclnica separada conhecida como fase X(designada desta forma devido à sua misteriosa presença em relação à outras fases), forma uma solução sólida entre $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ e $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mulita) uma razão de aproximadamente 1:2. Entre AlN e Al_2O_3 há dois compostos de composição $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ e $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlN}$. ambos com tolerância de variação da razão O/N.

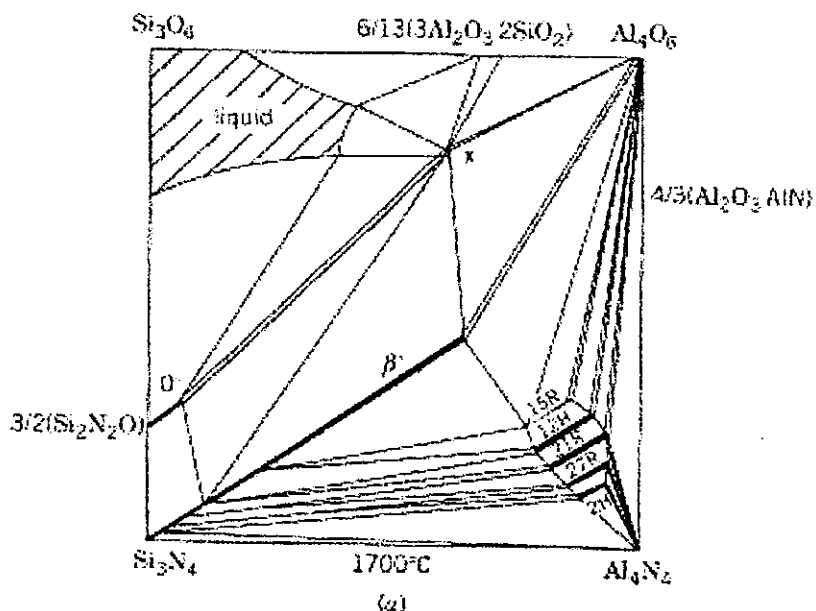


Figura 13-Corte a 1.700°C de diagrama quaternário $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mostrando a região de formação de SiAlON.[23].

2.7 Empacotamento de Partículas para Formação da Estrutura do Refratário:

O estudo de empacotamento é baseado na fenomenologia observada quando esferas de diâmetros diferentes preenchem os interstícios deixados pela disposição espacial das esferas de diâmetro maior, de modo a formar uma distribuição contínua.

Por meio de relações estatísticas e empirismo sobre empacotamento de partículas[48], houve o desenvolvimento de uma equação denominada "Alfred" dada pela expressão:

$$P = 100 \frac{(D^n - D_s^n)}{D_L^n - D_s^n}$$

Onde: P = % de partículas menores que D ;

D = Diâmetro das partículas;

D_s = Diâmetro da menor partícula na distribuição;

D_L = Diâmetro da maior partícula na distribuição;

n = módulo de distribuição

O objetivo do melhor empacotamento é aumentar o número de pontos de contatos entre as partículas para promover maior área de ligação entre elas. No entanto, a tarefa de controlar efetivamente a distribuição granulométrica de formulações de material cerâmico refratário é árdua, pois de modo geral, as composições possuem mais de dez componentes, com extensa distribuição de tamanhos de partículas[49].

Para otimização da distribuição granulométrica de formulações cerâmicas, Pillegi e outros[50] desenvolveu, um software que auxilia na obtenção do melhor arranjo de tamanhos de partículas. Consiste em reduzir a diferença entre uma curva teórica(planejada) e uma curva experimental(composta), resultante da composição a ser determinada. As curvas são baseadas em rotina computacional a partir da expressão "Alfred".

Diversas propriedades dos materiais cerâmicos estão associadas ao empacotamento das partículas que os constituem. Empacotamentos densos são de interesse na obtenção de concretos, cerâmicas estruturais, eletrônicas, nucleares, abrasivos entre outros exemplos.

O estudo de empacotamento de partículas pode ser definido, segundo Mcgeary[51] como:

“ O problema da correta seleção da proporção e do tamanho adequado dos materiais particulados, de forma que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente”.

A terminologia empregada no estudo do empacotamento de partículas não é padronizado. Abaixo descreve-se aquela que será utilizada no decorrer deste texto, baseada no trabalho de Funk e Dinger[52].

Monodispersão: partículas de um único tamanho, tanto esféricas como não esféricas. É praticamente impossível produzir uma monodispersão real.

Tamanhos Discretos: todas as partículas pertencentes a uma estreita faixa granulométrica, como, por exemplo, entre duas malhas sucessivas de peneiras, ou pertencentes a uma classe única em um analisador de partículas. Uma vez que se trata de uma faixa granulométrica, o empacotamento é superior ao de monodispersões.

Polidispersões: uma mistura de duas ou mais monodispersões ou tamanhos discretos.

Modalidade: o número de monodispersões ou tamanhos discretos em uma polidispersão. Uma mistura com duas monodispersões, por exemplo, é denominada bimodal; com três, trimodal, e, com mais de três, polimodal.

Distribuição granulométrica descontínua: a faixa de distribuição de tamanhos apresenta intervalos (“gaps”), onde se verifica a ausência de determinados tamanhos de partículas.

Distribuição Granulométrica Contínua: a faixa de distribuição de tamanhos é contínua em toda sua extensão.

Eficiência de Empacotamento: (P_e): conteúdo de sólido presente em qualquer unidade de volume que o contenha, ou seja, volume realmente ocupado pelas partículas em relação ao volume total do sistema (partículas + porosidade), sendo o resultado apresentado em porcentagem.

2.7.1 Fatores que Afetam o Empacotamento de Partículas

De uma maneira geral, empacotamentos reais (estruturas de empacotamento aleatórias) de monodispersões esféricas ocorrerão sempre com o mesmo fator de empacotamento ($P_f \sim 0,60-0,64$), apesar de ser teoricamente possível obter valores superiores, no caso de estruturas ordenadas ($P_f < 0,74$). Entretanto, uma série de fatores pode alterar essa condição.

O primeiro a ser considerado é a existência de distribuições granulométricas, alterando a condição de monodispersão original. Isso permite obter, desde sistemas granulométricos que possuem fatores de empacotamento bastante elevados, próximos a 1, até misturas onde esse fator aproxima-se do nível das monodispersões.

Empacotamento com menor porosidade podem ser obtidos se os vazios existentes entre as partículas nas monodispersões forem preenchidos por partículas menores que os mesmos, como o descrito por McGeary[51]. Mas, se forem introduzidas partículas maiores que os vazios existentes, essas provocaram o surgimento de novos vazios pelo deslocamento das partículas maiores de suas posições originais, o que poderá levar a um aumento na porosidade e diminuição da eficiência do empacotamento. Portanto, a seqüência de preenchimento dos vazios existentes entre as partículas, ou melhor, a distribuição granulométrica do sistema, determina o aumento ou não da densidade de empacotamento da monodispersão, como visto na Figura 14.

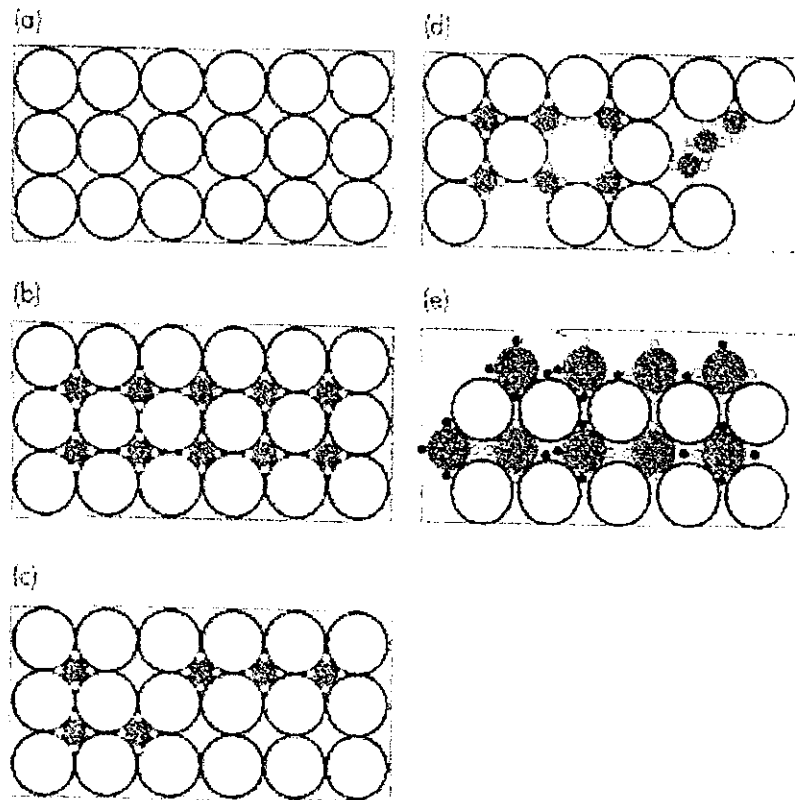


Figura 14 – Figuras demonstrativas do efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento (a) sistema monodisperso, (b) máxima densidade de empacotamento teórica, (c) deficiência de partículas pequenas, (d) deficiência de partículas grandes, (e) sistema com empacotamento deficiente, mesmo com diferentes tamanhos de partículas. [49].

2.7.2 Modelos de Empacotamento de Partículas

Os estudos teóricos e experimentais, relacionados ao empacotamento de partículas geraram duas abordagens básicas, uma discreta, que considera as partículas individualmente, tendo Furnas [48], [52] e Westman e Hugill [53] como expoente e outra contínua, proposta por Andreasen [52], [54]-[56], que trata as partículas como distribuições contínuas.

2.7.3 Modelo de Furnas: Abordagem Discreta

Em seu trabalho, Furnas[48],[52] desenvolveu procedimentos para o cálculo do volume aparente de misturas binárias e de outras mais complexas (multicomponentes). O tratamento dado às distribuições de partículas é típico de distribuições discretas e o empacotamento máximo ocorre quando as partículas finas preenchem completamente os vazios existentes entre as maiores.

Furnas(Figura 15) mostrou que as proporções dos vários tamanhos de partículas envolvidas na elaboração de uma distribuição de máxima densidade de empacotamento formam uma progressão geométrica. Sendo assim, generalizou sua teoria para qualquer mistura polimodal (infinitos diâmetros discretos), a qual, na realidade, corresponde a distribuições contínuas que satisfazem a seguinte equação:

$$CPFT = \left(\frac{D_p^{\log \bar{r}} - D_s^{\log \bar{r}}}{D_L^{\log \bar{r}} - D_s^{\log \bar{r}}} \right) \times 100$$

(20)

Onde CPFT é a porcentagem acumulada de partículas menores que D_p ; D_p é o diâmetro da partícula; D_s é o diâmetro da menor partícula; D_L é o diâmetro da maior partícula e r é o quociente entre o volume das partículas retidas em uma malha de peneira e o volume na malha imediatamente inferior.

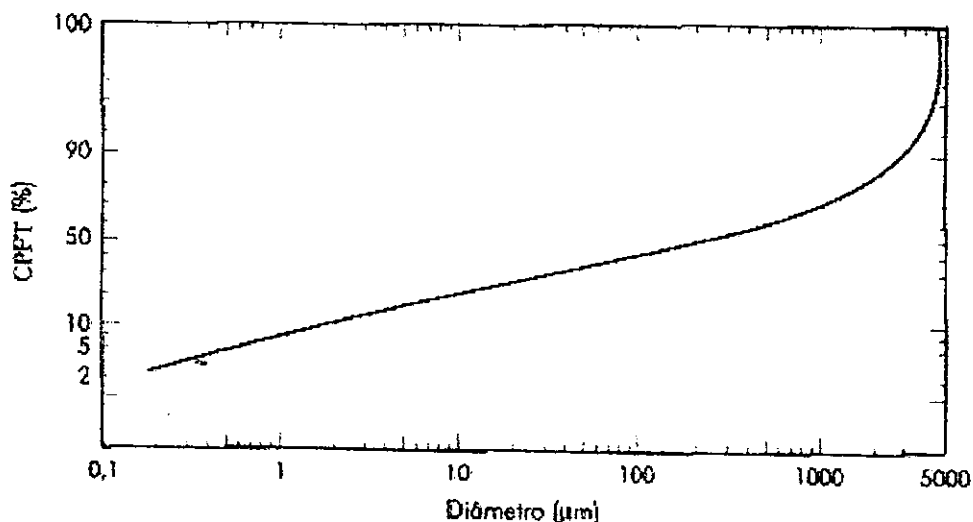


Figura 15 – Distribuição granulométrica contínua de máxima densidade de empacotamento segundo modelo de Furnas.[49].

2.7.4 Modelo de Andreasen: Abordagem Contínua

Andreasen(Figura 16) mostrou que em distribuições reais de partículas, todos os tamanhos (diâmetros) podem estar presentes, de forma que uma teoria para o empacotamento de partículas deveria ser desenvolvida considerando as distribuições como contínuas.

O empacotamento ideal de partículas foi descrito por Andreasen como aquele em que, em torno de duas partículas específicas com tamanhos muito diferentes, há condições de similaridade: isto é, a "imagem da granulação" de ambos os ambientes deve ser a mesma, como se fotografias das vizinhanças de cada uma das partículas, quando devidamente ampliadas, fossem as mesmas em todo o sistema de partículas. Essa condição de similaridade define a distribuição de tamanho de partículas em termos de uma lei de potências, onde q é o módulo ou o coeficiente da distribuição.

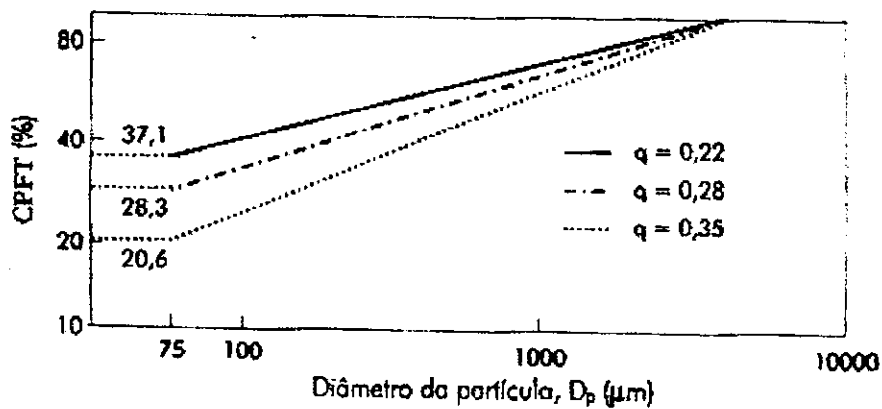


Figura 16 – Distribuições granulométricas contínuas, segundo modelo de Andreasen, para diferentes valores de q . [49].

$$CPFT = \left(\frac{D_p}{D_l} \right)^q \times 100$$

(21)

Na equação (21), a relação entre CPFT e D_p gera uma reta ao ser representada em um gráfico em escala log-log (figura 5.3). Andreasen, dando ênfase a experimentação, determinou que, para maximizar o empacotamento, o expoente q de sua equação deveria estar entre 0,33 ($1/3$) e 0,50 ($1/2$). Estudos posteriores realizados por Funk e Dinger [55] mostraram, através de simulações computacionais, que o expoente que realmente propicia a máxima densidade de empacotamento é 0,37.

A equação (21), com coeficiente $q=0,37$, é idêntica à desenvolvida por Gaudin e Schuhmann citado por Funk [57] para descrever a distribuição resultante dos processos de cominuição, onde a partir do sólido denso (empacotamento perfeito) obtém-se as partículas. Isso confirma a hipótese de Andreasen para a condição de máximo empacotamento.

A distribuição de Andreasen, com coeficiente $q = 0,37$, é a de máximo empacotamento teoricamente possível. No entanto, isso ocorre quando D_s é 0, o

que, na prática, não se verifica ($D_s > 0$). Sendo assim, para maximizar o empacotamento em sistemas reais, deve-se utilizar o menor D_s possível.

2.7.5 Modelo de Alfred

Funk e Dinger [54] realizaram uma extensa análise comparativa entre os modelos mais significativos de empacotamento de partículas, tanto discretos como contínuos, a qual resultou nas seguintes considerações:

- 1) No modelo generalizado de Furnas, a quantidade de partículas finas de diâmetros distintos, adicionada para construir a distribuição formam a progressão geométrica.
- 2) A distribuição de Andreasen gera uma linha reta, quando representada graficamente em uma escala log-log, indicando também uma progressão geométrica.

A partir de tal análise provaram que os modelos de Furnas e Andreasen convergem matematicamente para a equação apresentada a seguir:

$$CPFT = \left(\frac{D_p^q - D_s^q}{D_L^q - D_s^q} \right) \times 100$$

(22)

$CPFT$ = % de partículas menores que D_p ;

D_p = Diâmetro das partículas;

D_s = Diâmetro da menor partícula na distribuição;

D_L = Diâmetro da maior partícula na distribuição;

q = módulo de distribuição

A equação (22), usualmente conhecida como modelo de Alfred, é uma aperfeiçoamento das equações anteriores, o qual mostra que, na realidade, os modelos de Furnas e Andreasen podem ser visualizados como duas formas distintas de se expressar uma mesma coisa. Nesta equação, além de se introduzir o conceito do tamanho mínimo de partícula na equação de Andreasen, faz-se uma revisão matemática do modelo de Furnas.

Existem diferenças consideráveis entre os diversos modelos, conforme já discutido. Estudos [48] apontam que, pela comparação entre densidades obtidas experimentalmente, a eficiência de empacotamento resultante das diversas distribuições de máxima densidade estudadas é expressa conforme a seguinte sequência:

ALFRED > ANDREASEN > FURNAS

2.7.6 Outros Fatores que Afetam o Empacotamento de Partículas

Um fator que pode alterar a condição de empacotamento das partículas é a sua morfologia (forma). Quanto mais afastada do formato esférico for a partícula, menor é a densidade de empacotamento de uma distribuição que a contenha (Figura 17). Isso ocorre devido à fricção interparticular, que surge pelo contato das superfícies irregulares das mesmas. Quanto menor o tamanho das partículas irregulares, maior esse efeito, em função da maior área superficial específica. Não há na literatura regras que definam quantitativamente o efeito da morfologia das partículas sobre a densidade de empacotamento com exatidão, sendo esse avaliado apenas qualitativamente.

O comportamento de uma mistura bimodal de partículas não esféricas, em relação à densidade de empacotamento, é o mesmo ao de partículas esféricas, mas com valores inferiores de densidades (Figura 18). Observa-se que os picos de máxima densidade ocorrem aproximadamente com a mesma proporção entre partículas grossas e finas, não dependendo do formato das mesmas. Entretanto, o efeito de aumento da densidade relativa de empacotamento em função da mistura é

mais pronunciado nas combinações de partículas não esféricas, apesar de partículas esféricas proporcionarem superiores valores de densidade de empacotamento.

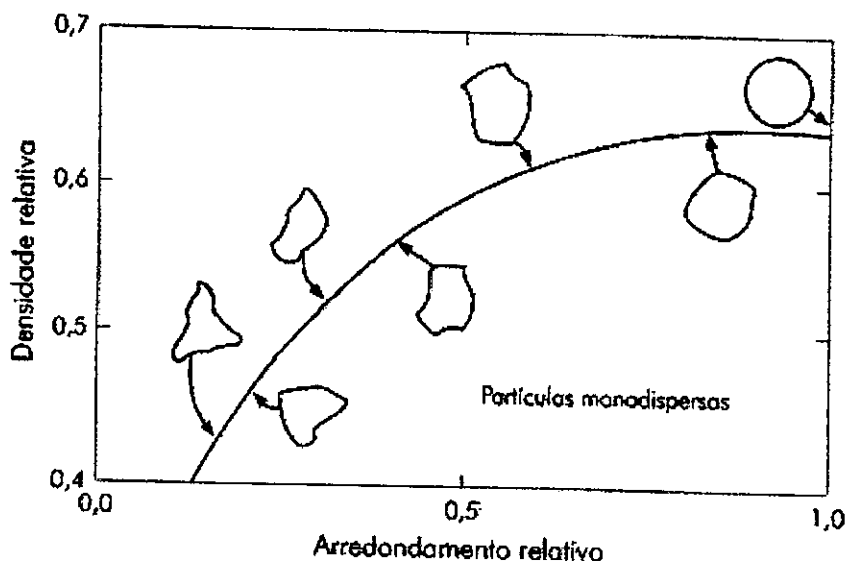


Figura 17 – Relação qualitativa existente entre densidade relativa e o arredondamento relativo para empacotamentos monodispersos aleatórios de partículas.[49].

Misturas de partículas, com baixas concentrações de partículas não esféricas, não apresentam redução acentuada na densidade de empacotamento. À medida em que se aumenta a concentração de partículas não esféricas, a estrutura de empacotamento é destruída e ocorre a diminuição da densidade resultando em maior porosidade(Figura 19), principalmente quando as partículas apresentam tamanhos similares.

Através do controle da distribuição granulométrica é possível otimizar a densidade de empacotamento em sistemas compostos por partículas não esféricas. Geralmente a densidade se eleva com o valor do quociente entre os tamanhos(diâmetros) das partículas maiores e os das menores.

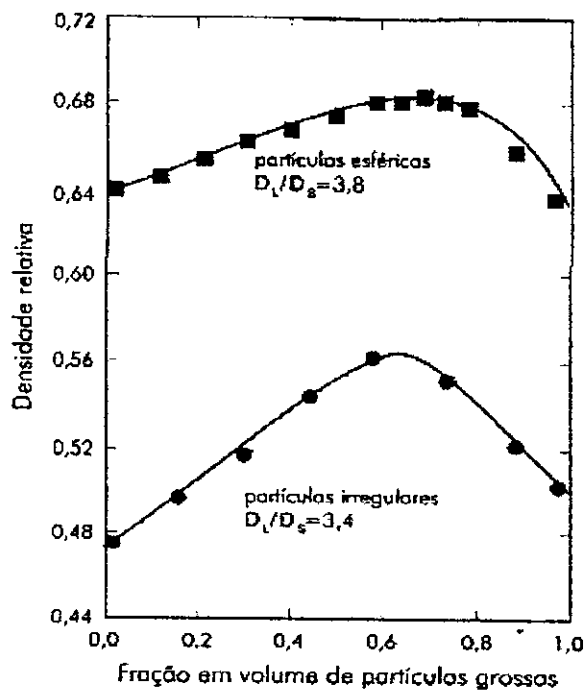


Figura 18 – Dependência da densidade relativa de empacotamento em função da composição, para misturas de partículas de formato esférico e irregular. [49].

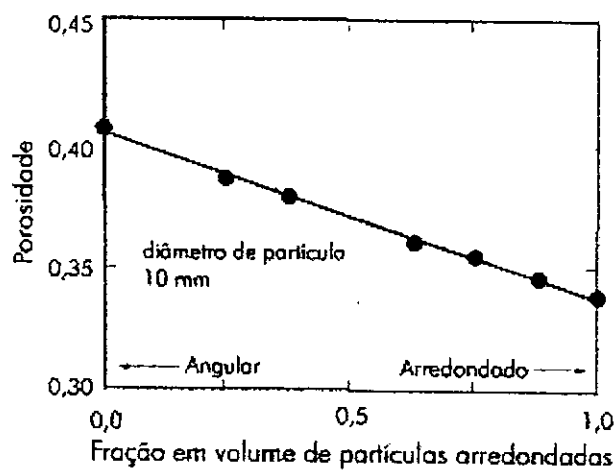


Figura 19 – Porosidade de uma mistura em função da composição entre partículas angulares e arredondadas. [49].

Devido à elevada quantidade possível de formatos de partículas e, por consequência, da infinidade de combinações possíveis, é muito difícil desenvolver um modelo que possa prever o comportamento de misturas que envolvam partículas não esféricas. Usualmente, os princípios associados à misturas bimodais de esferas são observados, mas, se na mistura de partículas estiver envolvida a combinação de formatos diferentes, torna-se impossível realizar considerações precisas sobre o sistema. A única previsão que pode ser efetuada é a de que, à medida em que as partículas tornam-se não esféricas, haverá um decréscimo na densidade de empacotamento e de outras propriedades correlatas.

Além do efeito de fricção, a irregularidade na forma das partículas pode gerar estruturas que nunca alcançarão um máximo empacotamento, devido a considerações geométricas. Esse é um problema que ocorre em cerâmicas contendo argilas, pois os cristais de argilominerais são placas ou tubos de dimensões micrométricas.[49].

A porosidade interna das partículas é outro fator complicador na obtenção de empacotamentos de alta densidade relativa. As partículas podem ser totalmente densas com porosidade interna fechada, ou com porosidade aberta(Figura 20). Para se obter um empacotamento de máxima densidade para uma dada distribuição granulométrica, é necessário que se utilizem partículas densas e com a menor porosidade possível.

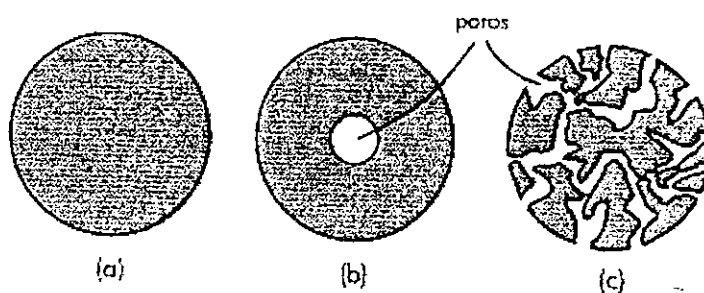


Figura 20 –Representação esquemática das formas de poros que podem ocorrer em partículas.(a) partícula densa, (b) partícula com poro interno,(c) partícula com poros abertos.[49].

Entretanto, partículas densas não são as mais usuais. Para efeito de distribuição granulométrica, partículas com porosidade fechada são similares às densas, mas, com relação à densidade do empacotamento produzem uma mistura menos densa. A existência de porosidade aberta nas partículas provocam alteração no empacotamento das mesmas, uma vez que essas apresentam formato irregular. Além desse efeito morfológico, partículas desse tipo também afetam as condições de processamento, pois possuem uma maior capacidade de absorção de fases líquidas através dos poros. Por essas razões em geral, demandam maior teor de líquido nas misturas. Por apresentarem porosidade, também resultam em misturas com menores densidade de empacotamento.

Com relação à densidade das partículas, se em uma distribuição granulométrica houver uma acentuada diferença de densidade entre seus componentes, o processo de compactação deve ser bastante cauteloso para evitar possíveis segregações. Tal fenômeno pode gerar gradientes de densidade de empacotamento na mistura, o que, do ponto de vista de propriedades do material (concreto ou peça obtida por colagem), pode levar a diferenças de desempenho.

2.8 Compósitos Si_3N_4 - SiC

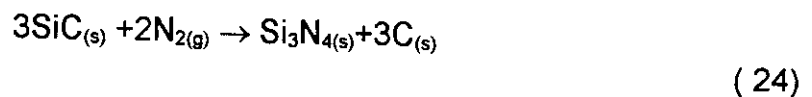
Para o estudo de compósitos é fundamental a verificação da estabilidade das fases em relação à pressão parcial de nitrogênio e temperatura. O preciso controle do equilíbrio SiC- Si_3N_4 é necessário para manter a estabilidade do SiC em uma matriz de Si_3N_4 e formar o compósito de SiC e Si_3N_4 a partir de misturas de SiC e de pó de Si metálico.

As interações químicas entre os constituintes do sistema, as quais são afetadas pelas condições de processamento, são as variáveis de controle críticas para obtenção do material requerido. Nas temperaturas requeridas para densificação dos compósitos à base de Si_3N_4 , as condições não são de equilíbrio,

A 1 atm de pressão de nitrogênio, a decomposição do Si_3N_4 ocorre acima de 1.850°C . Para evitar a decomposição local, o processamento deve ser conduzido abaixo desta temperatura. Se houver necessidade de temperatura mais alta, a pressão deve ser aumentada para evitar a decomposição como mostra o diagrama.

Para compósitos $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$, quando se utiliza alta pressão de N_2 e baixa pressão de SiO , o SiC pode se decompor em Si e C . Esta dissociação desloca a região de estabilidade do Si_3N_4 .

A 1 atm de N_2 , o equilíbrio estável $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ -gás, existe entre 1.440°C e 1.877°C , como mostrado na Figura 22. Acima desta faixa, o Si_3N_4 decompõe-se em silício líquido e nitrogênio em forma de gás (eq. (23)) e abaixo de 1.440°C , ocorre a nitretação do SiC , formando Si_3N_4 e carbono livre de acordo com:



A faixa de equilíbrio mostrada na Figura 22 para $\text{SiC+Si}_3\text{N}_4$, indica que o material deve ser processado em condições de pressão de nitrogênio e temperatura na faixa entre as linhas de equilíbrio. A razão $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ na faixa de estabilidade muda em função da temperatura, do carbono livre, da pressão de nitrogênio, da pressão de SiO e impurezas.

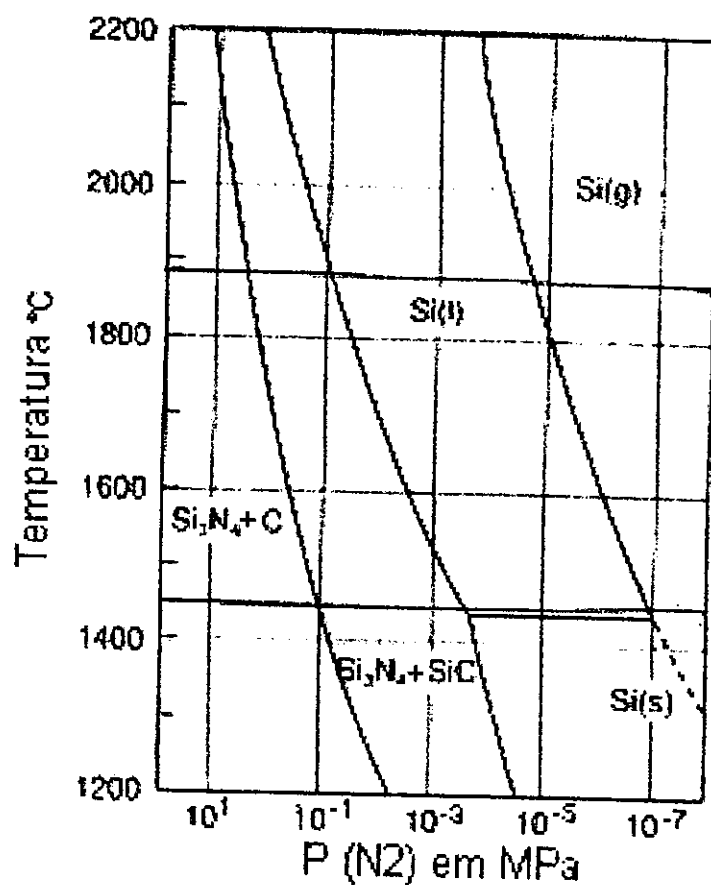


Figura 22 – Diagrama de fases $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ em função de temperatura e pressão de N_2 . [58].

2.9 Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos

A maioria dos materiais cerâmicos sofre ruptura de maneira frágil, com pouca ou sem deformação elástica [60], [61].

Materiais não cristalinos, tais como a fase vítrea componente da maioria das cerâmicas, são frágeis abaixo da temperatura de amolecimento e a aparência da superfície de fratura é chamada concoidal.

Materiais cristalinos, na temperatura ambiente, tendem a sofrer fratura frágil por clivagem sobre planos cristalográficos particulares, isto é, fratura intragranular.

Em altas temperaturas as cerâmicas tendem a se fraturar de forma intergranular devido a concentração de defeitos no contorno de grão. De maneira geral, a fratura ocorre de forma intra e intergranular simultaneamente.

A Figura 23 ilustra os comportamentos dúctil e frágil. A área sob a curva de tensão, versus deformação, fornece uma medida da tenacidade do material. Até um determinado limite de proporcionalidade, a deformação ε , é diretamente proporcional à tensão aplicada σ (Lei de Hooke).

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

(25)

onde E é o módulo de elasticidade longitudinal ou módulo de Young. Similarmente, a tensão de cisalhamento τ é diretamente proporcional à deformação de cisalhamento γ' .

$$\tau = G \cdot \gamma'$$

(26)

onde G é o módulo de rigidez ou de elasticidade no cisalhamento.

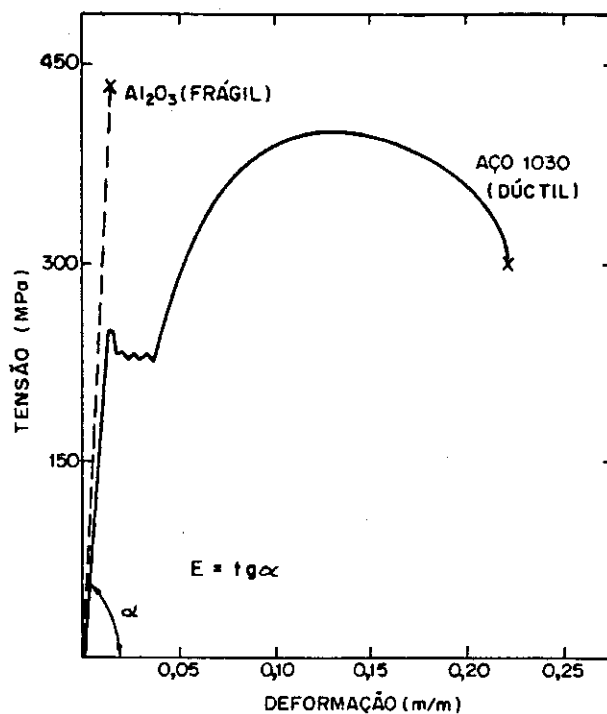


Figura 23 - Curvas de tensão e deformação para um material frágil e dúctil.[60].

Quando a amostra é tracionada, há um decréscimo proporcional na espessura. A razão entre a variação na espessura e no comprimento é o coeficiente de Poisson:

$$\nu = \frac{\frac{\Delta d}{d}}{\frac{\Delta l}{l}}$$

(27)

Para fluxo viscoso e fluência, o volume permanece constante e $\nu = 0,5$. Para deformação elástica tem-se $0,2 < \nu < 0,3$. O coeficiente de Poisson relaciona-se com os módulos elásticos através da seguinte expressão:

$$E = 2G(1 + \nu)$$

(28)

Esta equação é válida para corpos isotrópicos, tais como vidros e cerâmicas policristalinas.

A deformação elástica de um corpo corresponde a aumentar uniformemente a separação entre planos atômicos, o que é diretamente relacionado às forças interatômicas. Em sistemas bifásicos, o módulo elástico depende das propriedades das fases individuais, ficando a expressão:

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad (29)$$

onde o módulo de volume (K) é obtido por:

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (30)$$

Conforme a temperatura é elevada, a separação atômica aumenta, diminuindo a força para separações posteriores e portanto diminuindo E.

A resistência teórica (σ_t) é definida como a tensão necessária para separar um corpo em duas partes. Considerando um corpo de área transversal unitária, a força de coesão entre dois planos varia com a distância interatômica, conforme mostra a Figura 24. A força de coesão pode ser calculada por:

$$\sigma_t = \left(\frac{E\gamma}{a_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

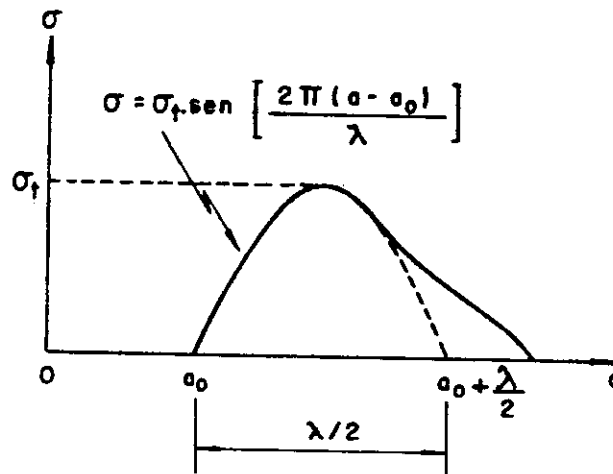


Figura 24 Relação entre força e separação.[60].

Teoria de Inglis, Griffith e Irwin: Para explicar a discrepância entre a resistência teórica e a resistência mecânica real dos materiais frágeis, sugeriu-se que falhas internas ou superficiais atuam como amplificadores de tensão e que a separação das superfícies ocorrem seqüencialmente ao invés de simultaneamente.

A magnitude das tensões concentradas em microtrincas (ou defeitos) foi estimada por Inglis. Um furo de forma elíptica numa placa fina submetida a tração uniaxial é mostrada na Figura 25. A tensão máxima σ_{\max} é a tensão de tração no ponto A, com direção paralela à tensão aplicada σ , e é dada por:

$$\sigma_{\max.} = \sigma \left[12 \left(\frac{C}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

(32)

$$\sigma_{\max} = \sigma [12(C/\rho)]^{1/2} = \sigma [1+2(c/b)]$$

(33)

Onde c e b são semi-eixos da elipse e $\rho = b^2/c$ é o raio de curvatura na extremidade A. Quando a elipse é muito estreita, pode ser considerado como boa aproximação de uma trinca e, nesse caso, se $\rho \ll c$ a equação fica:

$$\sigma_{\max.} = 2\sigma \left(\frac{c}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(34)

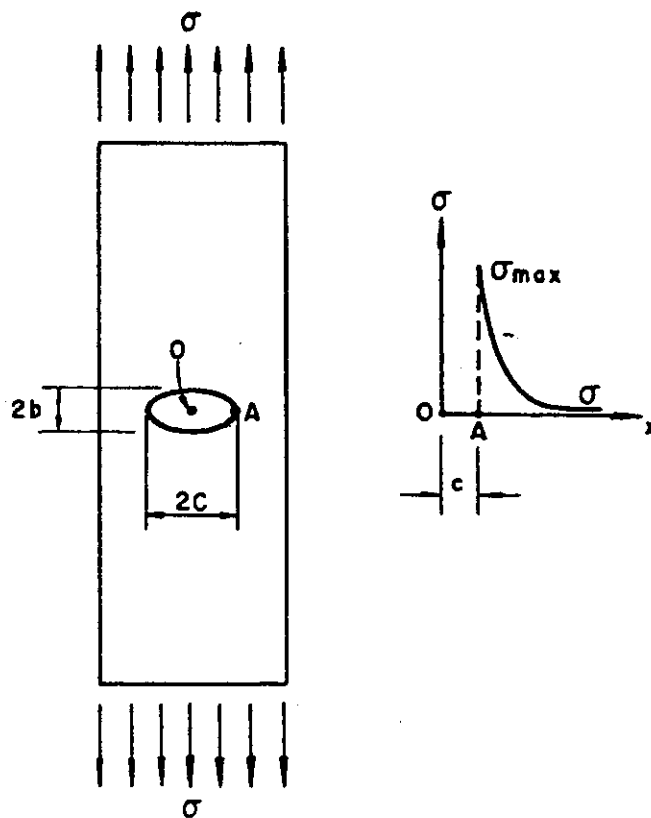


Figura 25 - Tensões em trinca elíptica.[60].

Griffith sugeriu que uma trinca se propaga quando o decréscimo de energia elástica excede o aumento de energia superficial associado à formação de duas novas superfícies.

Para falhas elípticas de eixo maior $2C$ numa placa fina, a condição pode ser expressa por:

$$\sigma_{\max} = 2\sigma \left(\frac{2E\gamma}{\pi c} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(35)

Quando σ_{\max} for igual a resistência teórica σ_t e ocorrer uma trinca podemos expressar:

$$\sigma_f = \left(\frac{2E\gamma\rho}{4a_0c} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ chamado de critério de Irwin.}$$

(36)

O critério de Griffith Figura 26 só pode ser aplicado a falhas muito estreitas, de curvatura máxima na extremidade da falha igual a 2,6 vezes a distância interatômica a_0 .

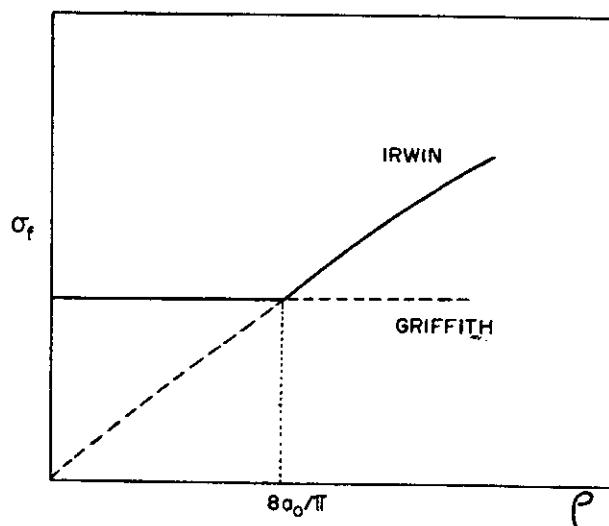


Figura 26- Tensão de ruptura em função do raio de curvatura na extremidade da falha crítica(Critério de Irwin e Griffith).[60].

2.9.1 Mecânica de Fratura:

É o estudo de tensões e de deformações em trincas estacionárias e dinâmicas. A previsão da velocidade de propagação de trincas e da variação de resistência mecânica com o tempo é o objetivo da mecânica de fratura que, basicamente, prevê formas de separar as propriedades intrínsecas do material da distribuição de falhas na estrutura.

A energia elástica liberada na fratura pode ser parcialmente convertida em deformação plástica, som e calor e, portanto γ deve ser associada à energia efetiva para iniciar uma fratura, γ_i , e não apenas à energia superficial termodinâmica. Esta grandeza γ_i pode ser relacionada ao chamado fator crítico de intensidade de tensão, K_c através da relação:

$$K_c = (2E\gamma_i)^{\frac{1}{2}} \quad (37)$$

Para trincas se abrindo sob influência de tensões de tração perpendiculares ao seu comprimento, K_c é simbolizado por K_{IC} dado por:

$$K_{IC} = \frac{Y}{Z} \sigma_f c^{1/2} \quad (38)$$

onde Y é um fator dependente dos tamanhos relativos da falha e da amostra, Z depende da forma da falha e c representa o semi comprimento da falha crítica.

K_{IC} é a resistência intrínseca do material à propagação de trincas, ou tenacidade à fratura.

O produto $\sigma_f c^{1/2}$ é definido como fator de intensidade de tensão e é uma medida de amplificação da tensão aplicada devido a presença de um defeito.

A resistência à fratura é determinada por dois parâmetros :

- a) a energia específica de fratura, γ_i , que é uma propriedade do material sem defeitos e depende levemente de parâmetros microestruturais (tamanho de grão, etc.);
- b) o tamanho do defeito crítico, que é uma característica microestrutural relacionada ao processamento do material.

Sob uma tensão aplicada σ , um fator de intensidade de tensão K_{II} atua nas extremidades de cada microdefeito, dado por:

$$K_{IC} = \frac{Y}{Z} \sigma c_i^{1/2}$$

(39)

Onde c_i é o tamanho de defeito em questão. Uma carga crescente aumenta os valores locais K_{II} , até que um deles atinja o valor crítico K_{Ic} do material e a peça se rompa catastróficamente.

Quando a energia superficial na equação de Griffith é avaliada de estudos de fratura com materiais de defeitos ou trincas de tamanho conhecido, introduzidos intencionalmente, resultados diferentes da expectativa são observados. O trabalho necessário para formar novas superfícies, γ_f , durante a fratura pode ser medido por vários métodos e freqüentemente é uma ordem de magnitude maior que a energia efetiva para iniciar a fratura γ_i .

2.9.2 Resistência Mecânica à Flexão:

A resistência mecânica de materiais cerâmicos é geralmente caracterizada por teste de resistência mecânica à flexão em temperatura ambiente.

Esta é normalizada para materiais refratários densos pela NBR 6113 (63) com velocidade de carga de 300N/s para corpos de prova de dimensão-229x114x76 mm³, em três pontos, com aplicação de carga central e distância entre apoios de 175 mm. O ensaio de resistência a flexão à quente é normalizado pela DIN 51048 com corpos de prova de dimensão 150x25x25 mm³, velocidade de aplicação de carga de 12.5 N/s e distância entre apoios de 100 mm.

Então para melhor comparação de dados entre resistências mecânicas à temperatura ambiente e à quente, necessita-se de corpos de prova de dimensão próximas, e é permitido pela NBR 6113 o uso de corpos de prova de dimensão de 160x40x40 mm³.

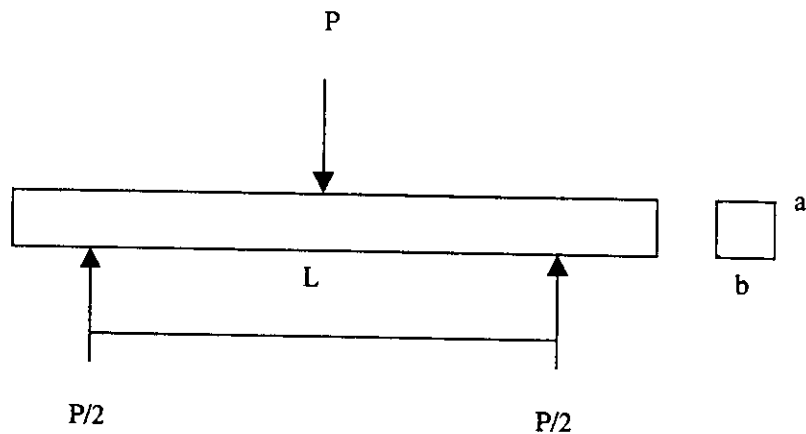
Para corpos de prova de geometria retangular temos a fórmula geral de tensão de flexão[61],[62]:

$$S = \frac{Mc}{I}$$

(40)

onde M é o momento, c é a distância entre a superfície e o centro da amostra e I é o momento de inércia.

Para Três pontos temos:



$$M = \left(\frac{L}{2}\right)\left(\frac{P}{2}\right) \qquad I = \frac{ab^3}{12}$$

(41)

Onde:

P = carga máxima

L = distância entre apoios

a = espessura de C.P

b = Largura do C.P

então:

$$S = \delta_{3p} = \frac{Mc}{I} = RFTa = \frac{3PL}{2ab^2}$$

(42)

Os resultados dos ensaios de resistência à flexão dependem da integridade do corpo de prova quanto a homogeneidade do material devido a concentração de tensão provenientes de defeitos superficiais ou internos ao corpo de prova.

2.9.3 Fatores que Influenciam a Resistência à Flexão de Materiais de SiC-Si₃N₄

Vários fatores influenciam a resistência à flexão de materiais cerâmicos, principalmente os defeitos internos do material. Estudos de materiais à base de Si₃N₄ relatam a influencia da microestrutura, volume e tamanho de poros e microtrincas[63] - [65]. Entretanto, em materiais refratários submetidos à atmosfera oxidante e altas temperaturas é necessário verificar a influência da oxidação.

Durante a oxidação do compósito Si₃N₄-SiC, há formação de camada de SiO₂ nos poros interconectados e em toda superfície de contato direto com O₂ ou indiretamente por meio da difusão de O₂. Esta camada de óxido afeta a microestrutura do material em relação aos defeitos e às fases presentes. Esta camada de SiO₂ pode aumentar a energia de fratura quando a oxidação for suficiente para preencher os poros (que pode ser considerado como uma trinca elíptica-[60]) ou microtrincas e quando a camada de sílica esta localizada em um princípio ou na "ponta" de trinca. Esta afirmação somente pode ser considerada se a camada de sílica estiver fornecendo uma certa ligação entre as superfícies abertas das trincas, ou então, estiver em uma temperatura onde há formação de fase líquida com viscosidade suficientemente alta para diminuir a influência dos defeitos. Em temperaturas em que o SiO₂ é pouco viscoso, esse efeito é muito baixo devido a própria redução da energia de ligação. Em trabalhos realizados com alumina e concretos refratários, o efeito de uma fase líquida diminuindo a influência dos defeitos da microestrutura é bem claro, e é explicado em termos da viscosidade desta[66],[67].

3 Materiais e Métodos:

3.1 Matérias-Primas e Aditivos :

Foram utilizadas para a elaboração das formulações as seguintes matérias-primas:

Carbeto de silício: Da empresa Casil SA nas faixas granulométricas Tyler Mesh 10/18, 18/35, 35/70, 70 F e 200 MF, com composição química de 98,5%SiC-1,0%SiO₂+Si-0,5% Fe₂O₃

Silício metálico: Adquirido em partículas com diâmetro médio de 5 mm da empresa LIASA e moido em moinho de bolas de alta alumina na empresa Incopebra para faixa granulométrica Tyler Mesh 325 com composição química de 99,5% Si-0,5% de Fe₂O₃ e CaO.

Os aditivos utilizados foram:

Bentonita : É um silicato de alumínio que possui como impureza aproximadamente de 7% de Fe₂O₃.

Argila : Material natural que contem em sua composição química 1.5% Fe₂O₃.

Os ligantes utilizados foram:

Resina fenólica, adquirido da empresa Alba Química denominada Cascophene.

Lignossulfonato de cálcio, adquirido da empresa Melbar denominado Vixil, este é um material extraído da lignina da madeira, possui comportamento ligante de partículas.

Dextrina que foi adquirida da empresa Refinações de Milho Brasil, atual Corn Products, denominada Dextrina 182, trata-se de amido de milho beneficiado, possui também propriedade ligante em relação a partículas de óxidos e carbetos.

3.2 Composição Estudada

A composição dos corpos de prova foi baseada na formulação comercialmente utilizada pela firma Combustol para o material Niterm 500 conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Formulação de material comercial Niterm 500.

Matéria-Prima	6002
SiC 10/18-70F	69,5
SiC 200 F	15
Silício met.200F	15
Bentonita Volclay	0,5

Os corpos de prova foram obtidos segundo o fluxograma apresentado na Figura 27.

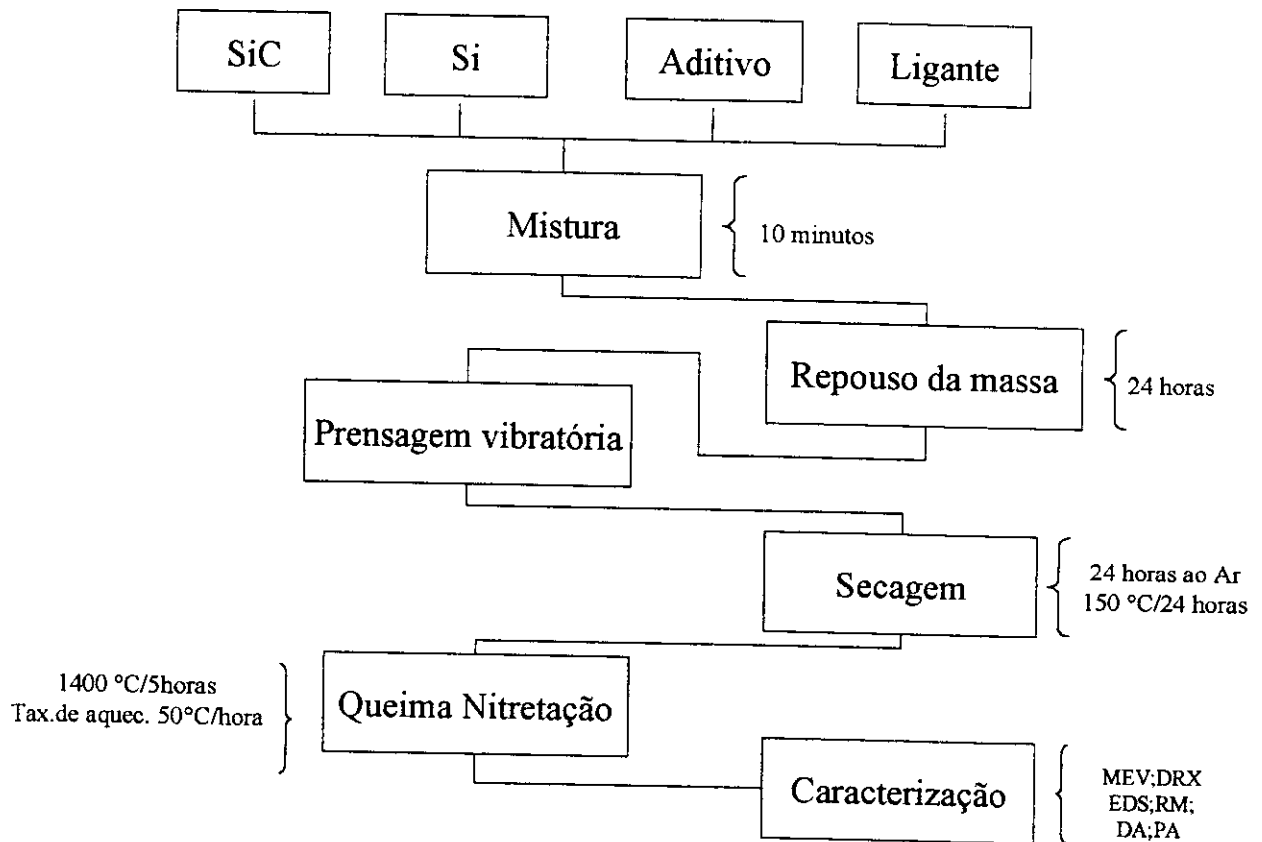


Figura 27- Fluxograma do processo de confecção dos corpos de prova

3.3 Distribuição granulométrica

A partir de faixas granulométricas comerciais, realizou-se discretização da porcentagem em massa retida de cada faixa granulométrica da matéria-prima carбето de silício em peneiras padronizadas ASTM malhas 10, 12, 16, 18, 20, 30, 35, 40 70, 100 e 200 Mesh).

Os valores encontrados de quantidade de material retido em cada malha, foram inseridos em um banco de dados de um programa baseado em uma rotina computacional e estimou-se a curva experimental de empacotamento de partículas baseado em formulação comercial (Tabela 4) seguindo o conceito de Alfred [50].

Com os mesmos dados inseridos no programa, foi utilizado o coeficiente $q=0,37$ de melhor empacotamento para obter a curva teórica de empacotamento [48].

Foi realizado a sobreposição das curvas para a verificação de desvios sendo posteriormente ajustada a curva experimental à curva teórica, com isso foi obtido o resultado da distribuição granulométrica de SiC de melhor empacotamento em relação ao ajuste de tamanhos de partículas.

Para a preparação dos corpos de prova, os percentuais de cada faixa granulométrica foram ajustados para números inteiros.

3.4 Mistura

A mistura e homogeneização foram realizadas em um misturador planetário com capacidade de 2 kg que permite o atrito entre as partículas de forma que as mais finas (menor que 50 μm) fiquem dispostas ao redor das partículas maiores.

O material foi misturado á seco por 1 minuto, e então foi adicionada a quantidade de vixil, em seguida a resina fenólica e 0.5% em volume de água. O material foi misturado por 10 minutos, em seguida foi armazenado em saco plástico para posterior remistura após 24 horas, devido à reação do silício metálico com a água.

3.5 Conformação

Para a conformação foi utilizado um molde metálico com as partes desmontáveis. Inicialmente montou-se as laterais e o fundo do molde que foi preenchido com a massa, a qual foi socada inicialmente com auxílio de martelo de borracha de poliuretano de 1 kg, e então, o molde foi fechado e prensou-se os corpos de prova de dimensão de 160x40x40 mm^3 em prensa uniaxial com êmbolo pneumático com pressão de 41kPa em mesa vibratória (Combustol).

3.6 Secagem

O objetivo foi retirar a água de mistura por evaporação a temperatura ambiente e vaporização em temperatura acima da evaporação da água em estufa, onde o vapor saia pelo capilares formados entre as partículas.

Os corpos de prova foram secos ao ar pôr 24 horas e secos a 150°C em estufa pôr 24 horas.

3.7 Queima e Nitretação

A queima ocorreu dentro de caixa hermética de carbeto de silício ligado a nitreto de silício, com câmara interna de 200x200x120 mm³, dentro de forno elétrico com elementos resistivos de carbeto de silício, como mostrado na Figura 28. A taxa de aquecimento foi de 50°C/hora com patamar de 1.400°C por 5 horas.

Foram utilizadas três tipos de atmosfera de nitretação com composição de 100% de N₂, uma mistura de gases de N₂-2% H₂ e outra mistura de gases de N₂-2% Propano.

A formulação com injeção de propano teve curva diferente com taxa de aquecimento entre 1.200°C e 1.400°C de 100°C/hora.

A injeção de gás foi feita utilizando cilindros de 10 m³ com medidor de vazão de gás no cilindro, e medidor de pressão interna da caixa. A pressão de gás utilizada foi de 400 Pa.

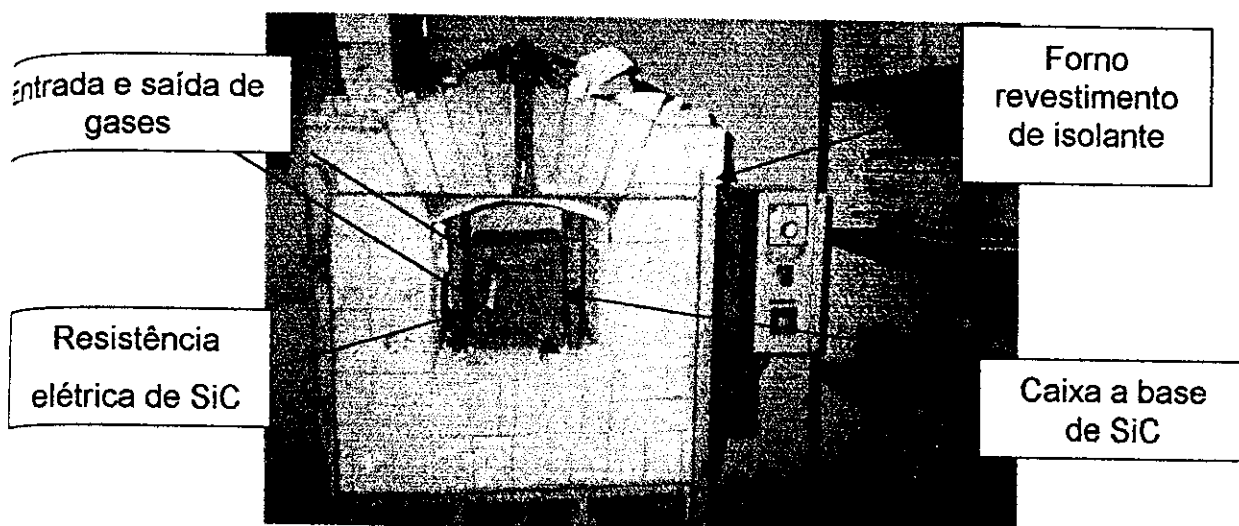


Figura 28 - Forno elétrico utilizado para nitretação com caixa hermética.

3.8 Influência de Impurezas

A adição de ferro na massa para o estudo de sua influência na nitretação de silício foi introduzido via Bentonita (7% Fe_2O_3).

3.9 Caracterização

Os corpos de prova após a queima e nitretação foram caracterizados quanto à:

Porosidade aparente (Pa) e a massa específica aparente (Mea) conforme norma NBR 6220;

Difração de raios-X para verificação das fases presentes;

Microscopia eletrônica de varredura (M.E.V) para verificação da microestrutura e da morfologia das fases;

Espectroscopia dispersiva de raios-X (E.D.S) para confirmação de elementos químicos;

Ensaio de resistência a flexão a partir das Normas DIN 51048 retificados para $150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$ (1.250°C e 1.400°C) e NBR 6113 $160 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$ para temperatura ambiente.

3.10 Resistência Mecânica a Ciclos de Temperaturas

Para verificação da influência de formação de fase líquida no material em relação a resistência mecânica, foram elaborados corpos de prova da formulação 6015 e após nitretação, foram submetidos em atmosfera não controlada(ar) em patamares diferentes de 6, 8 e 10 horas à 1.250°C .

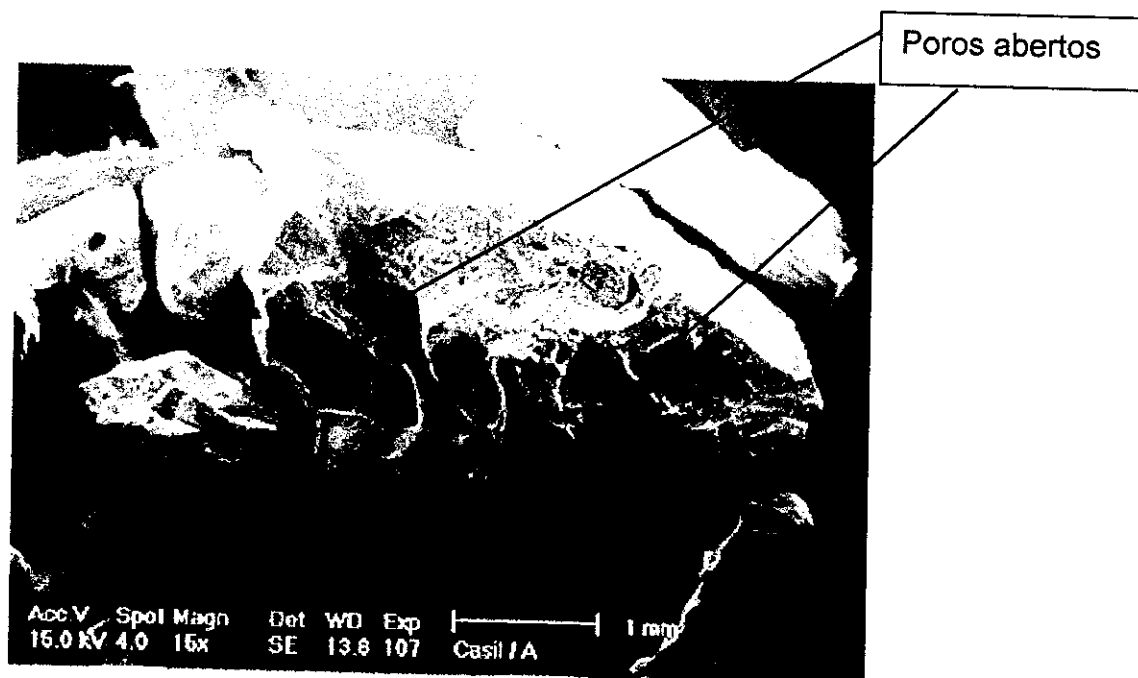
Após o tratamento térmico, foi verificada a resistência mecânica à flexão dos corpos de prova de acordo com a norma NBR 6113.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

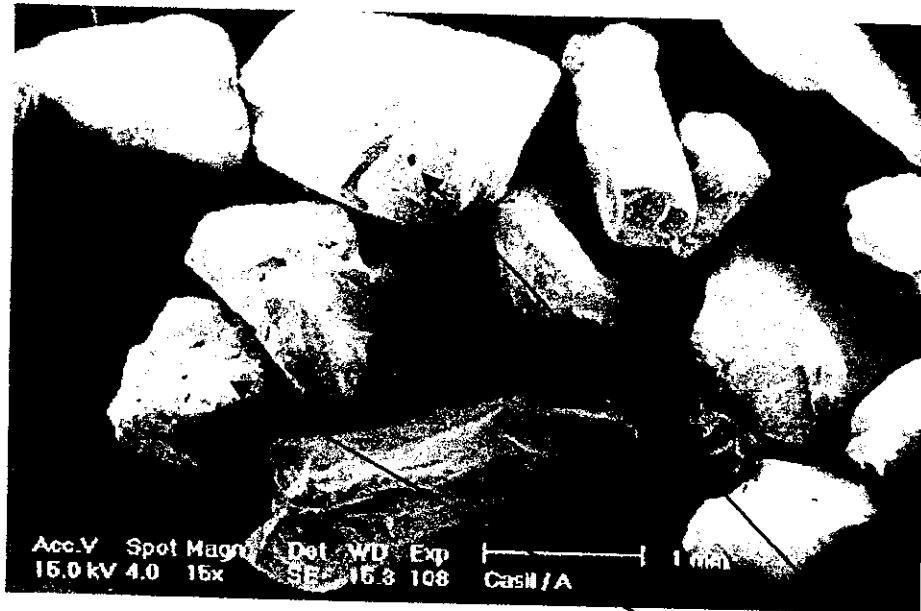
4.1 Caracterização de Matéria Prima.

4.1.1 Carbetto de Silício

Na caracterização de SiC utilizado, verificou-se por meio de M.E.V que existem poros superficiais nas partículas moídas em moinho de martelo, como mostrados na Figura 29(a) os quais foram preenchidos com partículas mais finas durante moagem em ar comprimido(Figura 29 b). A Figura 29 c mostra a partícula de SiC moída em moinho de martelo após a mistura com silício metálico. Não foi utilizado o SiC representado na Figura 29 c devido a presença de partículas finas de SiC que além de dificultar a molhabilidade das partículas pelos aditivos líquidos, não permitia a entrada de Si metálico nos poros das partículas de carbetto de silício.



(a)



(b)

Partículas finas de
SiC-Poros tampados



Pó de Si
metálico

(c)

Figura 29 - Micrografias de partículas de SiC. (a) Partícula com poros visíveis (b) Partícula com poros preenchidos com partículas de SiC mais finas (c) Partícula de SiC com pó de Si metálico distribuído na superfície.

Foram utilizados os dados de análise química e cristalográfica fornecidos pelo fabricante.

4.1.2 Adição de Lignossulfonato (vixil)

Devido a higroscopicidade do pó de lignossulfonato, houve a necessidade de utilização do ligante em forma de solução aquosa. Para a verificação da melhor densidade da solução de vixil no processamento dos corpos de prova, foi realizado um estudo com densidades de solução de 1,0 a 1,25 g/cm³. Os dados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Variação de densidade à verde em função da densidade da solução de vixil.

Solução de vixil(densidade(g/cm ³))	1.00	1.05	1.15	1.20	1.25
Densidade à verde do corpo de prova(g/cm ³)	2.57±0.05	2.60±0.06	2.60±0.04	2.62±0.05	2.60±0.04

A variação de densidade à verde dos corpos de prova não foi significativa, porém verificou-se que o aspecto em relação a homogeneidade da mistura foi melhor, utilizando a solução com densidade de 1,15 g/cm³ acarretando em superfície de corpo de prova mais homogênea. Em soluções com densidade acima de 1,15 g/cm³ foram observados grânulos de massa provocando descontinuidade na superfície dos corpos de prova após prensagem. Em soluções com densidades menores que 1,15 g/cm³, pequenas trincas na superfície foram observadas, indicando uma possível laminação do corpo de prova devido à gradiente de densidade de empacotamento das camadas de massa socadas, e também não aderência de uma camada à outra. Assim sendo, adotou-se como valor ideal de densidade de solução do lignossulfonato o valor de 1,15 g/cm³.

4.2 Distribuição Granulométrica

Foi utilizado um programa para o estudo da distribuição granulométrica das composições e foi verificado que o resultado da sobreposição das curvas experimental e teórica indicam que na composição comercial denominada 6002 como mostrada na Tabela 6, há um desvio em relação a curva teórica em toda faixa de tamanhos de partículas, este desvio é visualizado pela não sobreposição da curva teórica com a curva obtida conforme mostrada na Figura 30.

No caso da formulação 6015 (Tabela 6), a qual foi projetada para ter a melhor sobreposição possível em relação à curva teórica de distribuição granulométrica, foi possível obter sobreposição das curvas na faixa de interesse de 100 a 2.000 microns (Figura 31). A não sobreposição na faixa de tamanhos de partículas inferiores a 100 microns, se deve pela necessidade de manter constantes a quantidade e a morfologia do Si metálico para comparação entre as duas formulações.

Foi verificado pelos resultados mostrados na Tabela 8, a pequena variação de massa específica aparente (M_{ea}) e porosidade aparente em relação a composição comercial. Uma melhor distribuição de partículas em relação a homogeneidade da estrutura foi observada, conforme pode ser visto comparando as Figura 32e Figura 33.

A porosidade do material é explicada pelo não empacotamento eficiente das partículas mesmo com auxílio de um programa para otimização, a baixa pressão de compactação do corpo de prova em prensa vibratória como também uma contribuição dos macroporos com diâmetro de até 50 microns, formados no processo de nitretação do silício metálico [24],[32]. Em estudos com outros tipos de materiais foi verificado a redução de porosidade quando a extensão da sobreposição da curva ocorre até tamanhos de partículas menores que 100 microns, onde um melhor empacotamento nas faixas granulométricas inferiores são mais eficientes na redução de porosidade[49].

Tabela 6 - Composições utilizadas para estudo da melhor distribuição granulométrica.

Matéria-Prima	6002	6015
SiC 10/18-70F	69,5	84
SiC 200 F	15	
Silício met.200F	15	15
Bentonita Volclay	0,5	0,5
Argila JP		0,5

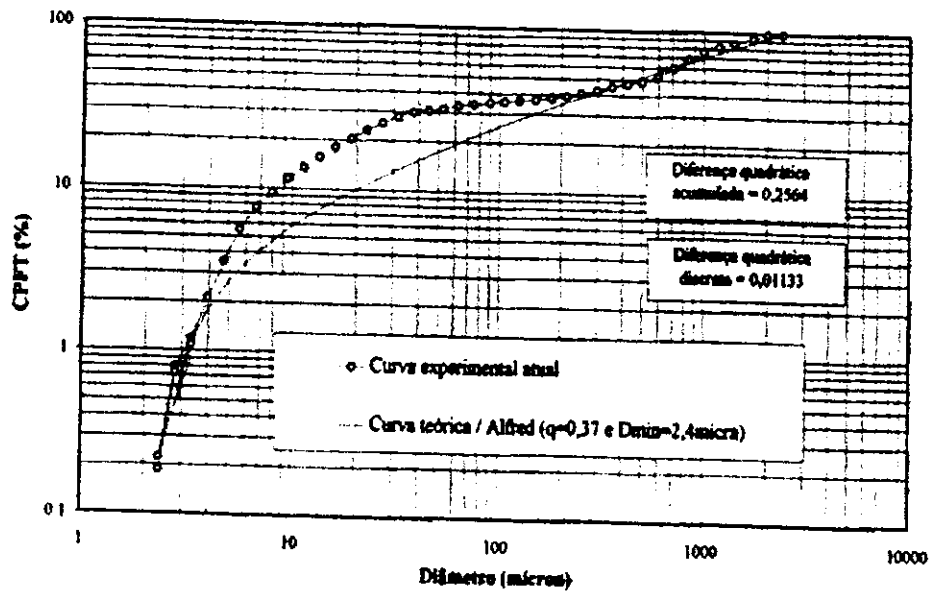


Figura 30 Curva de Distribuição granulométrica da amostra 6002 sem otimização de tamanho de partículas.

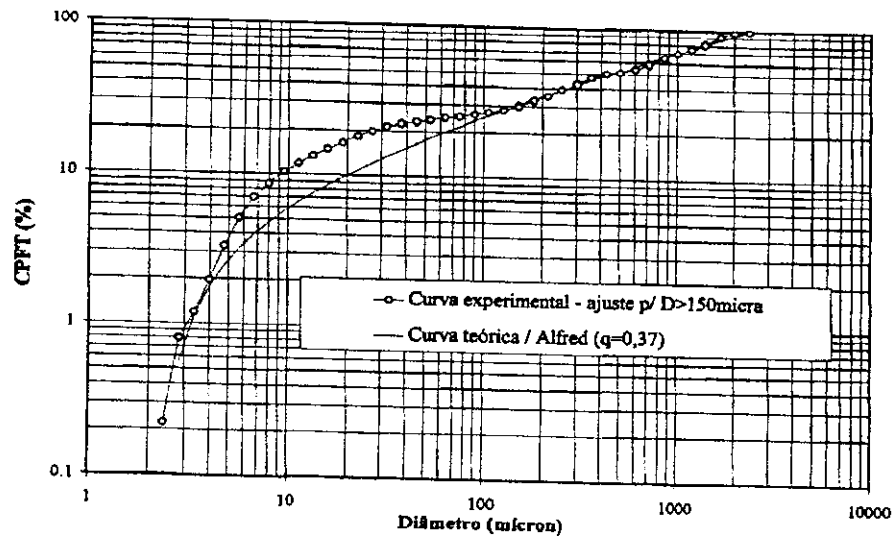


Figura 31 Curva de Distribuição granulométrica da amostra 6015, com otimização de tamanho de partículas.

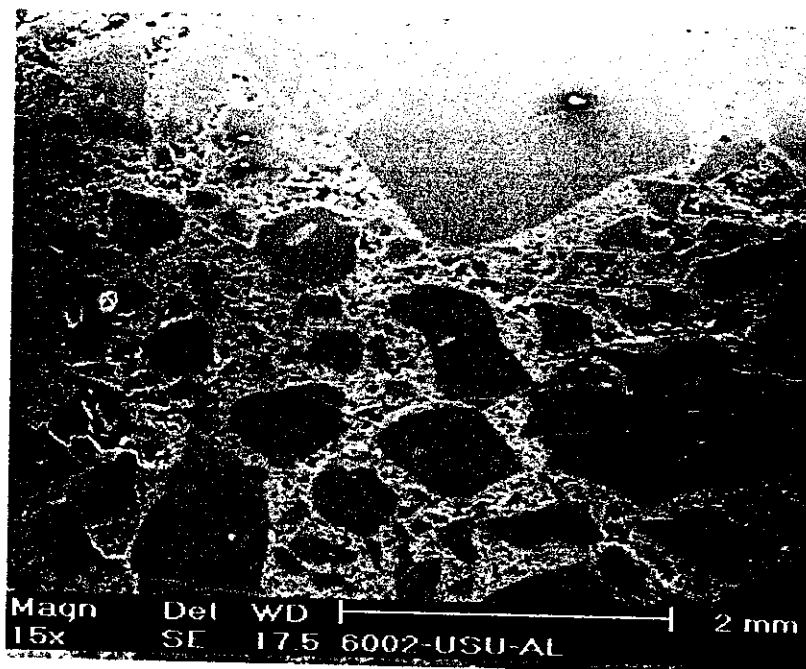


Figura 32 Microscopia eletrônica de varredura da amostra 6002(material comercial sem otimização de distribuição de partículas).

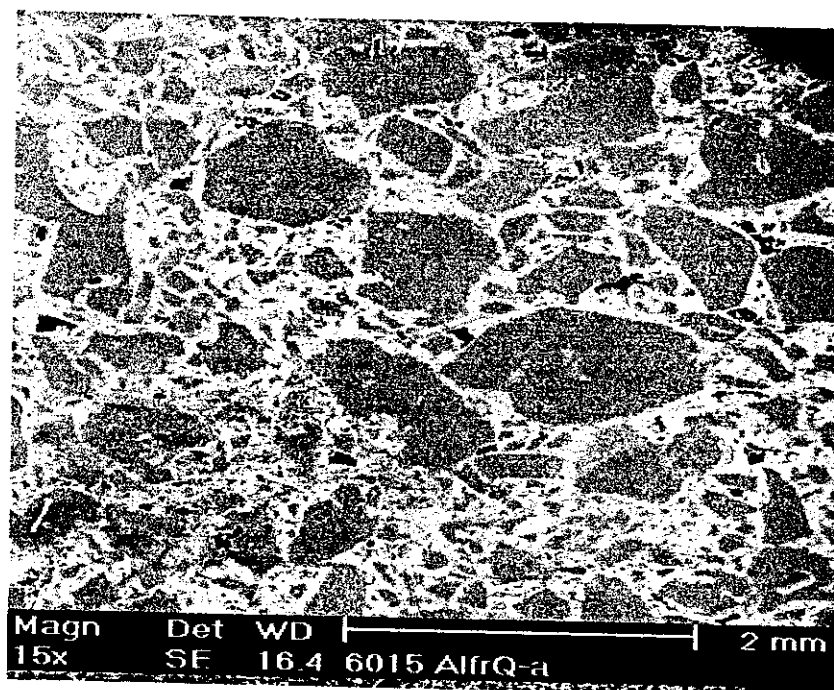


Figura 33 Microscopia eletrônica de varredura da amostra 6015 com otimização de empacotamento.

4.3 Influência de Impurezas

A influência de ferro na formação das fases de nitreto de silício quando adicionado na forma de bentonita é mostrado nos difratogramas de raios-X da Figura 34 e na Figura 35 é mostrado um difratograma de raios-X de amostra sem adição de bentonita para a comparação entre as duas formulações representadas na Tabela 7. Como pode ser visto, sem adição de bentonita, não tem picos significativos de fase β - Si_3N_4 . O pico detectado no difratograma de raios-x da amostra sem bentonita, não correspondeu ao pico de intensidade de 100% da fase β - Si_3N_4 conforme microficha correspondente. Portanto foi considerado não significativo.

Com adição de 0,5 % de bentonita que corresponde a aproximadamente 0,04% de Fe_2O_3 , houve formação predominante de β - Si_3N_4 após o processo de nitretação. O mesmo comportamento foi observado quando foi adicionado 1 % de Fe_2O_3 puro(6015V-Tabela 7) conforme pode ser visto no difratograma de raios-X da Figura

36 e na Figura 37, onde pode-se visualizar a presença das duas fases de nitreto de silício no interior de um mesmo poro.

O ferro contido nas matérias-primas, SiC e Si metálico, contribuindo em 0,5 % de Fe_2O_3 , não favoreceu a formação da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, conforme verificado no difratograma da amostra sem adição de bentonita (Figura 35). Portanto, a quantidade de 0,5% de bentonita, que contribui com apenas 0,04% de Fe_2O_3 contém outros compostos que influenciam a formação da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

A adição de ferro é descrita na literatura [24], [25] e [35] como sendo um elemento que forma fase líquida com silício, favorecendo a nucleação da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Uma evidência dessa afirmação pode ser vista na micrografia da Figura 38. Conforme mostrado por análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (Figura 39), o núcleo formado por ferro e silício deu origem a formação de uma "partícula" de Si_3N_4 .

Tabela 7 – Formulações com melhor empacotamento e com variação de quantidade de bentonita (Fe_2O_3)

Matéria-Prima	6015 I	6015 II	6015 III	6015 V
SiC 10/18-70F	84	85	84,5	84
Fe_2O_3 puro				1
Silício met. 200F	15	15	15	15
Bentonita Volclay	1,0		0,5	

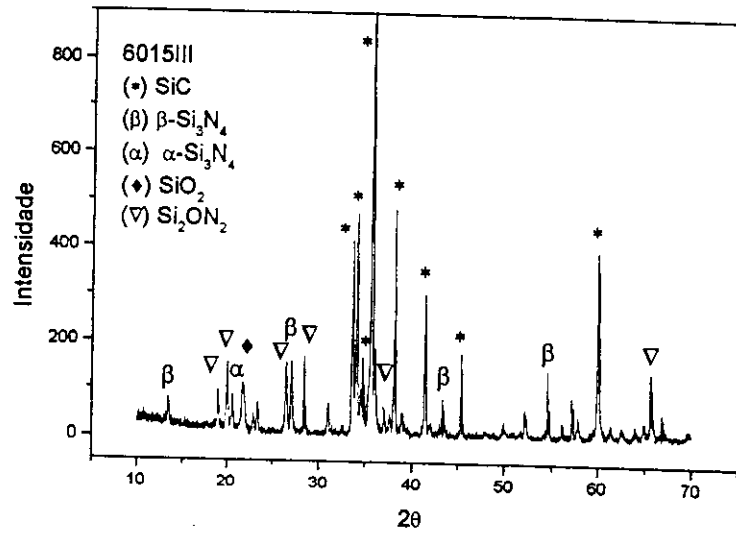


Figura 34-Difratograma da amostra 6015III com adição de 0,5% de bentonita.

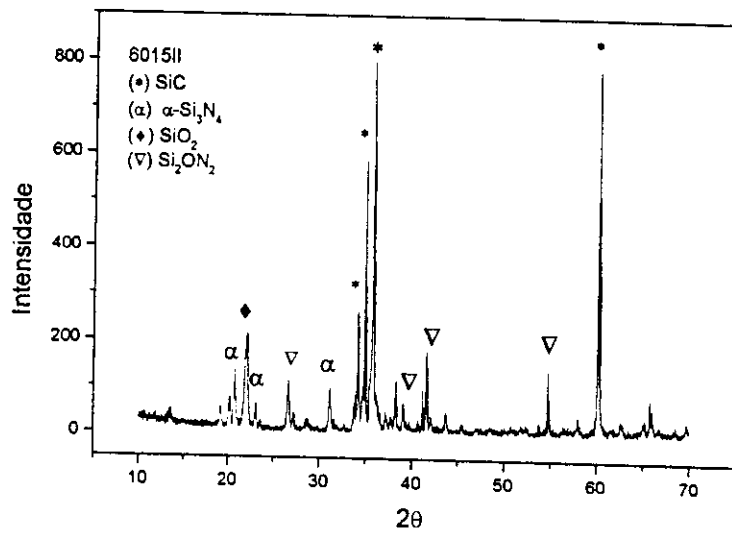


Figura 35-Difratograma da amostra 6015II sem adição de bentonita. Traços da fase β-Si₃N₄ não foram considerados.

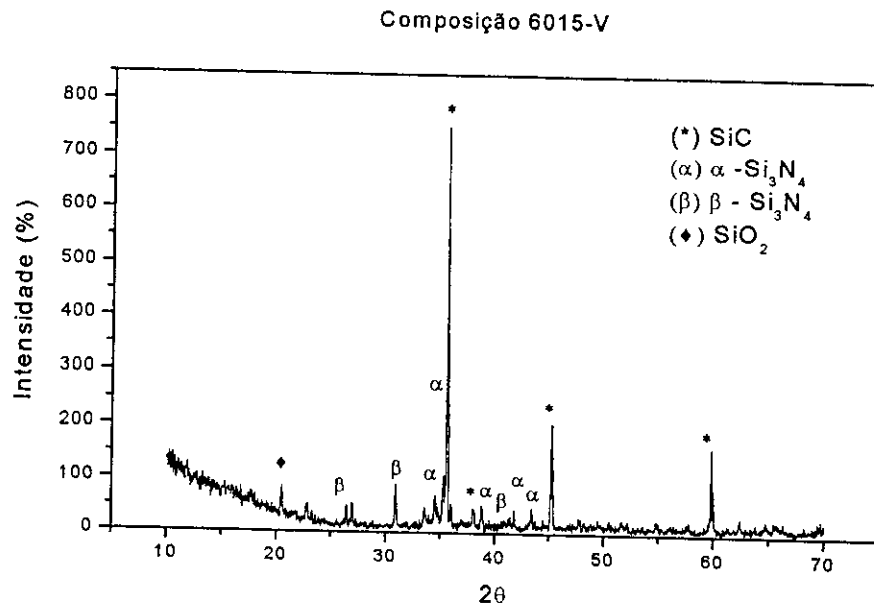


Figura 36 –Difratograma da amostra 6015V com 1% de Fe_2O_3 demonstrando a presença de fase β .



Figura 37. Micrografia de um poro da formulação 6015-V(adição de 1% de Fe_2O_3)-
Verificação de formação de fases α e β

4.4 Influência da Atmosfera

As Figura 40 e Figura 41 apresentam os resultados de análise de difratogramas de raios X da parte interna e da superfície da amostra 6015 nitretada com mistura de gases de N_2 -2% H_2 . Na superfície as fases detectadas foram : oxinitreto(Si_2N_2O), α - Si_3N_4 , SiC e na parte interna as fases presentes foram : silício metálico , α - Si_3N_4 e SiC. Este resultado mostra que a nitretação não foi completa para a formação de Si_3N_4 deixando silício residual. A adição de 2% de H_2 , misturado ao gás de N_2 , para o processo de nitretação, não foi eficaz, provavelmente a reação de formação de água conforme a equação(10) foi predominante em relação a redução do SiO_2 da camada passivante. Este comportamento foi constatado em trabalho realizado por Pigeon e Varma[25], onde foi testada a adição de 5% de H_2 em N_2 na atmosfera de nitretação

Com a adição de 2% de propano em nitrogênio, a nitretação foi semelhante à realizada com atmosfera de 100% de N_2 . Nos difratogramas de raios-X da Figura 42 e Figura 43 é mostrada uma distribuição de fase α e β igual a que ocorreu na amostra nitretada em atmosfera de N_2 sem mistura de gases.

Portanto, a presença do gás propano na mistura com N_2 , não altera a formação final de fases em comparação com a atmosfera de 100% de N_2 .

Não foi realizado estudo para verificar se há influência na cinética de reação, mas visualmente a superfície dos corpos de prova apresentaram melhor aspecto, em comparação com outros corpos de prova submetidos às outras atmosferas.

Testes realizados industrialmente com esta atmosfera, mostrou eficácia em relação ao nitrogênio puro, pois reduziu a perda por defeitos de peças devido à oxidação na superfície à praticamente zero.

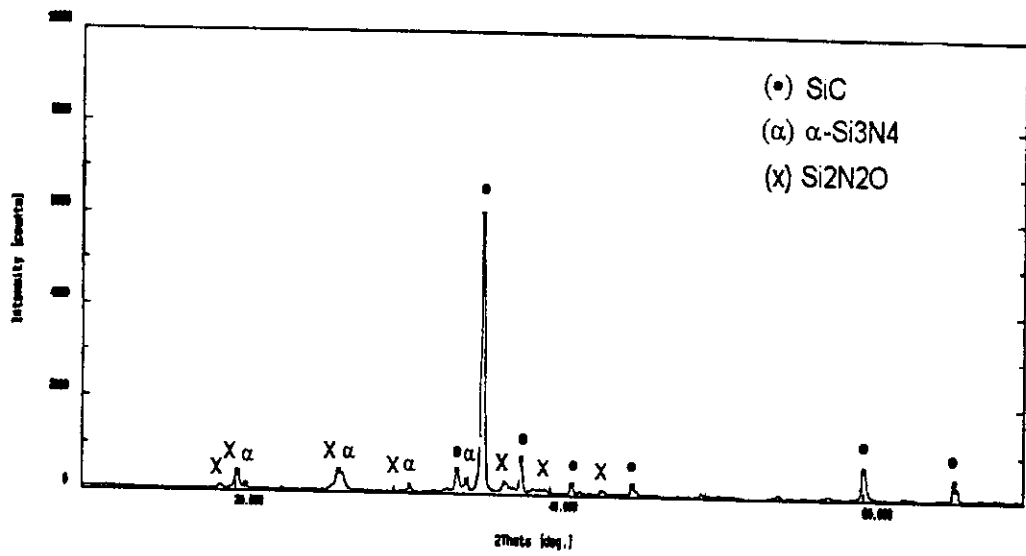


Figura 40-Difratograma de raios X da superfície da amostra 6015 que foi nitretada com atmosfera com $N_2-2\% H_2$

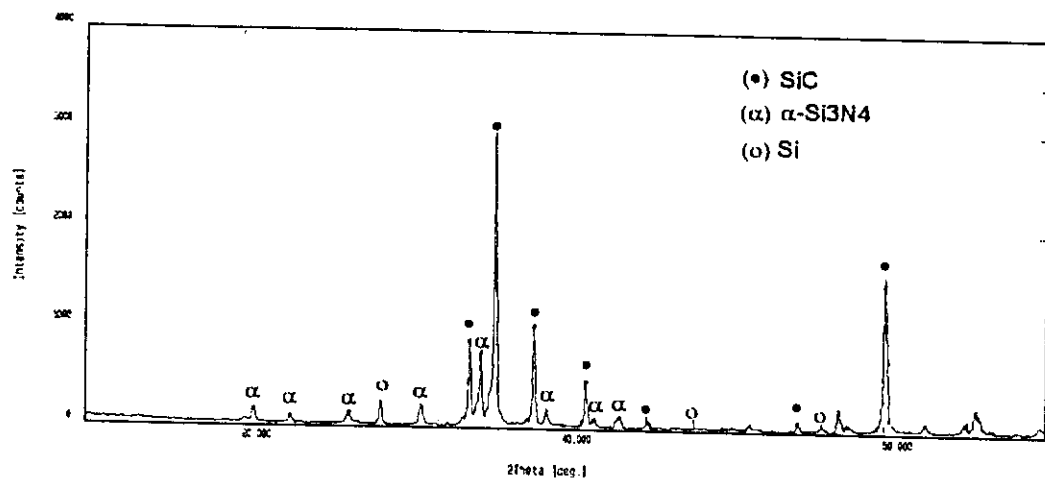


Figura 41 -Difratograma de raios X da parte interna da amostra 6015 que foi nitretada com atmosfera de $N_2-2\%H_2$.

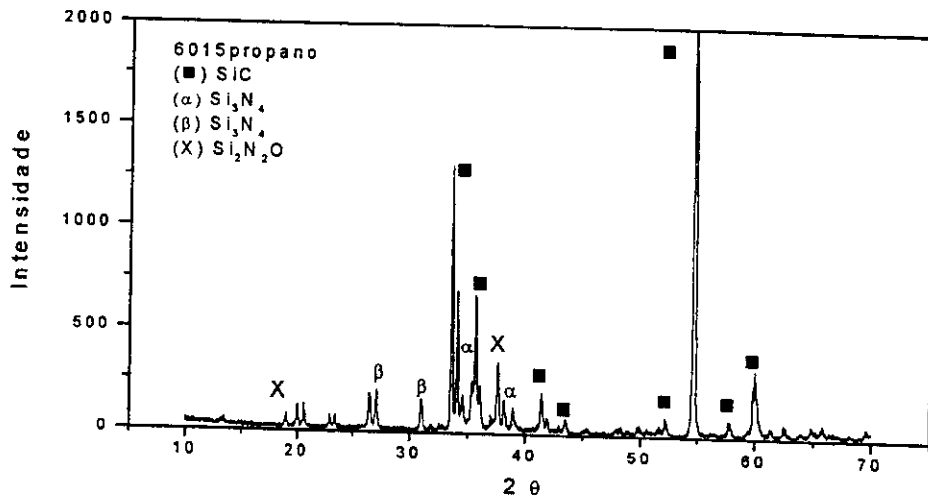


Figura 42- Difratoograma da amostra de formulação 6015 nitretada em atmosfera de N₂-2%de propano.

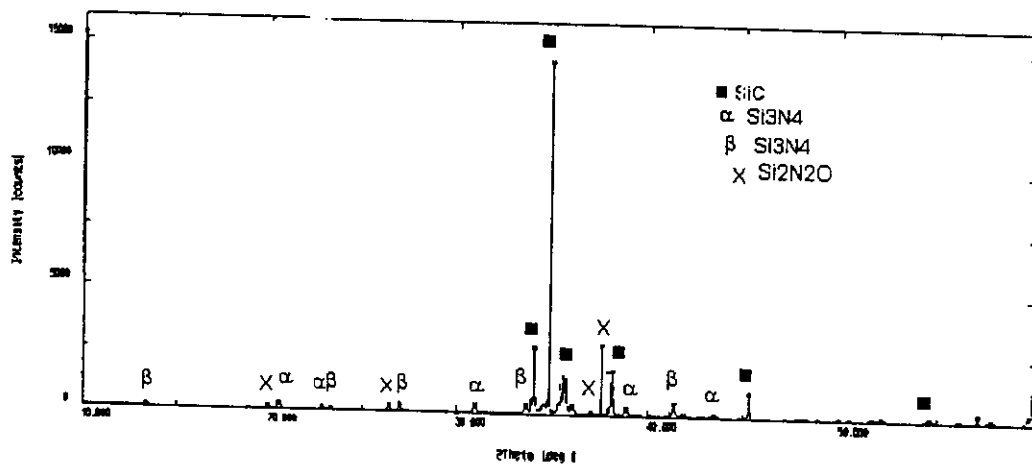


Figura 43- Difratoograma de raios X da amostra da formulação 6015 nitretada em atmosfera 100% N₂.

4.5 Resistência Mecânica

Os resultados de ensaio de flexão à temperatura ambiente, mostrados na Tabela 8, indicam uma pequena variação dos valores para as diferentes composições. A diferença dos valores praticamente estão dentro da faixa do desvio padrão. O mesmo ocorreu com os dados de resistência à flexão para 1.250^oC e 1.400^oC.

Também, praticamente não houve variações significativas em relação à resistência à flexão, tanto a temperatura ambiente como para 1.250^oC e 1.400^oC, para as amostras contendo 1% de bentonita(6015 I - Tabela 7). Com adição de bentonita, esperava-se uma redução de resistência mecânica principalmente em temperaturas elevadas devido a possível diminuição da viscosidade da fase líquida.

Como praticamente não houve alteração da resistência nas diferentes composições e diferentes processamentos estudados neste trabalho, verificou-se que estas variáveis não influenciaram na redução do tamanho crítico dos defeitos. Em função desta verificação, chegou-se a conclusão que os grandes poros formados durante o processo de nitretação, são os responsáveis pelos valores de resistência à flexão na temperatura ambiente. Para a temperatura de 1.250^oC, o efeito predominante, controlador da resistência à flexão, passa a ser a viscosidade da fase amorfa que se forma pela presença das impurezas e dos óxidos formados. Os valores de resistência à flexão em 1.250^oC são bem maiores(Figura 44) do que os valores obtidos a temperatura ambiente, pelo efeito que a fase amorfa exerce na diminuição do tamanho crítico dos defeitos. Nessa temperatura, se aproveita do efeito benéfico citado acima e ainda da alta viscosidade da fase amorfa(Figura 45) que dificulta o escoamento. Na temperatura de 1.400^oC ocorre uma diminuição da resistência à flexão em relação aos valores de 1.250^oC em função da diminuição da viscosidade da fase amorfa.

Para verificar a influência que o tratamento térmico a 1.250^oC e a oxidação do corpo de prova poderia causar na resistência mecânica à flexão em temperatura ambiente, foram tratados corpos de prova por 6, 8 e 10 horas em atmosfera não controlada no forno da Figura 28. Os resultados são mostrados na Tabela 9. Há uma tendência do aumento da resistência mecânica à flexão em função do tempo de

tratamento térmico (Figura 46), mas o ganho não foi muito acentuado. Houve uma atenuação do tamanho de defeito crítico, provavelmente pelo arredondamento dos poros pela oxidação, mas continua ainda prevalecendo o tamanho dos poros.

Tabela 8- Valores dos ensaios de resistência mecânica à flexão, densidade aparente e porosidade aparente das amostras com variação de aditivos e atmosfera de nitretação.

RMF(MPa)	6002	6015	6002 H ₂	6015 H ₂	6015 Prop	6015I	6015II	6015 III
T.amb.	32±4	36±8			36±4	26±3	29±3	42±1
1250°C	58±4	54±5	59±2	57±3		52±6	52±3	53±6
1400°C		40±6				45±8		
Mea. (g/cm ³)	2,65 ±0,04	2,65 ±0,01	2,59 ±0,03	2,62 ±0,05	2,62 ±0,09	2,61 ±0,03	2,67 ±0,02	2,65 ±0,07
Poros. Ap.(%)	14,3 ±1,7	14,4 ±0,8	14,0 ±1,5	14,5 ±2,2	17,4 ±1,9	16,2 ±2,0	13,2 ±1,2	13,2 ±3,2

Legenda: 6002 – composição comercial e 6015 – composição com melhor empacotamento de partículas de SiC.

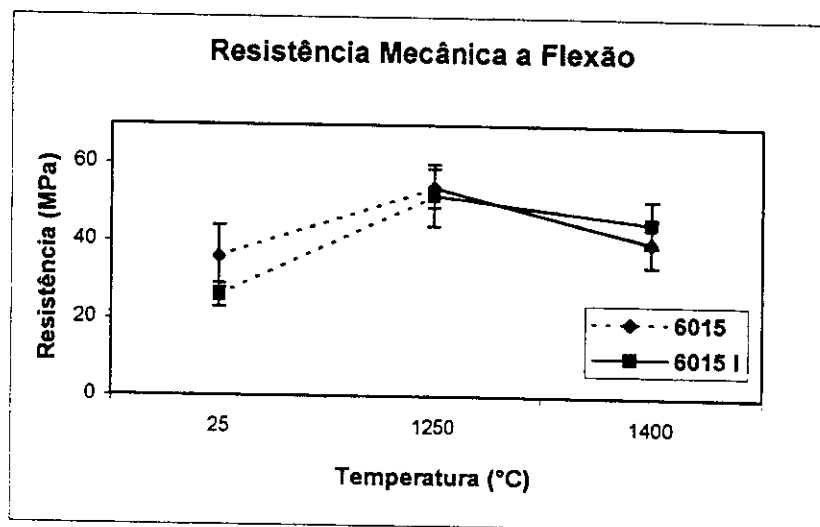


Figura 44- Resistência à flexão das amostras 6015 e 6015 I (1% de bentonita) nas temperaturas ambiente, 1.250°C e 1.400°C.

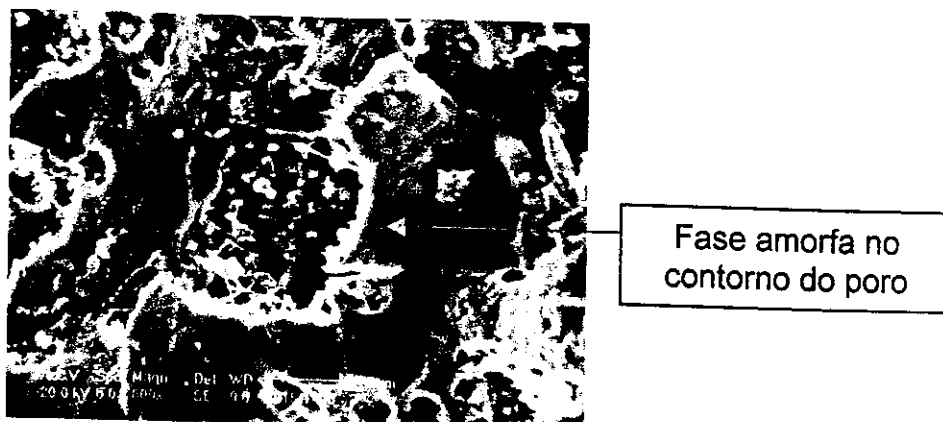


Figura 45- Superfície fraturada à 1400°C em ensaio de resistência à flexão da amostra 6015I(1% de bentonita) mostrando fase amorfa no contorno do poro.

Tabela 9- Valores de resistência mecânica à flexão a temperatura ambiente das amostras após diferentes tratamentos a 1.250°C.

Patamar a 1.250°C (horas)	Pa(%)	Mea(g/cm ³)	Meas(g/cm ³)	RFTa(MPa)
06	10.2±0.7	2.73±0.02	3.04±0.00	26.5±3.4
08	10.1±1.0	2.72±0.04	3.03±0.01	28.1±3.4
10	10.8±0.3	2.70±0.01	3.03±0.01	34.8±9.3

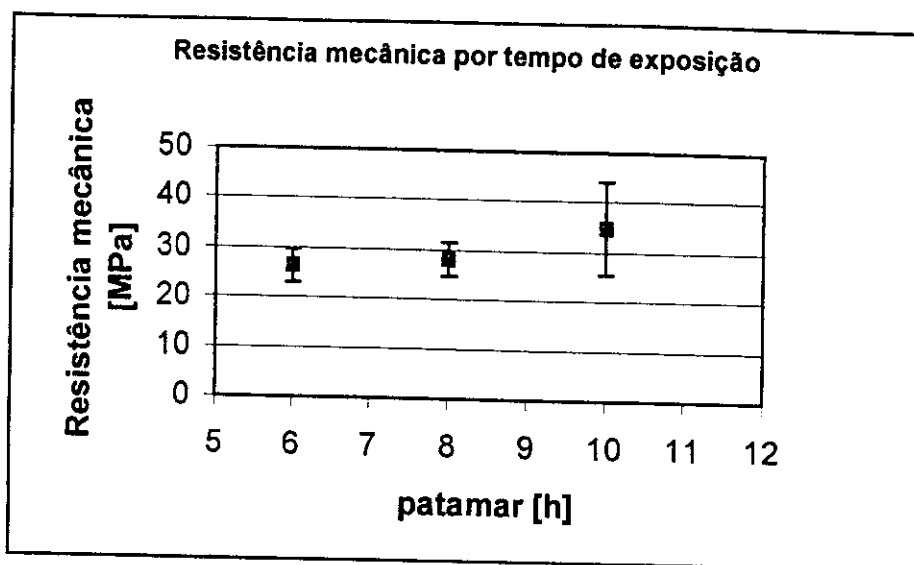


Figura 46- Tendência dos valores de resistência mecânica à flexão das amostras após diferentes tratamentos à 1.250^oC.

5 CONCLUSÕES

Os estudos para otimização da distribuição granulométrica proporcionou uma melhor homogeneidade da microestrutura, principalmente dos grãos de carbetto de silício, mas não houve aumento de densidade provavelmente devido ter sido mantido constante a quantidade e formato de partículas do silício metálico.

A adição de ferro, via bentonita ou via Fe_2O_3 , foi eficaz no aumento da quantidade de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, e existem outros compostos contidos na bentonita que também favorecem a formação da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

A utilização de nitrogênio com 2% de propano, como atmosfera de nitretação, não alterou a composição das fases presentes no material nitretado, mas foi eficaz na redução de defeitos causados por oxidação em testes realizados nos fornos industriais. Já a adição de 2% de hidrogênio na atmosfera de nitretação não se mostrou eficiente, pois não ocorreu a completa nitretação dos corpos de prova nas mesmas condições dos testes realizados com nitrogênio puro.

Praticamente, não houve variação na resistência mecânica à flexão em relação às variáveis estudadas.

O defeito crítico em relação à resistência mecânica à flexão a temperatura ambiente são os poros formados durante a nitretação. Acima de 1.250°C , o efeito predominante passa a ser a viscosidade da fase amorfa com o material apresentando valores de resistência mecânica à flexão bem superiores àqueles obtidos na temperatura ambiente. A 1.400°C houve uma redução de valores de resistência mecânica à flexão em relação aos valores de 1.250°C em função da diminuição da viscosidade da fase amorfa.

Os resultados deste trabalho mostraram que para melhorar a resistência mecânica à flexão a temperatura ambiente deve-se otimizar a distribuição granulométrica do silício metálico para formação de poros grandes durante a nitretação.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bustamante ,G.M.; Bressiani ,J.C.; “ The Brazilian Ceramics Industry”- Interceram, Vol.49,p.41-48 (2000).
- [2] D.H. Hubble, "Steel Plant Refractories-Chapter 3, Steel making and Refining", Copyright ©1999 Adobe Syst. Inc., 1, 10-28, 11th Edition (1999).
- [3] W. H. Mc Cracken, "Refractories raw materials in 1992", Ceram. Bull. , vol. 67, 7, 1988.
- [4] Y. Sakano and H. Takahashii; "Out look for the refractories industry in JPN", Ceram. Bull. Vol..67, 7, 1988.
- [5] Ault, N.N.; "Silicon Carbide – Its progression as a refractory material"- Curso Advanced Refractories Technology, Curso da ABM, p.219-230,Vitória, ES, (1991).
- [6] Santos, J.R., Lário, M.C.; "A Utilização dos Refratários de Carbetto de Silício na Industria Cerâmica"- Anais do 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica , p. 318, (1998).
- [7] Volker,W.; Frickel, A.; "Elementos de soporte sobre la base de carburo de silicio para medios auxiliares de cocción em la industria cerámica"- Cerámica y Cristal, 107, p.40, (1991).
- [8] McGinnis, Mac; "The evolution of SiC kiln Furniture" – Ceramic Industrial, p. 6 , (2000).
- [9] Colombrini, R.; Santos, J.J.R.; Frasson, S.C.; "Carbetto de silício ligado a nitreto de silicio : Uma nova opção para a mobília cerâmica", Anais 31º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p.995-1017, (1987).

- [10] Izhevskiy, V.A.; Genova, L.A.; et al.; "Review Article : Silicon Carbide, Structure, Properties and Processing", *Cerâmica* 46 (297), p.4-14, (2000)
- [11] Ott, H.; "Das Gitter des Karborunds (SiC) " - *Zeits. Kristallogr.*, 61, p. 515-532, (1925).
- [12] Ott, H.; *Probleme der Moderne Physik*, 63, p.1, (1926)
- [13] Knippenberg, W.F.; "Growth Phenomena in Silicon Carbide"- *Philips Research Reports*, Ed. by Research Laboratory of N.V. Philips, Netherlands, 18, p. 161-274, (1963)
- [14] Page, T.F.; "The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides". Ed. by R. Freer, *Kluwer Acad. Publishers*, Netherlands, p. 197-214, (1990).
- [15] Ramsdell, R.S.; "Studies on Silicon Carbide" - *Am. Mineral*, 32, p. 64-82, (1947).
- [16] Verma, A.R.; Krishna, P.; "Polymorphism and Polytypism in Crystals", *Wiley*, New York, (1966).
- [17] Ionamata, Y.; Iona, A.; Mitomo, M.; and H. Suzuki, *Yogyo-Kiokai-Shi*, 76, p.313-319, (1968).
- [18] Colombrini, R.; Santos, J.J.R.; Franson, S.C.; "A ocorrência de oxidação em refratários de carbetos de silício" , *Anais 32º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, p.772-778, (1988).
- [19] Colombrini, R.; Mendes, L. M.; "Carbeto de silício- Propriedades e aplicações", *Anais 32º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, vol. II, p.761-771, (1988).

- [20] Alonso, F. N.; "Oxidação de SiC por Atmosferas de Fornos: Análise Termodinâmica", Relatório realizado pelo Depto de Eng. Metalúrgica da Escola Politécnica da USP, (2000).
- [21] Maeda, M.; Nakamura, K.; Ohkubo, T.;- "Oxidation of silicon carbide in a wet atmosphere", J. of Mater. Sc. 23, p. 3933-3938, (1998).
- [22] Ishikawa, M. ; Nakano, Y. ; et.al.; "Effect of water vapor on High Temperature Oxidation of SiC" – UNITECR'91 Congress, p.422-424 ,(1991).
- [23] Chiang, Y.M.; Birnie III, D.; Kingery, W.D.; "Physical Ceramics : Principles for ceramic Science and Engineering", Edt. Wiley & Sons Inc. and MIT, (1997).
- [24] Ziegler, G.; Heinrich, J.; Wotting, G.; "Review: Relationships Between Processing, Microstructure and Properties of Dense and Reaction-Bonded Silicon Nitrided". J. of Mater. Sci. 22, p.3041, (1987).
- [25] Pigeon, R.G.; Varma, A.; Miller, A.E.; "Some Factors Influencing The Formation of Reaction-Bonded Silicon Nitride", J. of Mater. Sci. 28, p.1.919, (1993).
- [26] Mostafa, M., Varma, A.; "Intrinsic Nitridation Kinetics of High-Purity Silicon Powder". AIChE Journal 42(12), p.3477, (1996).
- [27] Pigeon, R.G.; Varma, A.; "Quantitative kinetic analysis of silicon nitridation"- J. of Mater. Sci., 28, p.2999-3013, (1993).
- [28] Gaskell, D.R., "Introduction to Metallurgical Thermodynamics", Mc Graw Hill, p.498, (1981).
- [29] Pehlke, R.D.; "Unit Processes of Extractive Metallurgy", American Elsevier Publishing Co. Inc, p.289, (1973).

- [30] Evangelista, P.C.; Alonso, N.; Bressiani, A. H.; et.al.; "Caracterização microestrutural de refratários de SiC/Si₃N₄." - Anais do 38° Congresso Brasileiro de Cerâmica, p.705, (1994).
- [31] Colombrini,R.; "A formação de fases ligantes em refratários de carbetto de silício ligado a nitreto de silício", Anais do 33° Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 820-835, (1989).
- [32] Izhevskiy, V.A; "Reaction Bonded Silicon Nitride (RBSN)", Ceramicas a base de nitretos de silício, Curso do IPEN, (1999).
- [33] Mangels, J.A.; "Effect of rate-controlled nitriding and nitriding atmospheres on the formation of reaction bonded Si₃N₄.", Ceramic Bulletin, vol.60,n°6 ,(1981)
- [34] Gas Engineers Handbook, The Industrial Press, p.13/9, (1966).
- [35] Duailibi, J.; "Efeito da adição do ferro na densificação, microestrutura e propriedades mecânicas do nitreto de silício sinterizado a baixas pressões", Cerâmica 41 (271),p.110-113, (1995).
- [36] Kim, I.S.; Kim, E.H.; Suh, B.G.; Choi,Y.S.; "Influence of additives on nitridation of metallic silicon in Si₃N₄ bonded SiC", UNITECR'87 congress ,p.974-981,(1987).
- [37] Cavalcanti, C.B.C.; Neto, F.P.; Shibuya, N.H.; et.al.; "Oxidação no Nitreto de Silício-Parte I Estudos Preliminares" - Anais do 39° Congresso Brasileiro de Cerâmica, p.120-124, (1995).
- [38] Moraes, D. S.; "Cinética e mecanismos de oxidação de cerâmicas á base de nitreto de silício com a adição de terras raras"- Dissertação, IPEN, São Paulo, (1998).

- [39] Fox, D.S.; "Oxidation protection of porous reaction-bonded silicon nitride", J. of Mater. Sci., 29 ,p.5693-5698, (1994).
- [40] Schneider, B. ; Guette, R.; Naslain, R.; et.al.; " A theoretical and experimental approach to the active-to-passive transition in the oxidation silicon carbide" -J. of Mater. Sci. , 33, p.535-547, (1998).
- [41] Vaughn, W.L.; Maahs, H.G.; "Active-to-Passive transition in the oxidation of silicon carbide and silicon nitride", J. Am. Ceram. Soc. , v.73,n°6,p. 1540-1543,(1990).
- [42] Nickel, K.G.; "Corrosion of Nonoxide ceramics", Ceram. International, n° 23, p. 127-133,(1990).
- [43] Ruiz, I.R.; Bressiani, A.H.A; Bressiani, J.C.; "Estudo de variáveis de sinterização na microestrutura de cerâmicas a base de Si_3N_4 .", Anais do 41° Congresso Brasileiro de Cerâmica, vol.1, p.-225-228, (1997).
- [44] Brown, R.W.; Steele, F.D.; "Bond development in silicon carbide blast furnace refractories during the 1980's", Aachen Proceeding, p.41-46, (1988).
- [45] Izhevskiy, V.A.; Genova, J.C.; Bressiani, J.C.; "Review Article : RE-SiAlON α/β -Composites. Formation, Thermal stability phase relations, reaction densification", Ceramica 45 (291),(1999).
- [46] Sakaguchi, M.; Hirota, T.; Aratani, K.; Mafune, T.; "Application of SiAlON – Bonded SiC bricks to Blast Furnace lining", UNITECR'93 congress, p.963-974-S.P.-Brasil, (1993).
- [47] Zhiping,Z.; Huihuang,H.; Zhaohui, H.; "SiAlON- Bonded SiC Refractories for Blast Furnaces", Interceram , vol. 42,n° 5,p.292-297, (1993)

- [48] Sobarzo, P.M.P.; Resende, W.S.; Kazimoto, T.; "Efeitos das distribuições granulométricas de máxima densidade nas características de concreto refratários" – Cerâmica 31(185); p.89-98, (1985).
- [49] Pandolfelli, V.; et.al.; "Dispersão e empacotamento de partículas", Ed. São Paulo: Fazendo Arte, (2000).
- [50] Pillegi, R.G.; et.al.; "Desenvolvimento de uma rotina computacional que autoriza o processo de combinação granulométrica de matérias primas no processo de produtos cerâmicos", Anais do 42º Congresso de Cerâmica ,vol. 01; p.360-363; (1998).
- [51] Mcgeary, R.K.; "Mechanical packing of spherical of particles", J. Am. Ceram. Soc., v.44,p.513-522,(1961).
- [52] Funk, J.E.; Dinger, D.R.; "Particle packing, part II: review of packing of polydisperse particle systems", Interceram, v. 41, n°2, p.95-97,(1992).
- [53] Westman, A.E.R.; Hugill, H.R.; "The packing of particles "J. Am. Ceram. Soc., v. 13, p.767-779,(1930).
- [54] Funk, J.E.; Dinger, D.R.; "Particle packing, part III: discrete versus continuous particles sizes", Interceram. ,v.41, n°5,p.332-334,(1992).
- [55] Funk, J.E.; Dinger, D.R.; "Particle packing, part IV: computer modeling of particle packing phenomena", Interceram, v. 42,n°3, p.150-152,(1993).
- [56] Funk, J.E.; Dinger, D.R.; "Particle packing, part V: computational methods applied to experimental distribution", Interceram., v.43,n°3,p.150-154,(1994).

- [57] Funk, J.E.; Dinger, D.R.; "Predictive process control of crowded particle suspensions applied to ceramic manufacturing", London: Kluwer Academic publishers, p.786,(1994).
- [58] Pyzik, A. J.; Hart, A.M.; -"Phase diagrams in advanced ceramics", Ed. By Ellen M.Alper, p.187-199,(1990).
- [59] Smith, P.L.; White, J.; "Stability Relationships of silicon carbide and silicon nitrides and their bearing on performance in blast furnace environments", Trans.J. Br. Ceram. Soc., vol.82, p.23-30,(1983).
- [60] Zanotto, E.D.; Migliore Jr, R.A.; "Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos : Uma Introdução", Revista Cerâmica, 37(247), p.7, (1999).
- [61] Van Vlack, L.H.; "Propriedades dos materiais cerâmicos", Ed. Edgard Blucher Ltd., p.115, (1973).
- [62] NBR6113, "Resistência a flexão a temperatura ambiente –Materiais densos conformados.", Ed. ABNT, (1995).
- [63] Danforth, S.C.; Richman,M.H.; "Strength and Fracture toughness of reaction-bonded", Ceramic Bulletin, vol.62, n°4,p.501-504,(1983).
- [64] Albano, M.P.; Scian, A.N.; Pereira,E.; "Mechanical Strength of Si₃N₄-Bonded SiC Refractories", Interceram, vol.43,n°3, p.162-167,(1994).
- [65] Rettore,R.P.; Brito,M.A.M.; "Mechanical properties of silicon nitride bonded silicon carbide refractory and its relations with microstructure", Key Engineering materials ,vol.89-91,pp.553-558,1994-©Trans. Tech. Publications, Switzerland.

[66] Hubner, H.; Dorre, E.; "Alumina – Processing, Properties, and Applications, Materials Research and Engineering", Springer-Verlag, p.103, (1984).

[67] Rodrigues, J.A; Peret, C.M.; Pandolfelli, V.C.; "Avaliação dos parâmetros de choque térmico em alta temperatura de refratários", Anais do 44^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, (2000).



M22027

ipen



**GOVERNO
FEDERAL**

instituto de pesquisas energéticas e nucleares

Travessa "R", nº 400 - Cidade Universitária - Butantã

São Paulo - CEP.: 05508-900

Tel.: (011) 3816-9000 - Fax.: (011) 212-3546

<http://www.ipen.br>

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear e associada à Universidade de São Paulo para fins de ensino de Pós-Graduação.