

REFRATÁRIOS DE SiC:Si₃N₄ – INFLUÊNCIA DO pH DA SUSPENSÃO NAS PROPRIEDADES DO PRODUTO

Cuoco, A.N.¹ ; Nagae, F.L.¹ ; Bressiani, A.H.A.².

¹ Combustol Indústria e Comércio LTDA - Brasil

² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN/SP - Brasil
andre.cuoco@combustol.com.br ; fernando.nagae@combustol.com.br

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo estudar a influência do pH da suspensão nas propriedades dos refratários à base de carbeto de silício (SiC) com fase ligante de nitreto de silício (Si₃N₄) obtidos pelo processo de colagem ou slip-casting. Ao introduzir partículas em um meio líquido faz-se necessário compreender as propriedades reológicas e os mecanismos de estabilização para se obter uma suspensão homogênea e isenta de aglomerados, uma vez que as forças de van der Waals estarão presentes. O comportamento reológico foi analisado em um viscosímetro Brookfield para a faixa de pH estabelecida através potencial Zeta das partículas e os resultados obtidos mostraram um aumento de 15% na resistência mecânica à flexão ao passar o pH de 7 para 9. Esta melhoria é proveniente do aumento em torno de 7% da densidade e da redução em torno de 40 % da porosidade. Neste caso, o controle do pH torna-se uma ferramenta importante na obtenção dessas melhorias.

Palavras-chave: pH, suspensão, carbeto de silício, nitreto de silício.

ABSTRACT

This work aims to study the influence of pH of the suspension on the properties of the refractories the basis of silicon carbide (SiC) with binder phase of the silicon nitride (Si₃N₄) obtained by the process of collage or slip-casting. By introducing particles in a liquid mean it is necessary to understand the rheological properties and mechanisms of stabilization to obtain a homogeneous suspension and free from

clusters, since the van der Waals forces are present. The rheological behavior was analyzed in a Brookfield viscometer for the pH range established by Zeta potential of particles and the results showed a 15% increase in bend strength when going from pH 7 to 9. This improvement comes from the increase of around 7% density and reduction of around 40% porosity. In this case, the pH control becomes an important tool in achieving these improvements.

Key words: pH, suspension, silicon carbide, silicon nitride.

1 INTRODUÇÃO

Refratários à base de carbeto de silício ligado a nitreto de silício ($\text{SiC}:\text{Si}_3\text{N}_4$) vêm sendo introduzidos no mercado em substituição aos refratários à base de mulita e cordierita, por influenciarem diretamente na redução de custos⁶. Tais refratários, quando resultantes do processo de colagem, tornam-se mais vantajoso do que os obtidos por processos de prensagem e casting, devido às melhores propriedades físicas (densidade, porosidade e condutividade térmica) e mecânicas.

Tecnicamente os refratários à base de $\text{SiC}:\text{Si}_3\text{N}_4$ possuem maior durabilidade, mantendo a estabilidade de suas formas e dimensões por um longo período de tempo e com uma excelente resistência à oxidação quando comparados aos demais⁷.

No processo de colagem, a suspensão é vertida em moldes de gesso, onde a água é absorvida pelos poros do mesmo e as partículas sólidas vão se acomodando, de modo a tomar a forma do molde que as contém³. Ao introduzir um sistema particulado a um meio líquido, devido à variação das características físicas do pó (densidade, formato, área superficial) e químicas da suspensão (pH), faz-se necessário compreender o comportamento reológico e os mecanismos de estabilização para a obtenção de suspensões isentas de aglomerados⁵. Estes dificultam a fluidez da suspensão, prejudicam a homogeneidade microestrutural do compacto e, reduzem significativamente a resistência mecânica do corpo cerâmico. Com o intuito de compensar a atuação das forças atrativas superficiais de van der Waals estes mecanismos devem introduzir forças de repulsão nas partículas⁸.

Neste trabalho é estudada a influências do pH nas propriedades físico-químicas da suspensão e do produto obtido a partir desta suspensão à base de carbeto de silício (SiC) e silício metálico (Si).

2 METODOLOGIA

Para avaliar o efeito do pH na estabilização da suspensão foi traçada a curva de potencial Zeta em função do pH (ZetaPals – Brookhaven Instruments Limited) para a suspensão e para cada um dos pós utilizados em sua composição, mas antes as matérias-primas foram previamente caracterizadas quanto a: distribuição de tamanho de partícula (Cilas 1064) e área superficial específica (Micromeritics - ASAP 2010).

O comportamento reológico da suspensão (SiC+Si+Aditivos) foi analisado em viscosímetro Brookfield modelo DV-III (spindle número 3) para a faixa de pH estabelecida pelo Potencial Zeta.

Os corpos-de-prova confeccionados em forma de barras (160mm x 40mm x 10mm) produzidos pelo método de colagem, após secagem e sinterização em atmosfera de nitrogênio, para que ocorra a reação de nitretação com o silício metálico, foram observados, após corte e polimento, por microscopia eletrônica de varredura (MEV – Philips XL-30) e, também caracterizados quanto à densidade, porosidade (ambos pelo método de Archimedes) e resistência mecânica à flexão em três pontos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da área superficial obtidos por adsorção de gás nitrogênio (método BET) e o diâmetro médio das partículas são apresentados na tabela 1.

TABELA 1: Resultado da análise de área superficial e diâmetro médio das partículas.

Matéria-Prima	BET (m ² /g)	Diâmetro Médio (µm)
SiC (malha 100F)	0,18	159
SiC (malha 3 microns)	7,20	1,4
Silício Metálico	3,24	9,2

Os gráficos de potencial Zeta em função do pH (figura 1) para o carbeta de silício (a), silício metálico (b) e para a suspensão (c) são apresentados a seguir.

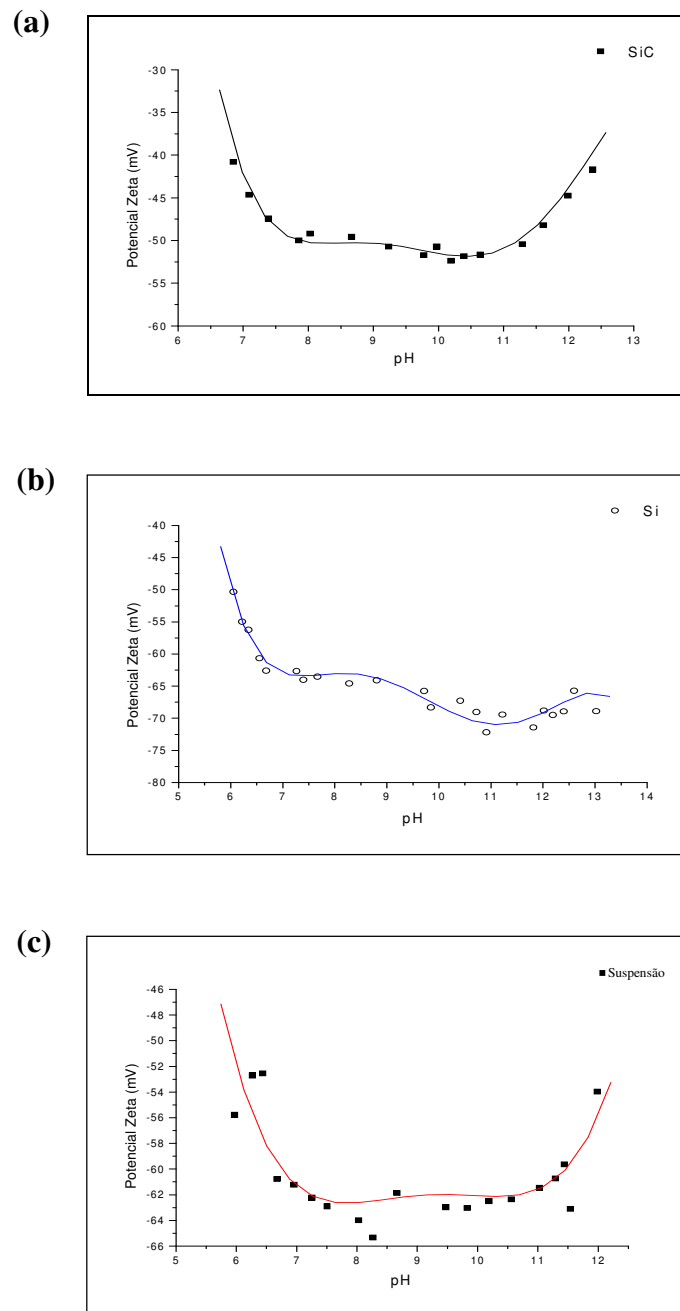
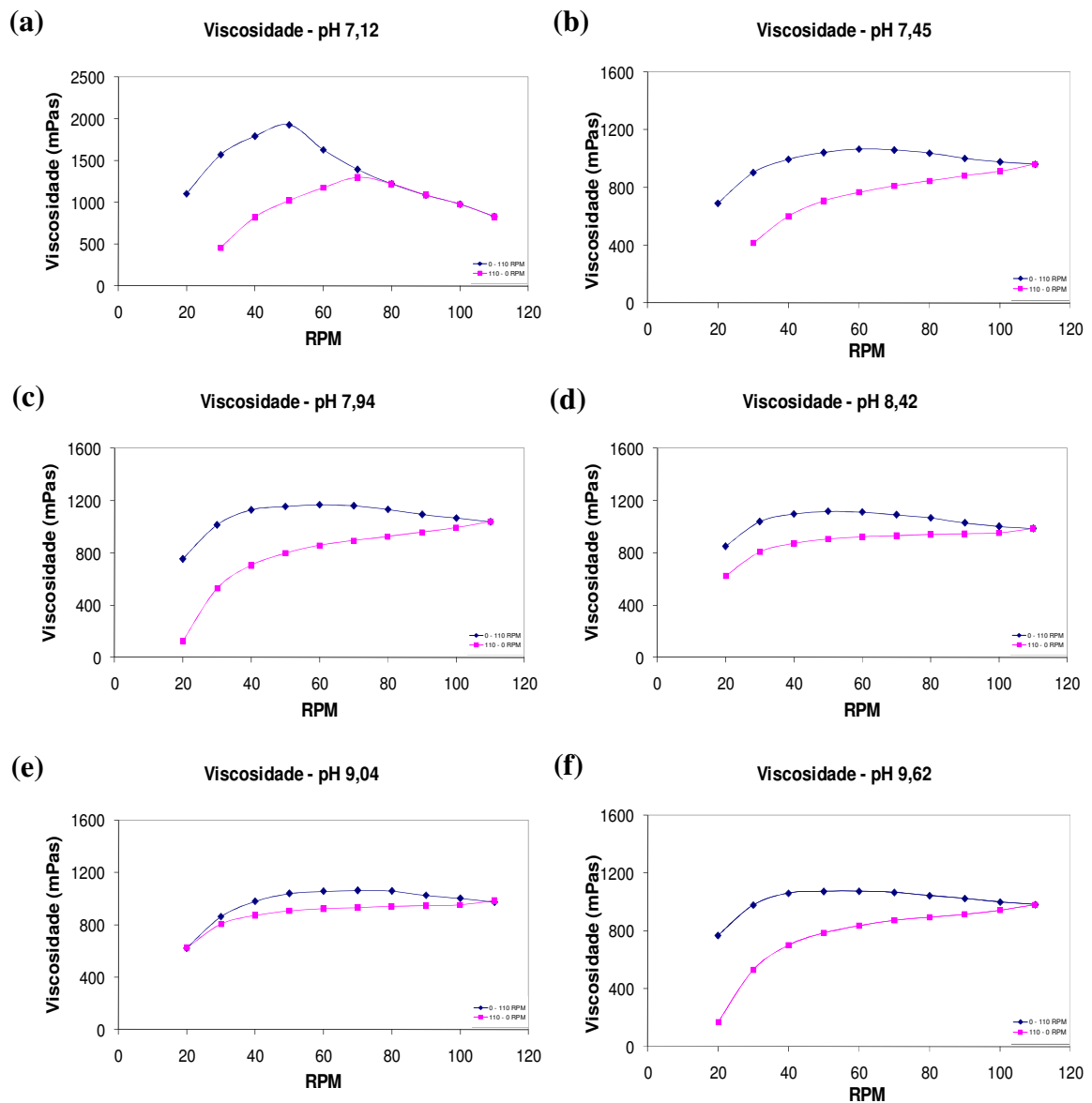


Figura 1: Potencial Zeta em função do pH: (a) carbeta de silício, (b) silício metálico e (c) suspensão.

O Potencial Zeta é parte do potencial elétrico existente em uma interface sólido-líquido, que condiciona os fenômenos eletrostáticos. A carga eletrostática superficial pode ser medida através de sua mobilidade eletroforética (EPM), que é a velocidade da partícula viajando em um campo elétrico⁴.

O comportamento do material pode ser alterado por tratamentos térmicos ou químicos que aumentam ou reduzem a camada oxidada, as partículas de carvão de silício e de silício metálico possuem camada amorfa na superfície devido à oxidação durante sua produção e armazenamento, sendo assim, suas cargas superficiais sofrem forte dependência do pH da solução. O potencial Zeta da suspensão é máximo na faixa de pH 7 a 11 (figura 1), este indica a menor distância entre os íons sem a formação de aglomerados.

A viscosidade e o comportamento reológico da suspensão foram avaliados para a faixa de pH de interesse, determinada pelas medidas de potencial Zeta, figura 2.



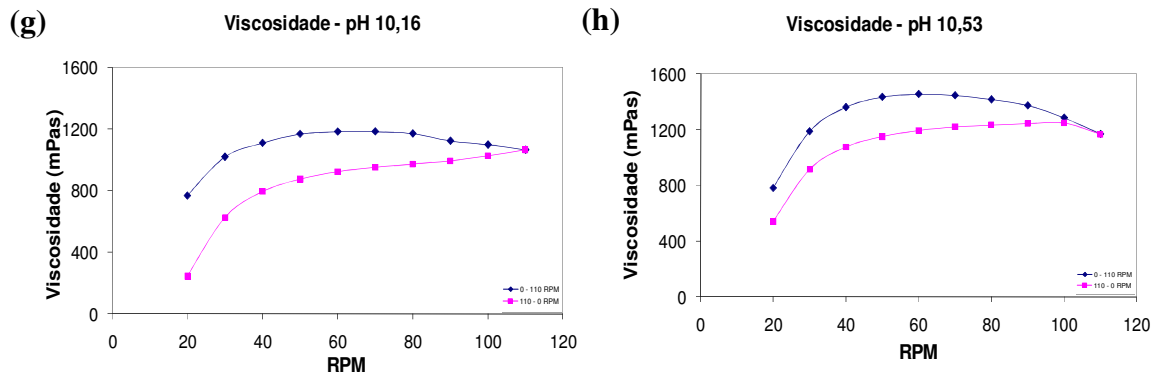


Figura 2: Viscosidade e comportamento reológico das amostras em função do pH: (a) pH 7,12 , (b) pH 7,45 , (c) pH 7,94 , (d) pH 8,42 , (e) pH 9,04 , (f) pH 9,62 e (g) pH 10,53.

Um fluido é classificado como Newtoniano quando sua viscosidade é igual e independente da taxa de cisalhamento, a uma dada temperatura². Logo, a suspensão à base de carbetto de silício apresentou um comportamento Não-Newtoniano, mas muito próximo do mesmo para os pH's 8,42 e 9,04, assim, a viscosidade deixa de ser uma característica intrínseca da suspensão e passa a depender da taxa e/ou tempo de cisalhamento.

Fluidos não-newtonianos podem ser vistos como uma mistura de moléculas distintas (formato e tamanho) e à medida que elas passam umas pelas outras, como ocorre durante o fluxo, seus tamanhos, suas formas e sua coesão irão determinar quanta força é necessária para movê-las, onde, a cada específica velocidade de cisalhamento, o alinhamento pode ser diferente e, mais ou menos força será necessária para manter o movimento¹.

Corpos-de-prova denominados **SiC pH 7** e **SiC pH 9** foram confeccionados por colagem de barbotina e caracterizados quanto sua densidade a verde (método geométrico). Os mesmos, após sinterização a 1450 °C sob atmosfera de nitrogênio, foram caracterizados quanto à sua densidade, porosidade (ambos pelo método de Archimedes) e resistência mecânica à flexão em três pontos, tabela 2.

TABELA 2: Propriedades físicas e mecânicas das amostras de SiC:Si₃N₄ obtidas utilizando suspensões a pH 7 e pH 9.

	SiC pH 7	SiC pH 9
ρ (g/cm ³)	2,25 ± 0,02	2,28 ± 0,02
d.m.a. (g/cm ³)	2,50 ± 0,02	2,67 ± 0,01
p.a. (%)	12,50 ± 0,50	8,97 ± 0,20
r.f.t.a. (MPa)	131,00 ± 7,50	150,30 ± 4,00

ρ – densidade a verde

d.m.a. – densidade de massa aparente após a sinterização

p.a. – porosidade aparente

r.f.t.a. – resistência à flexão à temperatura ambiente

As melhorias nas propriedades da amostra SiC pH 9, em relação à amostra SiC pH 7 podem ser explicadas pela observação por microscopia eletrônica de varredura da superfície polida das amostras, figura 3. É possível notar nas amostras **SiC pH 9** uma matriz à base de nitreto de silício mais densa, menos porosa e com maior adesão aos grãos de carbeto de silício do que amostras de **SiC pH 7**.

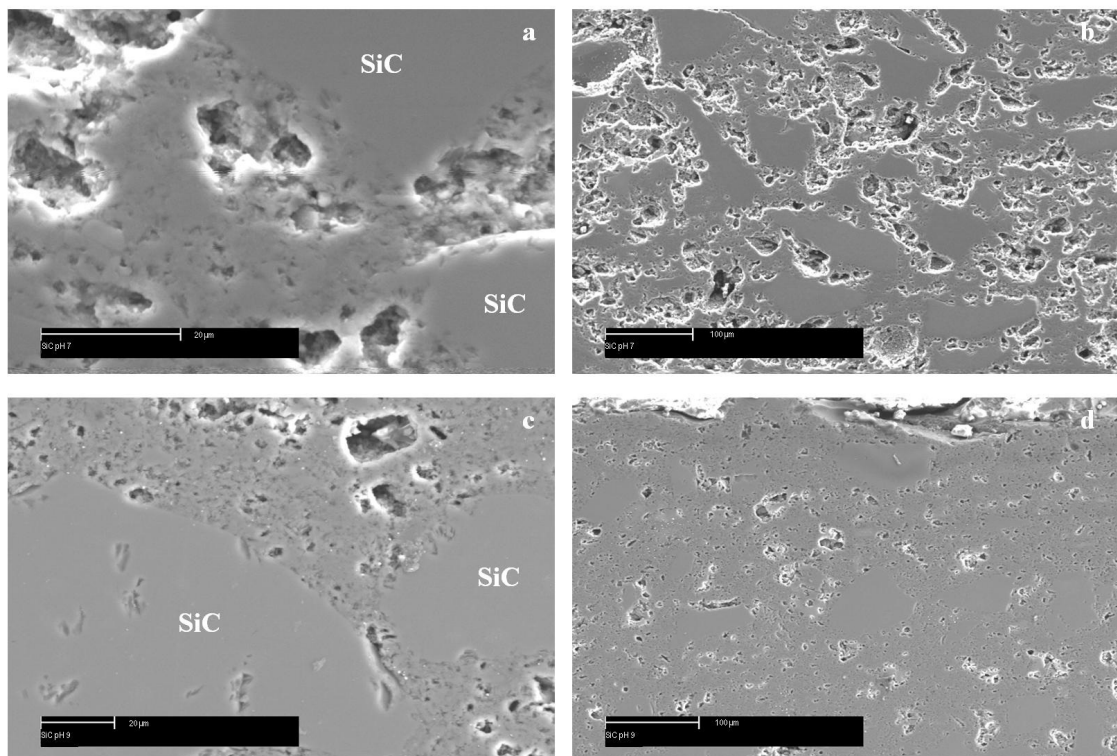


Figura 3: Micrografias obtidas por MEV dos corpos de prova polidos: (a) e (b) **SiC pH 7** e (c) e (d) **SiC pH 9**.

4 CONCLUSÕES

A água deve ser de alta pureza, com o mínimo de íons, para que não haja interferência no comportamento reológico da suspensão.

Para a suspensão a viscosidade mínima é atingida em pH próximo a 9, assim propriedades como a densidade melhoraram em torno de 7%, a porosidade em 40% e a resistência mecânica à flexão em torno de 15% quando comparadas aos valores obtidos sem o controle do pH (pH 7).

Amostras de **SiC pH 9** possuem maior resistência mecânica à flexão, devido à menor porosidade e maior adesão da matriz aos grãos de carbetto de silício do que amostras de **SiC pH 7**, como é possível notar nas micrografias.

Essas melhorias possibilitam a fabricação de placas com menor espessura e melhores propriedades, em relação à resistência mecânica à flexão e à oxidação.

O controle de pH mostrou-se uma ferramenta importante na obtenção dessas melhorias.

5 REFERÊNCIAS

1. BRAGA, Eliane Candiani Arantes. Apostila de aulas práticas de Físico-Química. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
2. BRASEQ, Brasileira de Equipamentos LTDA. Viscosidade e Reologia: noções básicas. São Paulo, 2005. Disponível em: < <http://www.braseq.com.br/site/pdf/brookfield.pdf> >. Acesso em 31/03/2009.
3. CARDOSO, Antônio Valadão; PALHARES, Luciana Boaventura. Influência das características das suspensões de sílica em cacinhos produzidos por colagem. Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2º Congresso de Cerâmica e Minerais Industrial do Mercosul, São Paulo, SP, 1997, v. 1, p. 602-605.
4. DINGER, Dennis. Medidas de Pontos Isoelétricos sem o uso de analisador de Potencial Zeta. Revista Cerâmica Industrial, São Paulo, SP, v. 11, n. 3 , p. 23-24, maio/junho 2006.
5. PILEGGI, Rafael Giuliano; PANDOLFELLI, Victor Carlos; RODRIGUES, José de Anchieta. Concreto refratário auto-escoante: metodologia de formulação e correlação entre distribuição granulométrica e reologia. Revista Cerâmica Industrial, São Paulo, SP, v. 1, n. 3 , p. 07 - 12, julho/agosto 1996
6. SAINT GOBAIN Industrial Ceramics. LO-MASS Sistema de mobília refratária. Disponível em : < <http://www.lo-mass.com/documentfinder.aspx> >. Acesso em 09/01/2010 .
7. SANTOS, João José Rosa dos; LÁRIO, Marcio de Cerqueira. A utilização dos refratários de Carbetto de Silício na indústria cerâmica. Anais do 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 4º Iberoamericano de Cerâmica Vidros Y Refractarios, Poços de Caldas. MG, 1998, v. 1, p. 318-320.
8. OLIVEIRA, I.R.; STUDART, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C.. Dispersão e empacotamento de partículas – Princípios e aplicações em processamento cerâmico, Fazendo Arte Editorial, São Paulo,SP, 2000.