

37:095879



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS REFRACTÁRIOS
SiC-AIN E SiC-SiAlON**

KEVA MAKUNTUALA

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani

**São Paulo
2000**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS REFRAATÓRIOS
SiC-AIN E SiC-SiAlON

KEVA MAKUNTUALA



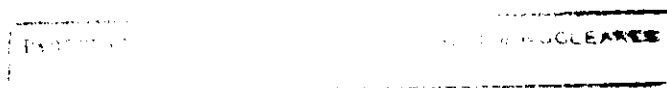
Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

ORIENTADOR :

Dr. José Carlos Bressiani

SÃO PAULO

2000



DEDICATÓRIA

À Meus pais

Maria Fineza Gomes

Manuel Nunes Nicolau

À minha esposa

Maria Nsimba

À meus filhos

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Carlos Bressiani, pela colaboração e orientação no desenvolvimento desta pesquisa. Para ele, ainda expresso minha profunda gratidão pela paciência, pelo incentivo e pelo auxílio em situações difíceis ao longo do curso.

À República Federativa do Brasil e ao povo brasileiro, pela hospitalidade e pela formação acadêmica.

Ao CNPq, pela bolsa concedida para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Dr Vassyl A. Izhevskiy, pela co-orientação, pelas valiosas contribuições e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Dr. José Roberto Martinelli, pelo acompanhamento e sugestões.

Ao Dr. Célio Xavier, pelo acompanhamento e observações

Ao Dr. Reginaldo Muccillo, pela colaboração e realização de análise de ATD/ATG e DRX

À Dra. Sonia Regina Homem de Mello Castanho, pelas sugestões e pelo incentivo moral.

Ao mestre Eng. Rodrigo Estavam Coelho pelo auxílio e contribuição em metalurgia do pó.

Ao mestre Eng. Oscar Ueno, pela participação neste grupo de trabalho e pela intensa contribuição na finalização dos trabalhos desta pesquisa.

Aos demais colegas do projeto RHAE, pela participação no desenvolvimento desta pesquisa.

À Dra Ana Helena de Almeida Bressiani, pelas contribuições essenciais

À todos os técnicos dos laboratórios MEV, DRX, MO, análise química, metalurgia do pó e cerâmica, pelas análises de caracterização.

À FAPESP, pela utilização de ATD/TG e sistema multi-usuários projeto 95-5172/4

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS REFRAATÓRIOS DE SiC-AlN E SiC-SiAlON

KEVA MAKUNTUALA

RESUMO

Compósitos refratários SiC-AlN e SiC-SiAlON foram obtidos a partir de misturas de pó de carvão de silício (SiC) de diferentes granulometrias, com pós de alumínio (Al) e misturas de pó de alumínio-silício (Al-Si), empregando-se o processo de nitretação. As misturas de diferentes composições com Al-25%Si, Al-50%Si e Al-75%Si, foram previamente preparadas pela técnica de "Mechanical Alloying". Foi realizada a análise termodinâmica, para verificar a viabilidade de produzir os refratários SiC-SiAlON e SiC-AlN e os resultados desta análise, mostraram ser viável a manufatura destes materiais. Para o estudo das reações de nitretação das partículas metálicas de Al e Al-Si, visando a obtenção de fases ligantes de AlN e β -SiAlONs, utilizou-se a técnica de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG). Os resultados de análise térmica diferencial mostraram que, as reações de nitretação das partículas de misturas Al-25%Si, Al-50%Si e Al-75%Si, para a formação do β -SiAlON, ocorrem à temperaturas da ordem de 910 °C, 811 °C e 797 °C, respectivamente. A obtenção de compósitos refratários SiC-AlN e SiC-SiAlON foi realizada em forno de resistência de grafite. As amostras obtidas após tratamento térmico em forno de resistência de grafite, foram analisadas por difração de raios X e os resultados desta análise, revelaram a presença de SiC como fase principal e de AlN e SiAlON como fases ligantes. Foi feito também o estudo estrutural por meio de análise por difração de raios X, possibilitando-se determinar as composições do β -SiAlON. A densidade e porosidade aparente dos refratários SiC-AlN e SiC-SiAlON, também foram medidas e os valores determinados são da ordem de 2,59 à 2,64 g/cm³ e 14,3% à 18,5% respectivamente. Foi realizado estudo de oxidação destes materiais, nas temperaturas de 1200 °C, 1300°C e 1400°C até 32 horas. ao ar. As amostras oxidadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX). Os produtos de oxidação foram identificados como cristobalita, alumina e mulita.

DEVELOPMENT OF SiC-ALN AND SiC-SiAlON REFRACTORY COMPOSITES

KEVA MAKUNTUALA

ABSTRACT

SiC-ALN and SiC-SiAlON refractory composites were obtained by means of nitridation of the mixtures of silicon carbide (SiC) powder with a broad granulometric distribution and powders of aluminium (Al) and aluminium-silicon (Al-Si) mixtures. The mixtures of the composition Al-25%Si, Al-50%Si and Al-75%Si were previously prepared by means of "mechanical alloying" technique. Thermodynamic analysis was accomplished in order to evaluate the viability of SiC-SiAlON and SiC-ALN refractories production by the chosen processing method, and the results confirmed viability of such. Investigation of nitridation of Al and Al-Si powder compacts in order to obtain the ALN and β -SiAlON matrix phases of the composite was accomplished by means of differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TG). The results of the thermal analysis show that nitridation of the Al-25%Si, Al-50%Si and Al-75%Si resulting in β -SiAlON formation occur at temperatures of 910 °C, 811 °C and 797 °C, respectively. The synthesis of SiC-ALN and SiC-SiAlON refractory composites was carried out in a graphite resistance furnace. After the thermal treatment in the furnace, the samples were analyzed by x-ray diffraction (XRD), which revealed the presence of SiC as a main phase, and of ALN or SiAlON phases as secondary ones. The structural XRD analysis was accomplished in order to determine the SiAlON phases compositions. Samples were also characterized for apparent density and porosity, and the determined values were 2.59 and 2.64 g/cm³ and 14.3% and 18.5% respectively. Investigation of oxidation resistance of synthesized composites was studied isothermal conditions at 1200 °C, 1300 °C and 1400 °C in air with dwells up to 32 hours. Oxidized samples were subsequently characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and x-ray diffraction (XRD). Oxidation products were identified as cristabolite, alumina and mullite.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
SIMBOLOGIA.....	viii
1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Objetivo.....	3
2 – REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	4
2.1 – Generalidades sobre Materiais Refratários.....	4
2.2 – Carbetto de Silício (SiC).....	5
2.3 – Processo de Nitretação.....	10
2.3.1 – Nitreto de Silício.....	10
2.3.2 -Nitreto de Alumínio.....	23
2.3.3 - SiAlON.....	26
2.4 - Refratários à base de Carbetto de Silício.....	29
2.4.1 – Síntese de Refratário SiC-Si ₃ N ₄	30
2.5 – Propriedades de Nitreto de Silício Obtido por Sinterização Reativa.....	31
2.6 – Oxidação dos Materiais Porosos.....	32
2.6.1 – Mecanismos de Oxidação.....	33
2.7 – Aspectos Termodinâmicos.....	34
2.7.1 – Reações de Formação dos refratários.....	37
2.7.2 – Reações de formação do carbetto de Silício.....	38

2.7.3 – Reações de Formação do Nitreto de Alumínio e do Compósito SiC-AlN	39
2.7.4 – Reação de Formação do Nitreto de Silício (Si ₃ N ₄) e do Compósito SiC-Si ₃ N ₄	40
2.7.5 – Reações de Formação do β-SiAlON e do Compósito SiC/β-SiAlON	41
2.8 – Cinética de Reação	42
2.9 – Processamento de Pós por “Mechanicall Alloying”	43
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1 – Materiais	48
3.2 – Métodos	48
3.2.1 – Análise Termodinâmica do Processo de Nitretação	48
3.2.2 – Preparação de Misturas do Pó de Alumínio-Silício	53
3.2.3 – Preparação das Amostras para Nitretação	53
3.2.4 – Nitretação	54
3.2.5 – Preparação de Amostras para Análise Microestrutural	54
3.2.6 – Caracterização Microestrutural	55
3.2.7 – Estudo de Nitretação Através da Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica	56
3.2.8 – Determinação de Algumas Propriedades	57
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 – Caracterização das Matérias Primas	61
4.2 – Análise Térmica	68
4.3 - Determinação da Energia de Ativação	80

4.4- Determinação dos Parâmetros de Rede	81
4.5- Análise Microestrutural das Amostras de SiC-SiAlON, SiC-AlN e SiC-Si ₃ N ₄	82
4.6- Determinação de Algumas Propriedades.....	97
4.6.1- Comportamento de Oxidação	97
4.7- Medida do Coeficiente de Expansão Térmica.....	109
4.8- Resistência à Flexão	110
5- CONCLUSÃO	112
6- SUGESTÕES.....	114
7- BIBLIOGRAFIA.....	119
Apêndice 1- Refinamento dos parâmetros de rede	115
Anexo 1- Relação entre parâmetros de rede da célula unitária e valores do z da formula	116
Anexo 2 - Propriedades do nitreto de silício [35].....	117
Anexo 3 - Algumas propriedades do nitreto de alumínio.....	118
Anexo 4 - Algumas propriedades dos refratários SiC-Si ₃ N ₄	118

SIMBOLOGIA

ABC	:	Notação utilizada para a sequência de empacotamento dos planos atômicos
ATD	:	Análise térmica diferencial
ATG	:	Análise termogravimétrica
DRX	:	Difração de raios X
E_c	:	Energia de ativação para a formação da fase cristalina
EDS	:	Espectroscopia de energia dispersiva
G	:	Energia livre de Gibbs
G^0	:	Energia livre padrão para formação de produtos de reação
H	:	Entalpia do sistema
K	:	Kelvin
M.A.	:	Mechanical Alloying
MEV	:	Microscopia eletrônica de varredura
P	:	Pressão
p_{N_2}	:	Pressão de nitrogênio
R	:	Constante dos gases
RBSN	:	Sinterização reativa de nitreto de silício
S	:	Entropia do sistema
SiC-AlN	:	Carbeto de silício ligado a nitreto de alumínio
SiC-SiAlON	:	Carbeto de silício ligado a SiAlON
SiC/ β -SiAlON.75	:	Carbeto de silício ligado a SiAlON obtido a partir de nitretação de mistura de pó de Al-75%Si

$\text{SiC}/\beta\text{-SiAlON.50}$:	Carbeto de silício ligado a SiAlON obtido a partir de nitretação de mistura de pó de Al-50%Si
$\text{SiC}/\beta\text{-SiAlON.25}$:	Carbeto de silício ligado a SiAlON obtido a partir de nitretação de mistura de pó de Al-25%Si
$\text{SiC-S}_3\text{N}_4$:	Carbeto de silício ligado a nitreto de silício
T	:	Temperatura
T_p	:	Temperatura do pico exotérmico de máxima nitretação
a	:	Atividade dos sistemas de reação
a_{Al}	:	Atividade do alumínio metálico puro na reação
a_{AlN}	:	Atividade para a formação de um mol de AlN
k	:	Constante
k_p	:	Constante de equilíbrio de reação
α	:	Coefficiente de expansão térmica
$\beta\text{-SiAlON.25}$:	Fase $\beta\text{-SiAlON}$ obtida a partir da nitretação de mistura de pó de Al-25%Si
$\beta\text{-SiAlON.50}$:	Fase $\beta\text{-SiAlON}$ obtida a partir da nitretação de mistura de pó de Al-50%Si
$\beta\text{-SiAlON.75}$:	Fase $\beta\text{-SiAlON}$ obtida a partir da nitretação de mistura de pó de Al-75%Si
ΔG	:	Varição da energia livre de Gibbs do sistema de reação
ϵ_a	:	Porosidade aparente
ρ_a	:	Densidade aparente
σ	:	Resistência à flexão
ϕ	:	Velocidade de aquecimento

1 - INTRODUÇÃO

Os materiais refratários vem sendo utilizados desde tempos remotos. Geralmente, estes materiais eram blocos de rochas silicosas, extraídos das jazidas que devido a sua qualidade e a realidade da época eram aplicados diretamente nos fornos de fundição e na indústria de vidro. Com a evolução destas indústrias, surgiram necessidades de trabalhos à temperaturas cada vez mais elevadas, solicitando refratários de melhor qualidade. Mudanças e crescimento ocorridos em diversos segmentos industriais consumidores de refratários, conduziram ao surgimento de materiais refratários capazes de resistir à bruscas temperaturas e atmosferas predominantemente corrosivas em processos de produção [1-5].

Em conseqüência, a indústria de refratários do mundo sofreu transformação significativa no último século. Alguns fatores da causa desta transformação não estão somente relacionados com o desenvolvimento de diversos setores industriais consumidores, como também com as inovações em matérias primas para a produção de refratários.

Atualmente, existe disponibilidade de matérias-primas sintéticas com alta pureza e qualidade que favorece a evolução e produção de refratários de alto desempenho, propriedades suficiente otimizadas [6-9]. Apesar da evolução da tecnologia dos refratários, ainda existem no setor, situações complexas que promovem a falha destes materiais em serviço. Os problemas relevantes inerentes à falhas, apontam à questões associadas a microestrutura tais como: porosidade, tamanho e distribuição das partículas, morfologia dos constituintes do sistema [10].

Com o avanço da tecnologia e a necessidade de materiais cada vez melhor, intensas pesquisas tem sido desenvolvidas, visando obter grupo de refratários capazes de minimizar

as falhas em serviço. A nova geração de refratários vem sendo introduzido no mercado, no sentido de substituir os refratários tradicionais em muitas aplicações. Os materiais covalentes típicos tais como SiC, Si₃N₄, SiAlON e AlN são materiais refratários que representam este grupo, com propriedades superiores às dos refratários tradicionais. Esta categoria de materiais exibe excelentes propriedades como elevada resistência à altas temperaturas; boa resistência ao choque térmico e a oxidação, elevado módulo de ruptura à flexão, boa condutividade térmica, baixa densidade, boa tenacidade à fratura, excelente resistência ao desgaste e ao ataque por álcalis [11]. Devido as excelentes propriedades apresentadas por esta categoria de materiais, suas aplicações se dão em vários setores industriais, ou seja, nas indústrias siderúrgica, cerâmica, vidro, fundição, mineração e outras.

A indústria siderúrgica se destaca como o principal consumidor mundial de refratários. A incorporação de tecnologia moderna na produção de aço de alta qualidade, tem resultado em demanda de um refratário de elevada qualidade. Em siderurgia, os materiais refratários são empregados em alto forno, onde ocorre a redução do minério de ferro como também em muitas outras operações incluindo refino do aço gusa em conversores, vazamento do aço em panelas, lingoteiras e o tratamento térmico dos lingotes antes da laminação. Neste setor industrial, o emprego dos refratários SiC-Si₃N₄ iniciado na Bélgica há cerca de 30 anos, progrediu de tal maneira que, aproximadamente 60% dos altos fornos em todo o mundo utilizam este tipo de refratário como revestimento, desde a linha de ventaneiras até a região da cuba. Neste segmento industrial, a resistência à oxidação e ao ataque por álcalis é característica determinante da vida dos refratários e do próprio equipamento [11-22].

Nas indústrias cerâmicas os refratários covalentes são empregados como mobília em vagonetas de forno, ladrilhos para fornos, trocadores de calor, etc. A aplicação do refratário para este tipo de serviço exige que o material possua elevado módulo de ruptura à flexão a quente, e elevada resistência ao choque térmico [23-27].

Em mineração, também é muito empregado, materiais a base de carbetos de silício onde a resistência à abrasão em componentes de hidrociclone determina o desempenho do produto.

De acordo com Somany [21], 75% de todo o consumo de refratários é destinado a siderurgia, o restante do mercado é partilhado pelos outros setores industriais.

1.1 – OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção e caracterização de compósitos SiC-AlN e SiC-SiAlON pelo processo de nitretação, partindo-se de misturas do pó de carbetos de silício de diversas granulometrias com pó de alumínio e misturas de pó de alumínio-silício processado via "mechanical alloying", para ser utilizados como materiais refratários. O aspecto original do trabalho está relacionado com a rota de processamento para a obtenção dos compósitos SiC-AlN e SiC-SiAlON por meio da nitretação direta do alumínio e pó de alumínio-silício.

2 – REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1– GENERALIDADES SOBRE MATERIAIS REFRAATÓRIOS

Os materiais cerâmicos podem ser divididos em distintos grupos, levando-se em consideração principalmente o tipo de aplicação final. Dentre a classificação dos produtos cerâmicos, os refratários ocupam posição de destaque para a evolução ocorrida em diversos setores industriais [1].

Este grupo de materiais se divide atualmente em duas principais classes : os refratários tradicionais, geralmente conhecidos como refratários de óxidos, por exemplo, sílica, silico-aluminoso, cordierita, magnesita, dolomita e os refratários avançados ou especiais considerados como materiais refratários não óxidos ou simplesmente refratários covalentes, tais como o nitreto de boro (BN), carbetto de boro (B_4C), carbetto de silício (SiC), nitreto de silício (Si_3N_4) e SiAlON [12-18]. A diferença básica entre ambas as classes naturalmente consiste nas matérias primas utilizadas para a manufatura, técnicas de processamento, composições, estruturas e microestruturas e propriedades intrínsecas [7, 8]. Como já foi enfatizado, as indústrias siderúrgicas e metalúrgicas são os maiores consumidores de refratários. As indústrias cerâmica, cimento, vidro, petroquímica, fundição e outras se apresentam como consumidores secundários de materiais refratários. A figura 1 mostra o consumo de refratários nos diversos setores industriais no mundo.

A seguir, são abordados tópicos de especial interesse no trabalho, referentes aos materiais tais como carbetto de silício, nitreto de silício, nitreto de alumínio e SiAlON.

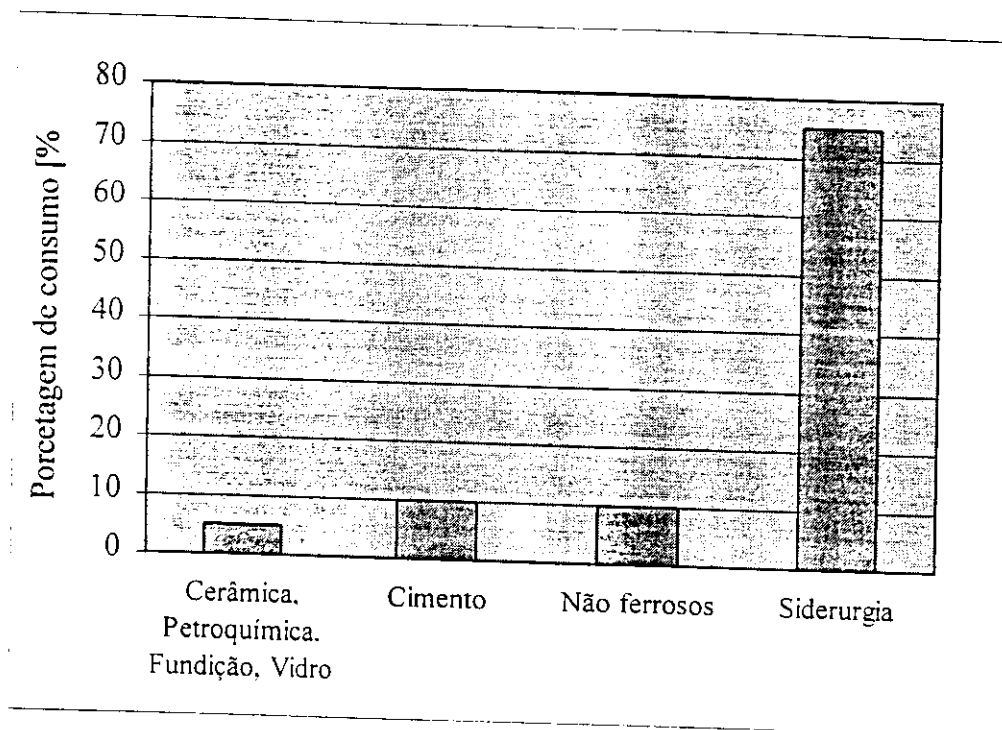


Figura 1 - Consumo de materiais refratários em distintos setores industriais no mundo [8]

2.2- CARBETO DE SILÍCIO (SiC)

O carbeto de silício é um material cerâmico que não se encontra na natureza. Mas, pode ser produzido artificialmente à partir da mistura de sílica com o carbono. A mistura é aquecida num forno de resistência elétrica em atmosfera controlada onde ocorre a reação da sílica com o carbono [17, 20].

A unidade fundamental da estrutura do carbeto de silício é um tetraedro coordenado covalentemente por meio de duas alternativas : SiC_4 ou CSi_4 . As quatro ligações orientadas para os vizinhos têm caracter quase puramente covalente e devido a diferença na eletronegatividade entre o átomo de silício e de carbono, adquire contribuição iônica na ligação entorno de 12%.

A estrutura cristalina do carbeto de silício é caracterizada pelo seu politipismo, que apresenta um número de diferentes seqüências ordenadas de empilhamento atômico, sem que haja qualquer variação na estequiometria. Devido a grande variedade de politipos do carbeto de silício, é comum se referir ao politipo cúbico como β -SiC e todas as estruturas não cúbicas (hexagonal e romboédrica) como α -SiC.

O carbeto de silício apresenta várias modificações que possuem simetria hexagonal, ou trigonal. Todas podem ser descritas usualmente em um sistema de eixos na forma hexagonal, onde o eixo c é perpendicular à três eixos equivalentes a, b, e d tendo ângulo entre si de 120° . Foi mostrado na literatura [28, 29] que todas modificações cristalográficas do carbeto de silício têm de fato muitas estruturas similares: todos consistem de camadas idênticas e perpendiculares aos eixos hexagonal e trigonal. Na direção dos eixos, cada estrutura tem sua própria distância de repetição, resultado da variação característica do empacotamento de camadas idênticas. Os tetraedros SiC_4 ou CSi_4 são arranjados de tal maneira que todos os átomos se mantêm em planos paralelos, onde cada átomo esta vinculado a planos hexagonais regulares como apresentados na figura 2 [30]. As distâncias à partir dos planos de carbono aos planos adjacentes do silício têm uma razão de 1:3 em relação às distâncias interplanares carbono-carbono. O efeito disso é que o eixo simétrico perpendicular adquire caráter polar.

Projetando-se o tetraedro de CSi_4 em um plano, observa-se que o átomo de carbono posiciona-se no centro de um triângulo e ligado a três átomos de silício onde a ligação de varias projeções formam uma rede hexagonal. O quarto átomo de silício, pertence a segunda camada de silício conectado a átomos de carbono, cuja projeção é mostrada na figura 2a e figura 2b. Os átomos da terceira camada do silício também ligados em posições unilaterais aos átomos da segunda camada do carbono, podem também se posicionar de tal

maneira a se projetar sobre os átomos da primeira camada de silício figura 2c, ou no centro do triângulo descoberto pelas projeções dos átomos da terceira camada de carbono (figura 2d).

Sucessivas camadas de tetraedros são orientadas de forma paralela figura 2d, ou caso ocorra uma rotação dos tetraedros as camadas apresentam um caracter não paralelas, figura 2e. Diferentes estruturas se desenvolvem em consequência de sucessivas alterações das características das camadas do tetraedro. Se a segunda camada for paralela ao plano precedente, a estrutura cubica será formada e se a segunda camada não for paralela ao precedente a estrutura hexagonal é obtido.

Estas características são formas de polimorfismo, termo usado quando se trata de um material que apresenta a mesma composição química mas com estruturas diferentes. As diferentes modificações estruturais assumidas por um mesmo tipo de composto são usualmente designados politipos e são distinguidas apenas por seqüência do empilhamento unidimensional [14, 17, 23, 30]. Os politipos são fases cristalinas ou estruturas diferentes que ocorrem no mesmo material e crescem em condições idênticas. O SiC se enquadra entre os materiais polimórficos.

Outra maneira de visualizar a formação da estrutura em politipos de carbeto de silício, foi sugerida por Page [13]. Como mostrado na figura 3, diferentes estruturas destes politipos, podem ser apresentadas como uma estrutura polar formada por camadas tetraedricas de SiC_4 ou CSi_4 em que todas os tetraedros possuem um vértice fora do seu plano. Os tetraedros são ligados por seus vértices, formando-se quatro coordenadas e são arranjados similarmente na estrutura. Por esta razão, a seqüência de empacotamento é comumente descrita pela notação ...ABC.... Ambas as estruturas cubica (...ABC...) e

hexagonal simples (...ABAB...) são encontradas na formação de SiC. Uma descrição alternativa da estrutura das camadas de SiC é aquela proposta por Ramsdell.

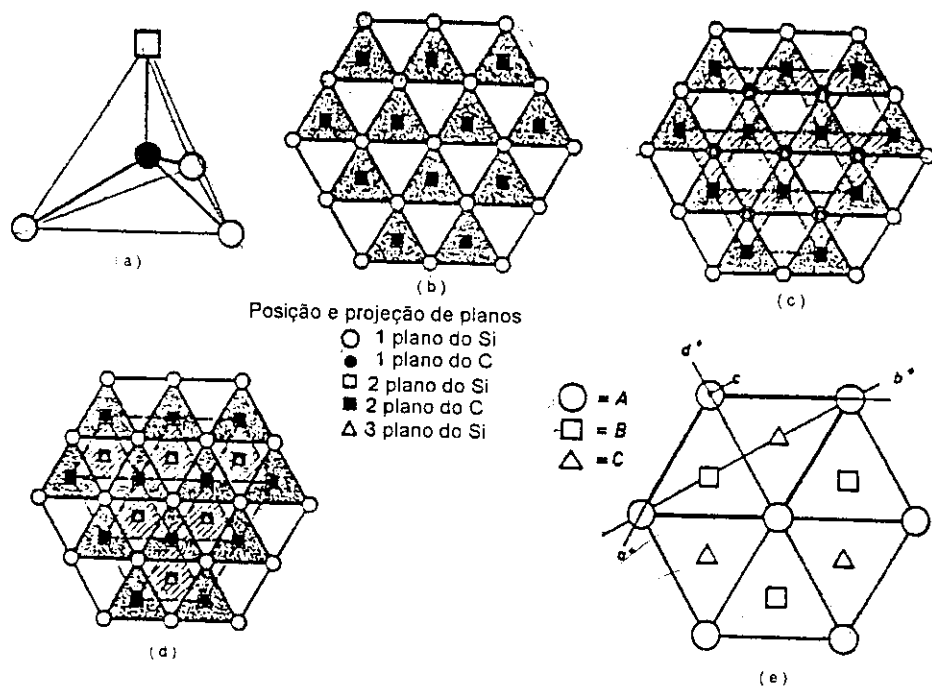


Figura 2 - Esquema de projeção sequencial de átomos de silício e carbono do SiC

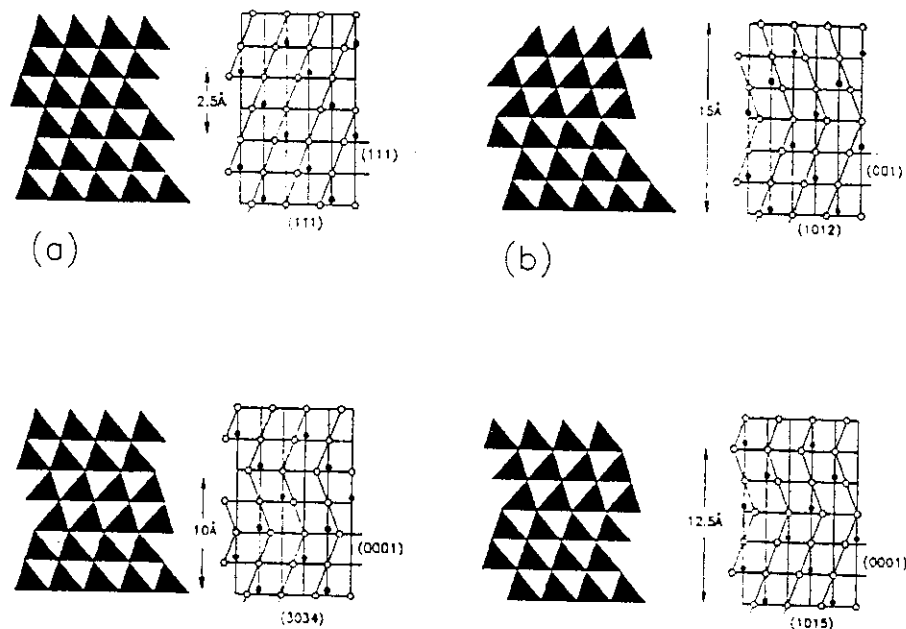


Figura 3 - Esquema representativo de quatro politipos mais comuns de SiC

A nomenclatura usualmente usada é mostrada na tabela 1, a partir da qual a segunda coluna representa as letras C, H e R utilizadas para indicar os sistemas cristalinos, ou seja C é utilizado para o sistema cúbico, H para o hexagonal, R para o romboédrico e T para o trigonal e os números antes das letras indicam o período de repetição do empilhamento das camadas de SiC [23, 31].

Tabela 1 - Principais politipos do SiC

Tipo	Politipos	
	Nomenclatura	
β -SiC	3C	ABC
	2H	AB
α -SiC	4H	ABCB
	6H	ABCACB
	15R	ABCBCACBACBCACB

2.3 – PROCESSO DE NITRETAÇÃO

A nitretação é um dos processos comumente empregados em síntese das cerâmicas de nitrogênio [32,33]. De acordo com Thompson [32], o termo “cerâmicas de nitrogênio” é geralmente usado para descrever materiais contendo como fase majoritária, o nitreto de silício, podendo ter outras fases secundárias. Neste trabalho utiliza-se este termo abrangendo não apenas o nitreto de silício como também os nitretos e oxinitretos formados pela nitretação de misturas de Si, Al e ligas de Al-Si.

2.3.1 – NITRETO DE SILÍCIO

O nitreto de silício ocorre em duas formas cristalinas designadas como α e β , as quais diferenciam-se em tamanho da célula unitária, densidade teórica e sequência do empacotamento atômico [18, 34]. O átomo do silício se localiza no centro do tetraedro irregular e coordenado por quatro átomos de nitrogênio como mostra a figura 4. Cada átomo de nitrogênio é interligado a três tetraedros. A estrutura do Si_6N_8 da fase β consiste de camadas Si_3N_4 que se alternam na sequência AB, formando um túnel na direção cristalográfica do eixo c. A estrutura do $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ da fase α pode ser visualizada como arranjo do empacotamento de planos atômicos na sequência ABCD, resultando-se em uma distância no eixo c duplamente maior que a fase β .

A estrutura idealizada de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tem simetria trigonal do grupo espacial $P31c$ e cada célula unitária contém quatro unidades de Si_3N_4 e $\frac{c}{a} = \frac{2}{3}$. A estrutura idealizada de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tem simetria hexagonal com o grupo espacial $P6_3/m$ e cada célula unitária contém

duas unidades do Si_3N_4 com $\frac{c}{a} = \frac{1}{3}$, que são neste caso longos canais contínuos e paralelos ao eixo c hexagonal centrados à $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}\right)$. Em $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, ao longo do eixo c os planos CD deslocados em relação aos planos AB da estrutura $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, causando uma descontinuidade dos canais hexagonais, gerando grandes interstícios fechados nas posições $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{8}\right)$ e $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{8}\right)$. Nas formas idealizadas, as estruturas α e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ são geometricamente relacionadas pelo $a_\alpha = a_\beta$, $c_\alpha = 2c_\beta$.

As estruturas idealizadas são baseadas na hipótese de projeção das faces do tetraedro sobre um plano normal formando um triângulo equilátero [34] como pode ser visto na figura 5. Posteriormente, determinações experimentais mostraram de fato que os parâmetros estruturais para α e β -nitreto de silício se afastam das estruturas idealizadas [35]. Estes autores mostraram que para a formação ambas as fases α e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, diferentes níveis de distorção tem sido introduzidos no tetraedro regular do SiN_4 .

O $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ não pode ser construído com o tetraedro rígido e regular. Na condição de formar a estrutura $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, o tetraédrica pode ser distorcido e inclinado e todos os grupos planares de Si_3N são ligeiramente piramidais.

O $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ pode ser associado a um tetraedro com um lado paralelo e outro perpendicular ao plano (0001) e pequena distorção do tetraedro ou grupos do Si_3N . A principal distorção é causada pela força de ligação entre Si-N e distâncias entre N-N para ser semelhante na direção c pela distorção dos ângulos N-Si-N e Si-N-Si em consequência os grupos Si_3N perpendiculares ao plano (0001) desvia-se ligeiramente ao agrupamento planar.

As camadas dos planos reais de Si-N são mostradas na figura 6. As camadas reais do β - Si_3N_4 são idênticas com a configuração ideal da figura 5 e as do α - Si_3N_4 são consideravelmente distorcidas e átomos de nitrogênio de altura aproximadamente $\frac{3}{8}$ e $\frac{7}{8}$ e são deslocados para o centro dos respectivos dois sítios.

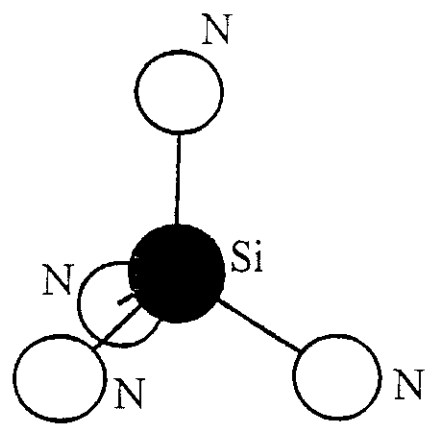


Figura 4 - Unidade tetraédrica do nitreto de silício [34]

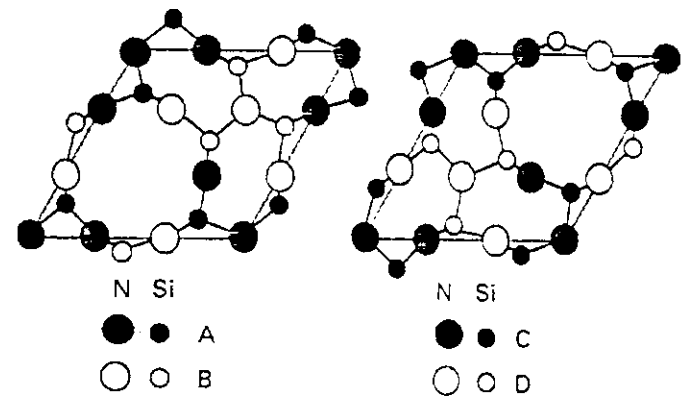


Figura 5 - Planos atômicos idealizados de Si-N em α e β - Si_3N_4ABAB....para a estrutura do β - Si_3N_4 eABCDABCD para a estrutura α - Si_3N_4 [34]

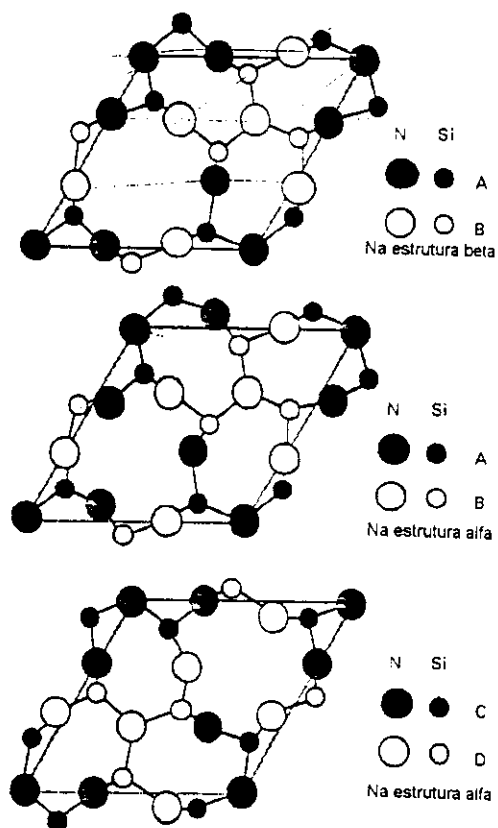


Figura 6 - Planos reais de Si-N em α e β - Si_3N_4ABAB....para a estrutura do β - Si_3N_4 eABCDABCD para a estrutura α - Si_3N_4 [34]

A fase α - Si_3N_4 é considerada metaestável, cuja formação está associada a reação durante a nitretação do silício gasoso ou SiO . Com o aumento da temperatura, a fase α torna-se suficientemente instável e transforma-se na fase β . A transformação pode ocorrer por solução-precipitação na presença de fase líquida.

2.1.1.1 – PROCESSAMENTO DAS CERÂMICAS DE NITRETO DE SILÍCIO

Devido ao alto grau da ligação covalente o Si_3N_4 , possui baixo coeficiente de auto-difusão, até temperatura elevadas (1900°C). Ao mesmo tempo, ocorre decomposição

térmica do nitreto de silício e por isso, a elevada densificação sem emprego de aditivos não pode ser obtida. Em consequência, técnicas alternativas tem sido desenvolvidas, tais como : sinterização por reação (RBSN), prensagem a quente do nitreto de silício (HPSN); sinterização do nitreto de silício (SSN, SRBSN), e prensagem isostática à quente (HIPSN). Dentre as técnicas empregou-se neste trabalho o processo de RBSN [35].

2.1.1.2 – SINTERIZAÇÃO POR REAÇÃO (RBSN)

O material de partida para a sinterização por reação é o pó de silício, compactado por prensagem ou moldagem por injeção. Antes da nitretação para converter o silício em Si_3N_4 , uma pré-sinterização em atmosfera inerte, freqüentemente é realizada para fornecer resistência mecânica suficiente para manuseio do pó compactado [36-40]. Após sinterização, ocorre apenas pequena variação dimensional (aproximadamente 0,1%). A nitretação ou o processo de sinterização por reação é desenvolvida sob atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura acima de 1420°C - 1500°C [35]. O RBSN é freqüentemente utilizado para a produção em larga escala com baixo custo.

2.1.1.3 - MECANISMOS DE FORMAÇÃO

De acordo com cálculos termodinâmicos o silício pode reagir com o nitrogênio em todas as formas físicas (sólido, líquido e gasoso). A formação e crescimento do $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ durante o processo RBSN ocorre na presença de fase líquida. O $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ é formado principalmente por meio de reação em fase gasosa entre o silício gasoso e o nitrogênio [35, 41].

A formação de nitreto de silício por sinterização reativa (RBSN) e o desenvolvimento microestrutural resultante são afetados por vários fatores tais como : tamanho médio e distribuição das partículas de silício, natureza e distribuição das impurezas do pó de silício, empacotamento das partículas, e condições de nitretação, isto é, composição e pressão do gás, temperatura, tempo e velocidade de aquecimento.

2.1.1.4 - FORMAÇÃO DA FASE α - Si_3N_4

A fase α - Si_3N_4 obtido por nitretação do silício metálico consiste de α -whiskers e finos grãos também chamados α -matte.

a) α -whiskers :

A fase α na forma de whiskers é preferencialmente formada na superfície da amostra, na forma de fibras finas e longas com diâmetro variando de 0,05 à 0,2 μm . Muitos destes whiskers possui núcleos esféricos que freqüentemente contem impurezas como ferro. Estes α -whiskers são formado por meio de mecanismos sólido- líquido- vapor. O ferro pode reduzir o ponto de fusão do silício de até 200°C. O nitrogênio é transportado para o núcleo do whisker onde se condensa e reage na interface sólido- líquido para formação do nitreto de silício e contribui para o crescimento das agulhas. A representação esquemática para o mecanismo de formação da fase α -whiskers pode ser vista na figura 7.

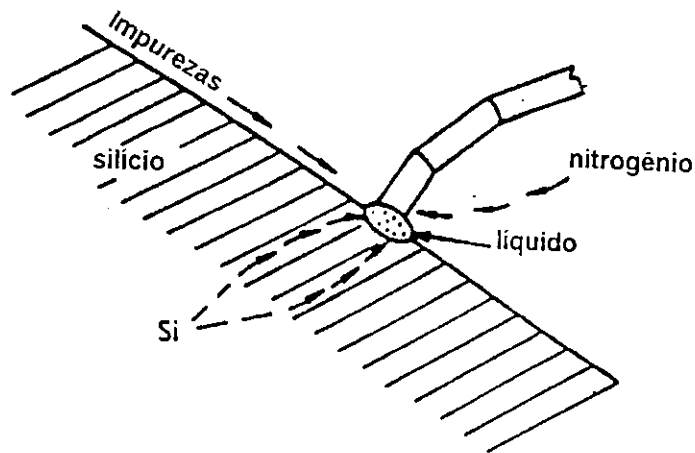


Figura 7 - Ilustração esquemática representando o possível mecanismo para a formação de núcleos de α com a fases líquida na superfície do silício [36]

b) α -matte :

O modelo ilustrado na figura 8 descreve o mecanismo de formação de α -matte. No início da reação entre o silício e nitrogênio, núcleos de nitreto de silício são formados na superfície do silício por absorção do nitrogênio. O silício é transportado por evaporação-condensação ou difusão ao longo da superfície ao redor do núcleo. Ao mesmo tempo, a concentração do nitrogênio ao redor dos núcleos impedem a formação de novos núcleos vizinhos. Com o crescimento dos núcleos, uma camada densa de nitreto de silício é formada e poros são gerados em lugares onde o silício evaporou-se ou em direção oposta a difusão. Nestes novos poros formados, o nitrogênio que se difundiu para seu interior e reage com o silício ou o monóxido de silício em fase gasosa. Devido a expansão volumétrica que ocorre durante esta reação, novos poros são formados podendo ser completamente preenchido como nitreto.

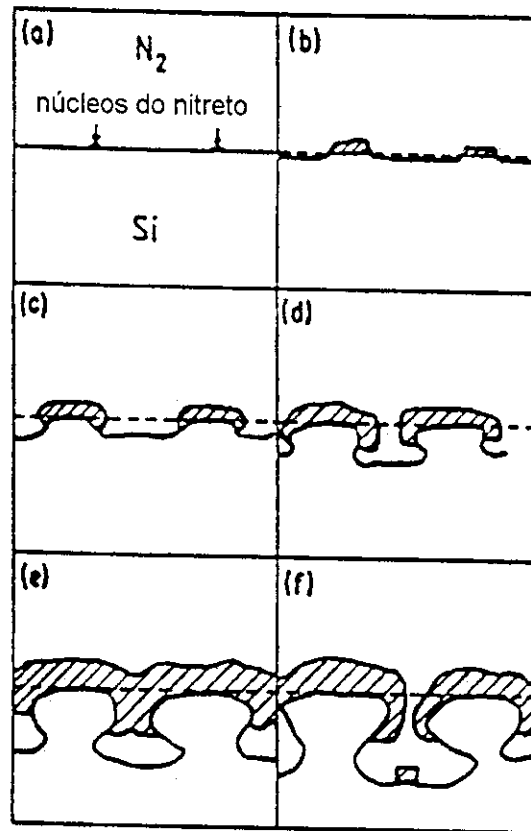


Figura 8 - Seqüência sugerida do crescimento de núcleos do nitreto de silício de α -matte, a) formação de núcleos do Si_3N_4 , b) crescimento lateral do núcleo, c) depressão da superfície descoberta do silício pela remoção o silício, d) crescimento do nitreto em volta dos lados depressão, e) selamento da superfície do silício, f) formação de novos núcleos dentro dos poros [36].

2.1.1.5 - FORMAÇÃO DA FASE β - Si_3N_4

Enquanto a fase α é preferencialmente formada abaixo do ponto de fusão do silício por reação na fase gasosa, a fase β - Si_3N_4 pode ser formada por reação sólido-gás entre o silício e o nitrogênio, por difusão do nitrogênio através do nitreto de silício sólido ou em presença de fase líquida [32]. Após a formação da camada de nitreto de silício, o nitrogênio pode difundir-se através do túnel hexagonal dos cristais β - Si_3N_4 , para a interface Si- Si_3N_4 . Como resultado da expansão volumétrica que acompanha a

transformação do silício em Si_3N_4 , novos espaços são abertos para a formação de produtos de reação. Com o surgimento destes espaços, criam-se novos poros ou facilitam a fusão do silício a temperaturas elevadas, para a formação da fase líquida e conseqüentemente a formação da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, o que explicaria a alta proporção desta fase à temperaturas elevadas acima do ponto de fusão do silício [42, 43]. A hipótese de formação da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ pela presença de fase líquida é sustentada por observações, das quais impurezas do silício promovem a redução do ponto de fusão intensificando a formação do $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. O nitrogênio se difunde ao longo dos túneis hexagonais dos cristais $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, e reage com o silício. A etapa controladora da formação $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ é a reação na interface $\text{Si-Si}_3\text{N}_4$ e não a difusão do nitrogênio [36]. A figura 8 é uma representação esquemática do crescimento da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

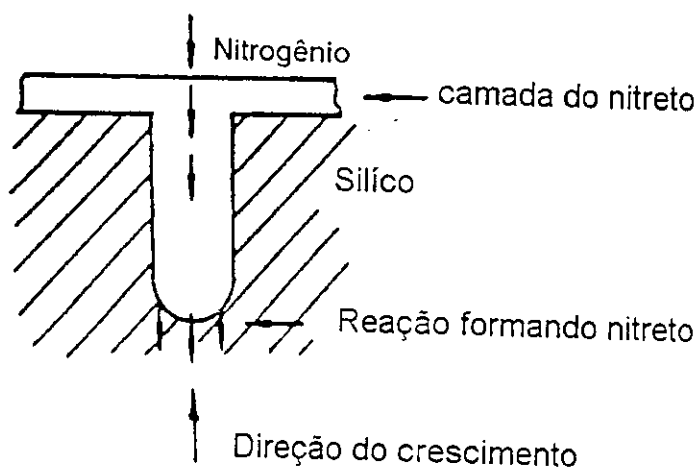


Figura 8 - Representação esquemática mostrando o crescimento da ponta do $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, no grão de silício, por difusão do nitrogênio em túneis hexagonais de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ na direção do plano $\langle 001 \rangle$ [36]

2.1.1.6 - MICROESTRUTURA

Baseado nos mecanismos descritos anteriormente, a microestrutura do Si_3N_4 obtida por sinterização reativa (RBSN) consiste principalmente de fases $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, silício não reagido, impurezas e particularmente macro e microporos. A porosidade residual resultante deste processo é de 12% à 30% [36]. A estrutura dos poros pode atingir tamanho mínimo da ordem de 0,01 μm . Os microporos são dependentes fortemente do tamanho das finas agulhas de fase α . A fase β é geralmente equiaxial (somente em alguns casos são grãos na forma de haste, especialmente nas vizinhanças do macro poro), com tamanho de grãos entre 0,5 μm e 5 μm . Portanto, a microestrutura típica resultante do RBSN, compõem-se de poros, agulhas de fase α e fase β equiaxiais [36].

2.1.1.7 - INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DO PÓ DE PARTIDA

a) **Tamanho de partículas** : Com o aumento da área da superfície específica e redução do tamanho de partícula do silício, o grau da reação a baixas temperaturas é aumentada. Diminuindo substancialmente o tempo total da reação e decréscimo da temperatura final necessária para reação. Portanto, a variação do tamanho de partículas do pó de partida de silício, controla completamente a evolução de reação durante a nitretação [36, 41].

Diferentes percursos de reação resulta em grandes diferenças na microestrutura: i) macroporos: a distribuição e tamanho de poros está relacionada com valores do tamanho de partícula do pó de partida, isto é, para obter poros menores e uma distribuição homogênea requer redução do tamanho de partícula de silício. ii) Composição de fase: utilizando-se partículas finas do pó de partida, obtém-se $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ em quantidades maiores

do que o uso de partículas maiores. Isto é atribuído ao fato de que maior área superficial do pó fino de partida, aumenta a velocidade de evaporação do silício, formando a fase α - Si_3N_4 , por reação em fase gasosa entre o silício e ou SiO e nitrogênio. iii) Tamanho de grão α - Si_3N_4 e β - Si_3N_4 : como mencionado, os cristais de α - Si_3N_4 na forma de agulhas são formados via fase gasosa, seu crescimento é influenciado pela variação dos reagentes gasosos ou pela própria interação das agulhas durante o crescimento. As partículas de granulometria grossa geram poros e agulhas maiores. O tamanho de grãos equiaxiais do β - Si_3N_4 aumentam com aumento do tamanho das partículas do pó de partida, pois, devido ao mecanismo de formação da fase β - Si_3N_4 , cada cristal do silício poderá formar um cristal do nitreto de silício. Entretanto, como as partículas do silício são constituídas por vários cristalitos estes podem formar grãos do β - Si_3N_4 muito menores do que as partículas do pó inicial do silício. iv) Microporos : Além dos macroporos que são visíveis ao microscópio, uma análise comparativa das microestruturas de dois materiais de RBSN preparados a partir de dois diferentes pós de silício, com diferente distribuição de tamanho de partículas [36], pode mostrar claramente que existe uma correlação direta entre o tamanho dos microporos e o tamanho dos poros entre partículas do α - Si_3N_4 formadas a partir da fase gasosa.

Como pode ser visto, a distribuição do tamanho de partículas e distribuição do tamanho dos poros do corpo verde são rigorosamente relacionadas com as mesmas características microestruturais do RBSN após nitretação. Esta hipótese é correta, caso não variar a composição química do pó de partida pela moagem. A diminuição do tamanho de partículas do pó de partida promove diminuição do tamanho dos poros no corpo verde e finalmente diminui o tamanho de microporos no RBSN [44-46].

b) Impurezas : O pó de silício metálico contém impurezas como qualquer outro pó comercial. Muitas destas impurezas tais como o ferro, alumínio, cálcio, carbono ou oxigênio podem afetar a evolução da nitretação e também o desenvolvimento microestrutural. O silício está contaminado desde a sua preparação pelo ferro, o qual influencia o processo de nitretação, acelerando-o [36]. Mas a função do ferro na influência na cinética de nitretação não tem sido esclarecido completamente e muitos mecanismos tem sido sugeridos [41]. O ferro pode agir como catalisador inerte para aumentar a velocidade de difusão do silício ou promover a difusão de átomos pela formação de fase líquida Fe_xSi_y . Pode também facilitar a remoção do oxigênio, por meio da dissolução da camada de óxido da superfície do silício ou combinar-se diretamente com o oxigênio para a formar sub-óxidos de ferro. Geralmente, maiores concentrações de ferro promovem formação do β - Si_3N_4 que tem influência sobre os poros, estrutura dos grãos e propriedades mecânicas.

Outras impurezas metálicas tais como alumínio ou cálcio podem também formar baixo ponto de fusão com o silício, influenciando na cinética de reação em condições similares a do ferro. A superfície das partículas do pó comercial do silício metálico sempre está coberta por camada superficial SiO_2 . O dióxido do silício pode reagir com o silício para formar monóxido de silício gasoso ($SiO_{(g)}$) e durante o processo de nitretação pode ser eliminado. Isto pode ser a razão pelo fato de que o Si_3N_4 obtido por RBSN possuir menor teor de oxigênio do que o corpo a verde produzido a partir do pó de Si_3N_4 . Camadas de óxido mais espessas podem reduzir consideravelmente o grau de reação.

2.1.1.8 - INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO

As principais variáveis que influenciam a cinética de nitretação são temperatura, pressão parcial de nitrogênio, tempo e composição. Outras características das matérias-primas como a pureza química e área específica também devem ser consideradas no estudo reação [47].

a) Temperatura e tempo : A reação do silício com o nitrogênio para a formação do Si_3N_4 é um processo exotérmico. Se a programação de tempo-temperatura for mal ajustado, o calor gerado durante a reação pode ocorrer resultar em superaquecimento resultando em um descontrole da reação. Dependendo do pó de partida, a reação de nitretação se inicia à temperaturas entre $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e $1150\text{ }^\circ\text{C}$ e se completa à temperaturas acima do ponto de fusão do silício ($1413\text{ }^\circ\text{C}$) [36]. O tempo de reação para a completa nitretação do pó do silício compactado, depende do tamanho do corpo, tamanho do forno, quantidade de carga e pode variar entre algumas horas à muitos dias. Elevadas velocidades de reação podem promover superaquecimento e por consequência fusão localizada. Peças muito espessas, requer tempos longos para a completa reação, isto devido a difusão do nitrogênio ocorrer através do Si_3N_4 , conseqüentemente controla a velocidade de reação, tornado-a extremamente lenta.

b) Composição do gás : A composição do gás para a nitretação e ou pressão parcial do gás influencia a evolução da reação (temperatura e tempo), o desenvolvimento da microestrutura e as propriedades mecânicas. A adição de hidrogênio ao gás de nitrogênio, leva a um aumento da pressão parcial do monóxido de silício no início da reação de nitretação pela redução do SiO_2 . Isto resulta em uma velocidade de reação acelerada em fase gasosa entre o monóxido de silício e nitrogênio, incrementando a quantidade de fase

α - Si_3N_4 na microestrutura. Portanto, a mistura de hidrogênio ao gás de nitrogênio, permite obter a fase α - Si_3N_4 com microestrutura mais homogênea de grãos finos e com melhores propriedades mecânicas. Por comparação, ao adicionar gás inerte como o argônio, em gases de nitreção, não ocorre nenhum efeito sobre as reações de nitreção e para o caso de uso do gás hélio ocorre a um aumento da transferência de calor [48].

Pressão do gás : Diminuindo-se a pressão parcial do nitrogênio durante a reação de nitreção, reduz-se fortemente a velocidade de reação da mesma e estende-se automaticamente o tempo necessário para atingir o grau da completa reação. O aumento da pressão parcial entretanto, possibilita a formação de mais núcleos na superfície do silício, com grãos finos e com pequenos poros. Contrariamente, pressões baixas favorecem formação de poucos núcleos de nitreto na superfície do silício. Com avanço da reação, o silício evapora da superfície descoberta e precipita-se nos núcleos ou difunde-se nestes núcleos. Como a distância entre núcleos individuais formados à pressões elevadas é menor que as distâncias entre núcleos formados à baixas pressões, uma microestrutura mais homogênea é obtida. Este mecanismo explica a diminuição na velocidade da reação com a diminuição da pressão parcial do nitrogênio na nitreção [41].

2.3.2 -NITRETO DE ALUMÍNIO

O nitreto de alumínio (AlN) é um material cerâmico que não ocorre na natureza, mas pode ser sintetizado por reação em altas temperaturas. É um material covalente de interesse significativo para o uso em diversas aplicações de alto desempenho [49-52].

A estrutura básica do AlN também corresponde a um tetraedro com uma ligeira distorção assimétrica como mostra a figura 9. Os átomos Al e N estão coordenados

tetraedricamente com relação a um e ao outro. A estrutura do AlN_4 , desta forma possibilita a coordenação do tetraedro em 12 possíveis posições. Estas posições podem ser distinguidas de duas maneiras de representação espacial. Uma com o vértice apontando para baixo e outra posição espacial com a ponta para cima, como mostra a figura 10a e 10b respectivamente. A representação da estrutura tetraédrica pode variar internamente em seis posições diferentes, uma com o vértice apontado para baixo (figura 10a) e semilamente a outra com o vértice apontado para cima (figura 10b), gerando características polimórficas ou politipos da estrutura cristalina do AlN, sendo estes correspondentes a 1/3 da célula unitária hexagonal.

O AlN possui estrutura cristalina hexagonal, semelhante a da wurtzita. A estrutura consiste de dois planos de átomos de alumínio e átomos de nitrogênio do tipo hexagonal compacto.

As posições interatômicas podem ser observadas na figura 11 que ilustra o arranjo e repetição da unidade tetraédrica na seqüência AB do nitreto de alumínio [53].

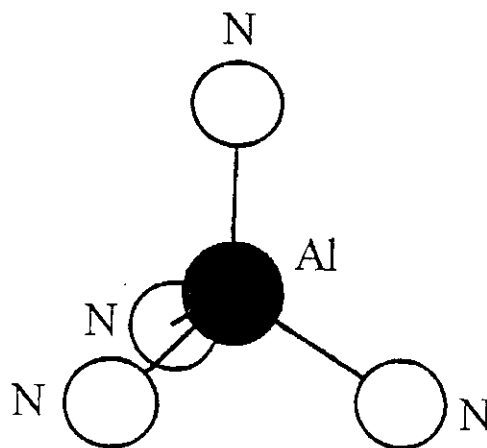


Figura 9 - Esquema da unidade tetraédrica básica do AlN [53]

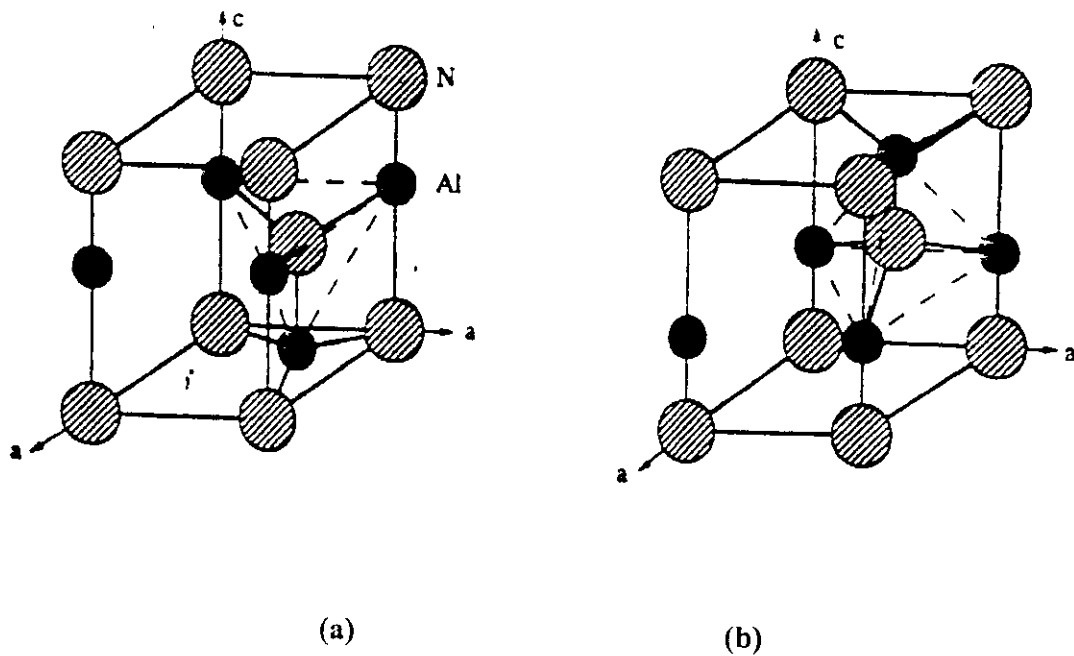


Figura 10 - Esquema representativo de dois polimorfos do AlN mostrando duas orientações diferentes do tetraedro [53].

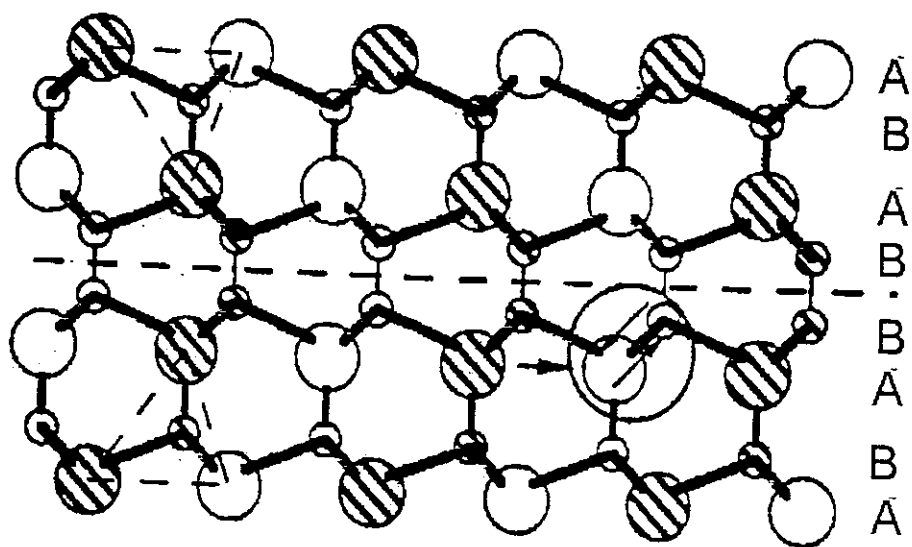


Figura 11 - Representação esquemática da repetição da unidade tetraédrica seqüência AB [53]

O nitreto de alumínio é um composto estável no sistema binário entre alumínio e nitrogênio. Os métodos de síntese do AlN, possibilitam obter pós finos ou aglomerados de partículas do pó. Dentre estes métodos, destaca-se a deposição química em fase gasosa assistida por plasma reativo, redução carbotérmica e nitretação direta [11, 19].

Durante a nitretação, um dos métodos comumente utilizados em escala industrial, o pó de alumínio metálico é diretamente convertido em nitreto de alumínio, em temperaturas acima do ponto de fusão do metal. A conversão ocorre quando, durante o tratamento térmico, os átomos do nitrogênio introduzidos no sistema, reagem com os átomos do alumínio metálico produzindo-se o nitreto de alumínio [49, 54-56]. No anexo 3 encontra-se valores de algumas propriedades do nitreto de alumínio.

2.3.3 - SiAlON

Os SiAlONs são materiais cerâmicos desenvolvidos à base do nitreto de silício, para aplicações estruturais e de resistência ao desgaste a baixa e altas temperaturas. Estes materiais são formados pela substituição do silício por alumínio e do nitrogênio por oxigênio simultaneamente. Sendo assim, o β -SiAlON pode ser formado pela reação de nitreto de silício, alumina e nitreto de alumínio. A fase β -SiAlON é comum ser representada pela fórmula geral $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, onde o coeficiente z varia de 0 à 4,2. A célula unitária do β -SiAlON é a mesma que a célula unitária do β - Si_3N_4 , porém diferencia-se em tamanho [25, 57-61]

O sistema Si-Al-O-N pode ser representado por um tetraedro regular, como mostrado na figura 12 onde cada aresta, representa 12 cargas equivalentes. A condição da neutralização de carga é obedecida apenas no ponto médio de cada lado do tetraedro. Estes

quatro pontos com composição Si_3O_6 , Al_4O_6 , Al_4N_4 e Si_3N_4 formam um quadrado. Todas as composições de quatro valências de silício, três valências de alumínio e nitrogênio e duas valências de oxigênio estão contidas nesse quadrado [62].

A figura 13 mostra um corte do diagrama $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $1760\text{ }^\circ\text{C}$ contendo os diferentes tipos de SiAlONs, tais como x-SiAlON, O'-SiAlON, os politipos 8H, 15R, 12H, 21R 27R e principalmente a fase $\beta\text{-SiAlON}$, a qual tem espera propriedades físicas e químicas superiores em relação as outras fases do sistema [63-66]. A fase $\beta\text{-SiAlON}$ combina as propriedades físicas e químicas do Si_3N_4 e Al_2O_3 , para aplicações de alta temperatura [67, 68], melhor sinterabilidade adquirindo densidades próximas a densidade teórica sem a necessidade da técnica de prensagem a quente.

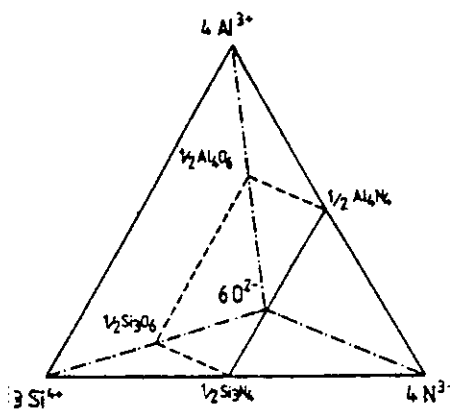


Figura 12 - Representação do tetraedro regular do sistema Si-Al-O-N [25]. Cada aresta representa 12 cargas equivalentes. O sub-sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ é detalhado na figura 13

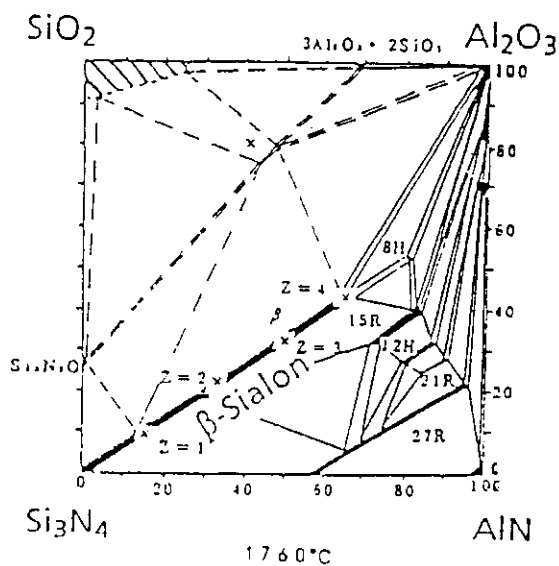


Figura 13 - Seção transversal isotérmica do diagrama de fase do sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-SiO}_2\text{-AlO}_3$ [25]

Além das fases de SiAlONs mencionadas acima, é possível também obter a fase α -SiAlON através de solução sólida à base de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. A fase α -SiAlON pode ser formada quase em todos os sistemas M-Si-Al-O-N onde m pode ser Li, Mg, Ca, Y e todos os elementos de terras raras exceto La, Ce, Pr, Eu [69].

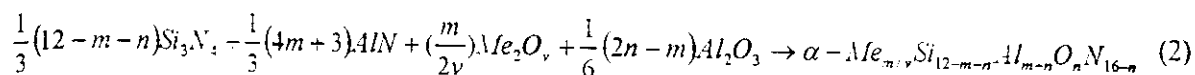
A fórmula geral para as soluções sólidas com a estrutura do tipo α -SiAlON é

$$\text{Me}_x \text{Si}_{12-(m+n)} \text{Al}_{m+n} \text{O}_n \text{N}_{16-n} \quad (1)$$

Onde $x \leq 2$, m(Al-N) e n(Al-O) substituem (m+n)(Si-N) em cada célula unitária.

Se a valência do Me é v, requer a eletroneutralidade de $x = \frac{m}{v}$. Uma possível reação

química principal destas soluções sólidas [62] é



A estrutura cristalina do α -SiAlON é derivada do α -Si₁₂N₁₆ por substituição parcial do Si⁴⁺ pelo Al³⁺ e é estabilizada por aprisionamento dos cátions Me nos interstícios dos planos (Si, Al)-(O,N) [26, 27, 70].

Usualmente, α -SiAlON adquire morfologia com grãos equiaxiais e apresentam alta dureza, mas com baixa tenacidade. Neste aspecto, fases cristalinas de α -SiAlON e β -SiAlON podem coexistir na microestrutura durante o desenvolvimento e densificação deste tipo de material [71, 72].

Os SiAlONs apresentam propriedades interessantes, tais como elevada dureza, resistência à choque térmico, resistência a oxidação, resistência a flexão, resistência ao ataque por álcalis e baixo coeficiente de expansão térmica e resistência ao desgaste [73, 74].

O processo de sinterização reativa é o método frequentemente utilizado para a obtenção dos SiAlONs, partindo-se de misturas dos pós de nitreto de silício (Si₃N₄), nitreto de alumínio (AlN) e alumina (Al₂O₃). Outras combinações de material de partida, tais como Si₃N₄, Al₂O₃, são também possíveis [63].

2.4 - REFRAATÓRIOS À BASE DE CARBETO DE SILÍCIO

Refratários à base de carbeta de silício ligado a nitreto de silício, nitreto de alumínio e SiAlON, obtidos respectivamente após nitretação de misturas de pó de SiC com

pós de Si, Al e Al-Si, aliam boas propriedades desses materiais com a relativa facilidade do processo de fabricação [75, 76].

A otimização das propriedades destes refratários devido a combinação entre SiC e fases ligantes, resulta na obtenção de refratários de alto desempenho para algumas aplicações específicas e a um custo relativamente baixo. Em anexo 4 estão agrupados os valores de algumas propriedades de carbetos de silício ligados a nitreto de silício.

2.4.1 – SÍNTESE DE REFRAATÁRIO SiC-Si₃N₄

Pós comerciais de silício puro e de carbetos de silício são utilizados como material de partida em síntese de refratário SiC-Si₃N₄. A sinterização por reação da mistura compactada dos pós, tem sido realizado em atmosfera controlada de nitrogênio entre temperaturas em torno de 1400 °C. Uma das vantagens do processo de nitretação direta dos elementos metálicos é a obtenção de produtos de sinterização em temperaturas relativamente baixas [77, 78].

As microestruturas resultantes da densificação deste composto pode apresentar como fases SiC, α -Si₃N₄, β -Si₃N₄, Si₂N₂O e em algumas vezes pode ocorrer a presença de Si não reagido, dependendo das condições utilizadas [79, 80]. Impurezas metálicas como por exemplo Fe, tem sido ocasionalmente observadas em microestruturas deste tipo de material. Como foi enfatizado na seção anterior a fase α -Si₃N₄ é a primeira que se forma pela reação do N₂ com o Si e o SiO gasoso. A formação de β -Si₃N₄ ocorre em temperaturas mais elevadas e na presença de fase líquida. A microestrutura resultante deste material pode atingir níveis de porosidade entre 15%-30% [81, 82].

2.5 – PROPRIEDADES DE NITRETO DE SILÍCIO OBTIDO POR SINTERIZAÇÃO REATIVA

A resistência de vários materiais à base do nitreto de silício pode ser influenciada significativamente pela microestrutura, especialmente pela morfologia dos poros destes materiais [45]. Para se produzir materiais com resistência elevada, é desejável obter microestrutura com distribuição do tamanho dos poros estreita e homogênea, do que um material de alta densidade aparente porém com poros grandes. Como mencionado anteriormente, o tamanho das partículas dos pós de partida influencia no desenvolvimento da microestrutura. Dependendo do tamanho e da distribuição das partículas do pó, é possível controlar a resistência mecânica do material. Tem sido também verificado que pequenos poros com distribuição estreita conduz à propriedades mecânicas melhoradas [36]. A combinação de todos os fatores tais como : forma, tamanho e distribuição dos poros, contorno dos grãos adjacentes aos poros, distancias entre poros e a superfície sob tração, tamanho e forma de inclusões, fissuras ou trincas e outros, podem causar redução da resistência do material, conseqüentemente as suas propriedades [83-86].

Com relação as propriedades térmicas das cerâmicas também são importantes, juntamente com as propriedades mecânicas, pois determinam as características de resistência à falha através do choque térmico e do estado de equilíbrio das tensões induzidas termicamente. Principalmente, por esta razão que esforços tem sido dedicado para determinar a expansão térmica, difusividade e condutividade térmica do RBSN.

O coeficiente de expansão térmica é uma propriedade difícil de medir com a exatidão, particularmente quando são valores baixos. No caso do nitreto de silício obtido por RBSN, a elevada área de superfície, associada com à fina porosidade causa problemas.

Por exemplo, tem sido observado, variações dimensionais irregulares em temperaturas baixas entre 20 à 150 °C quando a medida de expansão térmica de algumas amostras tem um comportamento fortemente indicativo dos efeitos de absorção ou desabsorção de umidade [12].

2.6 – OXIDAÇÃO DOS MATERIAIS POROSOS

A oxidação é um processo que pode ocorrer na maioria dos materiais utilizados em engenharia, mas seu comportamento difere de um material para outro. Os materiais em estudo, SiC-AlN e SiC/ β -SiAlON, podem ser comparados, para efeito de oxidação, ao SiC/ β -Si₃N₄ obtido por sinterização reativa, pois as matrizes de AlN e de β -SiAlON são obtidas pelo mesmo processo. Em materiais porosos, o estudo de oxidação é mais complexo, pois o processo ocorre na superfície e no interior dos poros [87-92], passando ser dependente da quantidade e estrutura dos poros [36]. Para amostras com microporos, após formação de pequena quantidade de produtos de oxidação, os mesmos são fechados diminuindo a superfície de reação e dificultando a continuidade do processo, enquanto que para amostras com macroporos, os produtos de oxidação continuam a ser formados por muito mais tempo [87].

Além das estruturas dos poros, o tipo e o grau de oxidação são determinados pela temperatura. Para temperaturas elevadas, acima de 1200 °C, os poros abertos são rapidamente fechados pelos produtos de oxidação, dificultando futuras reações de oxidação, que ocorrem mais lentamente por difusão. Para temperaturas inferiores a 1100 °C, a oxidação ocorre lentamente e os poros ficam abertos por tempos muito longos resultando em ganho de peso maior. Outro fator importante na oxidação destes materiais é

a presença de impurezas, que podem levar a diminuição da temperatura de formação de fase líquida, aumentando a difusão ou induzindo a formação de fases cristalinas que podem levar a formação de trincas [93].

O presente trabalho analisa o comportamento de oxidação do refratário SiC/ β -SiAlON.50 nas temperaturas de 1300 °C e 1400 °C.

2.6.1 – MECANISMOS DE OXIDAÇÃO

As reações heterogêneas envolvendo sólidos porosos e gás, geralmente incluem as seguintes etapas : a) transporte das moléculas do oxigênio para a superfícies do sólido e superfícies dos poros abertos, b) difusão das moléculas do oxigênio na superfície do sólido e na superfície dos poros abertos, c) reação química da superfície do sólido acompanhada pela adsorção do oxigênio e dos produtos, d) difusão dos produtos gasosos através da camada oxidada [48,88].

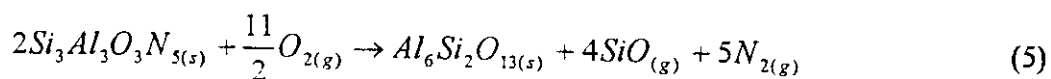
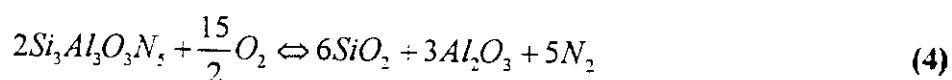
Dependendo da pressão parcial do oxigênio e da temperatura, o processo de oxidação pode se destacar em oxidação ativa ou passiva. A oxidação ativa ocorre à baixa pressão parcial do oxigênio ou seja à baixas concentrações de oxigênio, resultando-se na formação de monóxido de silício (SiO), seguida pela volatilização do mesmo [91, 92, 94, 95]. A oxidação passiva ocorre com maior concentrações de oxigênio para formar a camada protetora do material. A formação de produtos de oxidação ou camada de óxidos é rápida nos primeiros estágios de oxidação e diminui em função de aumento da camada passivante em temperaturas mais elevadas [95]. As equações seguintes descrevem as reações de formação de óxidos durante a oxidação passiva.

A reação global para a oxidação do Si_3N_4 para formando cristobalita é descrita como [57] :



Neste caso, tem sido mostrado que a difusão do oxigênio através da camada de óxido é maior que a difusão do nitrogênio. Portanto a difusão do nitrogênio através da camada de óxido é a etapa controladora da cinética de oxidação.

A oxidação das cerâmicas de β -SiAlON promove a formação de cristobalita, alumina e também mulita (4) e (5). A reação de oxidação que ocorre neste caso tomando-se como exemplo SiAlON com composição $Si_3Al_3O_3N_5$ é a seguinte:



2.7-- ASPECTOS TERMODINÂMICOS

Em princípio, usa-se a energia livre de Gibbs (G) para avaliação das condições de reversibilidade e espontaneidade das reações químicas. G é função característica de variáveis independentes: temperatura (T), pressão (P) e composição que envolve as concentrações e potenciais químicos de todas as espécies presentes no sistema. [96-103]. A energia livre de Gibbs é definida como,

$$G = H - TS \quad (6)$$

em termos de diferencial ocorre que

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

Onde ΔG : Variação da energia livre do sistema

ΔH : Variação da entalpia do sistema

T : temperatura absoluta

ΔS : Variação da entropia de formação

Para decidir se um dado processo será espontâneo quando realizado a pressão e temperatura constantes, precisa-se apenas calcular a variação da energia livre ΔG do sistema. Se ΔG for negativo o processo será espontâneo, caso contrário, o processo não ocorrerá espontaneamente [104-106]. A variação da energia livre envolvendo pressão parcial do gás e temperatura é relacionada como

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln k_p \quad (8)$$

Onde : ΔG : Energia livre de Gibbs para a reação de formação

ΔG° : Energia livre padrão de formação

R : Constante dos gases

K_p : Constante de equilíbrio da reação

T : Temperatura absoluta

No equilíbrio, ΔG tem um valor zero. Isto torna o critério de estabilidade e espontaneidade como sendo :

$$\Delta G = 0, \text{ para a reversibilidade} \quad (9)$$

$$\Delta G < 0, \text{ para a espontaneidade} \quad (10)$$

Como no equilíbrio a variação da energia livre de formação é zero, equação (8) para a variação da energia livre padrão finalmente é expressa como :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_e \quad (11)$$

A determinação da energia livre padrão é de importância significativa para o cálculo da energia livre (ΔG) da reação de formação descrita em (8). Usualmente, o valor da energia livre padrão é determinado experimentalmente e sua expressão analítica se descreve como:

$$\Delta G^\circ = A + BT \log T + CT \quad (12)$$

Onde A, B e C são constantes e T é a temperatura de interesse.

Considera-se a expressão analítica abaixo:



onde A e B representam os reagentes sólidos, C e D os gases e E o produto formado. Os valores x, y, z, v e w são os coeficientes estequiométricos. Então, a constante de equilíbrio da expressão (13) se descreve como :

$$k = \frac{a_E^w}{a_A^x \cdot a_B^y \cdot P_C^z \cdot P_D^v} \quad (14)$$

Onde k : Constante de equilíbrio

a : Atividade dos elementos A e B e do produto reação E

P_C e P_D : Pressão parcial do elemento C e D

Da equação (11) a constante de equilíbrio é determinada como:

$$k_e = \exp\left[\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right] \quad (15)$$

2.7.1 – REAÇÕES DE FORMAÇÃO DOS REFRAATÓRIOS

Este tópico discute sobre aspectos termodinâmicos envolvendo reações de formação de fases de SiC, AlN, Si₃N₄, SiC-AlN e SiC-SiAlON, pelo processo de nitretação. O processamento destes materiais requer conhecimento da termodinâmica que permite verificar a possibilidade da formação ou não dos produtos resultantes da nitretação. Isto é, verificar a estabilidade e espontaneidade em cada sistema de reação.

Do ponto de vista termodinâmico, os sistemas de reações químicas para a formação destes materiais, precisam ser previamente definidos. Em princípio, estes sistemas são ditos abertos visto que se caracterizam por variação de massa durante o processo de

nitretação. Neste trabalho, considera-se como sistema, as matérias-primas envolvidas no processo tais como o alumínio, silício, ligas de alumínio- silício e carbeto de silício. As reações para a formação das fases ligantes a partir destes sistemas se desenvolvem em temperaturas relativamente elevadas, das quais, átomos do nitrogênio gasoso reagem com os elementos metálicos puros, produzindo AlN, Si₃N₄. No caso de SiAlON, ocorre também a reação com o oxigênio.

2.7.2 – REAÇÕES DE FORMAÇÃO DO CARBETO DE SILÍCIO

A reação de formação do carbeto de silício se processa em dois estágios [28, 30], redução da sílica pelo carbono para produzir o silício metálico de acordo com a equação (16) e reação do vapor de silício com o carbono ou o monóxido de carbono para a formação do carbeto de silício conforme a equação (17). A reação total é dada pela equação (18). Segundo Knippenberg [30] a reação para a formação do SiC começa em temperaturas superiores a 1500 °C.



2.7.3 – REAÇÕES DE FORMAÇÃO DO NITRETO DE ALUMÍNIO E DO COMPOSITO

SiC-AlN

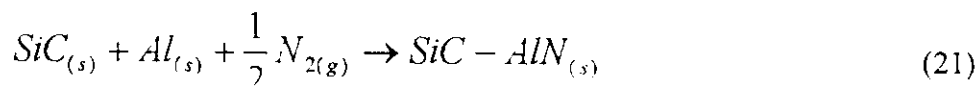
A reação de nitretação direta do alumínio puro para a obtenção do nitreto de alumínio (AlN) se descreve de acordo com a equação (19)



A camada passivante do Al que pode dificultar a formação do AlN é constituída de Al_2O_3 que ocorre segundo a reação abaixo:



A reação química para a formação do composito refratário de carbetto de silicio com fase ligante de nitreto de alumínio é descrita na equação (21):



2.7.4 – REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO NITRETO DE SILÍCIO (Si₃N₄) E DO COMPÓSITO SiC-Si

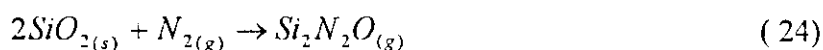
A nitretação direta do silício metálico permite a obtenção de nitreto de silício de acordo com a reação (22):



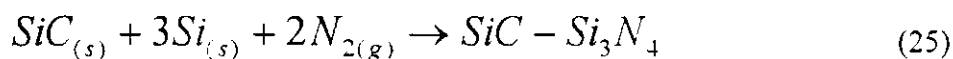
A formação da camada passivante (SiO₂) na superfície do Si que dificulta a reação de formação do Si₃N₄ ocorre como descrito em (23)



Devido a complexidade da reação característica da síntese do Si₃N₄ em virtude da ocorrência de reações intermediárias, fases concorrentes como por exemplo o oxinitreto de silício são prováveis a surgir durante o processo. A reação de formação do oxinitreto de silício pode ocorrer como descrito abaixo :



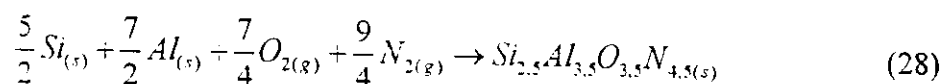
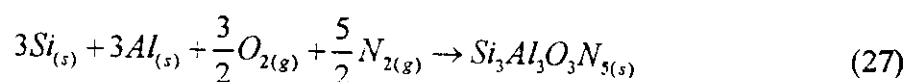
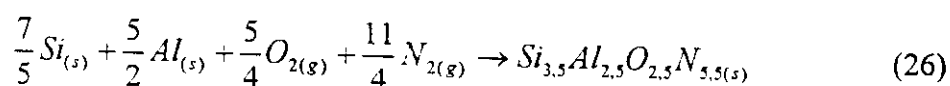
A síntese do composto de carbetto de silício com fase ligante de nitreto ocorre como descrito abaixo.



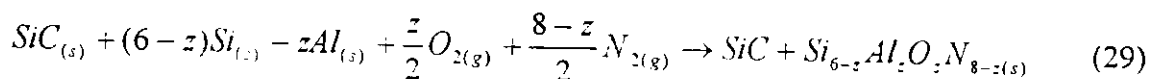
2.7.5 – REAÇÕES DE FORMAÇÃO DO β -SiAlON E DO COMPÓSITO SiC/ β -SiAlON

As equações abaixo descrevem as reações de nitretação das ligas metálicas de alumínio-silício para formação de soluções sólidas do β -SiAlON, dos compósitos correspondentes e das fases concorrentes.

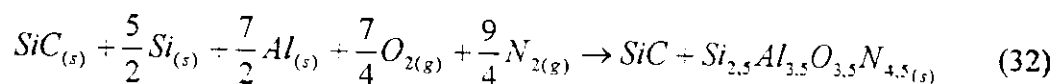
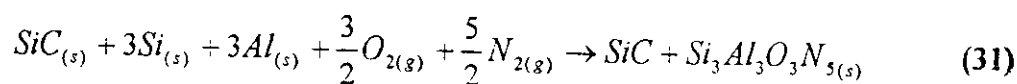
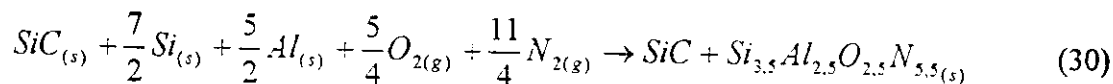
Neste trabalho, o valor do z da fórmula genérica $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ foi assumido como 2,5; 3,0; 3,5. Nestas condições, substituindo respectivamente cada um destes valores na fórmula geral, descreve-se as reações correspondentes à formação das diferentes soluções sólidas do β -SiAlON, em equilíbrio termodinâmico como descrito a seguir :



A fórmula global para a formação do carbeta de silício com fase ligante de β -SiAlON com distintas composições pode ser representada como :



Considerando-se as equações (26) à (28), as reações químicas para a formação dos compósitos estudados podem ser descritas como :



2.8- CINÉTICA DE REAÇÃO

A reação de nitretação é controlada por difusão. Para que a reação de nitretação ocorra é necessário que as variáveis do processo sejam rigorosamente controladas. A pressão, temperatura e o tempo de nitretação constituem o conjunto das principais variáveis. O controle destas variáveis favorece a quebra da camada passivante, deixando as superfícies dos elementos metálicos expostas ao nitrogênio, facilitando a nitretação [107, 108].

Na seção anterior, foram tratadas equações de reações que expressam relações exclusivamente termodinâmicas, através da energia livre, indicando apenas o sentido pelo qual a reação ocorre espontaneamente. Para a energia livre, importarão apenas os estados inicial e final da reação. Porém, dois aspectos complementares e essenciais para o entendimento completo de uma reação e que a termodinâmica não os trata são: a cinética e

o mecanismo de reação [109]. Os três aspectos juntos, termodinâmica, cinética e mecanismo de reação, permitem uma descrição do comportamento global da reação. O processamento e a obtenção dos materiais refratários especiais requer, não só compreensão da termodinâmica, como também conhecimento da evolução da velocidade de reação, do máximo de conversão que se pode obter e dos parâmetros que influenciam o processo. A cinética de reação trata das velocidades envolvidas nos processos físicos e químicos. Isto é, transferência de massa e calor, dependentes das variáveis acima mencionadas, inclusive a composição do sistema, tamanho de partículas, composição do gás. Essa transformação envolve fenômenos de difusão, rearranjo dos átomos do sistema, transferência de energia, nucleação e crescimento e cristalização. Em princípio, todas as reações químicas se processam num tempo finito, que pode se estender até por períodos muito longos para alcançar o equilíbrio. O mecanismo de reação fornece detalhes sobre as etapas que devem ser levadas a cabo para a obtenção de produtos da reação. Trata-se então do caminho para se chegar ao equilíbrio [43, 110, 111].

2.9- PROCESSAMENTO DE PÓS POR "MECHANICALL ALLOYING"

"Mechanical Alloying" é o termo utilizado para descrever a técnica de processamento de pós por moinhos de bolas de alta energia [112-114]. Para as investigações em escala laboratorial, moinhos de bolas de alta energia do tipo planetário, vibratório, e atritor são comumente empregados na moagem de alta energia. Os moinhos de bolas horizontais de baixa energia são de uso prático na produção de pós em larga escala industrial. O uso deste tipo de moinho requer longos tempos de processamento [115].

Durante a moagem para a síntese dos pós distintas forças podem atuar sobre o material como : impacto, atrito, cisalhamento e compressão [116]. O princípio da moagem tem sido baseado na transferencia da energia cinética das esferas que se movimentam à altas velocidades, provocando-se colisões entre si e partículas do pó. Os efeitos da moagem sobre as partículas incluem: redução do tamanho de partículas, variação da forma, **reação** no estado solido, aglomeração, crescimento em tamanho, mistura no estado sólido, homogeneização de dois ou mais materiais de espécie diferentes e alteração das propriedades dos mesmos. A figura 14 (a) mostra o esquema do moinho do tipo atritor munido de um eixo agitador vertical que tem braços (aletas) horizontais responsáveis pelo movimento aleatório entre bolas e material em processamento, como é ilustrado na figura 14(b).

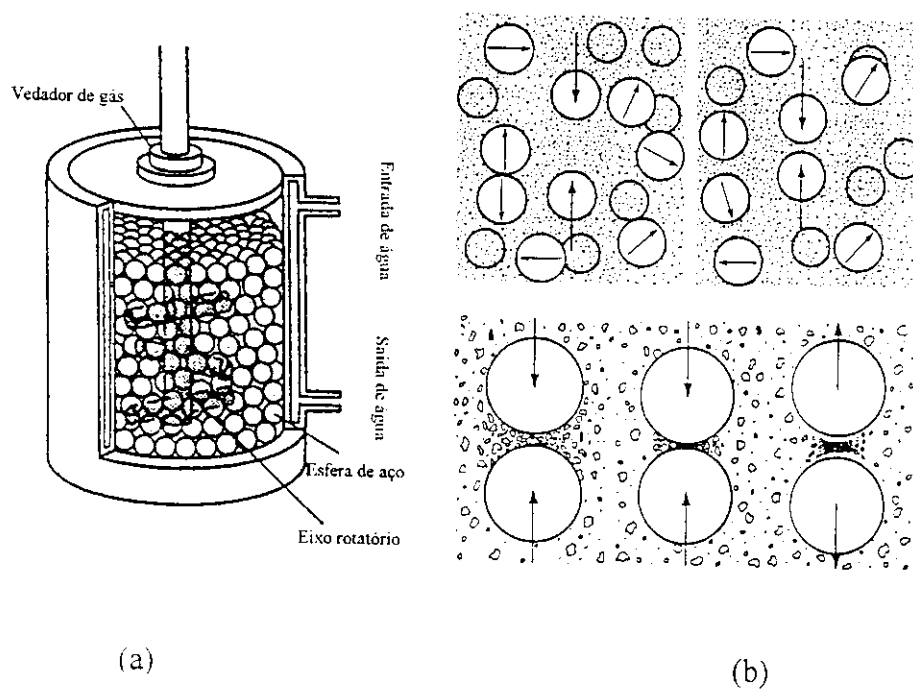


Figura 14 - Representação esquemática (a) do moinho do tipo atritor (b) mecanismo de movimentação das esferas durante o processo de alta energia

O "mechanical alloying" produz íntima mistura de pós dos componentes elementares a partir do processamento em moinho de alta energia. Em moagem de partículas cerâmicas com metálicas, as cerâmicas são geralmente cravadas no metal base, as partículas de metal base-reforço são prensadas entre si por ação de esferas, promovendo a moagem e uma distribuição uniforme do reforço. A homogeneização da fase cerâmica na matriz metálica se dá através de repetidas etapas onde ocorre deformação do pó metálico, soldagem, fragmentação, cominuição e o cravamento da fase cerâmica figura 16. As partículas de reforço estão sempre situadas nas interfaces onde há a soldagem entre as partículas metálicas

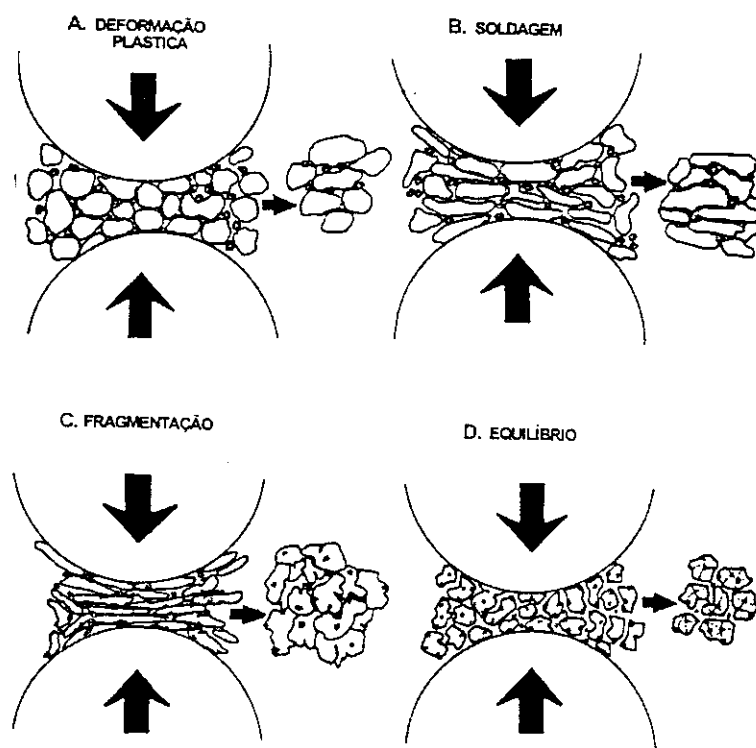


Figura 16 - Fases do processamento de um composto por "mechanical alloying" (após a deformação plástica (A), ocorre ciclos de soldagem-fratura (B-C) até a estrutura chegar ao equilíbrio [120])

Quando os materiais de partida forem pós ou mistura de pós elementares, química e estruturalmente similares, serão produzidos pós ou ligas com microestrutura ultrafina. Em metais dúteis, o processo de formação de liga inicia-se com a formação de estruturas multicamadas, onde os metais que compõe a mistura se encontram em camadas alternadas, cuja espessura tende a se reduzir continuamente com o aumento da deformação plástica [112, 114]. A espessura das camadas diminui a tal ponto que há a formação da liga devido à interdifusão ativada pelo aumento da temperatura e por defeitos gerados na deformação mecânica dos pós.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – MATERIAIS

As matérias primas utilizadas no trabalho foram os pós comerciais de α -SiC (CASIL S.A.) de diferentes granulometrias, Si metálico (LIASA), Al metálico (Belgo Brasileira S.A.) e misturas do pó de alumínio-silício com diferentes composições. O material de partida foi caracterizado por análise química, sedigrafia, BET, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX).

3.2 – MÉTODOS

3.2.1 – ANÁLISE TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO

Os cálculos termodinâmicos foram desenvolvidos neste tópico, considerando-se as condições experimentais adotadas neste trabalho (temperatura de nitretação de 1400 °C (1673 K) e pressão normal de 1 atm). Considera-se também que as fases ou compósitos produzidos são puros e que o equilíbrio dos sistemas de reações estudados ocorrem com um mol do material produzido. A variação da energia livre de Gibbs no equilíbrio é descrita como ilustrado na equação (8) capítulo 2.

A energia livre padrão (ΔG°) da formação do AlN e SiAlON foi determinada usando-se o sistema de banco de dados thermo-calc [121], nas condições de pressão normal de 0,1 MPa e temperatura 1673 K, que foram as condições para a síntese dos

compósitos estudados. Alguns valores de (ΔG°) foram calculados nas mesmas condições a partir das expressões analíticas determinadas experimentalmente [105]. Uma vez conhecidos os valores da energia livre padrão (ΔG°), calcula-se a energia livre (ΔG) de cada reação de nitretação dos sistemas estudados.

3.2.1.1 – DETERMINAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS PARA A FORMAÇÃO DE AlN

A reação de nitretação do alumínio puro para a formação de um mol do nitreto de alumínio puro à temperatura de 1673K (1400 °C) e à pressão normal de 1 atm é .



A variação da energia livre de Gibbs para a formação do produto de reação é determinada como :

$$\Delta G_{AlN,1673K} = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\frac{a_{AlN}}{a_{Al} \cdot p_{N_2}^{1/2}} \right] \quad (34)$$

onde : ΔG : variação da energia livre de Gibbs para a reação

ΔG° : variação da energia livre padrão para a formação do AlN

R : constante dos gases

T : temperatura de reação

a_{AlN} : atividade para formação de um mol de AlN

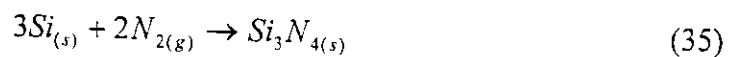
a_{Al} : atividade do alumínio metálico puro na reação

p_{N_2} : pressão de nitrogênio

Como o AlN e Al são puros, adotando o critério de equilíbrio, ocorre que $\Delta G = \Delta G^\circ$, onde o valor de $\Delta G = -197,02$ kJ para a temperatura de 1673 K [121-123].

3.2.1.2 – DETERMINAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS PARA A FORMAÇÃO DO Si_3N_4

A equação para a nitretação do silício puro para produzir um mol de Si_3N_4 puro a pressão atmosférica e a temperatura de 1673 K (1400 °C) é mostrada a seguir.



A energia livre para a reação de formação do nitreto de silício à 1673 K foi determinado como :

$$\Delta G_{Si_3N_4, 1673K} = \Delta G_{Si_3N_4, 1673K}^\circ + RT \ln \left[\frac{a_{Si_3N_4}}{(a_{Si})^3 * (p_{N_2})^2} \right] \quad (36)$$

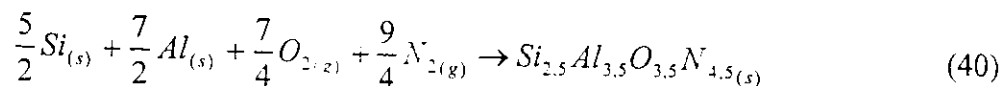
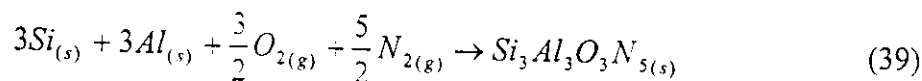
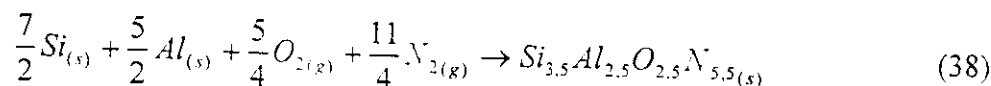
A variação da energia de Gibbs padrão para a formação de Si_3N_4 no intervalo de temperatura de 298K à 1686K [105], é determinada conforme descrito em (37).

$$\Delta G_{Si_3N_4}^\circ = -177000 - 5,76T \log T + 96,3T \text{ (cal)} \quad (37)$$

O valor de $\Delta G^\circ_{Si_3N_4, 1673K}$ foi determinado como $-196,45$ kJ [105]. Considerando-se que o silício e Si_3N_4 são puros e a pressão atmosférica de 1 atm, a equação (36) se reduz a $\Delta G = \Delta G^\circ$.

3.2.1.3 – DETERMINAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS PARA A FORMAÇÃO DE $SiAlON$

Considere-se as equações (38) à (40), suas respectivas energias livres de Gibbs podem ser determinadas como descrito em (41) à (43)



Para a equação (38) ocorre:

$$\Delta G_{SiAlON, 1673K} = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\frac{a_{Si_{3,5}Al_{2,5}O_{2,5}N_{5,5}}}{a_{Si}^{7/2} \cdot a_{Al}^{5/2} \cdot P^8} \right] \quad (41)$$

para a equação (41) tem-se que:

$$\Delta G_{SiAlON, 1673K} = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\frac{a_{Si_3Al_3O_3N_5}}{a_{Si}^3 \cdot a_{Al}^3 \cdot P^8} \right] \quad (42)$$

Para a equação (42) vem que:

$$\Delta G_{SiAlON, 1673K} = \Delta G^{\circ} + RT \ln \left[\frac{a_{Si_3,5Al_3,5O_4,5N_{4,5}}}{a_{Si}^5 \cdot a_{Al}^7 \cdot P^8} \right] \quad (43)$$

Os valores da energia livre padrão para a formação de cada tipo do β -SiAlON foram determinados respectivamente como $\Delta G = -247$ kJ, $\Delta G = -244,5$ kJ e $\Delta G = -230,8$ kJ. A figura 17 mostra a variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para diferentes fases.

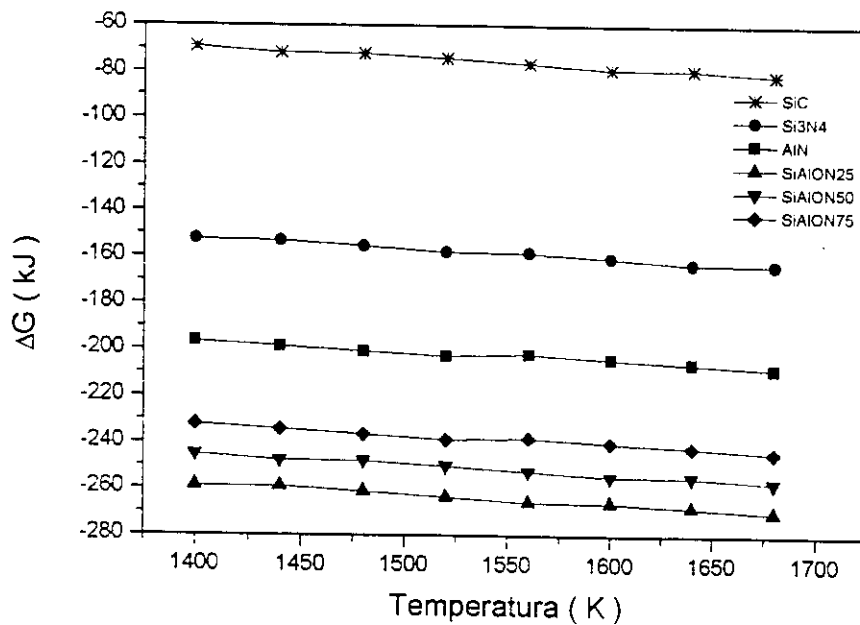


Figura 17 - Variação da energia livre de SiC, Si₃N₄, AlN e SiAlONs

3.2.2 – PREPARAÇÃO DE MISTURAS DO PÓ DE ALUMÍNIO-SILÍCIO

Pós de alumínio e silício foram usados para a preparação de misturas do pó alumínio-silício. As misturas com composições diferentes (tabela 2) foram preparadas

9:1 entre as bolas e o material. A moagem dos pós foi realizada em moinho de bolas de alta energia do tipo atritor por 15 horas sob atmosfera de nitrogênio. As misturas obtidas deste processo foram caracterizadas por análise granulométrica em Sedígrafo modelo 5100 da micrometrics; microscopia eletrônica de varredura (MEV), modelo XL30 da philips e difração de raios X (DRX) em difratômetro 2000 modelo rigaku DMAX, com radiação $CuK\alpha$.

Tabela 2 - Composições dos pós de alumínio-silício processados por moinho de alta energia

Mistura	Si (% peso)	Al (% peso)
1	25	75
2	50	50
3	75	25

3.2.3 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA NITRETAÇÃO

Pó comercial de carbeto de silício com distribuição de tamanho de partículas da ordem de 21 a 3360 μm , foram misturados com os pós de silício (Si), alumínio (Al) e pós processados por “mechanical alloying” de Al-25%Si, Al-50%Si e Al-75%Si. Todas as composições das misturas do material de partida foram formuladas com 75% SiC e 25% (Si, Al, Al-25%Si, Al-50%Si, Al-75%Si) em peso como indicado na tabela 3. Definiu-se desta forma cinco composições distintas, onde a mistura de cada composição foi homogeneizada na presença de resina fenólica em moinho de bolas por 30 minutos. Após homogeneização, corpos de prova em forma cilíndrica de 25 mm de diâmetro e 11 mm de altura, foram conformados por prensagem uniaxial e isostática à frio, utilizando-se pressões de 150 MPa e 200 MPa respectivamente. As medidas de densidade à verde foram realizadas pelo método geométrico.

Tabela 3 - Composições das misturas iniciais dos compósitos

Composições (% peso)	SiC	Si	Al	Al-25Si	Al-50Si	Al-75Si
SiC-Si	75	25				
SiC-Al	75		25			
SiC-(Al-25Si)	75			25		
SiC-(Al-50Si)	75				25	
SiC-(Al-75Si)	75					25

3.2.4 – NITRETAÇÃO

As reações de nitretação para formação das fases ligantes (Si_3N_4 , AlN e SiAlON) foram estudadas por meio de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG). A síntese dos compósitos refratário foi desenvolvida em forno de resistência de grafite sob atmosfera controlada de nitrogênio (0,1 MPa). A velocidade de aquecimento foi de 20°C/min até 1000°C, seguida de 10°C/min até 1400°C, permanecendo nesta temperatura por 8 horas.

3.2.5 – PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE MICROESTRUTURAL

As amostras para observação microestrutural foram preparadas empregando-se o procedimento ceramográfico usual. Inicialmente, as amostras foram cortadas com o auxílio do aparelho ISOMET2000, munido de um disco de diamante com velocidade de rotação regulável. Após corte, as amostras foram embutidas em resina acrílica. As superfícies expostas das amostras embutidas foram desbastadas com pastas de carbetto de silício de

600 e 1000 μm . seguida de polimento usando pasta de diamante de 15 e 6 μm . Finalmente as amostras foram imersas em banho de ultrasom para a lavagem e depois secas. As amostras para a análise por difração de raios X foram simplesmente cortadas com disco de diamante, permitindo-se obter uma superfície plana com dimensão adequada para as análises.

3.2.6 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A caracterização microestrutural dos compósitos refratários obtidos pelo processo de nitretação, foi feita por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se o microscópio Philips modelo XL30; espectrôscopia de energia dispersiva (EDS), realizada em EDAX DX-Auto acoplado ao microscópio, espalhamento de energia por raios X realizada em paralelo com MEV e microscopia ótica. As fases do material resultante da queima foram identificadas pelo método de difração de raios X. Para esta análise, usou-se o difratômetro Rigaku DMAX 2000. Foi utilizado ângulo de 2θ na faixa variando de 20° a 70° , velocidade angular de $2^\circ/\text{min}$, abertura de fendas de 3mm e radiação $\text{CuK}\alpha$.

Para a determinação da composição de $\beta\text{-SiAlON}$, realizou-se refinamento dos parâmetros de rede a partir dos dados de DRX. A indexação dos picos das fases com estrutura hexagonal de $\beta\text{-SiAlON}$, foi feita por comparação dos dados experimentais de cada amostra com os valores observados na ficha 36-1999 da JCPDS. Os valores de 2θ experimental e os correspondentes planos (hkl) foram utilizados para a determinação dos parâmetros de rede, com a ajuda de programa de computação [124]. Baseado em dados da literatura [25-27], para a dimensão da célula unitária de $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ em função da composição da solução e considerando-se os parâmetros de rede calculados, foi possível

definir o valor do coeficiente z da fórmula genérica das soluções do β -SiAlON. Os valores dos parâmetros de rede de cada composição e os respectivos coeficientes de z estão reunidos no apêndice 1.

3.2.7 – ESTUDO DE NITRETAÇÃO ATRAVÉS DA ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A nitreção direta do silício, alumínio e misturas de alumínio-silício selecionadas no trabalho, foi estudada utilizando-se o analisador térmico da NETZSCH Instrument modelo FDATA 409/c/7/E. O estudo das reações de nitreção de cada amostra, foi realizado em atmosfera controlada de nitrogênio, com velocidade de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$. até 900°C , em seguida de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. de 900°C até 1400°C , permanecendo nesta temperatura por 4 horas e com resfriamento de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A análise termogravimétrica foi utilizada para determinar o ganho de massa do material.

Para a mistura Al-50%Si realizou-se análises de ATD com variação na velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1400°C . Após patamar de 4 horas, o resfriamento foi feito a $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Posteriormente, determinou-se a energia de ativação para formação da fase β -SiAlON. Também realizou-se os mesmos procedimentos para o silício e alumínio metálicos, para a obtenção de Si_3N_4 e AlN.

3.2.8 – DETERMINAÇÃO DE ALGUMAS PROPRIEDADES

3.2.8.1 – ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO

As amostras nitretadas foram recortados em forma de barras e polidas em todas as faces usando-se pastas diamantadas de 15 e 6 μm . Após todo o procedimento ceramográfico, as barras foram medidas para determinar a área de superfície e o peso inicial de cada peça.

O comportamento de oxidação foi estudado sob condições isotérmicas por 32 horas à temperaturas de 1200 °C, 1300 °C e 1400 °C. As amostras foram oxidadas ao ar em forno tubular Bloomfield programável. As barras de cada composição foram colocadas em navicula de alumina e introduzida na zona mais quente, após o forno ter atingido estas temperaturas de oxidação. Para a retirada das amostras, após cada estágio de oxidação, foi utilizado um fio de platina conectado na extremidade da navicula. Para cada temperatura de oxidação, foi medido o ganho de massa das amostras após de 1, 2, 4, 8, 16 e 32 horas.

3.2.8.2 – DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE E POROSIDADE APARENTE

A densidade aparente das amostras foi determinada pelo método de Archimedes utilizando-se balança analítica. Para cada amostra foi feita 5 medições da massa seca (M_s), massa úmida (M_u), massa imersa (M_i) e tirado o valor médio. As medidas de massa úmida e massa seca foram feitas após fervura da amostra em água destilada por 2 horas.

A expressão matemática abaixo foi usada para o cálculo da densidade aparente.

$$\rho_a = \frac{M_s}{M_u - M_i} \cdot \rho_{H_2O} \quad (44)$$

Onde

ρ_a : densidade aparente

M_s : massa seca

M_u : massa úmida

M_i : massa imersa

ρ_{H_2O} : densidade da água

Outro fator importante é a determinação da porosidade aparente que foi caracterizada pela mesma técnica de imersão em água, em paralelo com as medidas da densidade aparente. Para o cálculo da porosidade, utilizou-se a fórmula seguinte:

$$\varepsilon_a = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \cdot 100\% \quad (45)$$

3.2.8.3 – DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO

A resistência à flexão foi medida em uma máquina universal Instron, usando-se o teste clássico de três pontos de acordo com a norma [125] e aplicação de carga de 0,2mm/min. Cinco corpos de prova de cada composição estudada, foram preparados em forma de barra com dimensões de 12x12x60 mm³. Estas barras tiveram suas superfícies previamente retificadas para eliminar defeitos tais como trinca, ranhuras ou qualquer outro tipo de imperfeição superficial. A figura 18 mostra o esquema de preparação de superfície

dos corpos de prova e o teste de resistência mecânica à flexão pode ser realizado em três pontos. A figura 19 ilustra o esquema do teste em três pontos.

(46)

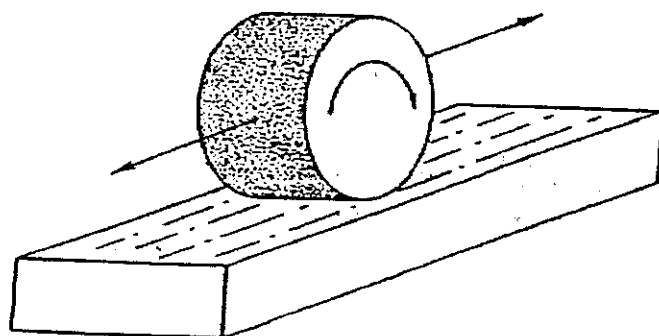


Figura 18 - Retificação da superfície paralela ao eixo longitudinal da amostra

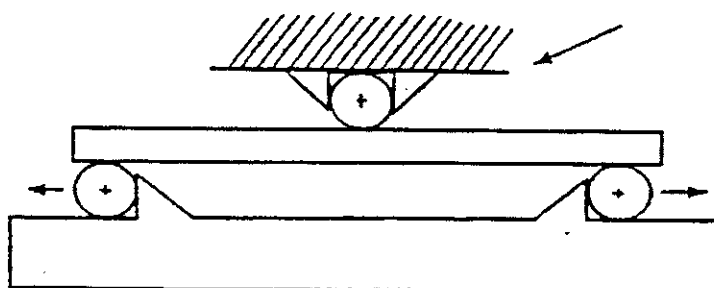


Figura 19 - Esquema representativo da configuração em três pontos

3.2.8.4 – DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA

O coeficiente de expansão térmico (α) foi medido em um dilatômetro da NETZSCH modelo 402 E/7. As amostras em forma de barras retangulares foram preparadas com superfícies planas, paralelas entre si e perpendiculares ao comprimento. As medidas do coeficiente de expansão térmico foram feitas com velocidade de aquecimento de 2 °C/min. até 1400 °C sob atmosfera controlada de nitrogênio. A velocidade de resfriamento foi de 2 °C/min.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Na figura 20 estão apresentados os resultados de análise por difração de raios X das misturas do pó de composição Al-75%Si, Al-50%Si e Al-25%Si moídos por 15h. Os difratogramas indicam a presença do silício e alumínio, não apresentando características de ligas. As figuras 21 à 27 mostram as micrografias obtidas por MEV dos pós de Si, Al, SiC e das misturas de pó de alumínio-silício. Estas misturas de Al-Si mostram partículas agregadas, aglomeradas e deformadas. Originalmente, o pó de alumínio mostra partículas com aspecto alongado. A distribuição do tamanho de partículas do material de partida, obtida por sedigrafia de raios X é mostrada nas figuras 28 à 32. Os resultados indicam que, misturas do pó de alumínio-silício obtido por moagem de alta energia por 15 horas, têm valores do diâmetro médio significativamente reduzido, comparados com os valores dos pós de partida (silício e alumínio). A tabela 4 mostra os valores da densidade teórica e valores obtidos por análise sedigráfica e por caracterização da área de superfície (BET), dos pós de Al e Si e misturas dos pós de Al-Si de diferentes composições. A tabela 5 apresenta os resultados de análise química das impurezas metálicas dos pós de partida.

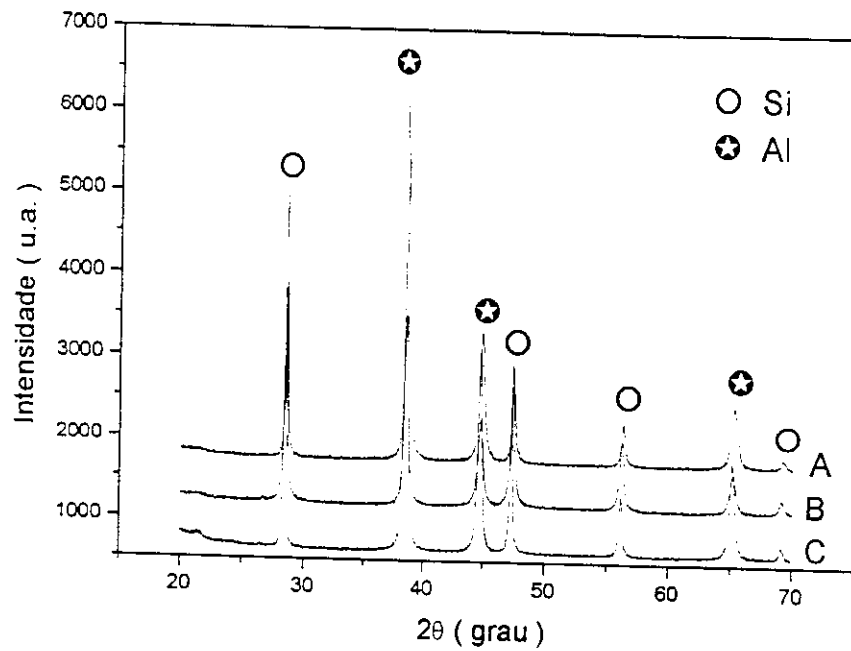


Figura 20 - Difratograma de raios X do pó de alumínio-silício moídas por 15h (A: Al-75%Si ; B: Al-50%Si ; C: Al-25%Si)

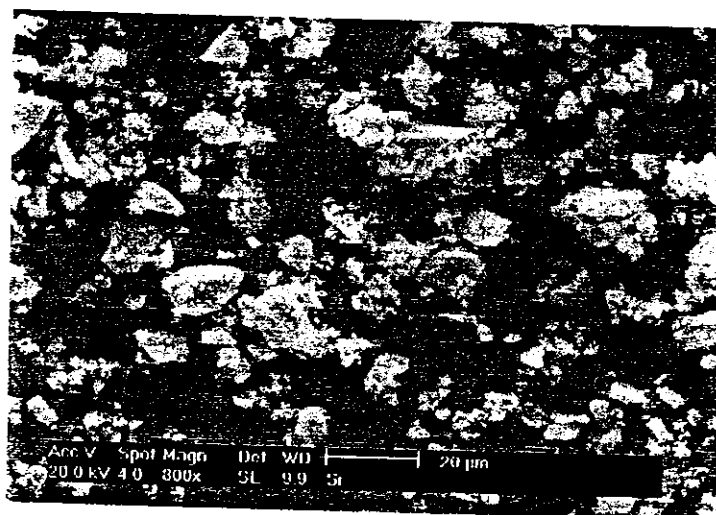


Figura 21 - Micrografia por MEV do pó de silício

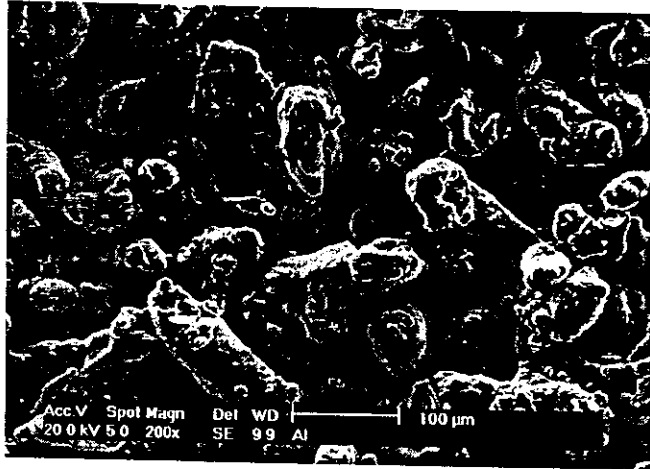


Figura 22 - Micrografia do pó de alumínio



Figura 23 - Micrografia do pó de carbeto de silício

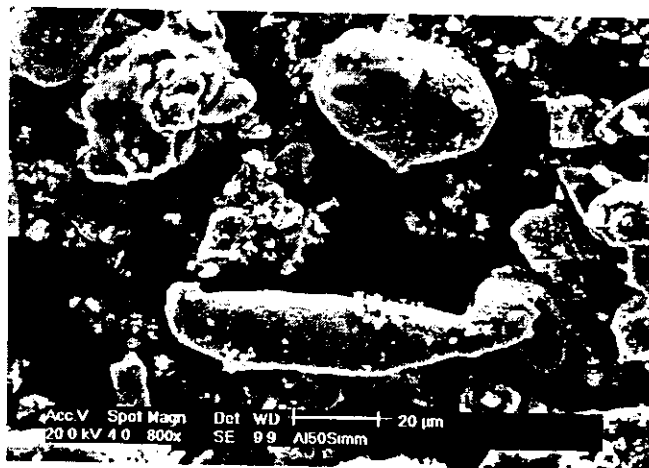


Figura 24 - Micrografia da mistura simples de pó de Al-50%Si antes da moagem de alta energia

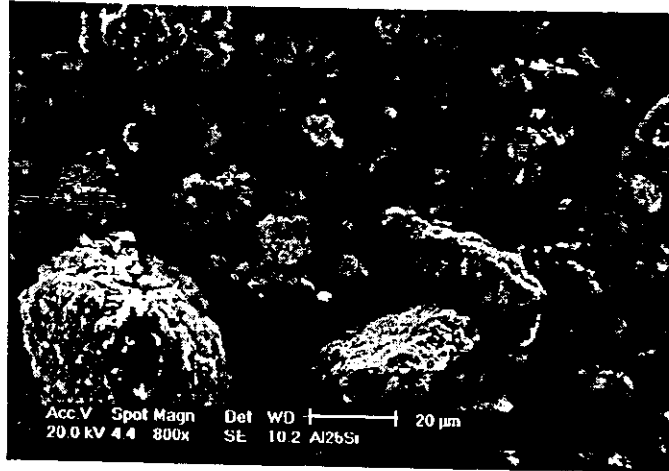


Figura 25 - Micrografia por MEV do pó Al-25%Si moído por 15h

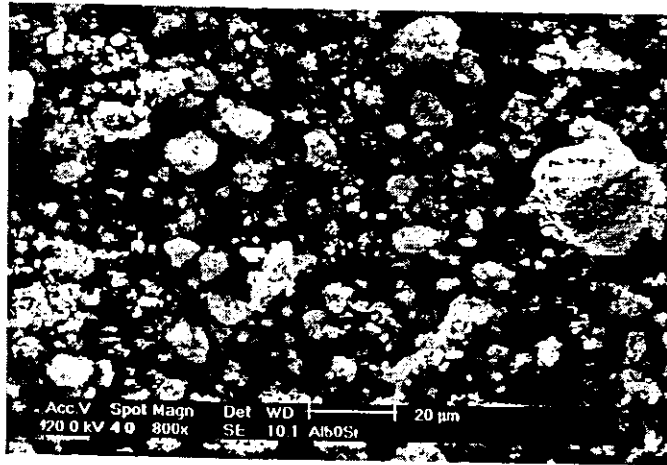


Figura 26 - Micrografia por MEV do pó Al-50%Si moído por 15h

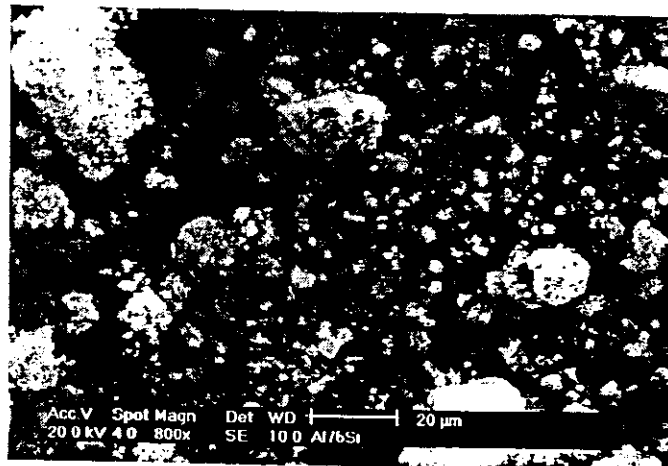


Figura 27 - Micrografia por MEV do pó Al-75%Si moído por 15h

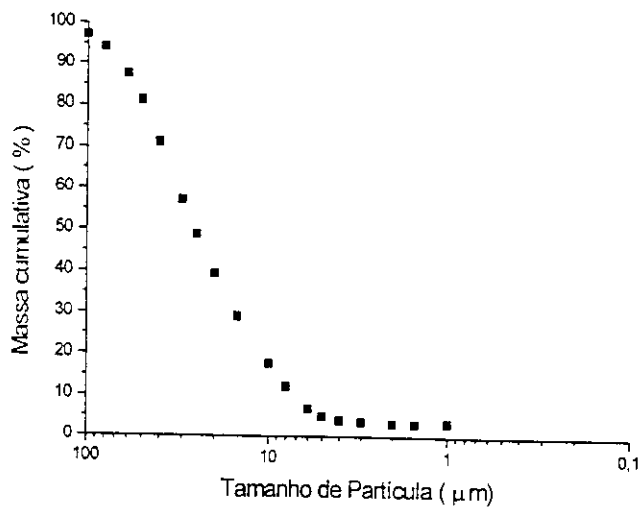


Figura 28 - Curva de distribuição de partículas do pó de silício

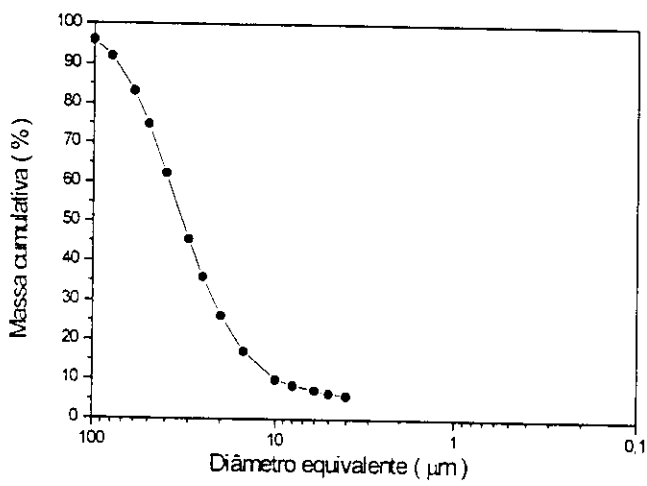


Figura 29 - Curva de distribuição de partículas do pó de alumínio

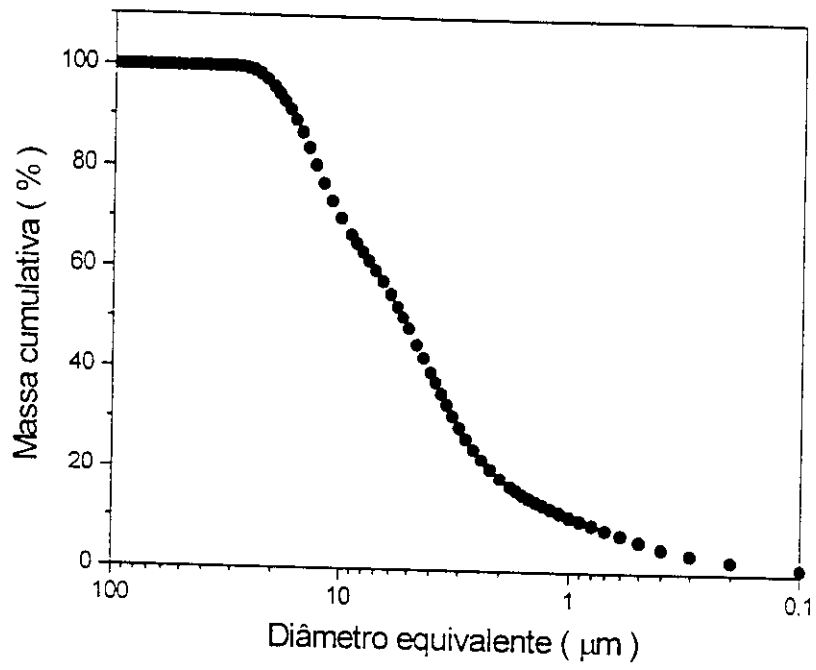


Figura 30 - Curva de distribuição de partículas do pó de Al-25%Si moido por 15h

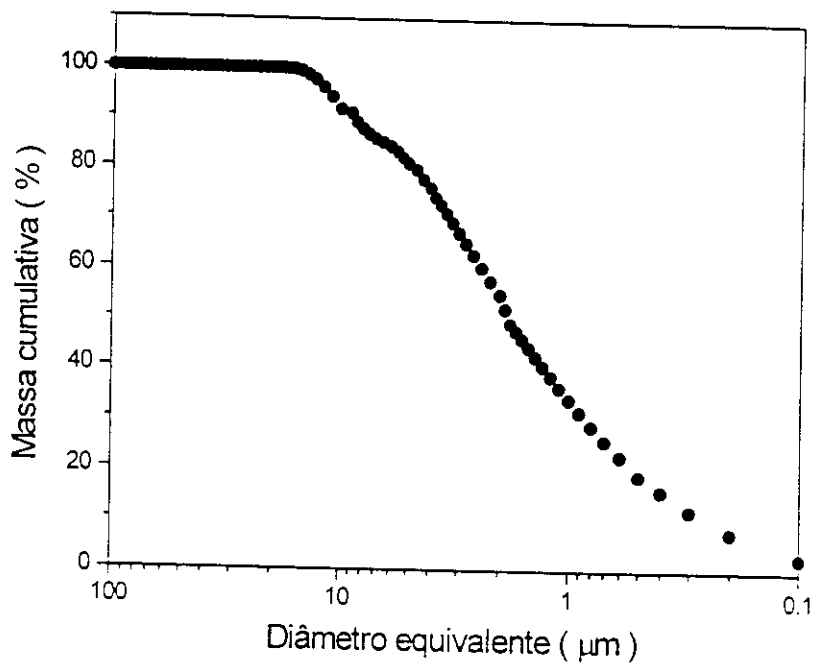


Figura 31 - Curva de distribuição de partículas do pó de Al-50%Si moido por 15h

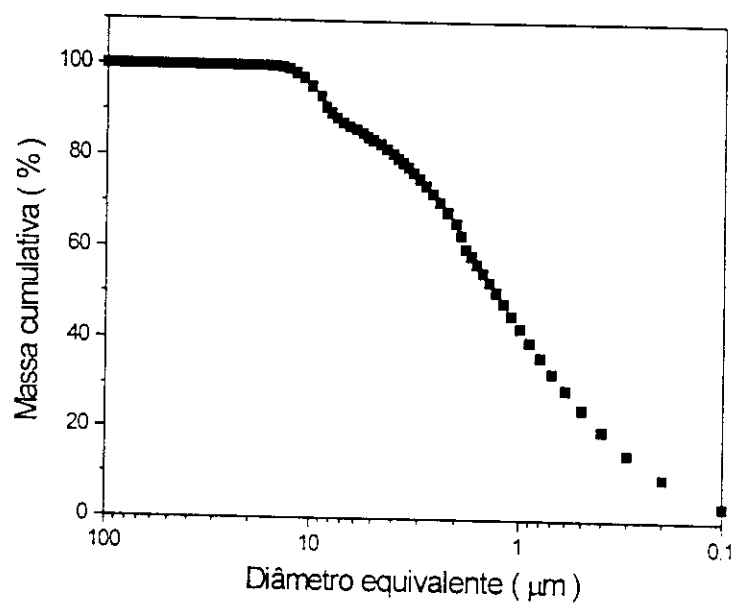


Figura 32 - Curva de distribuição de partículas do pó de Al-75%Si mido por 15h

Tabela 4 - Valores de densidade, tamanho médio de partículas e área específica dos pós utilizados

Pó de partida e misturas do pó Al-Si obtido por M.A.	Densidade teórica $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$	Sedigrafia	BET
		D (μm)	S $\left(\frac{m^2}{g}\right)$
Al	2,7	35	0,3
Si	2,3	25	1,7
Al-25%Si	2,6	5	1,5
Al-50%Si	2,5	2	7,3
Al-75%Si	2,4	2	95

Tabela 5 - Análise química dos pós de alumínio, carbeto de silício e silício

Impurezas dos elementos	Al (%)	SiC (%)	Si (%)	Al-25 (%) Si	Al-50 (%) Si
Cd	0,0001	0,06	-	-	-
B	0,0003	0,01	0,0039	-	-
Fe	0,01	0,05	0,392	0,78	0,86
Cr	0,001	0,0045	-	0,181	0,019
Ni	0,003	0,008	0,0059	0,194	0,0179
Zn	0,015	0,15	-	0,451	0,0319
Si	0,02	0,0015	-	-	-
Mn	0,004	0,03	0,049	0,181	0,0157
Mg	0,001	0,0045	0,0196	0,249	0,009
Pb	0,005	0,0045	0,0392	0,148	0,008
Sn	0,0003	0,003	-	-	-
Bi	0,00005	0,0015	-	-	-
V	0,002	0,003	0,0045	-	-
Cu	0,006	0,004	0,0157	0,11	0,11
Na	0,008	-	-	-	-
Ga	0,004	0,0015	-	0,114	0,0074
Ca	0,002	0,05	0,1568	-	-
Sb	0,0005	0,004	-	-	-
Ti	0,002	0,0015	0,1176	-	-
S	-	-	-	0,3	0,0267
P	-	-	-	0,73	0,68

4.2 - ANÁLISE TÉRMICA

Os resultados de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica da nitretação das partículas do pó obtido via "mechanical alloying" e nitretado à 1400 °C,

podem ser vistos nas figuras 33 a 38. Os resultados de análise térmica diferencial mostram que, com aumento do teor do silício na mistura do pó, varia o ponto de fusão de cada composição e a temperatura de nitretação. A razão para isso se deve provavelmente a presença de impurezas metálicas do pó de partida e impurezas introduzidas durante a moagem de alta energia. Os contaminantes como por exemplo, o ferro com teor de 0,78% e 0,86 % e o fosforo com 0,73% e 0,68%, presentes respectivamente nas misturas de pós de Al-25%Si e Al-75%, são responsáveis em baixar o ponto de fusão destes pós e como também a temperatura de nitretação. O efeito destas impurezas também foi observado por outros pesquisadores [126].

Outra possível influência da redução na temperatura de nitretação, pode estar associada a redução do tamanho de partículas dos pós de partida, principalmente do silício metálico, após moagem, o que provoca um aumento da reatividade pelo aumento de superfície de reação.

No termograma do pó de Al-25%Si mostrado na figura 33, observa-se um pico endotérmico na temperatura de 580°C, atribuído a fusão do Al-25%Si. Nota-se um pico exotérmico de baixa intensidade a 740 °C, associado ao início da nitretação devido a formação de núcleos de β -SiAlON. Na temperatura de 910 °C, foi observado um pico exotérmico correspondendo a reação de nitretação máxima das partículas deste pó. Esta afirmação está em concordância com o resultado de análise termogravimétrica mostrado na figura 34 realizada em paralelo com ATD, onde pode ser observado o ganho de massa devido a nitretação na faixa de temperatura do pico exotérmico.

A curva de análise térmica diferencial da mistura do pó de Al-50%Si pode ser vista na figura 35. Nesta figura, o pico endotérmico correspondendo a fusão deste pó, foi observado à 568 °C, portanto, em temperatura inferior a encontrada na amostra Al-25%Si.

bem como a temperatura de nitretação máxima que ocorre em 811 °C. Após o pico endotérmico na temperatura de 568 °C, um pico exotérmico de baixa intensidade pode ser visto na temperatura de 728 °C, atribuído ao início da nitretação das partículas de Al-50%Si, formando núcleos de β -SiAlON. O resultado de análise por difração de raios X, do produto resultante da nitretação deste pó até 580 °C é mostrado na figuras 39, revelando apenas a presença dos elementos da mistura inicial. Para a análise do pó nitretado até 735 °C, o resultado mostrado na figura 40, revela a presença da fase β -SiAlON e de elementos da mistura inicial não nitretados como indicados no difratograma. O pico mais intenso notado à 811 °C é associado a nitretação principal. Na figura 41 é mostrado o difratograma de raios X de Al-50%Si aquecido até à temperatura de 820 °C, mostrando um aumento da intensidade dos picos da fase β -SiAlON, como também mostra os elementos de alumínio e silício metálico não ainda nitretados. O pico observado a 883 °C é provavelmente devido a variação gradativa da composição da fase β -SiAlON. A Figura 42 apresenta o resultado da análise difratométrica do pó de Al-50%Si nitretada até 1400 °C. Este resultado confirma a conversão completa da mistura do pó Al-50%Si em β -SiAlON.

A curva de análise térmica diferencial da liga Al-75%Si é mostrada na figura 37. A reação endotérmica atribuída a fusão de Al-75%Si, foi observada à temperatura de 561 °C. Um leve pico exotérmico de baixa intensidade foi observado a 700 °C devido a formação de núcleos de β -SiAlON, a partir deste pó. O pico exotérmico devido a reação de nitretação máxima ocorre à temperatura de 797 °C. Este pico é atribuído a nitretação para a formação da fase β -SiAlON. O outro pico característico aparece ao longo da curva à temperatura de 920 °C devido a transformação completa de Al-75%Si para a fase β -SiAlON. A Figura 38 mostra a curva termogravimétrica correspondente a nitretação de Al-75%Si.

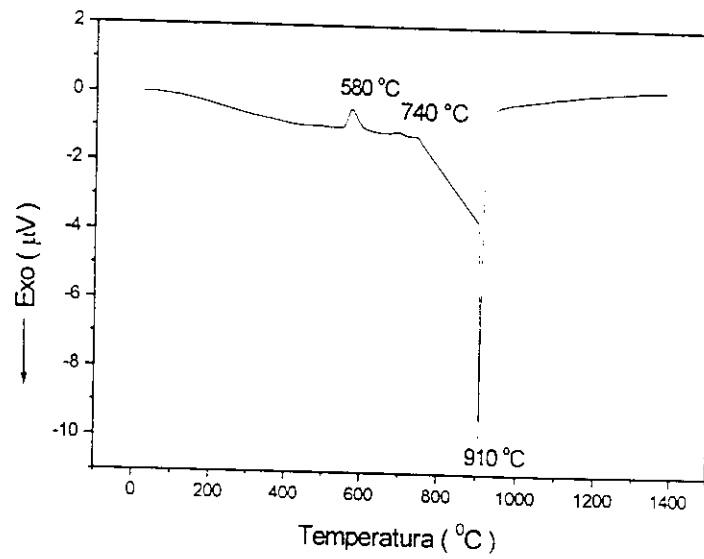


Figura 33 - Curva de ATD da mistura do pó Al-25%Si moído por 15 h e nitretado à 1400 °C

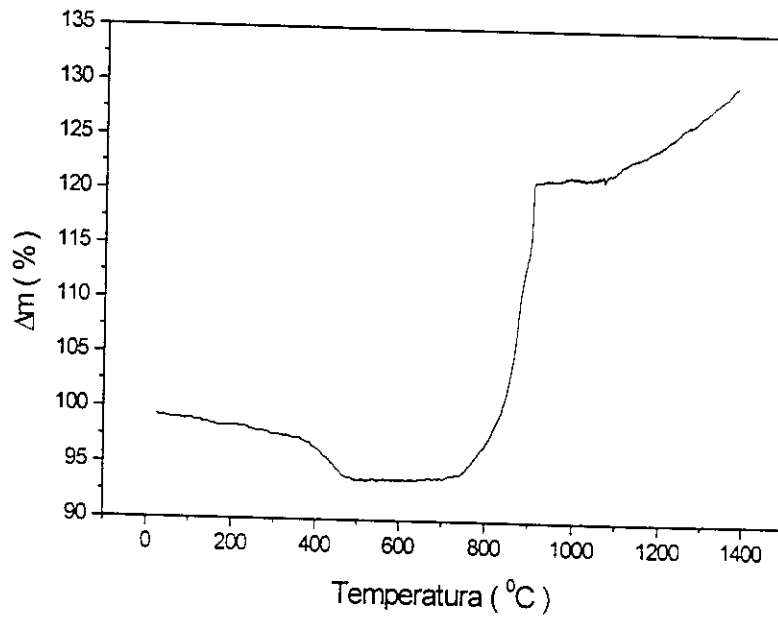


Figura 34 - ATG da mistura do pó Al-25%Si moído por 15 h e nitretado à 1400 °C

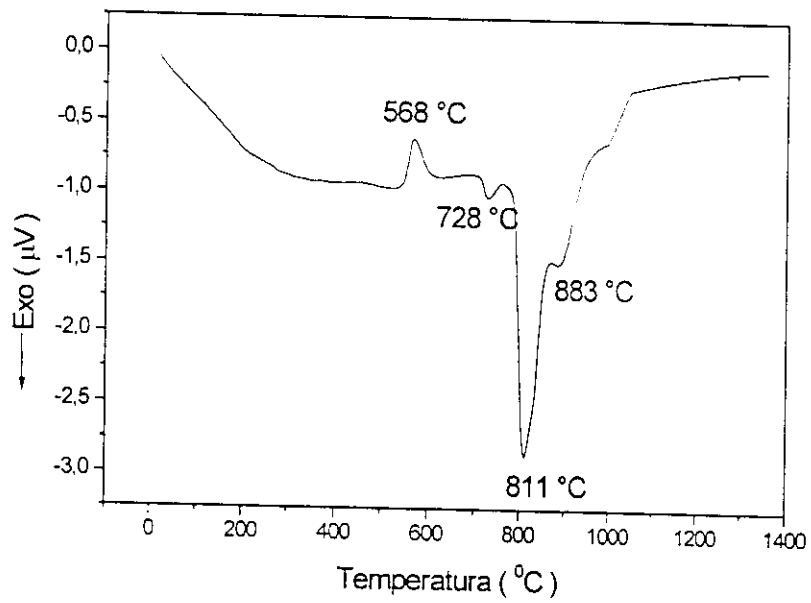


Figura 35 - Curva de ATD da mistura do pó Al-50%Si moído por 15 h e nitretado à

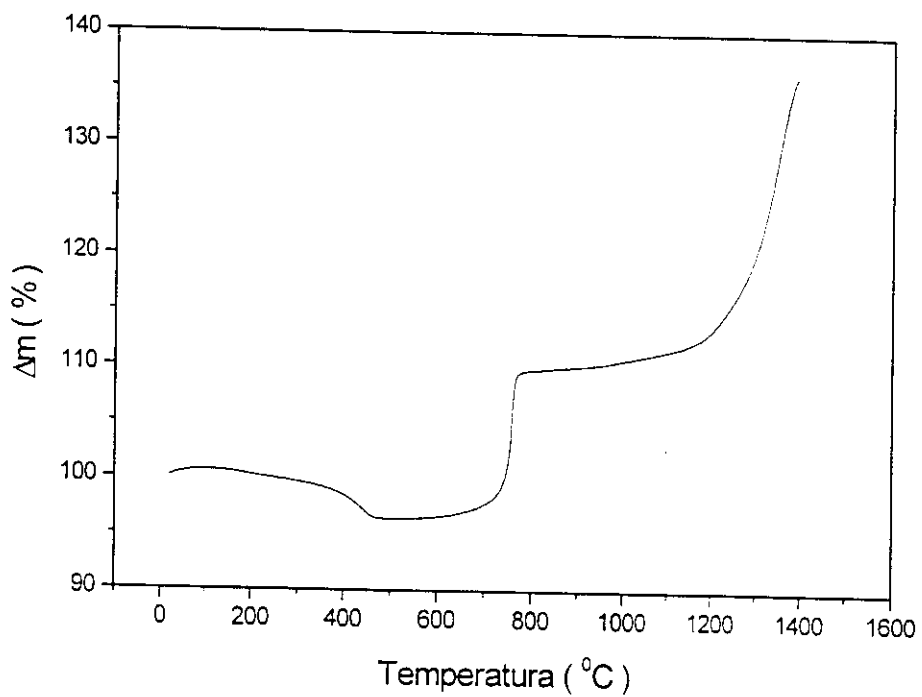


Figura 36 - ATG da mistura do pó Al-50%Si moído por 15 h e nitretado à 1400 $^{\circ}\text{C}$

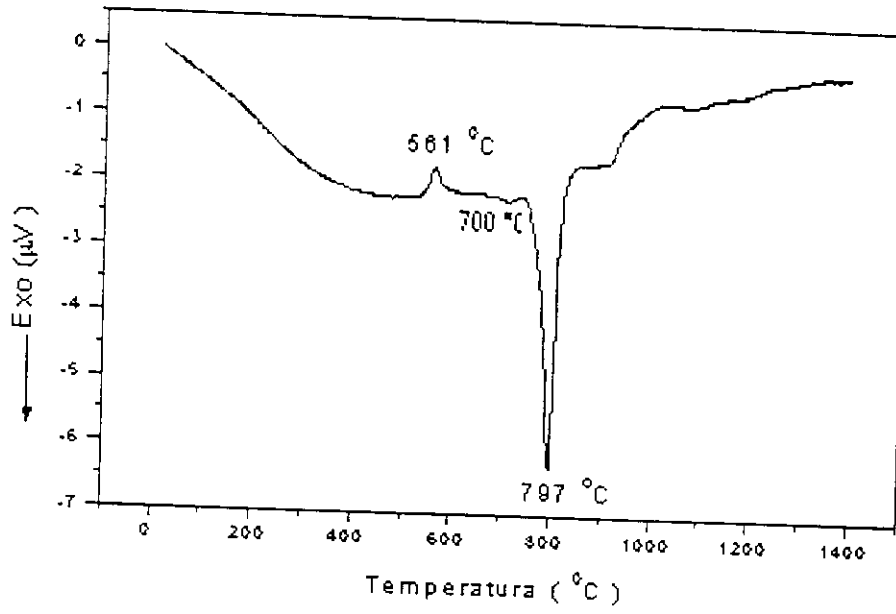


Figura 37 - Curva de ATD da mistura do pó Al-75%Si moído por 15 h e nitretado à 1400 °C

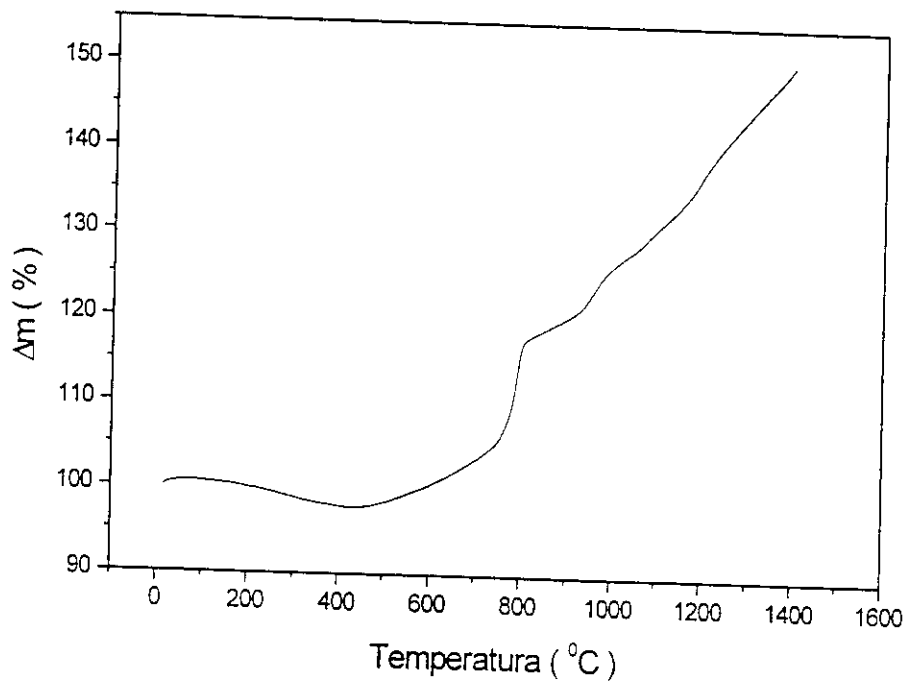


Figura 38 - Curva de ATD da mistura do pó Al-75%Si moído por 15 h e nitretado à 1400 °C

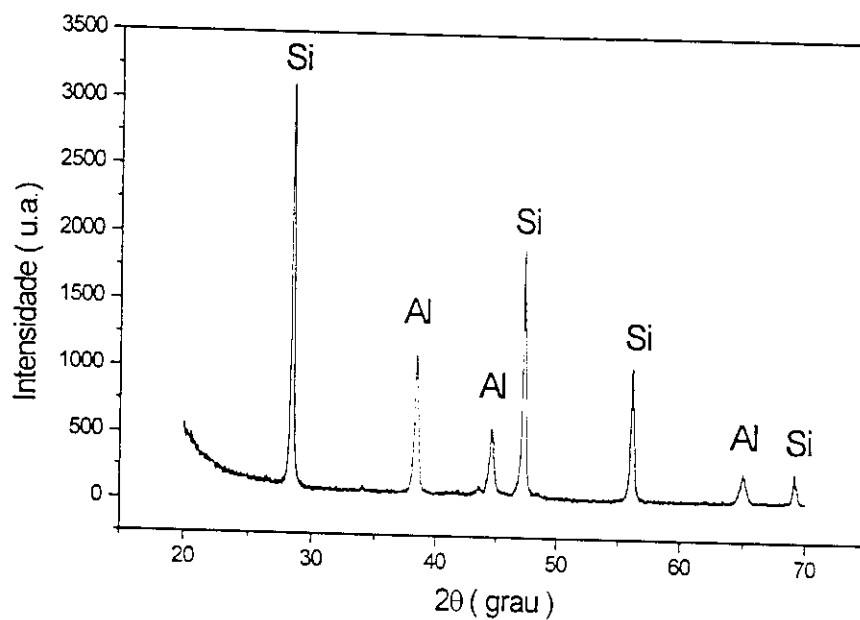


Figura 39 - Difratoograma de raios X de Al-50%Si nitretado à 580 °C

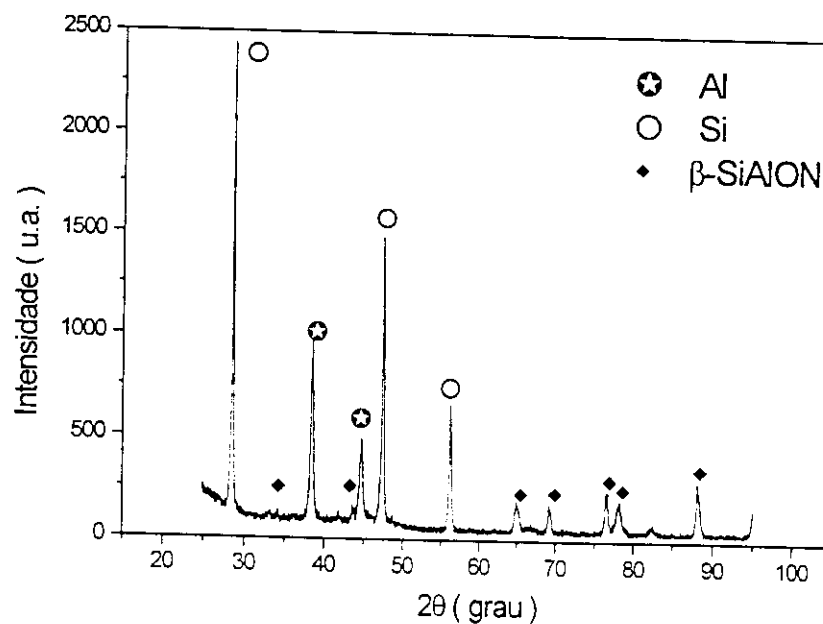


Figura 40 - Difratoograma de raios X da mistura do pó Al-50%Si nitretado até 735 °C

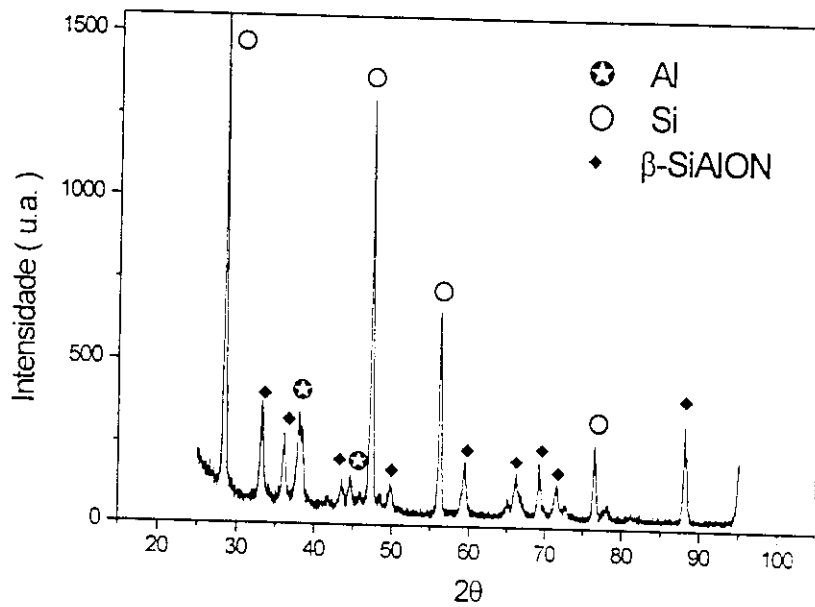


Figura 41 - Difratoograma de raios X da mistura do pó Al-50%Si nitretado até 820 °C

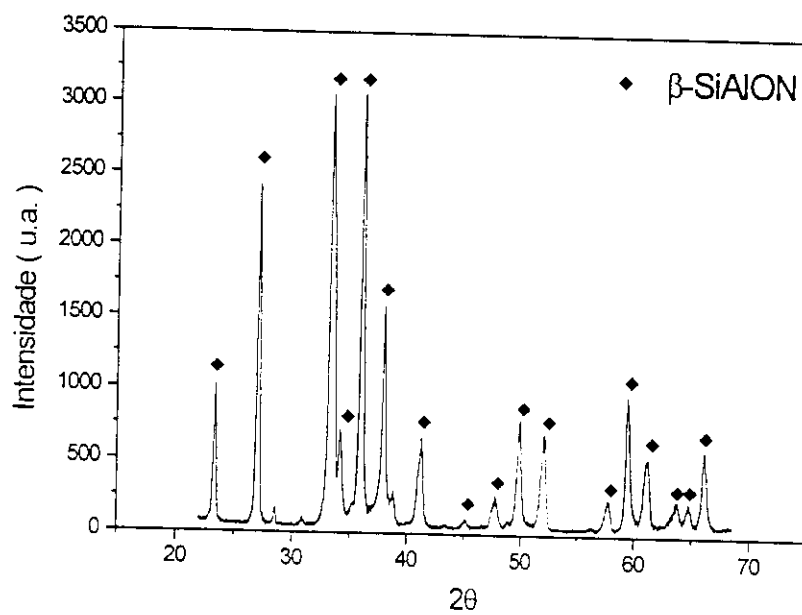


Figura 42 - Difratoograma de raios X da mistura do pó Al-50%Si nitretado à 1400 °C.

A tabela 6 reúne todos os resultados obtidos de análise térmica diferencial da nitretação das misturas de pó de alumínio-silício de diferentes composições. Esta tabela compara os resultados de análise térmica diferencial das composições estudadas e como já foi enfatizado, nota-se que, com aumento do teor do silício na mistura, varia o ponto de fusão de cada composição e as temperaturas de nitretação. Na tabela 7 foram agrupados os resultados obtidos para nitretação de Al-50%Si. Esta tabela apresenta as temperaturas de reação de nitretação observadas ao longo da curva de ATD deste pó mostrada na figura 35 e as fases resultantes após novos tratamentos térmicos. O resultado de DRX revelou que a partir da temperatura de 728 °C, ocorreu a nucleação de β -SiAlON e com aumento da temperatura houve variação de composição desta fase até transformação completa de Al-50%Si.

Tabela 6 - Comparação dos dados resultantes de análise térmica diferencial

Composição	T_f	T_i	T_{max}
Al-25%Si	580 °C	740 °C	910 °C
Al-50%Si	568 °C	728 °C	811 °C
Al-75%Si	561 °C	700 °C	797 °C

Tabela 7- Comparação dos dados resultantes da nitretação de Al-50%Si da temperatura ambiente até 1400 °C

$T_{\text{reação}} \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	Fases
568	Si e Al
728	Si, Al e β -SiAlON
811	Si, Al e β -SiAlON
883	Si, Al e β -SiAlON
1400	β -SiAlON

A figura 43 mostra a análise termogravimétrica da nitretação do pó de alumínio. O resultado mostra que o ganho de massa para o alumínio teve início a temperatura de aproximadamente 1200 °C e a difração de raios X do produto de nitretação confirma a conversão completa do Al em AlN como pode ser visto na figura 44.

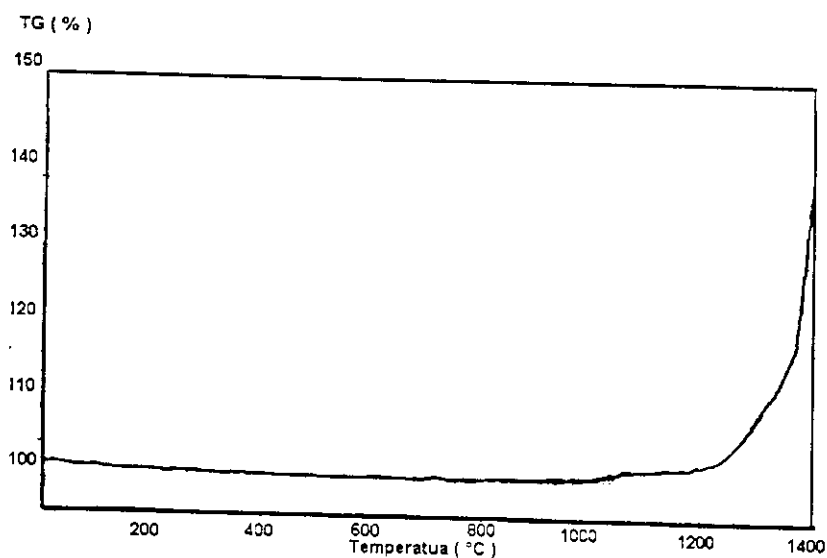


Figura 43 - Curva de ATG do Al metálico nitretado à 1400 °C

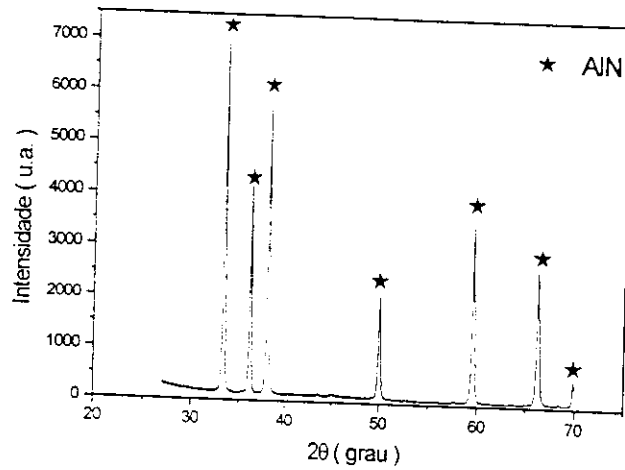


Figura 44 - Difratoograma de raios X do nitreto de alumínio obtido após nitretação do Al por ATD a 1400 °C

A análise termogravimétrica da nitretação do silício metálico mostra ganho de massa acentuada a partir da temperatura aproximada de 1200 °C, figura 45. A análise por difração de raios X dos produtos formados, revela a presença de α - Si_3N_4 e β - Si_3N_4 , como mostra a figura 46. A coexistência destas fases pode ser justificada pelos parâmetros de processo ou outros fatores como impurezas presentes no material de partida. De acordo com Pigeon et.al [86], a temperatura de início de nitretação depende da velocidade de aquecimento. Outros autores [128-129] tem observado que β - Si_3N_4 ocorre em temperaturas suficientemente elevadas da ordem de 1400 °C e por tempos de nitretação maiores e o α - Si_3N_4 em temperaturas entre 1200 °C e 1400 °C.

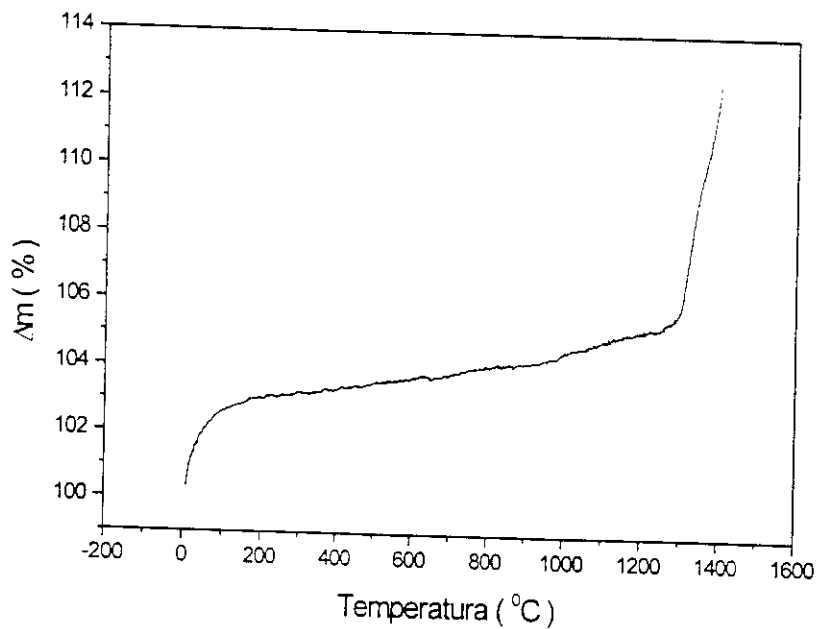


Figura 45 - Curva de ATG do Si metálico nitretado à 1400 °C

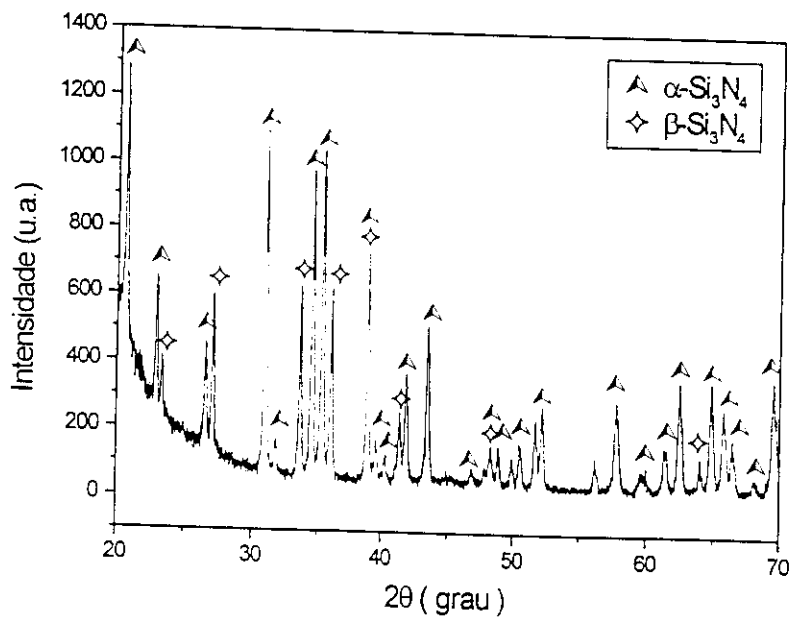


Figura 46 - Difratoograma de raios X dos produtos de nitretação do Si

4.3 - DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

A mistura do pó de Al-50%Si foi também utilizada para o estudo das reações de nitretação sob condições distintas de aquecimento. Velocidades de aquecimento de 7 °C/min, 10 °/min e 15°C/min foram utilizadas para determinar os parâmetros cinéticos necessários para o cálculo da energia de ativação de nitretação(E_c). As curvas de análise térmica diferencial desta mistura, obtidas após os tratamentos térmicos nas condições acima mencionadas, estão superpostas na figura 47. Nesta figura, nota-se que os picos de nitretação estão deslocados devido a variação de velocidade de aquecimento. Isto é, com o aumento da velocidade de aquecimento, as reações de nitretação ocorrem em temperaturas relativamente mais elevadas.

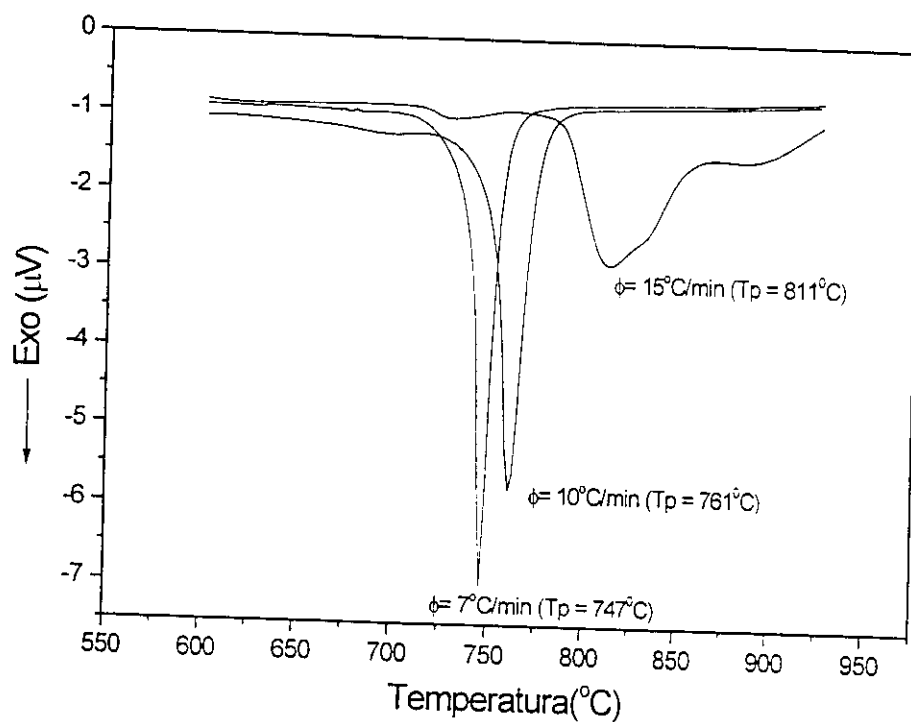


Figura 47 - ATD mistura do pó Al-50%Si com taxas de aquecimento de 7°C/min, 10 °/min. e 15°C/min.

A energia de ativação (E_c) de transformação do pó Al-50%Si em β -SiAlON, foi determinada utilizando-se o método de Kissinger também adotado por outros autores [130-133]. A tabela 8 reúne os valores dos parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas do pó de Al-50%Si aquecida sob condições de velocidades diferentes.

Tabela 8 - Parâmetros utilizados para o cálculo da energia de ativação (E_c)

ϕ (°C/min)	T_p (°C)	$\ln(\phi/T_p^2)$	$1/T_p$ (°C ⁻¹)
7	746,50	-11,29	$1,34 \times 10^{-3}$
10	761,40	-10,97	$1,31 \times 10^{-3}$
15	811,50	-10,69	$1,23 \times 10^{-3}$

Onde ϕ : Velocidade de aquecimento

T_p : Temperatura do pico exotérmico de máxima nitretação

A expressão abaixo mostra a equação de Kissinger para o cálculo da energia de ativação.

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_c}{RT_p} + k \quad (47)$$

Onde E_c : Energia de ativação para a formação da fase cristalina

R : Constante dos gases

ϕ : Velocidade de aquecimento

T_p : Temperatura do pico exotérmico de máxima transformação

k : Constante

A figura 48 construída a partir de dados da tabela 8, relaciona $\ln(\phi/T_p^2)$ e a temperatura recíproca ($1/T_p$). A partir da inclinação da curva desta figura e considerando-se a equação

de Kissinger(47), onde $R = 8,3144 \text{ J/}^\circ\text{C mol}$, estimou-se o valor da energia de ativação de $41,9 \text{ kJ/mol}$.

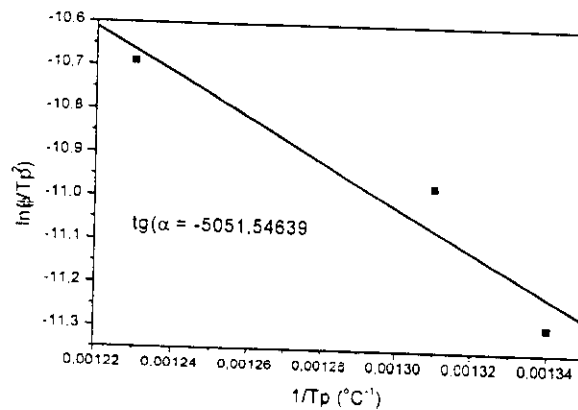


Figura 48 - Variação de $\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right)$ em função da temperatura recíproca

4.4 - DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE REDE

Para determinar os valores de z do $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ foram determinados os parâmetros de rede a_0 e c_0 , esses valores da célula unitária foram obtidos por meio do programa computacional de refinamento proposto por Benoit [124]. Os coeficientes estequiométricos (z) das soluções sólidas do $\beta\text{-SiAlON}$ foram determinados com o auxílio das curvas do anexo 1, determinadas inicialmente por Jack [25] e melhoradas recentemente por outros autores [26-27]. A partir dos dados de refinamento dos parâmetros de rede, apêndice 1, em comparação com os dados da figura do anexo 1, foi possível determinar o valor de z do $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, formado a partir das diferentes misturas. O valor de z para as composições de $\beta\text{-SiAlON}$ estão contidos no apêndice 1.

4.5 - ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS DE SiC-SiAlON,

SiC-AlN E SiC-Si₃N₄

As microestruturas das superfícies polidas dos compósitos SiC-SiAlON, SiC-AlN e SiC-Si₃N₄ nitretados à 1400 °C por 8 horas, podem ser vistas nas figuras 49 à 61, com os correspondentes espectros de energia dispersiva (EDS). As superfícies polidas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura à partir de elétrons secundários e retro-espalhado em alguns casos.

A figura 49 apresenta o espectro de energia dispersiva obtido por microscopia eletrônica de varredura em paralelo com a análise da morfologia do SiC/ β -SiAlON.25. Este compósito foi obtido a partir de mistura do pó de SiC com o pó de Al-25%Si. Regiões com grãos maiores e escuros representam o carbeta de silício (SiC) na micrografia. As regiões claras foram identificadas como fase ligante β -SiAlON.25. Também pode ser observado poros com distribuição não homogênea entre a fase ligante. O espectro EDS correspondente à região mais clara da amostra revela a presença do alumínio e silício que são elementos constituintes do β -SiAlON. O oxigênio e o nitrogênio sendo elementos mais leves aparecem no espectro como pequenos picos de menor intensidade. A superfície polida do compósito foi também caracterizada por mapeamento de raios X, como apresentado nas figuras 50 e 51, para mostrar a distribuição do alumínio e silício na amostra. As imagens mostram distribuição homogênea dos elementos alumínio e silício, constituintes da fase ligante β -SiAlON.

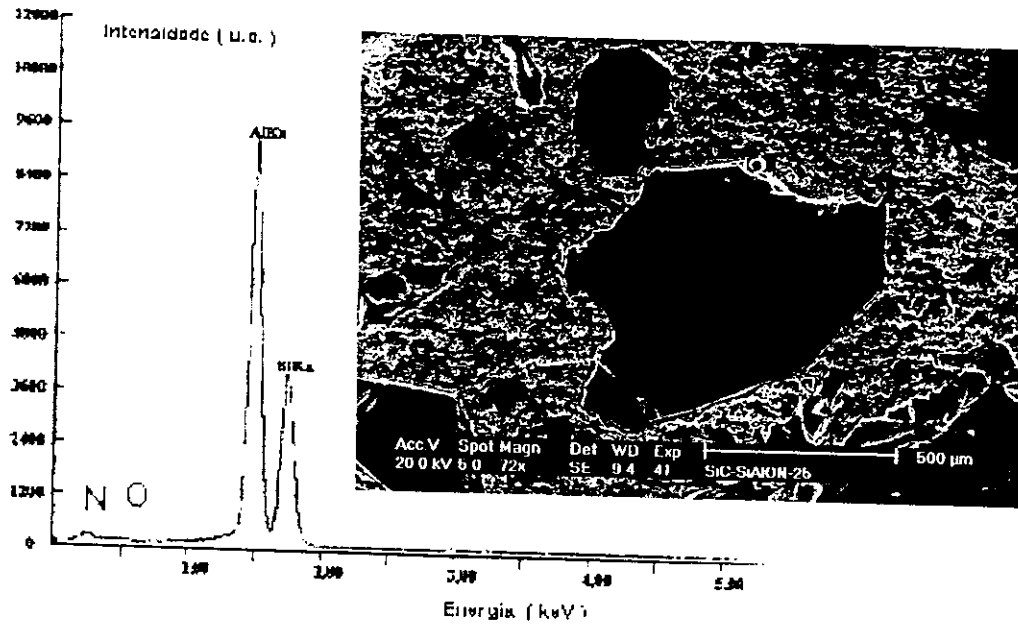


Figura 49 - Espectro de energia dispersiva e micrografia por MEV do SiC/β-SiAlON.25 nitretado à 1400°C

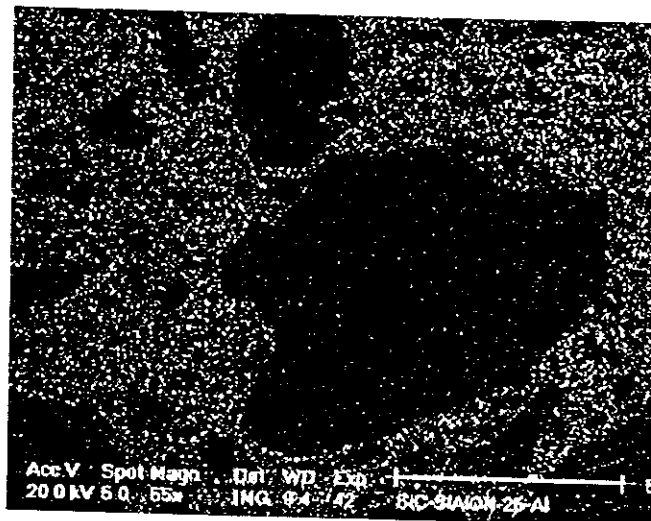


Figura 50 - Micrografia por imagem de RX da distribuição do Al em SiC/β-SiAlON.25

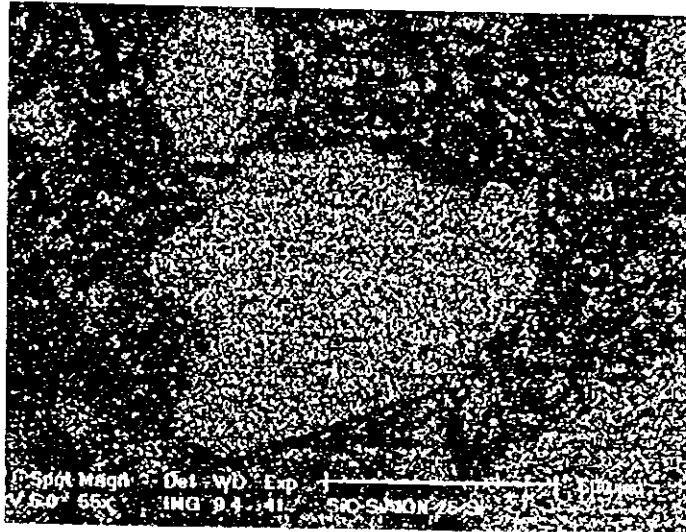


Figura 51 - Micrografia por imagem de RX da distribuição do Si em SiC/β-SiAlON.25

A micrografia da superfície polida do SiC/β-SiAlON.50 obtido a partir de mistura do pó de SiC com o pó de Al-50%Si, é mostrada na A figura 52, juntamente com o espectro de EDS correspondente. Na micrografia, nota-se a presença de grãos de SiC envolvidos pela matriz de β-SiAlON.50. Elementos constituintes desta fase foram detectados pela análise espectroscópica de energia dispersiva, realizada em regiões da amostra contendo a matriz. As micrografias por imagem de raios X que mostram a distribuição do alumínio e silício, podem ser vistas nas figuras 53 e 54, onde o elemento em análise é representado por regiões claras.

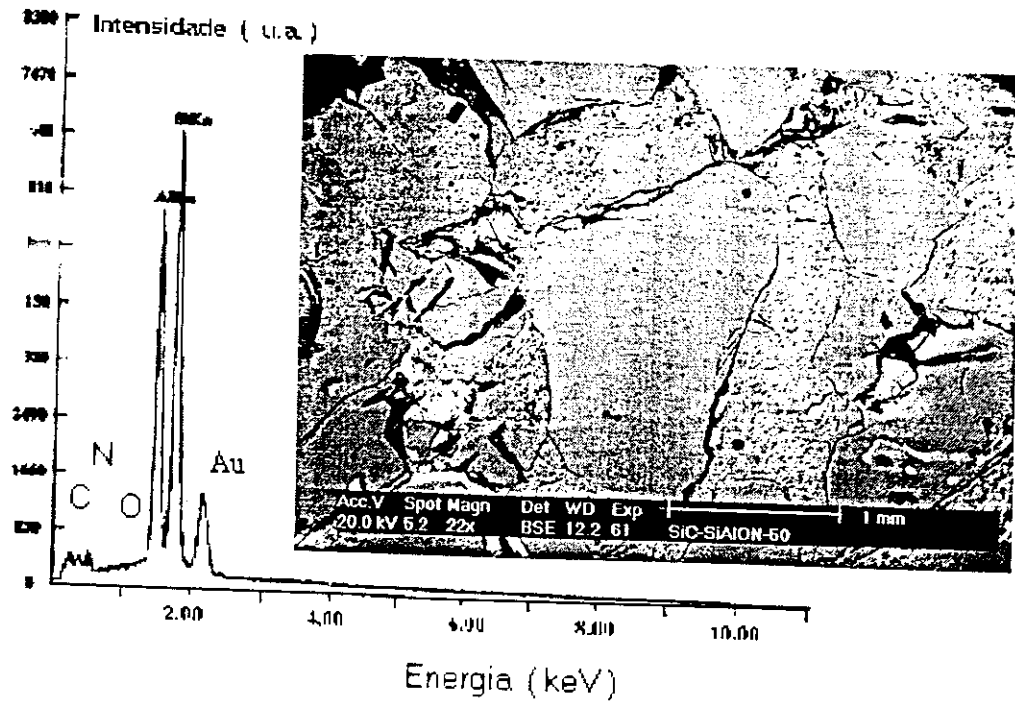


Figura 52 - Espectro de energia dispersiva e micrografia por MEV do SiC/β-SiAlON.50

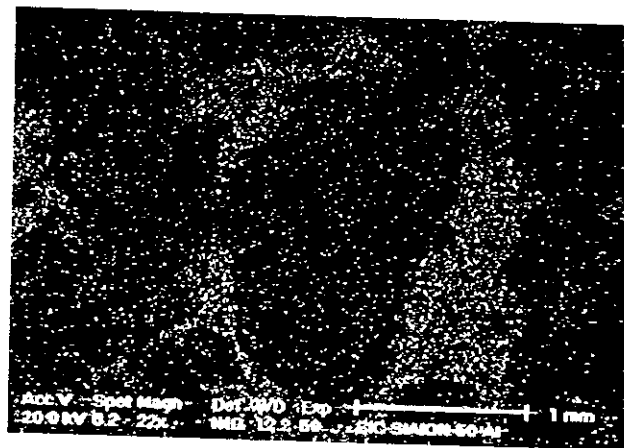


Figura 53 - Micrografia por imagem de RX da distribuição do Al em SiC/β-SiAlON.50

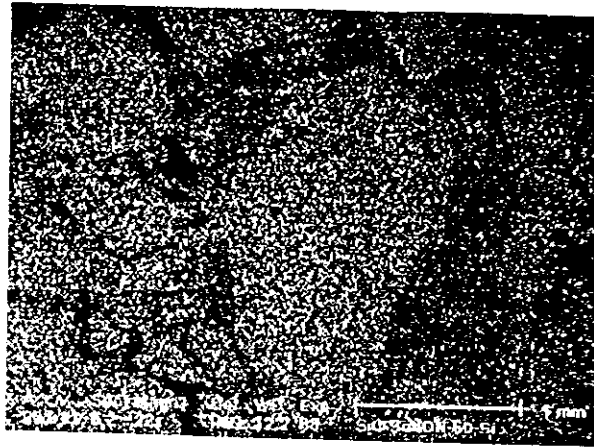


Figura 54 - Micrografia por imagem de RX da distribuição do Si em SiC/β-SiAlON.50

A figura 55 mostra o espectro de EDS associado a micrografia por MEV do SiC/β-SiAlON.75 obtido a partir de mistura do pó de SiC com o pó de Al-75%Si. As fases SiC e β-SiAlON.75 estão presentes na microestrutura. Nesta micrografia, os grãos maiores e mais claros foram identificados como SiC e as regiões envolvendo estes grãos são β-SiAlON.75. O espectro de EDS da matriz mostra a presença dos elementos da fase β-SiAlON.75. O mapeamento de raios X da distribuição dos elementos Al e Si é mostrado nas figuras 56 e 57.

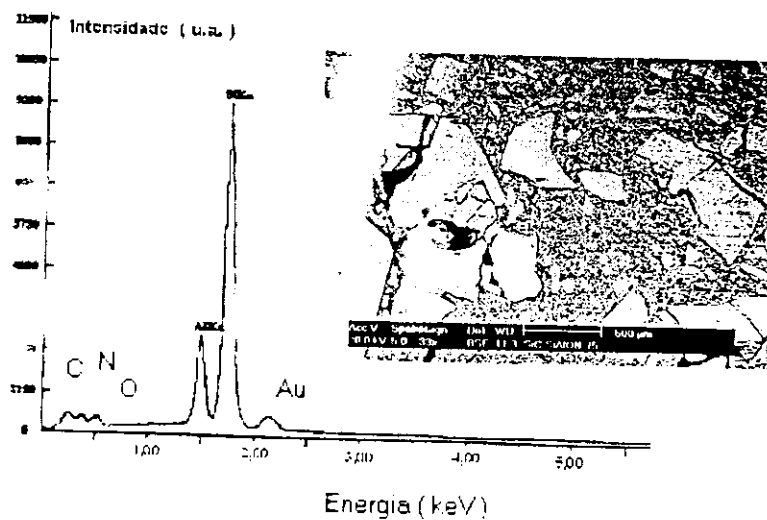


Figura 55 - espectro de energia dispersiva e micrografia por MEV de SiC/β-SiAlON.75 nitretado à 1400°C

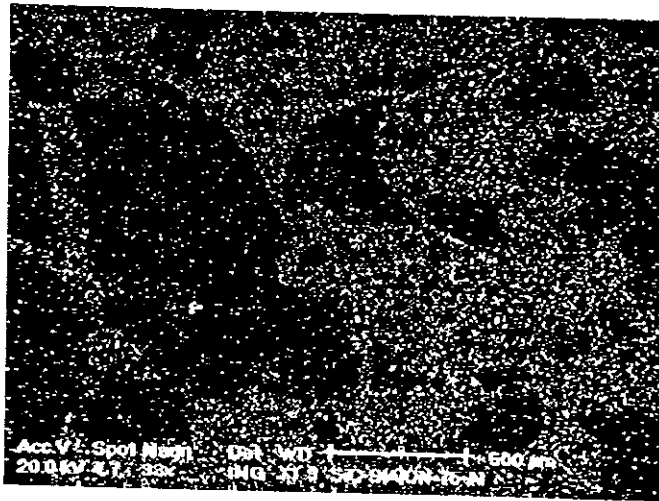


Figura 56 - Micrografia por imagem de RX de distribuição do Al em SiC/β-SiAlON.75



Figura 57 - Micrografia por imagem de RX de distribuição do Si em SiC/β-SiAlON.75

O resultado de análise por EDS associado a micrografia por MEV do SiC-AlN, obtido por mistura do pó de SiC com o pó do Al metálico, está apresentado na figura 58. As regiões representadas pelos grãos grandes foram identificadas como grãos de carbeto de silício e as mais claras como nitreto de alumínio. Regiões escuras que podem ser vistas na micrografia, indicam a presença dos poros com uma distribuição heterogênea na microestrutura. O espectro de EDS da região clara indica maior concentração do alumínio

revelando a presença da fase do AlN nesta região. O mapeamento de raio X feito através da superfície da amostra mostra a distribuição do alumínio e do silício. Como mostrado nas figura 59 e 60 respectivamente.

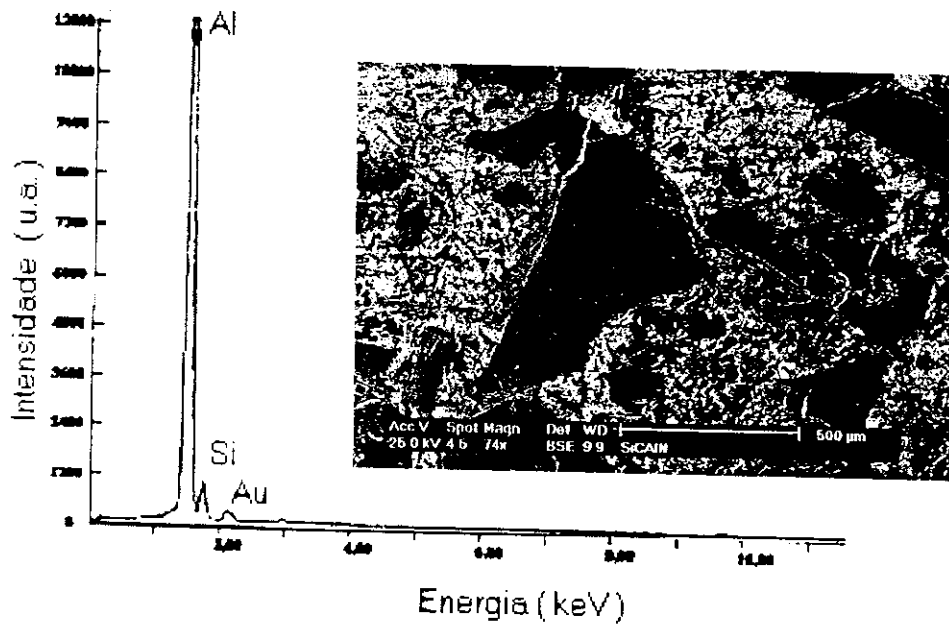


Figura 58 - Espectro de EDS e micrografia por MEV do SiC-AlN nitretado à 1400°C



Figura 59 - Micrografia por imagem de RX de distribuição do Al em compósito SiC-AlN

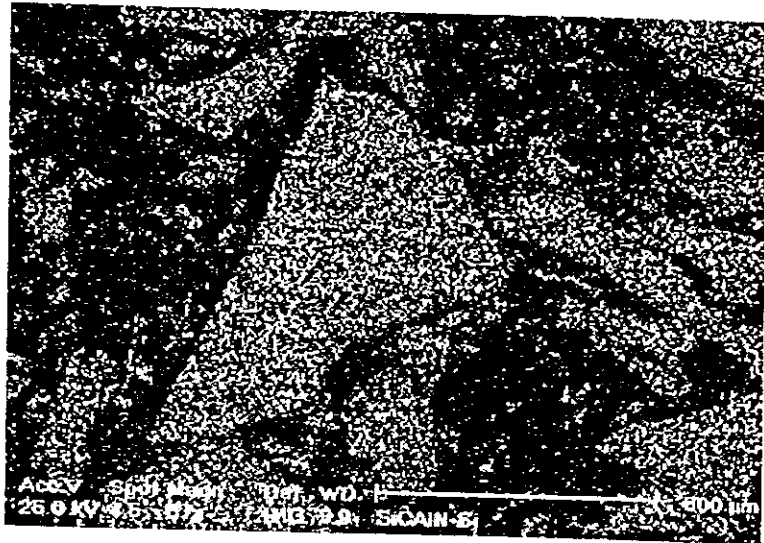


Figura 60 - Micrografia por imagem de RX de distribuição do Si em compósito SiC-AIN

A figura 61 apresenta a micrografia obtida por MEV e o espectro EDS relativo a amostra SiC-Si₃N₄ proveniente da nitretação da mistura do pó de SiC com o pó do silício metálico. Os grãos maiores observados na micrografia foram identificados como SiC e são envolvidos pela matriz de Si₃N₄. As regiões escuras representam os poros do compósito.

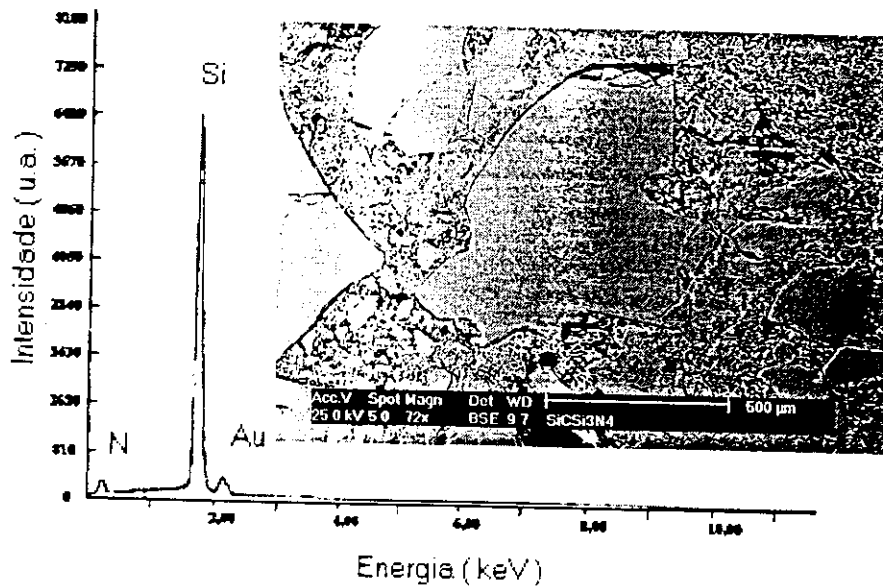


Figura 61 - Espectro de energia dispersiva e micrografia por MEV do SiC-Si₃N₄ nitretado à 1400°C

As 62 à 66 mostram os resultados de análises por difração de raios X de diferentes amostras dos compósitos de SiC/ β -SiAlONs, onde pode ser observado que as principais fases cristalinas presentes em cada difratograma são os politípos do carbeto de silício do tipo 15R, 33R, 51R e 2H e fases cristalinas identificadas como, AlN, β -Si₃N₄ e β -SiAlON para as diferentes de composições.

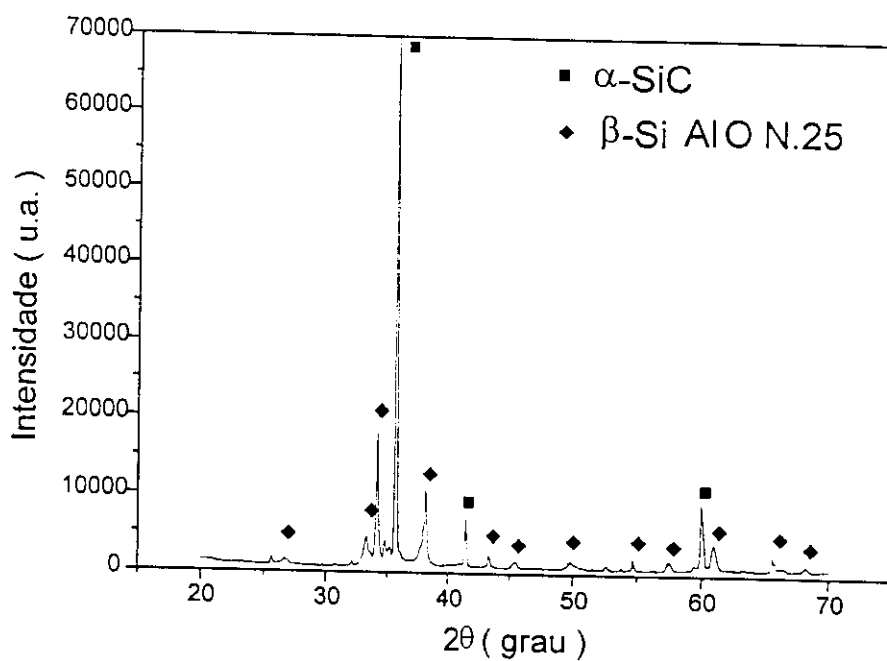


Figura 62 - Difratograma de raios X do SiC/ β -SiAlON.25 nitretado à 1400 °C

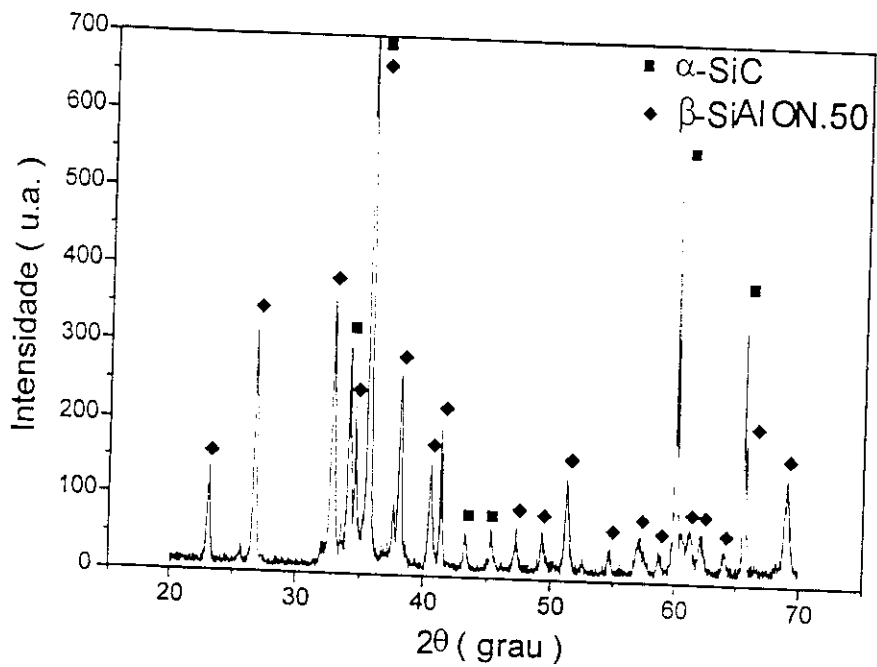


Figura 63 - Difratoograma de raios X do SiC/β-SiAlON.50 nitretado à 1400 °C

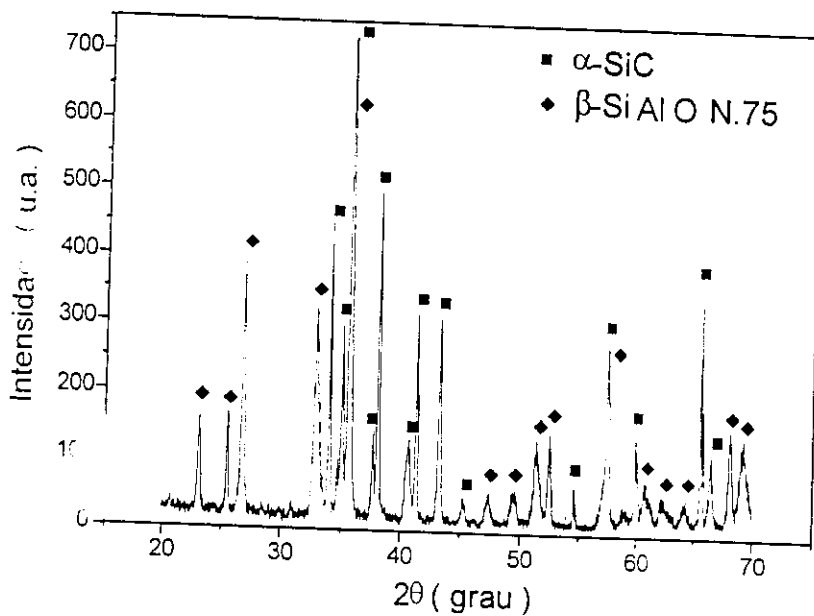


Figura 64 - Difratoograma de raios X do SiC/β-SiAlON.75 nitretado à 1400 °C

Nas figuras 65 e 66 estão apresentados os resultados de análise por difração de raios X do SiC-AlN e SiC-Si₃N₄ respectivamente, mostrando que não houve formação de outras fases.

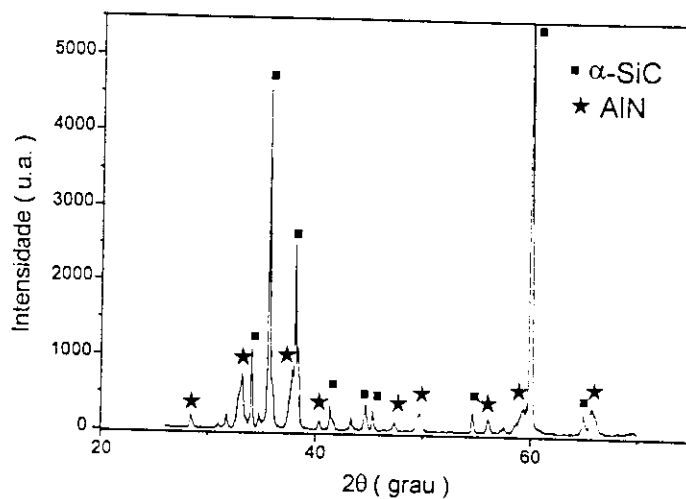


Figura 65 - Difratoograma de raios X do SiC-AlN nitretado à 1400 °C

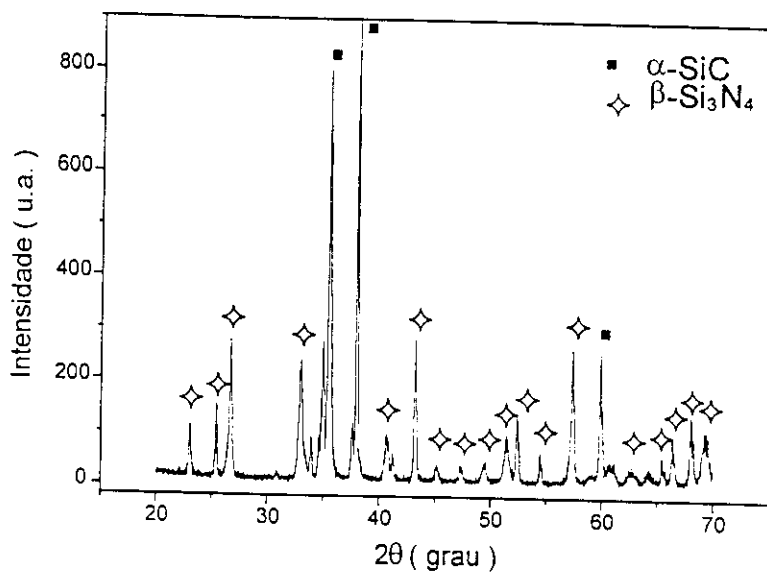


Figura 66 - Difratoograma de raios X do SiC-Si₃N₄ nitretado à 1400 °C

As micrografias por MEV das superfícies de fratura das composições estudadas estão mostradas nas figuras 67 a 71. As microestruturas mostram grãos com diferentes tamanhos e formas com distribuição heterogênea dos poros. Nota-se a presença de grãos alongados de β -SiAlON e β -Si₃N₄ nas micrografias das figuras 67, 70 e 71. As micrografias observadas nas figuras 68 e 69 revelam morfologia com grãos mais arredondados que alongados. Os “whiskers” de α -Si₃N₄ são facilmente observadas nas micrografias das figuras 70 e 71. A significativa diferença microestrutural foi revelada pela amostra mais rica em alumínio, a partir da qual se observou a existência de grãos de configuração mais alongada quase em toda amostra, figura 72.

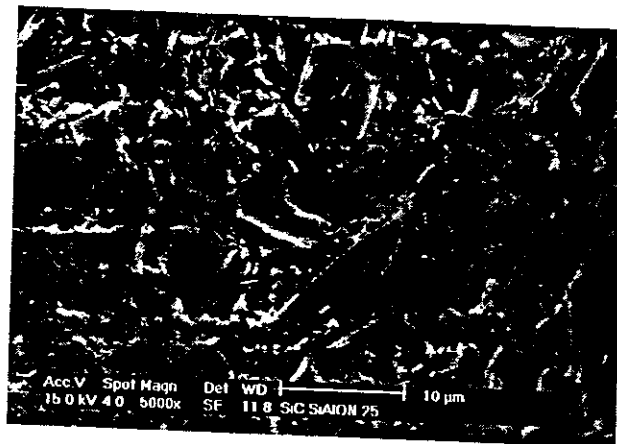


Figura 67 - Micrografia por MEV da superfície de fratura do SiC/ β -SiAlON.25

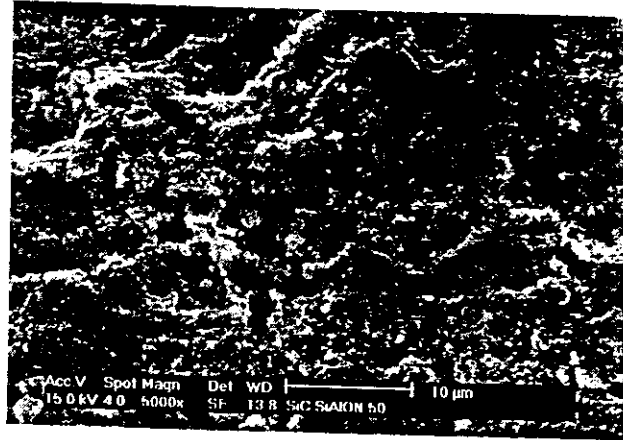


Figura 68 - Micrografia por MEV da superfície de fratura do SiC/β-SiAlON.50

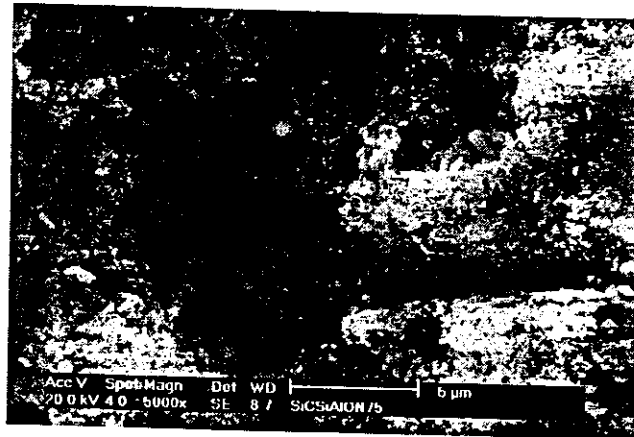


Figura 69 - Micrografia por MEV da superfície de fratura do SiC/β-SiAlON.75

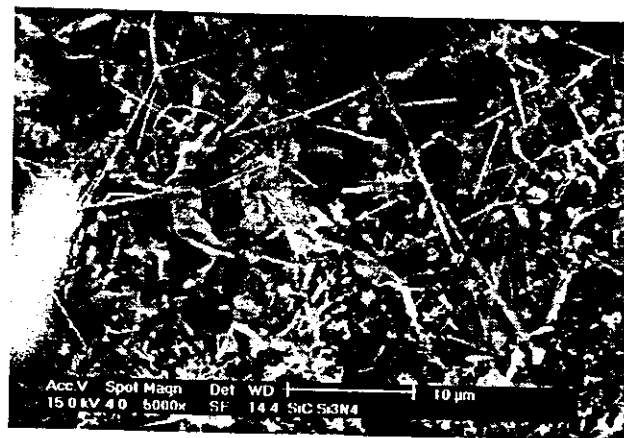


Figura 70 - Micrografia por MEV da superfície de fratura do SiC-Si₃N₄

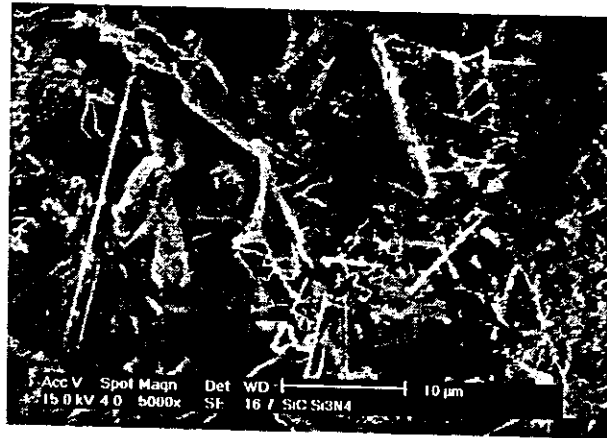


Figura 71 - Micrografia por MEV da superfície de fratura do SiC-Si₃N₄



Figura 72 - Micrografia por MEV da superfície de fratura do SiC-AIN

As superfícies polidas do SiC/ β -SiAlONs foram também observadas por microscopia ótica apresentadas nas figuras 73 a 75. As micrografias revelam distintas regiões representando o carбето de silício como fase principal nas áreas de grãos claros e β -SiAlON como matriz nas áreas cinzas e as regiões mais escuras representam os poros, como já havia sido observado por microscopia eletrônica de varredura.



Figura 73 - Micrografia ótica da superfície polida do SiC/β-SiAlON.25

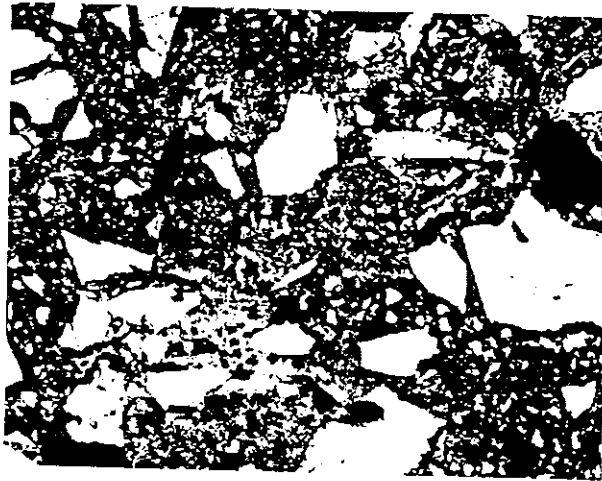


Figura 74 - Micrografia ótica da superfície polida do SiC/β-SiAlON.50



Figura 75 - Micrografia ótica da superfície polida do SiC/β-SiAlON.75

4.6 - DETERMINAÇÃO DE ALGUMAS PROPRIEDADES

4.6.1 - COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO

As microestruturas das amostras oxidadas estão apresentadas nas figuras 76 a 84, juntamente com os resultados obtidos por espectroscopia de energia dispersiva de regiões no centro das amostras. Estas áreas foram identificadas como regiões correspondentes aos óxidos. Os espectros de EDS de todas as amostras de SiC/ β -SiAlONs indicaram a presença de alumínio, silício e oxigênio que são elementos constituintes da mulita e cristobalita os quais foram identificadas por difração de raios X. Comparado-se os resultados obtidos por EDS das amostras analisadas antes da oxidação com os resultados das mesmas amostras analisadas após oxidação, nota-se uma diferença em termos de concentração de oxigênio como crescimento dos picos de oxigênio, como pode ser observado nos diferentes espectros. Estes resultados foram confirmados pela análise por difração de raios X, a qual identificou a presença dos produtos de oxidação. Não foi possível fazer comparação de do ganho de massa para as diferentes composições em função da variação da superfície envolvida no processo de oxidação devido a diferenças na porosidade.

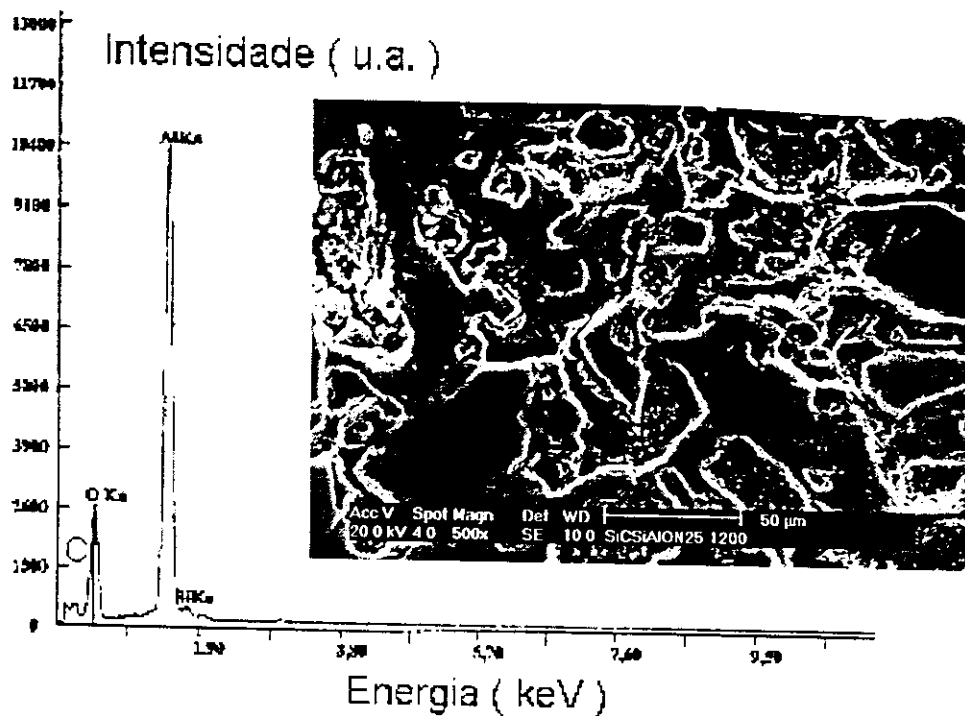


Figura 76 - Espectro de energia dispersiva e micrografia por MEV do SiC/β-SiAlON.25 oxidado à 1200 °C

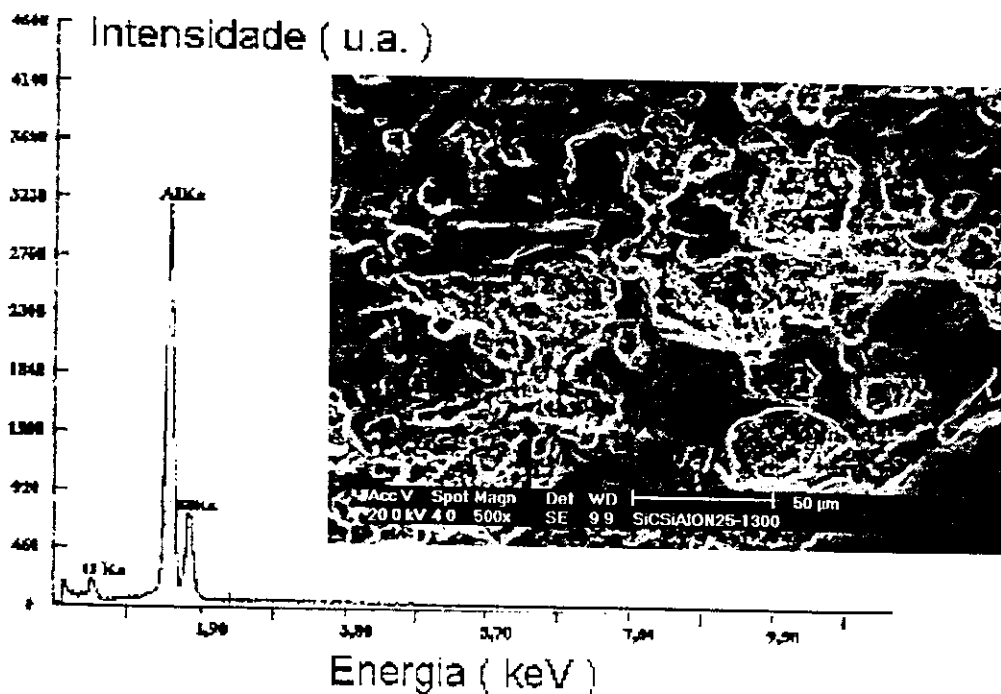


Figura 77 - Espectro de energia dispersiva e micrografia por MEV de SiC/β-SiAlON.25 oxidado à 1300 °C.

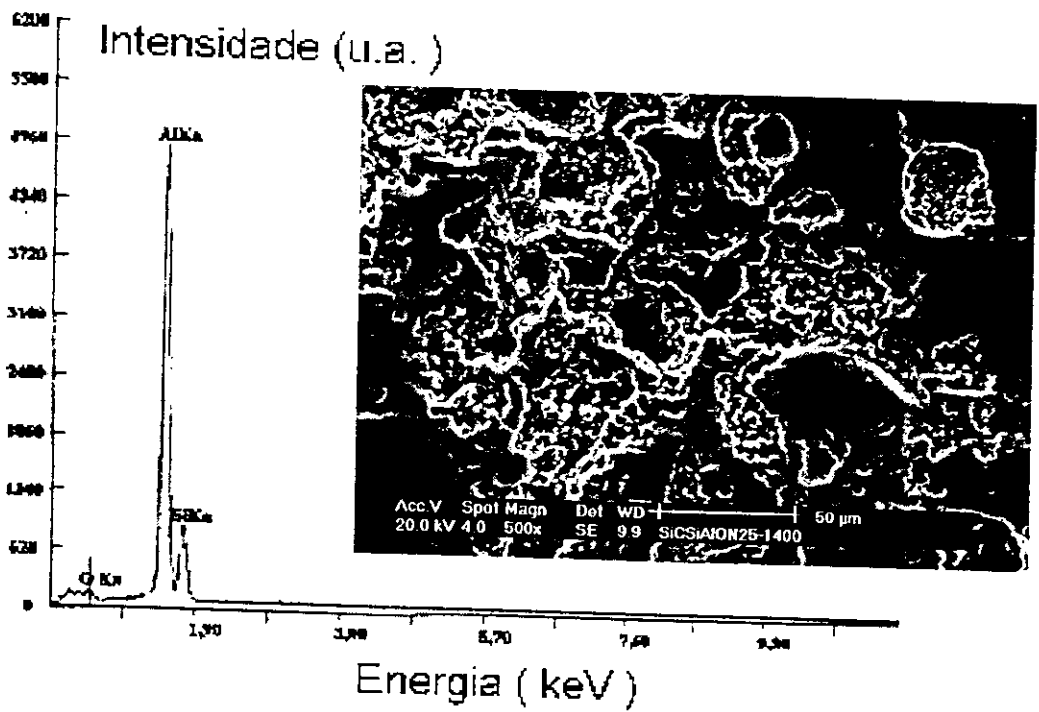


Figura 78 - Espectro de energia dispersiva e micrografia por MEV de SiC/β-SiAlON.25 oxidado à 1400 °C.

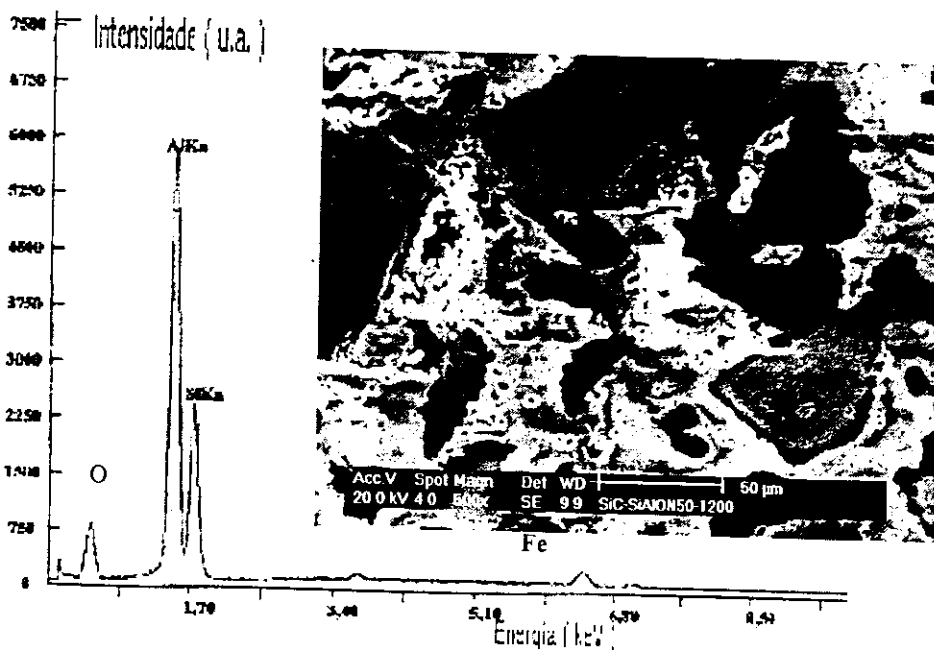


Figura 79 - Espectro de energia dispersiva e micrografia por MEV de SiC/β-SiAlON.50 oxidado à 1200 °C.

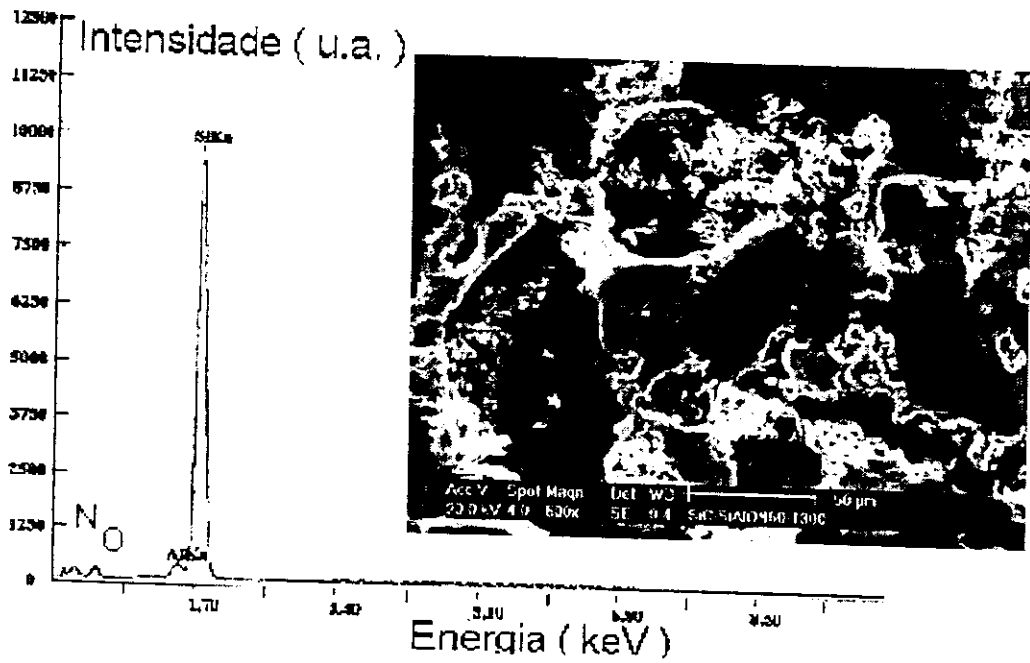


Figura 80 - Espectro de energia dispersiva e micrografia por MEV de SiC/β-SiAlON.50 oxidado à 1300 °C

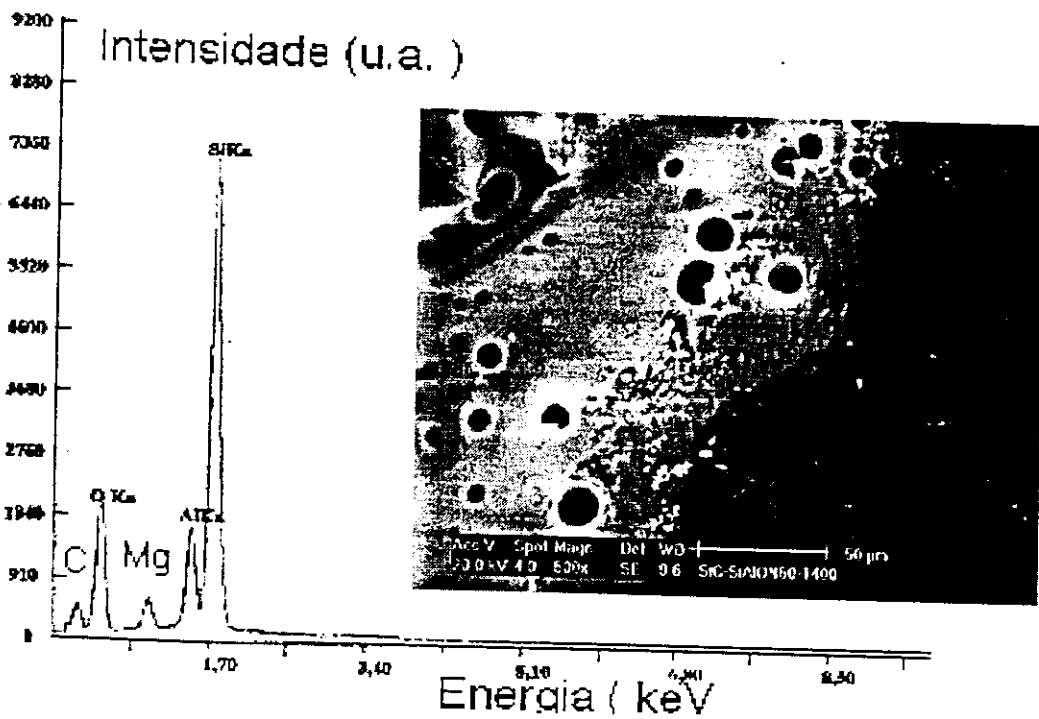


Figura 81 - Espectro de energia dispersiva e micrografia por MEV de SiC/β-SiAlON.50 oxidado à 1400 °C.

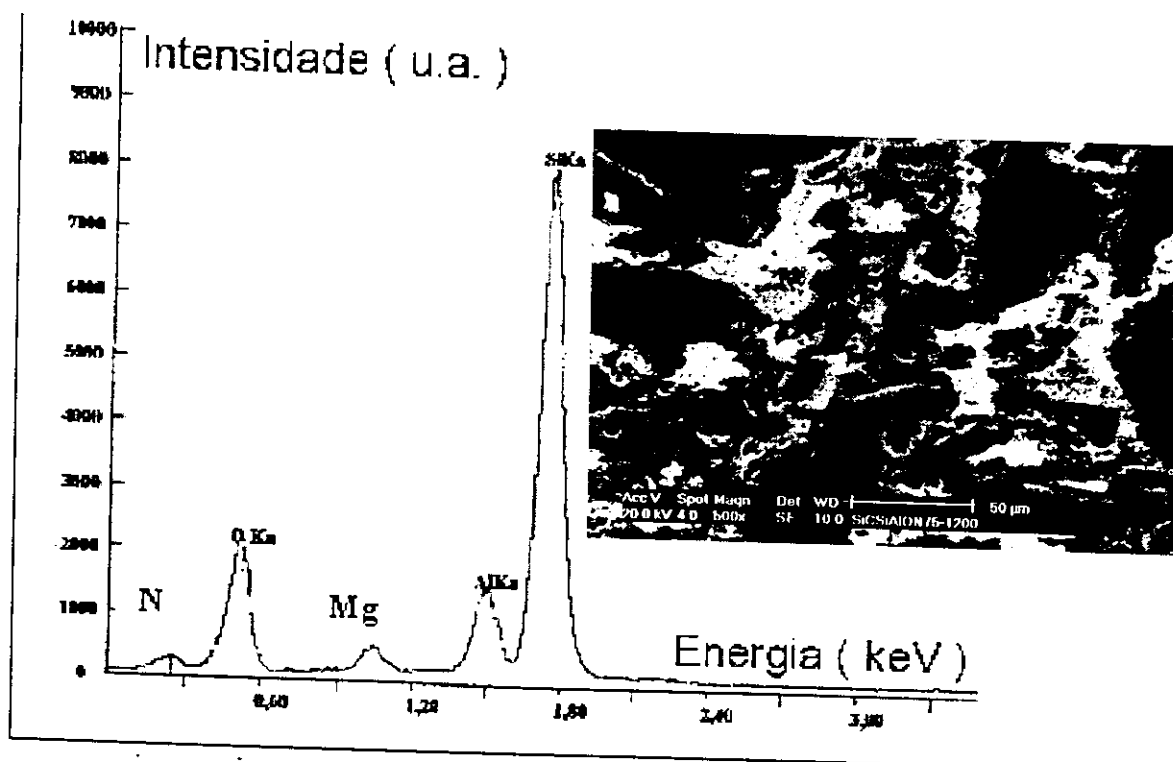


Figura 82 - Espectro de energia dispersiva e micrografia por MEV de SiC/ β -SiAlON.75 oxidado à 1200 °C

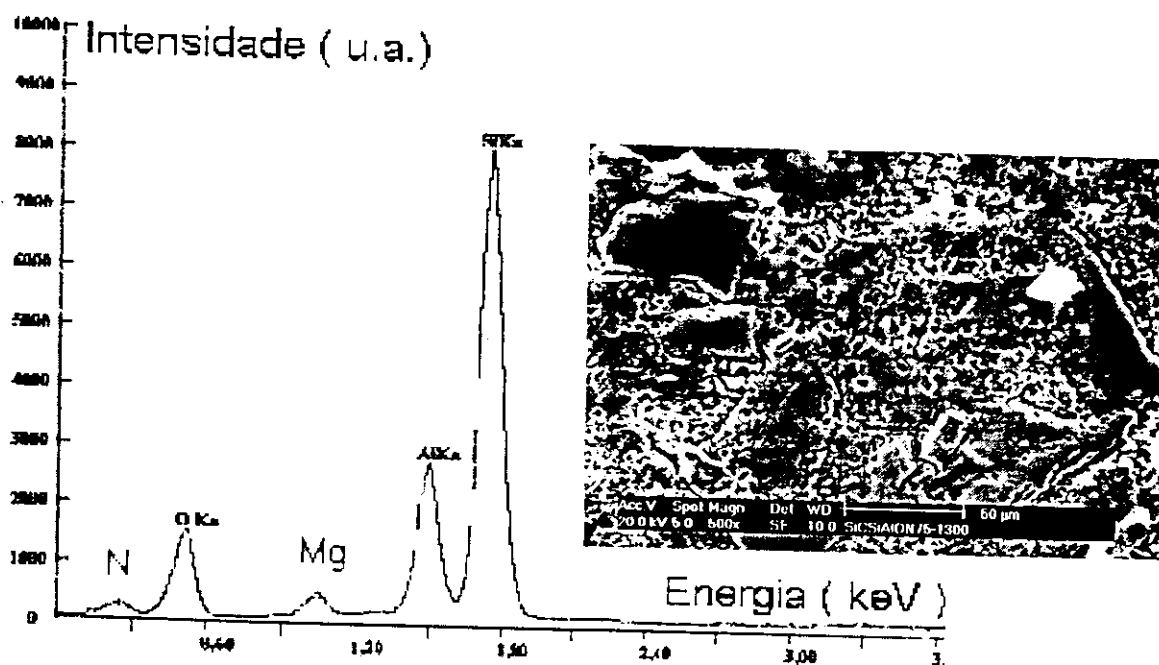


Figura 83 - Espectro de energia dispersiva e micrografia por MEV de SiC/ β -SiAlON.75 oxidado à 1300 °C

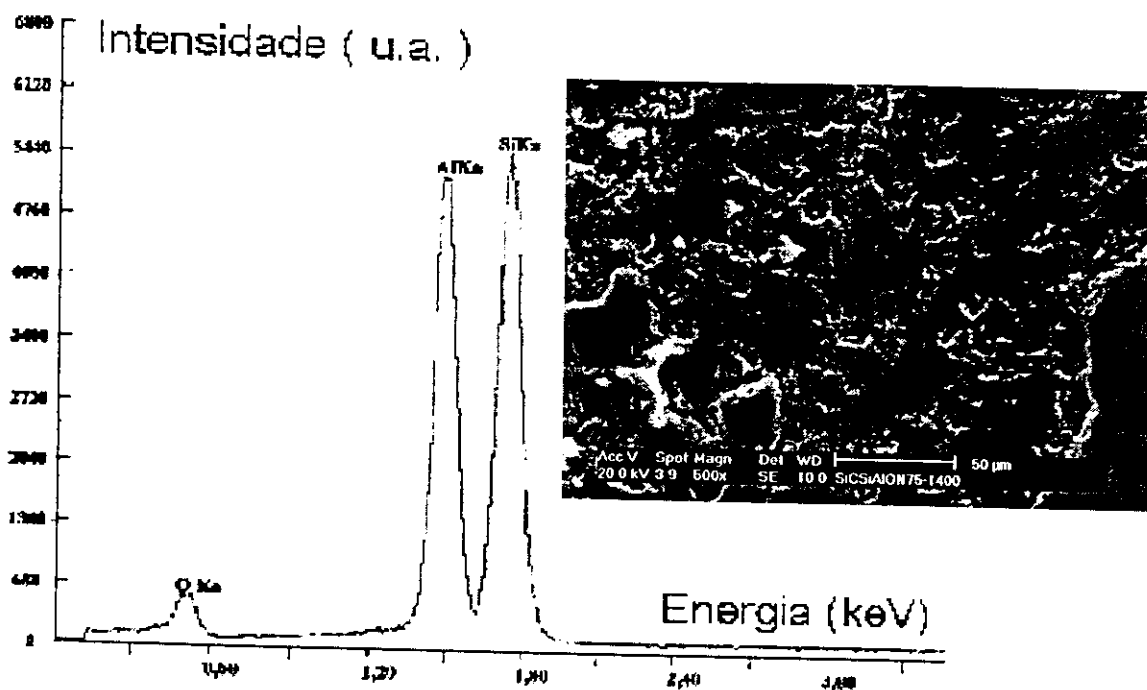
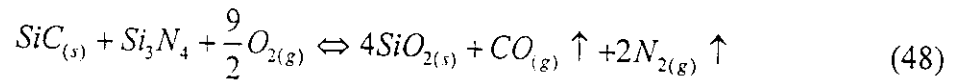


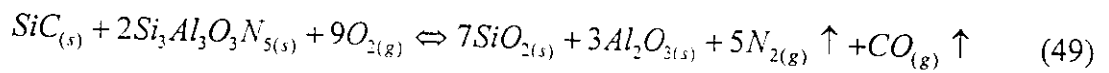
Figura 84 - Espectro de energia dispersiva e a micrografia por MEV de SiC/ β -SiAlON.75 oxidado à 1400 °C

As figuras 85 à 94 apresentam os resultados obtidos por DRX das amostras oxidadas por 32 horas à temperatura de 1200 °C e 1300°C. As fases cristalinas resultantes da oxidação destes materiais foram identificados como cristobalita, alumina alfa e mulita. A partir dos difratogramas, pode-se notar que todos os compósitos SiC/ β -SiAlONs e SiC-AlN apresentam três distintas fases cristalinas como produtos de oxidação. Em compósito SiC-Si₃N₄, foi identificado apenas cristobalita como produto de oxidação. A superfície das amostras oxidadas a 1400°C, mostraram uma camada vítrea relativamente espessa, não permitindo a identificação das fases formadas. As equações abaixo descrevem as reações de formação dos produtos de oxidação. A descrição das reações de oxidação para este tipo

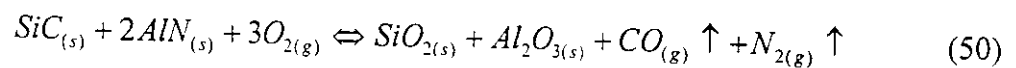
de materiais pode ser encontrada em outros trabalhos [57. 95]. A reação (48) descreve a oxidação de SiC-Si₃N₄ para a formação de cristobalita.



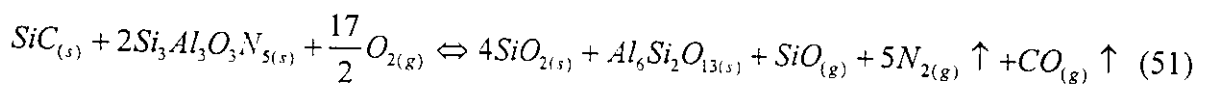
A cristobalita e alumina podem se formar simultaneamente após oxidação do SiC-Si₃Al₃O₃N₅ de acordo com a reação (50).



A oxidação do SiC-AlN conduz a formação de cristobalita e de alumina como descrita a seguir:



A formação simultânea de cristobalita e mulita pela oxidação do SiC-Si₃Al₃O₃N₅ pode ocorrer como:



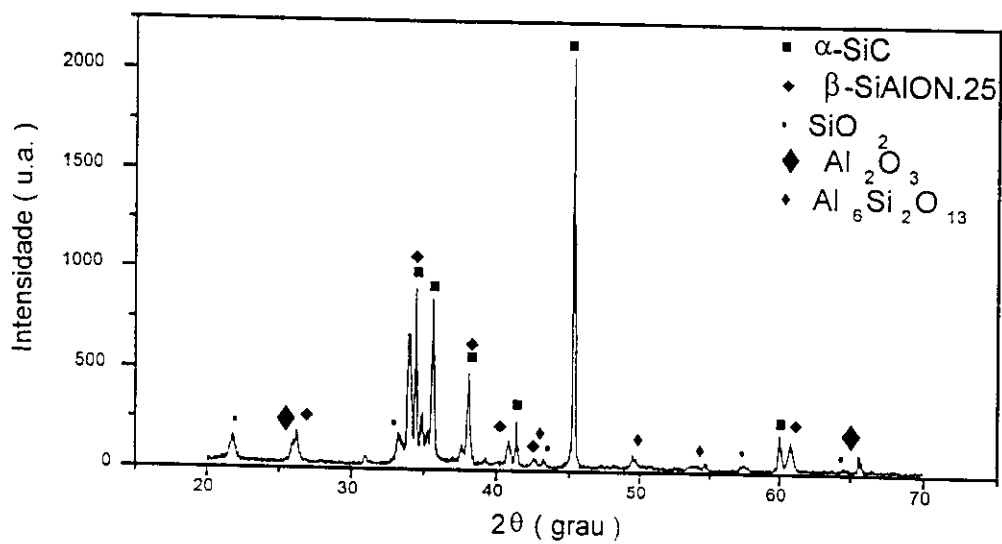


Figura 85 - Difratoograma de raios X do SiC/ β -SiAlON.25 oxidado a 1200°C

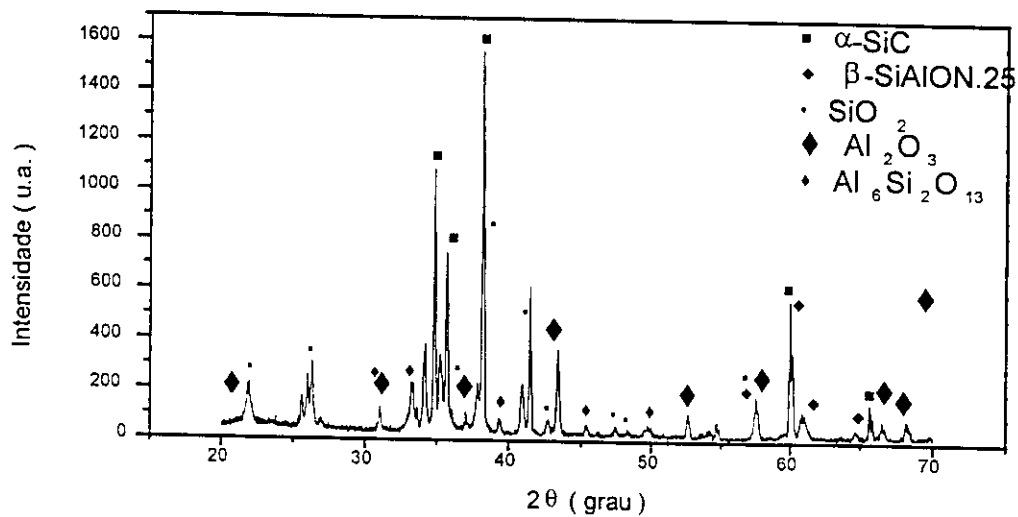


Figura 86 - Difratoograma de raios X do SiC/ β -SiAlON.25 oxidado a 1300°C

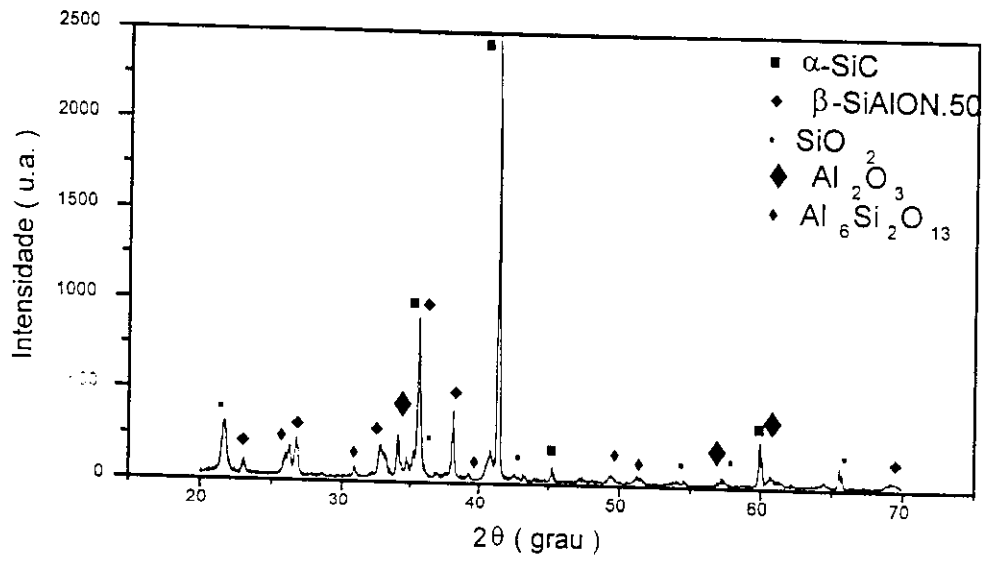


Figura 87 - Difratoograma de raios X do SiC/ β -SiAlON.50 oxidado a 1200 °C

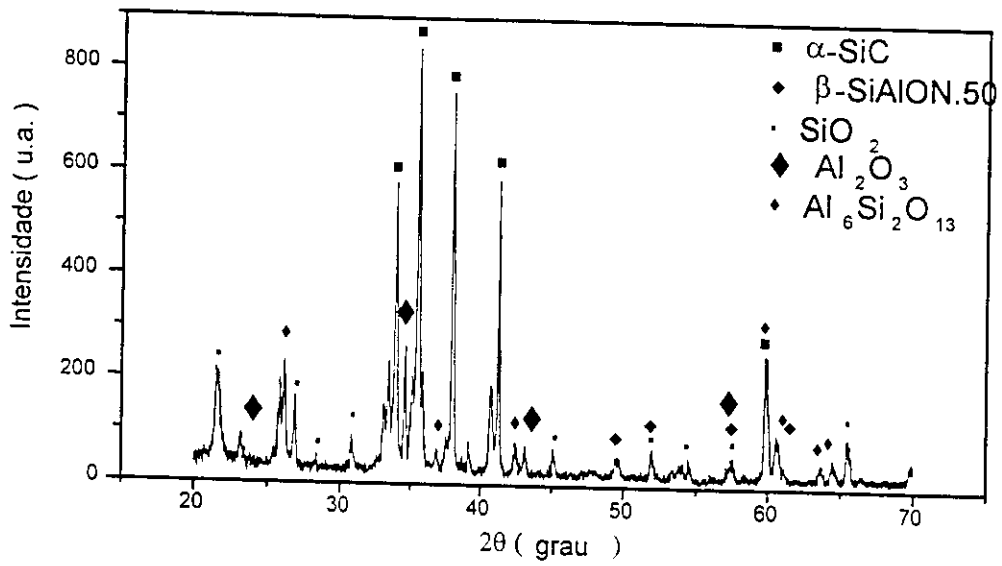


Figura 88 - Difratoograma de raios X do SiC/ β -SiAlON.50 oxidado a 1300°C

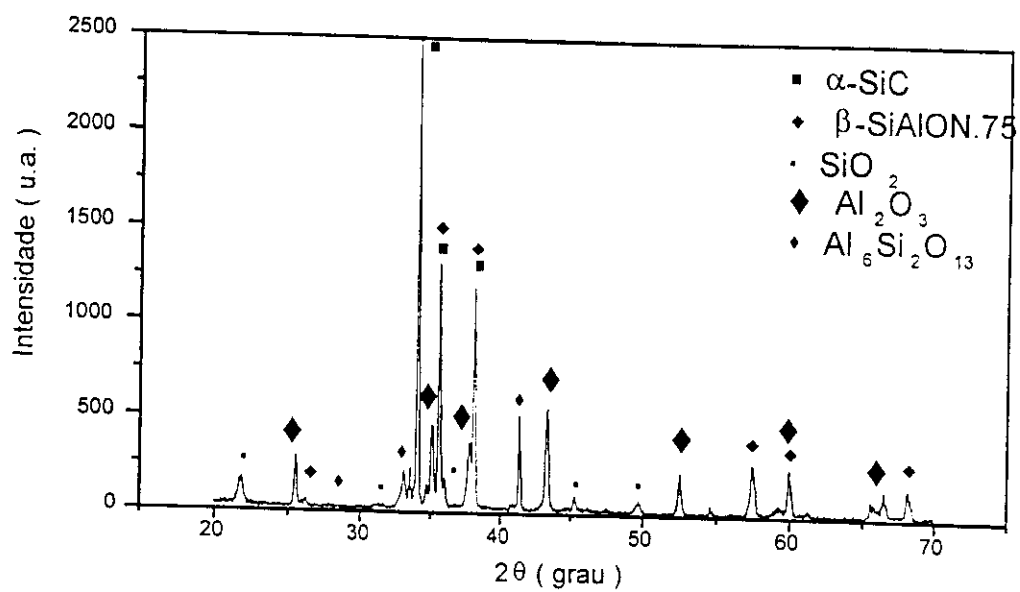


Figura 89 - Difratoograma de raios X do SiC/ β -SiAlON.75 oxidado a 1200°C

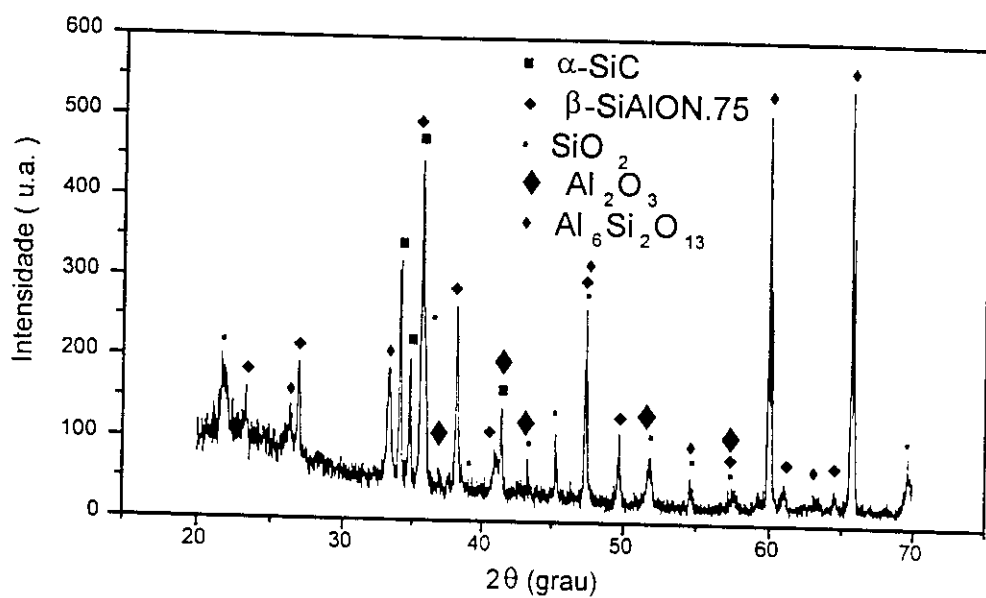


Figura 90 - Difratoograma de raios X do SiC/ β -SiAlON.75 oxidado a 1300 °C

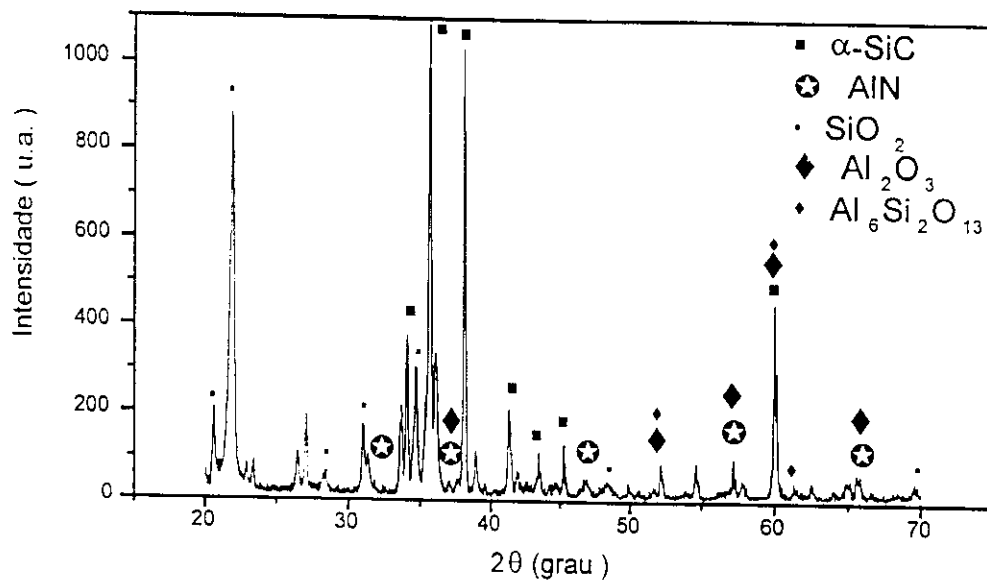


Figura 91 - Difratoograma de raios X do SiC-AlN oxidado a 1200⁰C

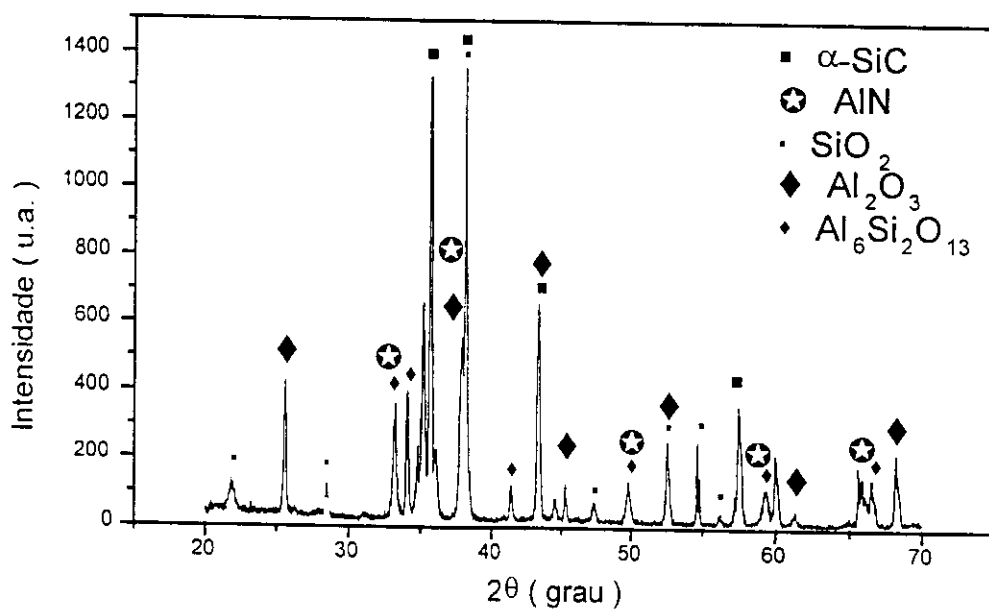


Figura 92 - Difratoograma de raios X do SiC-AlN oxidado a 1300⁰C

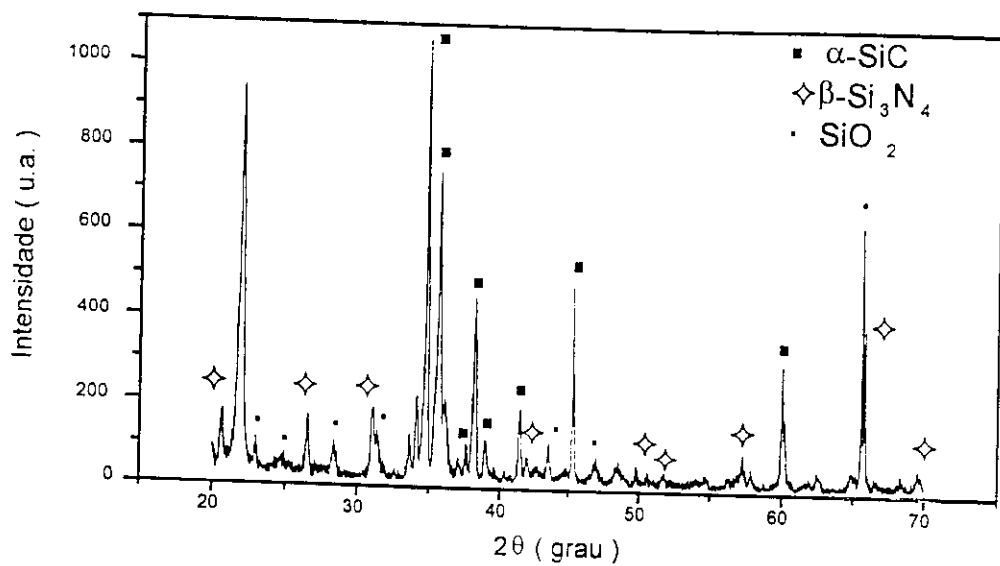


Figura 93 - Difratoograma de raios X do SiC-Si₃N₄ oxidado a 1200°C

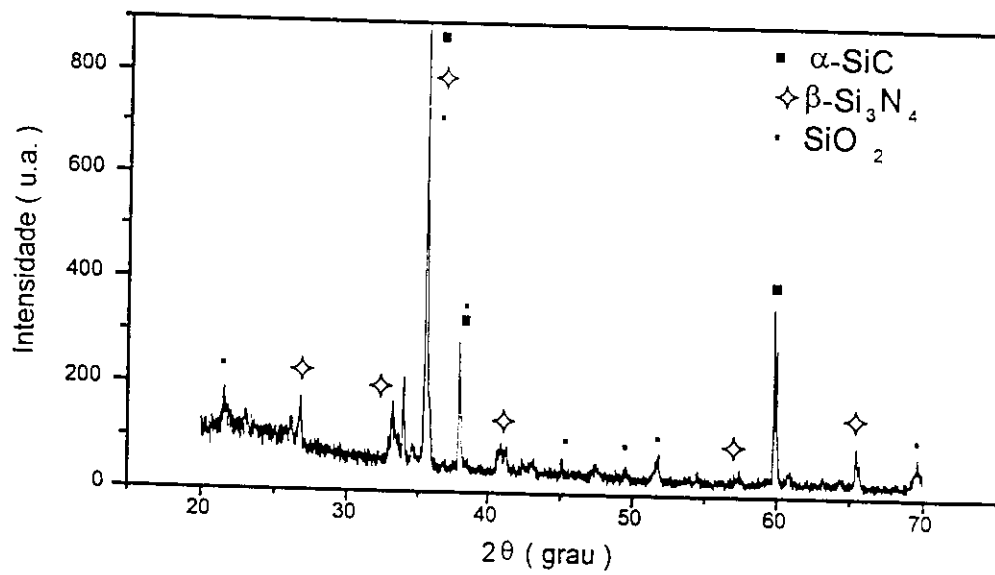


Figura 94 - Difratoograma de raios X do SiC-Si₃N₄ oxidado a 1300°C

O ganho de massa em função do tempo de oxidação das amostras do SiC/ β -SiAlON.50 tratadas ao ar à temperaturas de 1300 °C e 1400 °C, é apresentada na figura 95. É observado um ganho de massa para a temperatura mais elevada. O ganho de massa total, após 32 horas, para 1300 °C foi de 4,07% e para 1400 °C de 6,74%.

O comportamento das curvas de oxidação é típico de cinética controlada por difusão, provavelmente como consequência da formação de uma camada vítrea que restringe o acesso de oxigênio tanto na superfície externa da amostra como no interior dos poros [90].

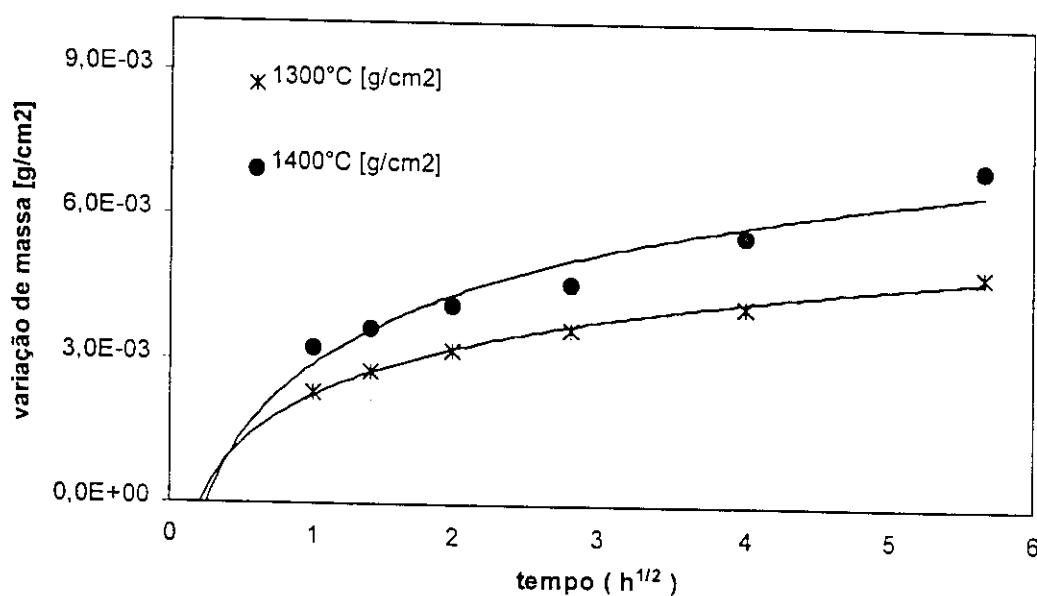


Figura 95 - Curva de ganho de massa em função do tempo de oxidação

4.7 - MEDIDA DO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA

Os resultados obtidos a partir das medidas de dilatação térmica linear do SiC/ β -SiAlON, SiC-AlN e SiC-Si₃N₄, a partir da temperatura ambiente até 1400 °C, estão

contidos na tabela 9. A amostra de composição $\text{SiC-Si}_{4,6}\text{Al}_{1,4}\text{O}_{1,4}\text{N}_{6,6}$ apresentou valor do coeficiente de expansão térmica linear relativamente próximo ao encontrado na literatura, anexo 4, quando comparado com as amostras de outras composições.

Todas as composições estudadas, mostraram valores do coeficiente de expansão térmica relativamente baixos na faixa de temperatura do estudo, comparados com alguns valores de coeficiente de expansão térmica linear dos refratários de óxidos encontrados na literatura [134], indicando que os materiais refratários investigados não apresentam comportamento de variação dimensional significativa em função da evolução gradativa de temperatura.

4.8 - RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Os resultados obtidos dos testes de resistência à flexão a temperatura ambiente de todas as composições, estão agrupados na tabela 9. Os valores obtidos indicam amostras preparadas a partir das misturas dos pós de alumínio-silício processados por "mechanical alloying" e SiC, na obtenção do SiC-SiAlON apresentaram resistência mecânica inferior em relação à amostra do compósito SiC-Si₃N₄, devido ao aumento da porosidade na microestrutura. O valor da resistência mecânica da amostra SiC- Si₃N₄ está de acordo com o encontrado na literatura, apêndice 4.

Ao comparar-se os resultados das diferentes composições SiC-SiAlON, observou-se que houve aumento da densidade aparente e diminuição da resistência a flexão, em relação a diminuição do teor de silício na mistura do pó de partida. Este resultado pode ser atribuído provavelmente à melhor homogeneidade da distribuição dos poros na microestrutura durante a reação, a medida que incrementou-se a concentração do silício.

Tabela 9 - Valores das propriedades dos compostos refratários

Composto	Densidade aparente (g/cm ²)	Porosidade aparente (%)	Resistência à Flexão (MPa)	Coefficiente exp.térmica (°C ⁻¹).10 ⁻⁶
SiC-Si ₃ N ₄	2,64±0,02	14,3±0,8	37,2±3,8	5,94
SiC/β-SiAlON.75	2,52±0,03	20,3±0,5	19,8±0,2	5,52
SiC/β-SiAlON.50	2,56±0,02	19,7±0,9	16,5±0,2	6,56
SiC/β-SiAlON.25	2,59±0,03	21,1±0,9	11,6±2,1	4,95
SiC-AlN	2,59±0,03	18,5±0,4	-	5,25

5 - CONCLUSÃO

A análise termodinâmica mostrou ser viável a obtenção do AlN e SiAlON, utilizando-se o processo de nitretação direta dos pós de Al e Al-Si.

Misturas de pó de alumínio-silício processado por meio da técnica de Mechanical alloying podem ser utilizadas para a obtenção do β -SiAlON

Os estudos das reações de nitretação por ATD e ATG das partículas metálicas do pó de alumínio-silício com diferentes composições, mostraram que a obtenção do β -SiAlON a partir da nitretação deste pó, pode ocorrer à temperaturas relativamente baixas, dependendo da composição da mistura inicial.

Os resultados obtidos após nitretação em forno de resistência de grafite dos pós compactados, mostram que a síntese dos compósitos refratários SiC-AlN e SiC/ β -SiAlON a partir de misturas contendo SiC-Al e SiC-(Al/Si) é possível pela rota e processo de nitretação utilizados.

O estudo estrutural por difração de raios X, permitiu determinar as composições de β -SiAlONs através dos valores de parâmetros de rede dos mesmos.

A densidade e porosidade aparente dos compósitos refratários estudados foram medidas e os valores determinados foram de 2,59 à 2,64 g/cm³ e 14,3% à 18,5% respectivamente.

Por apresentar alto grau de porosidade da ordem de 14,3% à 18,5% a oxidação do SiC/ β -SiAlON se manifesta tanto no interior dos poros quanto na superfície da amostra. Os produtos de oxidação foram identificados como cristobalita, alumina e mulita.

A resistência mecânica de compósitos SiC- SiAlONs obtidos neste trabalho, é menor comparado com o SiC-Si₃N₄ comercial, por causa de porosidade mais alta.

Para melhorar as propriedades mecânicas destes materiais, é necessário reduzir a porosidade otimizando o processamento.

6 - SUGESTÕES

Tendo conseguido produzir os compósitos refratários SiC-AlN e SiC-SiAlON, cabe um estudo mais aprofundado destes materiais, visando verificar seu comportamento ou cinética de oxidação

Análise da interface entre o SiC e a fase ligante de SiAlON.

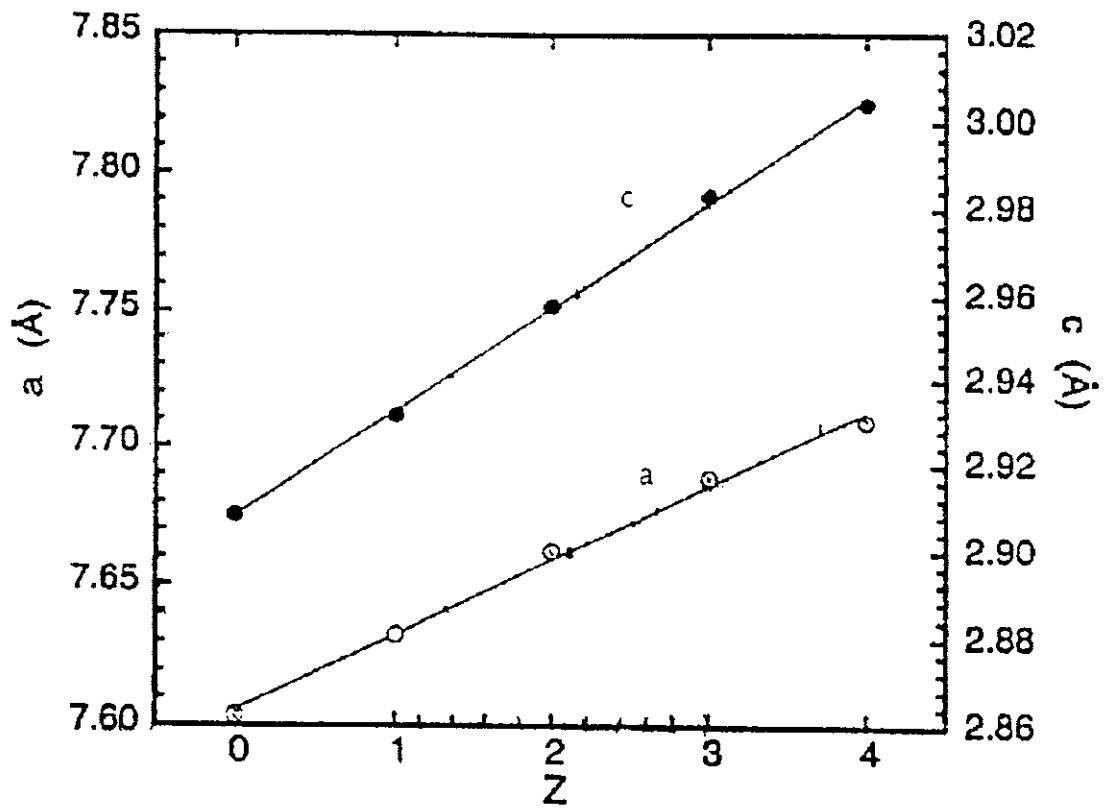
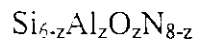
Variar a granulometria do carvão de silício no sistema SiC-AlN e SiC-SiAlON visando um melhor empacotamento

Verificar a influência do parâmetro z do β -SiAlON sobre as propriedades mecânicas do composto SiC/ β -SiAlON.

Apêndice 1- Refinamento dos parâmetros de rede

SiC- β -Si _{4,6} Al _{1,4} O _{1,4} N _{6,6}		SiC- β -Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅		SiC- β -Si _{3,5} Al _{2,5} O _{2,5} N _{5,5}	
a = 7,64 ; c = 2,94 ; z = 1,4		a = 7,68 ; c = 2,98 ; z = 3,0		a = 7,67 ; c = 2,97 ; z = 2,5	
hkl	2 θ_{exp}	hkl	2 θ_{exp}	hkl	2 θ_{exp}
110	23,10	110	23,10	020	26,65
020	26,76	020	26,74	011	33,30
011	32,88	011	32,82	120	35,70
120	35,58	120	35,62	111	38,20
111	38,08	111	38,10	021	41,45
021	40,66	021	40,56	121	45,55
121	47,42	121	47,24	130	49,80
130	49,38	130	49,28	031	50,45
031	51,38	031	51,22	221	57,50
221	57,40	221	56,88	131	59,40
131	58,96	131	58,88	230	60,95
230	60,72	230	60,50	002	62,10
002	62,70	002	62,28	041	64,00
041	64,10	041	63,92	112	68,25
112	64,32	112	65,78		
231	68,04	231	69,00		
050	69,02				

Anexo 1- Relação entre parâmetros de rede da célula unitária e valores do z da fórmula



Anexo 2 - Propriedades do nitreto de silício [35]

Parâmetro de rede (A)	Valor
α -Si ₃ N ₄	a : 7.753 – 7.770
	c : 5.160 -5.690
β -Si ₃ N ₄	a : 7.590 - 7.610
	c : 2.710 - 2.920
Densidade Teórica (g/cm ³)	
α -Si ₃ N ₄	3,17 - 3,19
β -Si ₃ N ₄	3,19 - 3,2
Densidade (g/cm ³)	
Si ₃ N ₄ denso	90-100% teórica
Si ₃ N ₄ sinterização reativa (RBSN)	70-88% teórica
Coefficiente de expansão térmica (10 ⁻⁶ .C ⁻¹) (20-1500°C)	2,9 - 3.6
Temperatura de decomposição (°C)	1900
Resistência a flexão (MPa)	
Si ₃ N ₄ denso	400-950
Si ₃ N ₄ (RBSN)	150-350

Anexo 3 - Algumas propriedades do nitreto de alumínio

Parâmetros de rede	Valor
Estrutura do cristal	Hexagonal
a (Å)	3,111
b (Å)	4,978
Coefficiente de expansão Térmica(10^{-6}C^{-1}) (200°C)	3,5
Densidade teórica(g/cm^3)	3,26
Temperatura de fusão (°C)	2200

Anexo 4 - Algumas propriedades dos refratários SiC-Si₃N₄

Propriedades	Valor
Densidade à verde (g/cm^3)	2,62
Porosidade aparente (%)	14
Módulo de ruptura a temperatura ambiente (MPa)	42,7
Módulo de ruptura a 1400 °C (MPa)	40
Coefficiente de expansão Térmica ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	4
Composição química (%)	SiC : 75 Si ₃ N ₄ : 25

7 - BIBLIOGRAFIA

- 1 - T. D. McGee. "High Temperature Deformation of Refractories". Key Engineering Mater., 88, 1993, 123-164
- 2 - S. Banerjee, "Thermal and Corrosion properties of Monolithic Refractories for Iron and Steel applications". Key Engineering Mater., 88, 1993, 1-20
- 3 - J. P. Singh, R.B. Poeppel, J.J. James and J.J. Picciolo. "Microstructure Development of MgCr₂O₄-Based Refractory Composites with Improved Fracture Toughness". Key Engineering Mater., 88, 1993, 103-122.
- 4 - B. Brezny, "The Microstructures and Properties of Magnesia-Carbon Refractories". Key Engineering Mater., 88, 1993, 21-40
- 5 - D.H. Hubble, "Steel Plant Refractories-Chapter 3. Steel making and Refining", Copyright ©1999 Adobe Syst. Inc.. 1. 10-28, 11th Edition
- 6 - W. H. Mc Cracken, "Refractories raw materials in 1992", Ceram. Bull. , vol. 67. 7. 1988.
- 7 - F. Kandianis. "Raw materials impacts on the refractories industry", Ceram. Bull.. vol. 67, 7, 1988.
- 8 - Y. Sakano and H. Takahashii; "Out look for the refractories industry in JPN", Ceram. Bull. Vol..67, 7, 1988.
- 9 - J. D. Filho; "Cerâmica de alta alumina". Inf. Inte. VOL. 20, 41, Jan/ Abr , 1988.
- 10 - I. C. Freestone and M. S. Tite. "Refractories in the ancient and preindustrial world", Hi- Technology Ceramics.vol.3, 1986. 35.

- 11 - T. Ono; P. W. Brown; J. H. Adair and P. Davindranathan; "Synthesis of ultra-fine AlN Powders by the reactions electrode submerged arc method", Ceram. Trans., vol.12, 1990, 313-320.
- 12 - W. D. Kingery, H.K.Bowen and D.R. Uhlmann. "Introduction to ceramics", 2nd edition 1976, 540
- 13 - T. F. Page, "The physics and chemistry of carbides, nitride and borides", Edited by R. Freer, Kluwer Acad. Publishers, Netherlands, 1990, 197-214.
- 14 - C. Alt, "Silicon Carbide (SiC)", Am. Ceram. Soc. Bull., 78, 6, 1999, 76
 - D. V. Matthew. "Boron Carbide", Am. Ceram. Soc. Bull. , vol.78,6,1999,71-72
 - W.C. Johnson . "Boron Nitride", Am. Ceram. Soc. Bull. , vol.78,6,1999,73-74
- 17 - A . Charles, "Silicon Carbide", Am. Ceram. Soc. Bull., vol 78, 6, 1999, 76
- 18 - D. Laughton. "Silicon Nitride", Am. Ceram. Bull., vol,78, 6, 1999, 76-77
- 19 - J. Durant, N. Azéma , B. Cros et L.Cot, "Nitride d'aluminium de différentes morphologies obtenu à basse temperature par PACVD", J. Phys. III France 3,1993, 713-727
- 20 -U. Setiovati and S. Kimura, "Silicon carbide Powder Synthesis from Silicon Monoxide and Methane", J. Am. Soc. 80., 4, 1997, 757-760
- 21 - H. L. Somany "A general outline of the indian ceramics industry", Industrial ceramics , vol. 17, 1, 1997
- 22 - D. Y. Peng; J. H. Li; Y. Xu; Y. L. Wang; Z. T. Wang, "Properties and application o. silicon nitride bonded silicon carbide brick for blast furnaces", Unitec C R., 89, 1989, 101
- 23 - R.W. Brown; D. F. Steele; H. Oberbansheidt; "Bond developments in silicon carbide blast furnace refractories during 1980's". Achen Proceeding, 1988, 41

- 24 - R. Colobrim; J.J. Santos; S. C. Frasson: "Carbeto de silício ligado a nitreto de silício : uma nova opção para a mobília cerâmica". Anais do 31^o Congresso Brasileiro de Cerâmica. 1987, 995
- 25 - K.H. Jack; "Review : SiAlONs and related nitrogen ceramics" . J. Mater. Sci., 11, 1996, 1135-1158.
- 26 - C.K. Loong and J.W. Richardson: "Crystal and Phonon densities of states of β' -SiAlON Ceramics , $\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_Z \text{O}_z\text{N}_{8-Z}$ ($0 \leq Z \leq 4$)". J. Am. Soc., 79, 12, 1996, 3250-3256
- 27 - Z. Shen; T. Ekström and M. Nyren. "Temperature stability of samarium-doped α -SiAlON Ceramics". Great Britain, 1995, 0955-2219 (95) 00107-7
- 28 - Y. Inomata "Crystal Chemistry of silicon carbide", pp. 1-11, Silicon Carbide Ceramics-1, Elsevier Science Publishers Ltd. 1988
- 29 - V. A. Izhevskiy, L. A. Genova, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani, "Review : Silicon Carbide. Structure, Properties and Processing", Cerâmica. 46, 297, 2000, 4-11
- 30 - W.F. Knippenberg " Growth phenomena in silicon carbide ". 18, 6, 1963, 161-274. Phillips Research Laboratories
- 31 - J.T.Y. Kosolapova " Carbides - Properties, Production and Applications ", 191-263, Plenum Press. New York-London, 1971
- 32 - D. P. Thompson, "The crystal Chemistry of nitrogen ceramics ", Mater. Sci. Forum 47, 1989, 21-42
- 33 - G. Schwier, G. Nietfeld and G. Franz, "Production and characterization of silicon nitride powders", Mater. Sci. Forum, 47, 1989, 1-20
- 34 - C. M. Wang, X. Pan and M. Ruhle, "Review: Silicon Nitride crystal structure and observations of lattice defects". J. Mater. Sci., 31, 1996. 528-5298

- 35 - F. L. Riley, "Reaction Bonded Silicon Nitride", Mater. Sci. Forum. 47, 1989, 70-83
- 36 - G. Ziegler, J. Heinrich and G. Wotting, "Review : Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride of dense and reaction-bonded silicon nitride", J. Mater. Sci., 22, 1987, 3041-3086
- 37 - P. Grieverson, K.H. Jack and S. Wild. "The Crystal Chemistry of Ceramic phases in the silicon- nitride- oxygen and related systems". Prg. Rep. n°, Min. of Def. ContractN/cp. 61/9411/67/48/M.P. 387, July 1968
- 38 - C. J. Hwang and T.Y.Tien, "Microestrutural development in silicon nitride ceramics", Mater. Sci. Forum, 47,1989, 84-109
- 39 - P. Stefanovic, P. Pavlovic, Z. Kostic, S. Sikmanovic and D. Cvetinovic. "Cristal Parameters of Si Conversion into Si₃N₄ nanophase powder for plasma process", Mater. Sci. Forum, 282-283, 1998, 57-64
- 40 - Y. T. Hasegawa, K. Hirota, F.P. Okamura and H. Tanaka, "Fundamentos do processamento de cerâmicas covalentes", Inf. Int., 20, 41, Jan/abr. 1988, 28-32
- 41 - A J.Moulson, "Review: Reaction-Bonded Silicon Nitride: its formation and properties", J. Mater. Sci., 14 1979, 1017-1051
- 42 - H. Suematsu and M.Mitomo. "The α - β transformation in silicon nitride single crystals", J. Am. Ceram. Soc.,80, 3 1997, 615-20
- 43 - H. M. Jennings, "Review: On reactions between silicon and nitrogen", J. Mater. Sci., 18 1983, 951-967
- 44 - H. J. Kleebe, G.Pezzotti and G.Ziegler . "Microstructure and Fracture Toughness of Si₃N₄ ceramics : combined roles of grain morphology and secondary phase chemistry" J. Am. Ceram. Soc. , 82, 7, 1999, 1857-67

- 45 - G. Ziegler. "Thermo-mechanical properties of silicon nitride and their dependence on microstructure". Mater. Sci. Forum. 47, 1989, 162-203
- 46 - B. Lei, O. Babushkin and R. Warren, "Nitridation study of reaction-bonded silicon nitride in situ by high temperature x-ray diffraction". J. Euro. Ceram. Soc., (17), (1997), 1113-1118.
- 47 - H. Inoue, K. Komeya and A. Tsuge, "Synthesis of Silicon Nitride Powders from Silica Reduction". Communication of Am. Ceram. Soc., 12, 1982, c-205
- 48 - J. Szekely, J.W. Evans and H.Y. Sohn, "Gas-solid reactions", Academic Press, Inc. 1976
- 49 - T. Kurokawa, K. Utsumi and H. Takamizawa, "Development and Microstructural Characterization of High Thermal Conductivity Aluminum", J. Am. Ceram. Soc., 71, 7, 1988, 588-594.
- 50 - L. Maya, "Synthetic approaches to aluminum nitride via pyrolysis of a precursor". Advanced Ceram. Mater., 1, 2, 1986, 150-153.
- 51 - F. Malengreau and M. Vermeersch, "Epitaxial growth of aluminum nitride layers on Si(111) at high temperature and for different thickness", J. Mater. Res., 12, 1, Jan. 1997, 175-189
- 52 - G.P. Johnston, E. Muenchausen, D. M. Smith and S.R. Foltyn, "Reactive laser ablation synthesis of nanosize aluminum nitride", J. Am. Soc. Ceram., 75, 12, 1992, 3465-3468
- 53 - A. D. Westwood and M.R. Notis, "Inversion domain boundaries in aluminum nitride". J. Am. Soc., 74, 6, 1991, 1229-1239
- 54 - T. Yagi, K. Shinozaki, N. Ishizawa, N. Mizutani and M. Kato, "Effects of aluminum nitride ceramics". J. Am. Soc. Ceram., 71, 7, 1998, C-334-C-338.

- 55 - C. Troadec, P. Goenriot, P. Verdier, Y. Laurent, J. Vicens, G. Boitier, J.L. Chermant and B.L. Mordike, "AlN Dispersed reinforced aluminum composite", J. European Ceram. Soc., 17, 1997, 1867-1875.
- 56 - A.D. Westood, "Oxygen incorporation in aluminum nitride via extend defects: Part III. Reevaluation of the polytypoid structure in the aluminum nitride-aluminum oxide binary system", J. Mater. Res., 10, 10, 1995, 2573-2585
- 57 - T. Ekström and M. Nygren, "SiAlON Ceramics". J. Am. Ceram. Soc., 75, 2, 1992, 259-276
- J. Lis, S. Majorowski, J. A Puszynski and V. Hlavacek, "Dense β - and α/β SiAlON materials by pressureless sintering of combustion-synthesized powders", Ceram. Bull., 70, 10, 1991, 1658-1664
- 59 - T. Ekstrom, "SiAlON composite ceramics", Key Eng. Mater., 89-91, 1994, 327-332
- 60 - A. Ashkin and O. Babushkin, "Investigation of α -SiAlON formation by high temperature x-ray diffraction". Key Eng. Mater., 89-91, 1994, 373-377
- 61 - M. Haviar and O. Johannesen, "Unit Cell dimensions of β' -SiAlON", Advanced Ceram. Mater., 3, 4, 1988, 405-410
- 62 - G.Z. Cao and R. Metselaar, " α' -SiAlON ceramics : Review", Chem. Mater. 3, 1991, 242-252
- 63 - Y. W. Cho and J.A Charles; "Synthesis of nitrogen ceramics powders by carbothermal reduction and nitridation-Part 2 silicon aluminum oxinitride (SiAlON)", Mater. Sci. And Technology, 5, 1991, 7 399-406
- 64 - M. Schmucker and H.Schenider. "Transformation of α -phase SiAlON to mulite", J. Am. Soc., 82, 7, 1999, 1934-1936

- 65 - H. Mandal and D.P.Thompson, "Reversible $\alpha \Leftrightarrow \beta$ SiAlON transformation in heat treated SiAlON ceramics", J. Euro. Ceram. Soc., 12, 1993, 421-429
- 66 - D. R. Clarke, "Microstructure of 12H Mg-SiAlON politype alloy : Intergranular phases and composition variation", J. Am. Ceram. Soc., 63, 3-4, 1980, 208-214
- 67 - M. Sakaguchi, T. Hirota, K. Aratani, T. Mafune and Kawasaki, "Applications of SiAlON bonded SiC bricks to blast furnace lining", Unitec 'R 93. Congress, São Paulo Brazil, 1993, 963-974
- 68 - Z. Zhiping, H. Huihuang, H. Zhaohui, "SiAlON-bonded silicon carbide refractories for blast furnaces". Interam. 42, 1993, 292
- 69 - C. L. Hewett, Y.B. Cheng, B.C. Muddle and M.B. Trigg, "Thermal Stability of calcium α -SiAlON ceramics", J. Euro. Ceram. Soc., 18, 1998, 417-427
- 70 - C.A. Wood, H. Zhao and Y.B. Cheng, "Microestrutural development of calcium α -SiAlON ceramics with elongated grains ". J. Am. Ceram. Soc., 82, 2, 1999, 421-428
- 71 - Z. K. Huang, W.Y.Sun and D.S. Yan "Phase relations of the SiAlON". 1985; 18-19
- 72 - K. L. Kalf, Z. J. Shen and T. Ekstrom, "microestrutural stability of duplex α - β SiAlON ceramics", J. Euro. Ceram. Soc., 17, 1997, 1099-1112.
- 73 - S. Bandyopadhyay, M. J. Hoffmann and G. Petzow, "Densification behavior and properties of Y_2O_3 containing α -SiAlON based composites", J. Am. Ceram. Soc. 79, 6, 1996, 1537-1545
- 74 - H. Tanaka, S. Nasu, H. Adach, Y. Miyamoto and Nihara, "Electrical structure behind the mechanical properties of β -SiAlONs". Acta metall. Mater. 40, 8, 1992, 1995-2001

- 75 - R. P. Rettore and M.A. M. Brito, "Mechanical Properties of Silicon Nitride Bonded Silicon Carbide Refractory and its Relation with Microstructure", Key Eng. Mater., 89-91, 1994, 553-558
- 76 - P. C. Evangelista, N. Alonso, A. H. A. Bressiani e J. C. Bressiani. "Caracterização microestrutural de refratários de SiC-Si₃N₄", Anais do 38^o Congresso Brasileiro de Cerâmica. 1987, 705
- 77 - M.E. Washburn and W.S. Coblenz, "Reaction-formed ceramics", Ceram. Bulletin, 67, 2, 1988, 356-363
- 78 - Y. J. Song, V. Gunay, D. O'sullivan, M.J. Pomery and S.Hampshire, "Pressureless sintered Si₃N₄-SiC composites", Key Eng. Mater. . 89-91, 1994, 433-438
- 79 - D. P. Edwards, B.C.Muddle and R.H.J. Hannink, "Microestrutural characterization of silicon nitride bonded silicon carbide", Key Eng. Mater. , 89-91, 1994, 417-422
- 80 - S. Turan and K.M. Knowles, "α-β reverse phase transformation in silicon carbide in silicon nitride- particulate-reinforced-silicon carbide composites", J. Am. Soc. . 79, 11, 1996, 2892-2896
- 81 - D. W. Richerson . "Modern ceramics Engineering : Properties, Processing and use i Design", 2nd Edition , Copyright © 1992 by M. Dekker, Inc.
- 82 - D.W. Richerson and P.M. Stephan, "Evolution of applications of Si₃N₄-based materials", Mater. Sci. Forum, 47,1989, 282-307
- 83 - L. H. Van Vlack, "Princípios de ciência dos materiais ". Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo , 1973
- 84 - L.H. Van Vlack, "Propriedades dos materiais cerâmicos". Ed. Edgard Blucher Ltda. São Paulo. 1970

- 85 - P. Boch and J.C.Glandus, "Porosity effects on mechanical properties of ceramics".
Interceram., n°3. 1984, 37-40
- 86 - R. G. Pigeon, A Varma and A.E. Miller, "Some factors influencing the formation of
reaction-bond silicon nitride". J. Mater. Sci., 28, 1993, 1919-1936
- 87 - F. Porz and F. Hummler, "Oxidation mechanism of porous silicon nitride", J. Mater.
Sci., 19, 1984, 1283-1295
- 88 - H. Nanri, M. Vakamatsu, S. Ishida and N. Takeuchi, "Oxidation of porous SiC at high
temperatures", J. Mater. Sci. 19. 1984, 1283-1295
- 89 - S. C. Singhal, "Oxidation of hot-pressed silicon carbide", J. Mater. Sci. , 11, 1976,
1246-1253
- 90 - R. Ramesh, P. Byrne, S. Hampshire and M.J. Pomeroy, "Kinetics of weight changes
and morphological development during oxidation of pressureless sintered β -
SiAlONs ", J. Euro. Ceram. Soc. , 17, 1997, 1901-1909
- 91 - N.S. Jacobson, "Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments ".
Am. Ceram. Soc., 76, 1, 1993, 3-28
- 92 - M.K. Cinibulk and G. Thomas , "Oxidation behavior of rare-earth disilicate-silicon
nitride ceramics", J. Am. Soc., 75, 8, 1992, 2044-2049
- 93 - J. Person, P.O. Kall and M. Nygren. "Interpretation of the parabolic and nonparabolic
oxidation behavior of silicon oxynitride", J.Am. Ceram. Soc., 75, 12, 1992,
3377-84
- 94 - N. Jacobson and J. Desmaison, "Nitrides and oxynitrides". Oxidation of Metals, 45.
(516), 1996, 565-585.
- 95 - M. Thorley and R. Banks. "Kinetics and mechanism of oxidation of silicon nitride
bonded silicon carbide ceramic". J. Thermal Analysis. 42, 1994, 811-822

- 96 - D.R. Gaskell, "Introduction to Metallurgical Thermodynamics", copyright 1973, by script publishing company.
- 97 - A.M. Kenneth : A. Kant and W.J.Croft, "Heats and free Energy of formation of two SiAlONs by mass Spectrometry", J. Am. Ceram. Soc., Vol.63, n° 11-12, nov.-dec. 1980.
- 98 - H. Wada: M. J. Wang and T. Y. Tien ; "Stability of phases the Si-C-N-O system", J. Am. Ceram. Soc., 71 (10) 837. 40, 1988
- 99 - P. Keblinsk: S.R. Phillpot and Dieter , "On the thermodynamics stability of amorphous inter granular film covalent materials". J. Am. Ceram. Soc., 80 (3), Mar/1997
- 100 - M. Barsium; P. Kangutkar and M. J. Koczak; "Nitridation Kinetics and thermodynamics of silicon powder compacts ", J. Am. Ceram. Soc., 74 (6), 1991, 1248-1253
- G.V. Raynor : M.A. D. Phill, "Metallurgical Thermochemistry", vol. 254, Fifth edition 19
- 102 - C. Vahalas. "Thermodynamic Study of the Thermal Degradation of SiC-based fiber : Influence of SiC grain size", J. Mater. Sci. letter., 14, 1995, 1558-1561
- 103 - F. L. Cavallante ; A Lúcio , "Físico-Química metalúrgica", Associação brasileira de metais. Édile serviços gráficos e Editora Ltda., 1981
- 104 - D.R.Gaskell, "Introduction to metallurgical thermodynamics", Scripta Publishing Company, 1973
- 105 - O . Kubaschewski and C.B. Alcock. "Metallurgical thermochemistry", Fifth edition, Pergamon Press Ltd, 1979

- 106 - G. Castellan. "Fundamentos de Físico-Química", 1ª edição.. livros técnicos e Científicos editora S.A. 1986
- 107 - R. H. Pery, e C. H. Chilton. "Manual de engenharia química". 5ª edição. Editora Guanabara Dois S.A., 1973
- 108 - H. Du, R.E. Tressler and K. E. Spear, "Thermodynamics of the S-N-O system and Kinetic Modeling of oxidation of Si_3N_4 ", J. Electrochem. Soc., 136, 11, 1989, 3210-3215
- 109 - P. E. Valadão de Miranda e J. A. Rodrigues, "Gases em metais e ligas ", COPPE/UFRJ, EDC Ltda., 1994
- 110 - W. B. Li; B.Q. Lei and T. Lindback, "A kinetic model for reaction bonding process of silicon powder compact". J. Euro. Ceram. Soc. 17, 1997, 1119-1131
- 111 - J. L. Bishoff; L. Kubler and D. Bolmont, "Thermal nitridation of Si(100)-2x1 surface by NH_3 XPs results", surface Sci., 209, 1989, 114-130
- 112 P. B. Desh., R. B. Schwarz. and P. Nash, "Mechanical alloying to produce L_{12} phase in the Al-Zr system. Scripta Met. Mater.. 34, 1, 1996, 37-43
- 113 - H. Roskamp. M. Ostgathe. F. Thümler, U. Engström and Vännman. "Sintered steels with inert hard phase produced by mechanical alloying in ball mill", Powder Metall., 39, 1, 1996, 37-43
- 114 - F. Cardellini, G. Manzzone. M.V. Antisari, "Solid state reaction and microstructure evolution of Al-Ni powders during high energy ball milling", Acta Met. Mater. 44, 4, 1996. 1511-1517
- 115 - J. H. Ahn and Y.K. Paek. "Ball milling conditions for the amorphization $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ ", J. Mater. Sci. Letter. 18. 1999, 17-19

- 116 - M. Magini, A. Iasonna, F. Padella. "Ball milling: an experimental support to the energy transfer evaluated by the collision model". *Scripta Met. Mater.*, 34, 1, 1996, 13-19
- 117 - B. L. Huang; E. J. Lavernia, "Materials synthesis by mechanical alloying" *J. Mater. Synth. Proc.*, 3, 1, 1995, 1-10
- 118 - H. J. Fetch, E. Hellstern, Z. Fu and W. L. Johnson, "Nanocrystalline metals prepared by high energy ball milling", *Metall. Trans. A*, 21 A, 1990, 2333-2337
- 119 - C. C. Koch, "Amorphization of single composition powders by mechanical milling", *Scripta Met. Mater.*, 34, 1, 1996, 21-27
- 120 - R. Panelli, E. G. Araújo e F. AMBROZIO FILHO. "Estudo do efeito de variáveis de processo na mecano-síntese. *Metalurgia & Materiais*, 53, 471, 1997, 676-680
- 121 - B. Sundman, B. Jansson, J. O. Anderson; "The thermo-calc databank system" *I Calphad/I*, v. B9/B2, 1985, 153-190
- 122 - M.W.Chase, C.A Davies, J.R. Downey, D.J. Frurip, R.A McDonald and A.M Syvernd, "JANAF Thermochemical tables", 14, Third edition, Part I, Al-Co, 1985, Am. Chem. Soc. And Am. Inst. Of Physics for National Bureau of Standards.
- 123 - D.R. Stull and H.Prophet, "JANAF Thermochemical tables", Second edition, june 1971, Nat. Stand Ref. Data Ser., National Bureau. Standards
- 124 - P. H. Benoit, "Adaptation to microcomputer of the Appelman-Evans program for indexing and least-squares refinement of powder-diffraction data for unit cell dimensions", *Am.Miner* , 72, 1987, 1018-1019

- 125 - ASTM , C 1161-90, "Standard Test Method for Flexural Strength of Advance ceramics at Ambient Temperature", Annual Book of ASTM Standard. vl. 03.01, dec. 1990
- 126 - B. Kumar and S.K.Sen , "Differential thermal analysis of iron containing silicon nitride", Engineering Materials , vol. 89-91 (1994) 405-409
- 127 - Z. Shen, T.Ekstrom and M.Nygren, "Temperature stability of Samarium-doped α -SiAlON Ceramics", Great Britain. 0955-2219 (95) 00107-7
- 128 - H . J. Bircharadt and F. Daniels. "The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics"
- 129 - R. Fu, H.Zhou, L.Chen and Y.Wu, "Synthesis of aluminum nitride fibers from aluminum silicate fibers by carbothermal reduction method.", J. Mater. Sci., 34,15,1, 1999, 3605-3608
- 130 - K. Matushita; T. Komatsu and R.Yokota , "Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials". J. Mater. Sci., 19, 1984, 291-296.
- 131 - P.G. Boswell, "On the calculation of activation energies using a modified Kinssiger Method", J. Thermal. Analysis, vol. 18, 1980, 353-358.
- 132 - J. X. Xiaojie; C. S. Ray and D. E. Day, "Nucleation and crystallization of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ glass by differential thermal analysis", J. Am. Soc.,74, 6, 969-14 1991
- 133 - G. Braun ; G. Boden; K. Henkel and H. Rossendorf, "Thermal analysis of the direct nitridation of silicon to Si_3N_4 ". J. Thermal Analysis, Vol. 33, 1988, 479-485

- [134] - J. P. Singh, R. B. Poeppel, J. J. James and J. J. Picciolo. "Microstructure development of $MgCr_2O_4$ -based refractory composites with improved fracture toughness". Key Eng. Mater., 88, 1993. 103-122

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROSE, H. J.; BRINK, D. M., Angular distribution of gamma-rays in terms of phase-defined reduced matrix elements, *Rev. Mod. Phys.*, 39(2): 306-47, 1967.
- [2] FRAUENFELDER, H.; STEFFEN, R. M., Angular Correlations. In: SIEGBAHN, K., ed. *Alpha, beta and gamma-ray spectroscopy*, Amsterdam, North-Holland, 2: 997-1198, 1965.
- [3] BIEDENHARN, L. C.; ROSE, M. E., Theory of angular correlation of nuclear radiations, *Rev. Mod. Phys.*, 25(3): 729-77, 1953.
- [4] MEDEIROS, J. A. G., Decaimento β^- do ^{72}Ga . Tese de mestrado apresentada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP, 1995.
- [5] LANDULFO, E.; SAXENA, R. N.; ZAMBONI, C. B.; LAPOLLI, A. L., Directional correlation of γ transitions in ^{72}Ge following the decay of ^{72}Ga , *Phys. Rev.*, C50: 733-40, 1994.
- [6] KING, M. M., Nuclear Data Sheets for $A = 72$. *Nucl. Data Sheets*. 55(1):1-73, 1989.
- [7] DUMWORTH, J. W., The application of the coincidence counting to experiments in nuclear physics, *Nucl. Instrum. Methods*, 11: 167-80, 1940.
- [8] HAMILTON, D. R., On directional correlation of successive quanta, *Phys. Rev.*, 58: 122-31, 1940.

- [9] STEFFEN, R. M.; ALDER, K., Angular distribution and correlation of gamma-ray. In: HAMILTON, W.D., ed. *The electromagnetic interaction in nuclear spectroscopy*, Amsterdam, North-Holland, p. 505-582, 1975
- [10] BRADY, E. L.; DEUTSCH, M., Angular correlation of successive gamma-ray quanta, *Phys. Rev.*, 72: 870-1, 1947.
- [11] TWIN, P. J., Gamma-ray angular distribution and correlation measurement experimental methods following nuclear reactions. In: HAMILTON, W.D., ed. *The electromagnetic interaction in nuclear spectroscopy*, Amsterdam, North-Holland, 1975.
- [12] HAMILTON, W. D., Gamma-ray angular distribution and correlation measurements (I). Experimental methods using radioactive sources. In: HAMILTON, W.D., ed. *The electromagnetic interaction in nuclear spectroscopy*, Amsterdam, North-Holland, p. 645-700, 1975.
- [13] FERENTZ, M.; ROSENSWEIG, N., Table of angular correlation coefficients. In: SIEGBAHN, K., ed. *Alpha, beta and gamma-ray spectroscopy*, Amsterdam, North-Holland, v.2, p. 1689-90, 1979.
- [14] MOSZKOWSKI, S. A., Theory of multipole radiation. In: SIEGBAHN, K., ed. *Alpha, beta and gamma-ray spectroscopy*, Amsterdam, North-Holland, v2, p. 863-86, 1979.
- [15] GOERTZEL, G., Angular correlation of gamma-ray, *Phys. Rev.*, 70(11): 897-909, 1946.
- [16] BÄRG F^o, D.; NEVES, R.C.; VANIN, V. R. Isa-to-CAMAC Interface. *Proceedings of the Brazilian Workshop on Nuclear Physics*, p. 422-426, Guaratinguetá, São Paulo, 1997.

- [17] BÄRG F^o, D. São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Física
(Comunicação Privada).
- [18] GOUFFON, P. *Manual do Programa Idefix*. São Paulo, Universidade de São Paulo,
Instituto de Física, Laboratório do Acelerador Linear, 1982.
- [19] CAMP, D. R.; VAN LEHN, A. L., Finite solid-angle corrections for Ge(Li) detectors,
Nucl. Instr. Meth., 76: 192-240, 1969.
- [20] RIBAS, R. V., São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Física
(Comunicação Privada).
- [21] GUILMARÃES FILHO, Z. O. *Medidas Precisas de Energias de Transições Gama
em Coincidência : Espectroscopia das Séries do ²³²U e ²³³U*. Tese de Mestrado
apresentada no Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1998.
- [22] CHEN, H.; GARDULSKI, P. L.; WIEDENBECK, M. L., Energy levels and mixing
ratios of transitions in ⁷²Ge, *Nucl. Phys.*, A219:365-69, 1974.
- [23] MONAHAN, W. G.; ARNS, R. G., Directional correlation of gamma rays in ⁷²Ge,
Phys. Rev., 184(4): 1135-41, 1969.
- [24] MORDECHAI, S.; FORTUNE, H. T.; MIDDLETON, R.; STEPHANS, G., ⁷²Ge from
the ⁷⁰Ge(t,p) reaction. *Phys. Rev.*, C19:1733-41, 1979.
- [25] ARDOUIN, D.; HANSON, D. L.; STEIN, N., Alpha-particle transfer to 0⁺ states in
the germanium nuclei and the role of proton pairing correlations. *Phys. Rev.*,
C22:2253-57, 1980.
- [26] CAMP, D. C., Energy levels in ⁷²Ge from the decay of ⁷²Ga and ⁷²As. *Nucl. Phys.*,
A121:561-91, 1968.

- [27] RESTER, A. C.; RAMAYYA, A. V.; HAMILTON, J. H.; KRMPOTIC, D., Levels in ^{72}Ge populated by ^{72}Ga . *Nucl. Phys.*, A162:461-80, 1971.
- [28] ARDOUIN, D.; TAMISIER, R.; BARRIER, G.; KALIFA, J.; ROTBARD, G.; VERGNES, M. Study of ^{72}Ge with the $^{71}\text{Ga}(^3\text{He},d)^{72}\text{Ge}$ reaction. *Phys. Rev.*, C11(5):1649-57, 1975.
- [29] FOURNIER, R.; KROON, J.; HSU, T. H.; HARD, B.; BALL, G. C. The neutron particle structure of the germanium isotopes. *Nucl. Phys.*, A202:1-29, 1973.
- [30] LANGE, J.; KUMAR, K.; HAMILTON, J.H., E0-E2-M1 multipole admixtures of transitions in even-even nuclei, *Rev. Mod. Phys.*, 54:119-194, 1982.
- [31] KRANE, K. S., E2/M1 multipole mixing ratios of $2^+ \rightarrow 2^-$ gamma transitions in even-even spherical nuclei, *Phys. Rev. C*, 10(3):1197-1210, 1974.
- [32] DAVYDOV, A. S.; FILIPPOV, G. F., Rotational states in even atomic nuclei. *Nucl. Phys.*, 8:237-249, 1958.
- [33] BHAT, M. R., Nuclear Data Sheets for A = 66. *Nucl. Data Sheets*. 61(4), 1989.
- [34] BHAT, M. R., Nuclear Data Sheets for A = 68. *Nucl. Data Sheets*. 55(1), 1988.
- [35] BHAT, M. R., Nuclear Data Sheets for A = 70. *Nucl. Data Sheets*. 51(1), 1987.
- [36] SINGH, B.; VIGGARS, D. A., Nuclear Data Sheets for A = 74. *Nucl. Data Sheets*. 51(2), 1987.
- [37] SINGH, B.; VIGGARS, D. A., Nuclear Data Sheets for A = 76. *Nucl. Data Sheets*. 42(3), 1984.

- [38] PRESTON, M. A. *Physics of the nucleus*. Reading, Mass. Addison-Wesley, 1962.
- [39] HORNYAK, W. F. *Nuclear structure*. Academic Press, 1975.
- [40] BOHR, A.; MOTTELSON, B. R. *Nuclear structure*. v. 2. W. A. Benjamin, Reading, 1975.
- [41] MARISCOTTI, M. A. J.; SCHARFF-GOLDHARBER, G.; BUCK, B.,
Phenomenological analyses of ground-state bands in even-even nuclei. *Phys. Rev.*,
178:1864-86, 1969.
- [42] MORAND, C.; BRUANDET, J. F.; CHAMBON, B.; DAUCHY, A.; DRAIN, D.;
GIORNI, A.; CHAN, T. U. Niveaux de spin élevé du ^{72}Ge atteints par la réaction
 $^{70}\text{Zn}(\alpha, 2n\gamma)$ à $E\alpha = 30$ MeV. *Nucl. Phys.*, A313:45-76, 1979.
- [43] JAHN, R.; WIENANDS, U.; WENZEL, D.; von NEUMANN-COSEL, P.,
Systematics of nn states with high spin: A study of the $(\alpha, ^2\text{He})$ reaction on fp shell
nuclei. *Phys. Lett.*, 150B(5):331-34, 1985.
- [44] FIRESTONE, R. B., *Table of Isotopes CD-ROM*, Eighth Edition, Version 1.0. Wiley-
Interscience, March 1996.
- [45] SORENSEN, R. A. Nuclear moment of inertia at high spin. *Rev. Mod. Phys.*, 45:353,
1973.
- [46] MATSUZAKI, T.; TAKETANI, H., Band structures of ^{76}Se and ^{78}Se . *Nucl. Phys.*,
A390:413-48, 1982.
- [47] DAS, T. K.; DREIZLER, R. M., Phenomenological Analysis of quasirotational
spectra and possible evidence for higher-phonon states. *Phys. Rev. C*, 2(2):632-
38, 1970.

- [48] HADERMANN, J.; RESTER, A. C., Two-phonon states in doubly even nuclei with $30 \leq Z \leq 52$. *Nucl. Phys.*, A231:120-40, 1974.
- [49] SHELINE, R. K., Vibrational states in deformed even-even nuclei., *Mod. Phys.*, 32(1):1-24, 1960.
- [50] SAKAI, M., Unified perspective of vibrational and rotational models of the nucleus., *Nucl. Phys.*, A104:301-26, 1967.



M22042



instituto de pesquisas energéticas e nucleares

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

São Paulo - CEP.: 05508-900

Tel.: (011) 816-9000 - 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.