

666.3/.7 C749c 94,1,2,3

## CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE REFRAATÓRIOS

DE SiC / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

IPEN-DOC-

5207

**P.C. Evangelista\***, **N. Alonso\*\***, **Ana H.A. Bressiani\*\*\*** e **J.C. Bressiani\*\*\***

\*Combustol Indústria e Comércio Ltda, Divisão de Refratários

\*\*Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - EPUSP

\*\*\*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Div. Materiais Cerâmicos

### RESUMO

Refratários de SiC ligado com Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtidos por tratamentos térmicos em atmosfera de N<sub>2</sub> a partir de compactados da mistura de pós de Si e SiC - com diversas granulometrias, foram caracterizados microestruturalmente, para análise dos efeitos de alterações nos parâmetros de processamento. Difractometria de raios X permitiu a determinação das fases existentes, e microscopia eletrônica de varredura forneceu a morfologia das fases.

### Microstructural Characterization of SiC / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Refractories

### ABSTRACT

Microstructural characterization of silicon nitride bonded silicon carbide refractories was carried out to study the effect of changes in process parameters. This consisted of heat treating in N<sub>2</sub> atmosphere, powder compacts from mixtures of Si and SiC with varying grain sizes. X-ray diffractometry permitted the identification of the refractory phases and scanning electron microscopy, the morphology of the phases.



## 1 - INTRODUÇÃO

Refratários de carbetos de silício com fase ligante de nitreto de silício são obtidos a partir de misturas compactadas de grãos de carbetos de silício com pós de silício. Submetidas a queima em atmosfera de nitrogênio, ocorre a reação de formação da fase ligante. As principais aplicações se dão em siderurgia (alto-fornos), em indústrias cerâmicas (vigas e placas suporte de peças na queima) e em mineração (componentes anti-abrasivos em hidrociclones).

Na siderurgia, o emprego, iniciado na Bélgica há cerca de 25 anos, progrediu de maneira que, aproximadamente 60% dos alto-fornos em todo mundo utilizam esse tipo de revestimento desde a linha de ventaneiras até a região média da cuba [1,2]. Atualmente tem sido testados refratários de carbetos de silício com fase ligante de SiAlON, com resultados superiores em relação ao ataque de álcalis e a resistência a choque térmico [3,4]. Nesse segmento, a resistência à oxidação e ao ataque por álcalis é característica determinante da vida do refratário e do próprio equipamento.

Em indústrias cerâmicas, o emprego como mobília em vagonetas determina que o material possua elevado módulo de ruptura à flexão a quente e elevada resistência a choque térmico, exigindo a utilização de cortes laterais nas placas, para aliviar tensões térmicas [5].

Em mineração, a resistência à abrasão em componentes de hidrociclones determina o desempenho do produto.

Em particular, a resistência à flexão e à compressão a temperatura ambiente e a quente desses materiais associa-se ao desenvolvimento de cristais fibrosos ou em forma de agulhas (atribuídos à fase ligante de nitreto de silício) [1], à estrutura de poros e quantidade de fase vítrea [5]. Microestrutura densificada com grãos finos na matriz e forte aderência entre matriz e grãos de carbetos, resultam em valores superiores de módulo elástico, tenacidade à fratura, módulo de ruptura a frio e a quente, e resistência à abrasão [6].

No processo de fabricação dos refratários de SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> deve haver o predomínio da fase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em relação a Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> e Si-metálico através do controle de parâmetros, como temperatura de reação e pressão de nitrogênio [1 e 7]. A presença reduzida de grandes cristais de β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e também de poros grandes são indicativos que a reação exotérmica entre o silício e o nitrogênio foi bem controlada [8].

Analisando-se a termodinâmica envolvida no processo de nitretação de Si<sub>(s)</sub> metálico puro tem-se que a reação  $3 \text{Si}_{(s)} + 2 \text{N}_{2(g)} = \text{Si}_3\text{N}_4$  é termodinamicamente viável em qualquer temperatura abaixo de 2290 K [9]. Sabe-se no entanto, que o silício possui camada passivante de SiO<sub>2</sub>-amorfo, ou O<sub>2</sub> adsorvido, aderente, contínua e impermeável, suficiente para impedir o crescimento da própria camada de sílica e também a nitretação. Assim a temperatura de nitretação é estabelecida pela ruptura da camada de SiO<sub>2</sub>, com conseqüente exposição do silício metálico à atmosfera de nitrogênio. O acompanhamento da reação de nitretação pode ser realizado através do registro da variação de pressão em função da temperatura. Existem duas quedas bruscas de pressão, que definem as temperaturas dos estágios de nitretação - inicial e principal.

A nitretação inicial ocorre a aproximadamente 1200°C, com desvitrificação da película de sílica e formação de Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A nova camada impõe forte barreira ao prosseguimento da reação, e a nitretação principal ocorre apenas a temperaturas de aproximadamente 1400°C, onde a difusão através da camada formada torna-se significativa permitindo a nitretação [10].

Neste trabalho, modificações de processo são monitoradas pela análise da microestrutura através de microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X, esta última apresentando particulares dificuldades de interpretação [11].

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os refratários são obtidos à partir de tratamentos térmicos até 1400°C, em atmosfera de N<sub>2</sub> de compactados da mistura de pós de diversas granulometrias de SiC e Si.

Amostras foram retiradas de diversas placas e caracterizadas microestruturalmente por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Por difratometria é possível detectar as diversas fases ( SiC,  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>, Si e SiO<sub>2</sub> ), mas a quantificação das fases torna-se muito complexa devido a forte presença de politipismo em carbeto de silício, superposição de picos das diversas estruturas, e textura. Por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram observadas amostras polidas e superfícies fraturadas. Como a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada ao MEV não possibilita a detecção de carbono, nitrogênio e oxigênio, podem ser detectados apenas elementos provenientes de aditivos de conformação e impurezas provenientes dos pós de partida ( por ex. Al, Mg, Fe, Na,...), além do silício ( presente nos diferentes compostos : SiC, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A observação de superfícies polidas de amostras do refratário permite verificar a distribuição homogênea das fases formadas durante a nitretação, em torno dos grãos de SiC (fig. 1.a), mas não permite a análise da morfologia dessas fases. As superfícies fraturadas (fig.1.b) apresentam os grãos do carbeto com fratura transgranular - o que indica boa adesão das fases, e grãos da fase ligante com morfologias bastante diversas (fig.1.c-f). A presença de grãos com elevada razão de aspecto é desejável pois melhora as propriedades do material. [1]. Esses grãos são observados, não em contacto direto com os grãos de SiC, havendo uma camada intermediária (fig.1.e), e podem possuir elevadíssima razão de aspecto, formando verdadeiros emaranhados (fig.1e-f).

Por difratometria de raios X dos refratários obtidos detecta-se a presença das fases  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>, além de SiC - nos mais diversos politipos ( 3C (  $\beta$  ), 6H, 4H, 15R,...(  $\alpha$  ) ), a figura 2.a apresenta um exemplo típico de difratograma de amostra após queima. Nas amostras não foi observado silício na forma metálica, e houve a formação de SiO<sub>2</sub> (cristobalita) apenas na superfície de algumas peças.

A mudança de parâmetros de processamento pode provocar grandes alterações das fases formadas a partir do silício, por exemplo, quando há teor relativamente elevado de oxigênio, com formação de oxinitreto ( Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> ) em grandes quantidades (fig. 2.b). O fluxo de nitrogênio ajustado de tal forma a suprir o consumo de gás a partir do início da nitretação do silício faz com que sejam produzidos refratários com fase ligante apenas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (fig.2.c), levando à formação de grãos com elevada razão de aspecto ( fig.1.e-f) como se deseja para as propriedades mecânicas.



## CONCLUSÃO

A caracterização microestrutural (microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X), aliada a estudos termodinâmicos de nitretação do silício, possibilitou a modificação consciente de parâmetros do processo de fabricação do refratário de SiC ligado com Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, elevando a qualidade do produto.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem João P.B. Badue pelo auxílio na preparação das amostras, e aos Departamentos de Eng. Metalúrgica e de Materiais, e de Eng. de Minas -EPUSP.

## REFERÊNCIAS

1. Peng, D.Y.; Li, J.H.; Liu, Z.; Xu, Y.; Wang, Y.L.; Wang, Z.T. Properties and application of silicon nitride bonded silicon carbide brick for blast furnaces. UniteCR'89, p.101, 1989.
2. Brown, R.W.; Steele, D.F.; Oberbanscheidt, h.; Bates, B.H. Bond developments in silicon carbideblast furnace refractories during 1980's. Aachen Proceedings, p. 41, 1988.
3. Zhiping, Z.; Huihuang, H.;Zhaohui, H. SiAlON - bonded silicon carbide refractories for blast furnaces. Intercceram 42, p.292, 1993.
4. Sakaguchi, M. Hirota, T. Aratani, K. Mafune, T. Application of SiAlON -bonded silicon carbide bricks to blast furnace linings. Unitecr '93, p. 963, 1993.
5. Colombini, R.; Santos, J.J.R.; Frasson, S.C. Carbetto de silício ligado a nitreto de silício: uma nova opção para mobília cerâmica. Anais do 31º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 995, 1987.
6. Rettore,R.P.; Brito, M.A.M. Mechanical properties of silicon nitride bonded silicon carbide refractory and its relation with microstructure. Key Engeneering Materials 89-91, p.553, 1994.
7. Colombini, R.; A formação de fases ligantes em refratários de carbetto de silício ligado a nitreto de silício. Anais do 33ºCongresso Brasileiro de Cerâmica, p. 820, 1989.
8. Mangels, J.A. Effect of rate controled nitriding and nitriding atmospheres on the formation of reaction bonded silicon nitride. Ceramic Bulletin, 60, p.613, 1981.
9. Pehlke, R.D. Unit Processes of extrative metallurgy. Elsevier Publishing Company Inc., p.289, 1973.
10. Barsoum, M.; Kanguthar, P.; Koczak, M.J. Nitridation kinetics and thermodynamics of silicon powder compacts. J. Am. Ceram. Soc. 74, p.1248, 1991.
11. Pigeon, R.G.; Varma, A. Quantitative phase analysis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by X-ray diffraction. J..Mater. Sci. Letters,11, p. 1370, 1992.

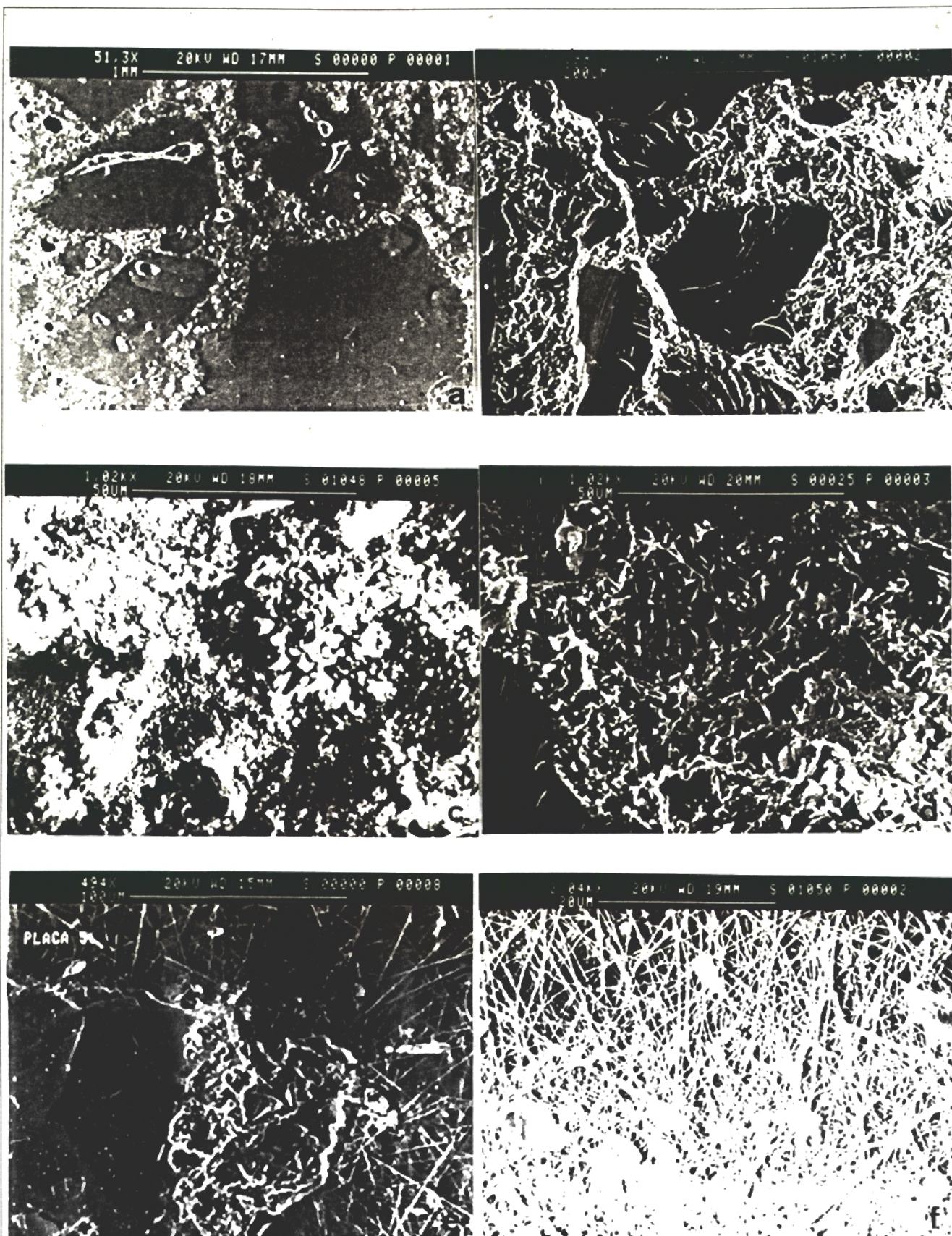


Figura 1 - Micrografia eletrônica de varredura - de amostra polida (a) e de superfícies fraturadas de diferentes amostras (b - f).



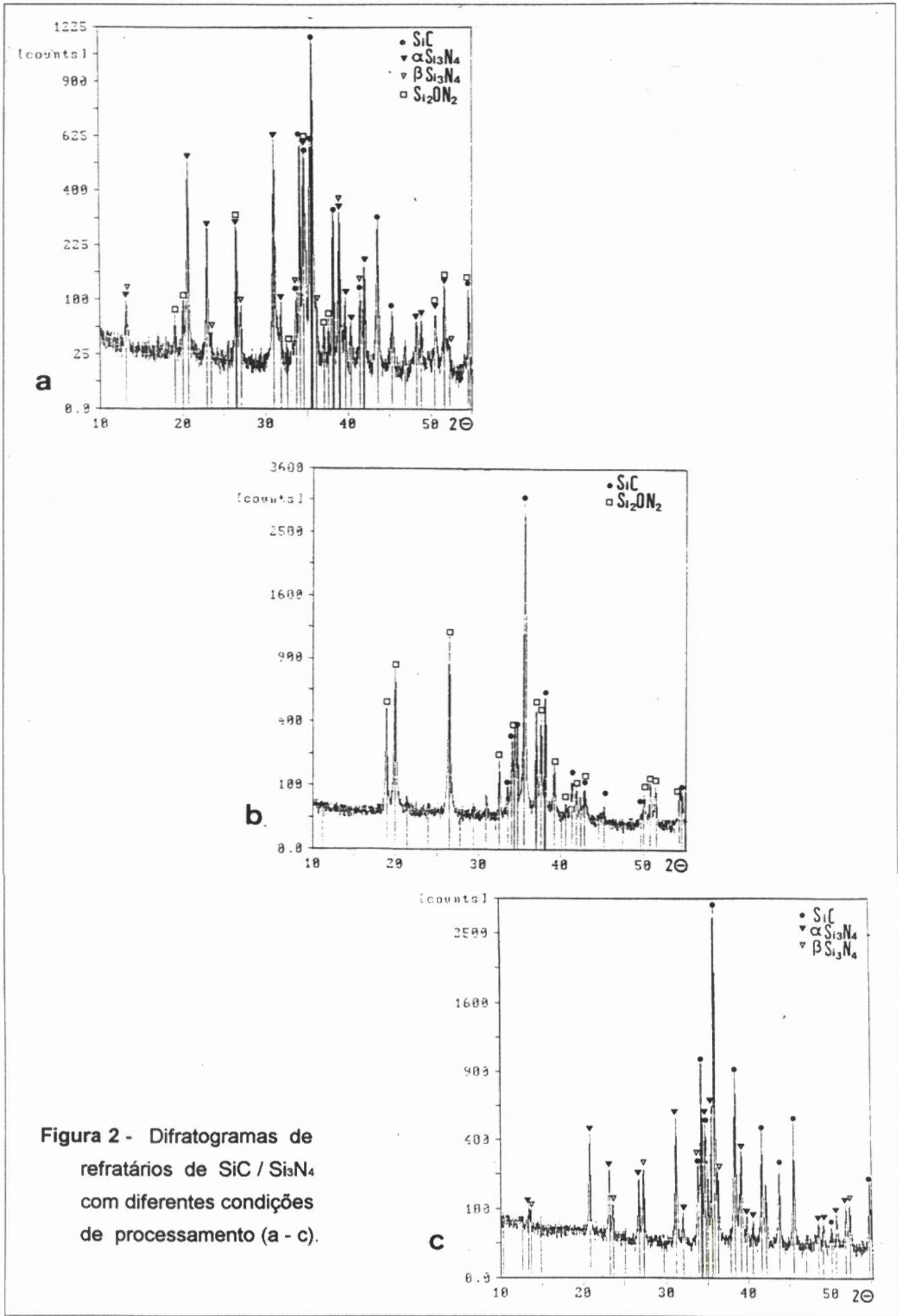


Figura 2 - Difratomogramas de refratários de SiC / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com diferentes condições de processamento (a - c).