

PROCESSAMENTO DE REFRAATÓRIOS DE CARBETO DE SILÍCIO LIGADO
COM SIALON

Flavio Moore

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVESIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovado por:

Prof. Flávio Teixeira da Silva, D.Sc.

Dr. Jamil Duailibi Filho, D.Sc.

Prof^ª. Maria Cecília de Souza Nóbrega, D.Sc.

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.

Dr. José Carlos da Rocha, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
SETEMBRO DE 2001

MOORE, FLAVIO

Processamento de Refratários de
Carbeto de Silício Ligado com Sialon
[Rio de Janeiro] 2001

X, 101 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,
D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de
Materiais, 2001)

Tese - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, COPPE

I. Compósito Cerâmico

I.COPPE/UFRJ II. Título (série)

À Rosa, Leonardo e Thiago, minha querida família.

AGRADECIMENTOS

À Deus, o Cientista Maior, gênio criador das maravilhas da natureza, por me ter permitido aqui chegar, gozando de recursos materiais e espirituais e de saúde física e mental.

Aos meus pais pelo amor, dedicação e cuidados, que permitiram esta e muitas outras realizações, e aos meus irmãos, pois juntos crescemos, aprendemos e nos ajudamos.

À minha esposa pelo apoio, incentivo, auxílio e afeto indispensáveis à realização deste trabalho, e aos meus filhos pela compreensão e auxílio no decorrer deste trabalho e pelo sacrifício exigido.

À EEIMVR/UFF, que através do Programa de Incentivo à Capacitação Docente, viabilizou este trabalho e a conquista deste título.

À COPPE/UFRJ, em particular ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, seus professores e funcionários, que me receberam como doutorando.

Ao Prof. Flávio Teixeira da Silva, pela orientação, auxílio e apoio, e ao Prof. Tsuneharu Ogasawara, sob cuja orientação iniciei o curso.

Ao Prof. Célio Albano da Costa Neto e à Prof^ª. Maria Cecília de Souza Nóbrega pelas sugestões.

À todos os colegas com quem tive o prazer de conviver na UFRJ.

Ao INT, em particular ao Laboratório de Materiais, que viabilizou as instalações e os equipamentos, sem os quais este trabalho não se realizaria.

Ao Dr. Jamil Duailibi Filho, pela co-orientação deste trabalho, e ao Dr. José Carlos da Rocha, pelas contribuições e valiosas sugestões.

Aos colegas e funcionários do INT, com os quais suportar os momentos difíceis foi mais fácil.

À CSN, em particular ao Centro de Pesquisas, onde foi possível executar os últimos experimentos e análises.

Ao Dr. Sidiney Nascimento Silva por seu apoio indispensável, mesmo em momentos adversos, e ao doutorando Sérgio Murilo Justus pelo auxílio.

À todos os técnicos da CSN que contribuíram de forma ativa com este trabalho.

Ao Prof. Carlos de Oliveira Paiva Santos e ao doutorando André Vitor Chaves de Andrade da UNESP, por contribuírem com a análise pelo Método de Rietveld.

Ao MEC, que investiu na minha capacidade, e à CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

Ao povo brasileiro, a quem espero retribuir com trabalho digno e honesto.

À todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, que sem dúvidas se traduz como uma grande convergência de esforços.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

PROCESSAMENTO DE REFRAATÓRIOS DE CARBETO DE SILÍCIO LIGADO
COM SIALON

Flavio Moore

Setembro/2001

Orientadores: Flavio Teixeira da Silva
Jamil Duailibi Filho

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho sugere uma rota de processamento cerâmico para obtenção de um compósito de SiC ligado com sialon, visando sua utilização como refratário de alto-forno. Uma mistura de pós de SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, AlN e Y₂O₃ foi sinterizada em dois patamares, 2070K por 60min e 2170K por 20min, para promover a formação “in-situ” de β-sialon e a densificação do material (SiC-sialon), sendo que diferentes proporções e condições destes pós nesta mistura resultaram, após as sinterizações, em amostras com diversos valores de porosidade. Com a finalidade de melhorar a resistência à corrosão, parte destas amostras foram impregnadas com carbono por craqueamento de CH₄ a 1370K por 60min. Para obtenção de amostras de β-sialon puro, algumas das quais também impregnadas com carbono, sinterizou-se uma mistura de Si₃N₄, Al₂O₃ e AlN. Todas estas amostras, incluindo as extraídas de um refratário comercial, foram submetidas a testes de corrosão (Finger Test), observando-se superioridade das amostras aqui desenvolvidas.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

PROCESSING OF SIALON-BONDED SILICON CARBIDE REFRACTORIES

Flavio Moore

September/2001

Advisors: Flavio Teixeira da Silva

Jamil Duailibi Filho

Department: Metallurgical and Materials Engineering

A processing route to obtain a SiC-sialon composite that will be used as a blast furnace refractory is suggested in this research. A mixture of SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, AlN and Y₂O₃ powders were sintered in two levels, at 2070K during 60min and 2170K during 20min, to promote “in-situ” formation of β-sialon and the densification of the material (SiC-sialon). Different proportions and conditions of this powders in this mixture resulted in different values of porosities, after sintering. To improve corrosion resistance, some of these samples were impregnated by carbon through CH₄ cracking at 1370K during 60min. Also, a mixture of Si₃N₄, Al₂O₃ and AlN powders were sintered to obtain samples of pure β-sialon, some of them were impregnated by carbon. All these samples and others extracted from a commercial refractory were submitted to a corrosion test (Finger Test) for comparison purpose and it showed that the samples produced here are superior.

ÍNDICE

1- INTRODUÇÃO	1
2- REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1- CARBETO DE SILÍCIO	3
2.1.1- Efeitos dos Aditivos de Sinterização do SiC	5
2.1.1.1- Alumina e Ítria	6
2.1.1.2- Alumina	14
2.1.1.3- Alumina e Carbono	17
2.1.1.4- Nitreto de Alumínio e Terras Raras	17
2.2- SIALON	19
2.2.1- Obtenção do Sialon	21
2.3- REFRAATÓRIOS DE CARBETO DE SILÍCIO COM SIALON	28
2.3.1- Processamento dos Refratários de Carbetto de Silício com Sialon	32
2.4- IMPREGNAÇÃO COM CARBONO	36
2.5- CONSIDERAÇÕES FINAIS	37
3- MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1- MATÉRIAS-PRIMAS	38
3.2- PREPARAÇÃO DAS MISTURAS	40
3.3- COMPACTAÇÃO DAS MISTURAS	45
3.4- ELIMINAÇÃO DE ORGÂNICOS	45

3.5- SINTERIZAÇÃO	45
3.6- MEDIÇÃO DA RETRAÇÃO LINEAR E DA VARIAÇÃO DE PESO	48
3.7- MEDIÇÃO DA POROSIDADE	48
3.8- IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS FASES	48
3.9- IMPREGNAÇÃO COM CARBONO	49
3.10- TESTE DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO	49
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1- DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS	53
4.2- SINTERIZAÇÃO	54
4.2.1- Sinterizações Preliminares	54
4.2.2- Sinterizações com Misturas Aditivadas	59
4.2.3- Sinterizações em Atmosfera de Argônio	63
4.2.4- Sinterizações Finais	64
4.3- VARIAÇÃO DE PESO E RETRAÇÃO LINEAR	69
4.4- MICROSCOPIA	73
4.4.1- Identificação das Fases	75
4.5- DIFRATOMETRIA	82
4.5.1- Método de Rietveld	82
4.6- TESTE DE CORROSÃO	87
5- CONCLUSÕES	93

6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
7- BIBLIOGRAFIA	96

1- INTRODUÇÃO

O interesse pelo aumento do tempo de campanha em altos-fornos impõe a utilização de soluções de engenharia, como um sistema de refrigeração eficiente e o uso de refratários especiais [1,2].

É quase mundialmente consensual que os refratários utilizados em altos-fornos devem possuir as seguintes propriedades, pela ordem de maior solicitação:

- resistência ao ataque alcalino
- resistência à oxidação
- resistência ao choque térmico
- alta condutividade térmica
- resistência à abrasão
- alta aderência de escória.

Vale a pena ressaltar, que o uso de refratários especiais permitiu uma redução expressiva do consumo específico de refratário por tonelada de aço produzido (100kg/t em 1950 para 10kg/t em 1990). A necessidade de refratários com qualidade superior pelo setor siderúrgico exerce uma influência direta na indústria destes materiais, onde mais de 60% da produção é voltada para atender este setor, tornando-se um campo bastante propício para a aplicação dos avanços verificados nas últimas décadas na área das cerâmicas de alta tecnologia. Dentre os vários materiais cerâmicos destinados a fins estruturais, destacam-se o carbetto de silício (SiC) e o nitreto de silício (Si₃N₄), os quais vêm sendo estudados de forma crescente como matérias-primas para refratários especiais.

A utilização do carbetto de silício como refratário de alto-forno teve início em 1970 nos Estados Unidos, propagando-se por todos os países. No Brasil, o primeiro alto-forno a ser revestido nas zonas mais críticas com refratários de carbetto de silício (ligado com nitreto de silício) foi o alto-forno nº 3 da CSN em 1985.

Conforme visto na figura 1, o carbetto de silício possui vantagens em relação aos refratários a base de alumina e de carbono, apresentando melhor resposta às solicitações típicas dos altos-fornos.

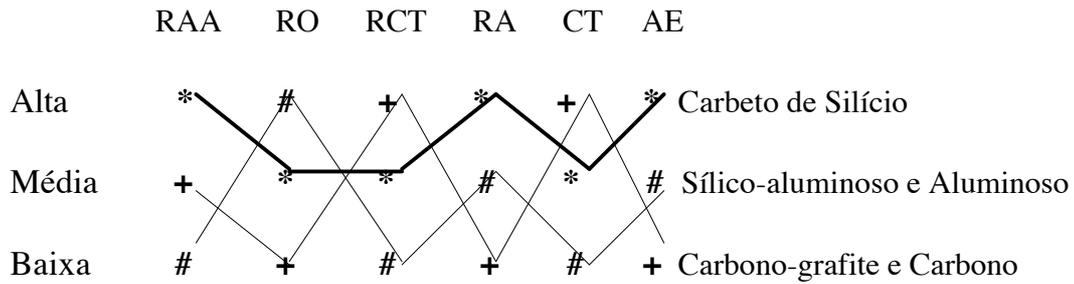


Figura 1: Propriedades dos refratários utilizados em altos-fornos em relação às solicitações mais importantes [2]. Legenda: RAA - resistência ao ataque alcalino, RO - resistência à oxidação, RCT - resistência ao choque térmico, RA - resistência à abrasão, CT - condutividade térmica e AE - aderência de escória.

Recentemente, alguns estudos [1,3,4] atestaram a maior eficácia dos refratários de SiC ligado com sialon em relação a outra associação bastante respeitada pelas longas campanhas já obtidas (10 anos), que é a do SiC ligado com Si_3N_4 . O sialon é um produto obtido a partir do Si_3N_4 , substituindo-se parte do Si por Al e do N por O, formando um oxi-nitreto de silício e alumínio que, por suas propriedades, representa uma evolução em relação ao Si_3N_4 , na associação com o SiC.

O objetivo deste trabalho é o estabelecimento de uma rota de processamento cerâmico que, partindo das matérias-primas SiC (carbeto de silício), Si_3N_4 (nitreto de silício), Al_2O_3 (alumina), AlN (nitreto de alumínio) e Y_2O_3 (íttria), culmine com a obtenção de um compósito de SiC ligado com sialon, através de sinterização normal, que será utilizado como refratário de alto-forno. A utilização do Si_3N_4 dispensa a longa etapa de nitretação do Si, que tem sido usual na indústria, com a vantagem de permitir que uma porosidade mais baixa do que a normalmente encontrada nos refratários comerciais possa ser conseguida. Além disto, será explorada e avaliada a impregnação dos poros abertos deste refratário com carbono, como forma de incrementar a sua resistência à corrosão, aumentando, assim, a sua vida útil.

Finalizando, será feito um teste comparativo entre os refratários aqui produzidos e um semelhante disponível no mercado.

2- REVISÃO DA LITERATURA

2.1- CARBETO DE SILÍCIO

No método de Acheson, responsável pela fabricação da maior parte dos pós de SiC, uma mistura de areia (sílica) e carvão é aquecida em forno elétrico e reage a altas temperaturas, atingindo a região central cerca de 2870K, gerando cristais de α -SiC maiores do que 10mm. Por outro lado, pós finos de β -SiC podem ser obtidos reagindo-se uma mistura de pó de sílica de alta pureza e carbono na faixa de temperatura de 1770 a 2070K ou por reação na fase gasosa.

Numa visão simplista, pode-se dizer que β -SiC é estável em temperaturas mais baixas e possui estrutura cúbica, ao passo que α -SiC é estável em altas temperaturas e possui estrutura hexagonal. A rigor [5], a fase α , que exibe politipismo, ou seja, mudança na seqüência de empilhamento mantendo-se as mesmas camadas atômicas, apresenta um politipo de estrutura romboédrica (15R) e os demais de estrutura hexagonal (2H, 4H e 6H), ao passo que, a fase β possui uma única estrutura (cúbica – 3C), sendo a temperatura de transição $\beta \rightarrow \alpha$ em torno de 2270K.

Aumentando-se progressivamente a temperatura, observa-se a seqüência de transformações 2H, 3C, 4H, 15R e 6H (segundo a notação de Ramsdell). Nota-se que a fase α possui um politipo (2H) que se forma em temperaturas inferiores a de estabilidade da fase β (3C), ao passo que, os demais politipos (4H, 15R e 6H) se formam em temperaturas acima desta. Por isto, a transição $\beta \rightarrow \alpha$ significa a transformação 3C (β) \rightarrow 4H (α), segundo a seqüência acima. O politipo 15R tem a tendência de se formar junto com 6H em temperaturas superiores a 2270K, porém é instável.

Visualmente o SiC de alta pureza tem cor esverdeada (verde claro correspondendo a 99,8% de pureza e verde escuro para 99,5%), ao passo que, o de menor pureza (99% ou menos) apresenta-se preto, contendo, geralmente, grandes quantidades de Al (até 1,5% em peso). De um modo geral, a pureza de 98 a 99% é destinada a abrasivos e refratários [6].

Pela presença de elementos leves e pela forte ligação covalente (Pauling estimou o caráter iônico das ligações Si-C em apenas 12%), o SiC possui baixa densidade, baixo coeficiente de expansão térmica, alta condutividade térmica e alta dureza, que segundo a nova escala Mohs é 13, fazendo dele o material mais duro depois do diamante (15) e do carvão de boro (14). Por estas características, é um material cerâmico candidato à substituição de metais convencionais e óxidos iônicos como a alumina (Al_2O_3).

As propriedades mecânicas e físicas do SiC [7] podem ser vistas na Tabela 1 para a sinterização sem pressão (SSiC) e para sinterização sob pressão (HPSiC).

Tabela 1: Propriedades típicas do SiC (densidade teórica $3,22\text{g/cm}^3$) [7].

Propriedade	HPSiC	SSiC
Densidade (g/cm^3)	3,20	3,08-3,15
Dureza (GPa)	-	21-25
Tenacidade à fratura K_{Ic} ($\text{MPam}^{1/2}$)	5,7	3,0-5,0
Módulo de Young (GPa)	450	410
Resistência à flexão (MPa): a 298K a 1673K	640 650	430 450
Coeficiente de expansão térmica de 273 a 1773K (10^{-6}K^{-1})	3,7 - 4,5	4,9
Condutividade térmica a 873K ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	50	55

Comparando-se o Módulo de Young do SiC com o do Al_2O_3 ($E = 300 - 380\text{GPa}$, para 99,7% de pureza) e com o do Si_3N_4 ($E = 280 - 320\text{GPa}$, sinterizado sob pressão), verifica-se que o SiC possui maior rigidez. A tenacidade à fratura, no entanto, é menor no SiC em comparação com o Si_3N_4 ($K_{Ic} = 3,4 - 8,2\text{MPam}^{1/2}$, sinterizado sob pressão) e com o ZrO_2 ($K_{Ic} = 6,0 - 20\text{MPam}^{1/2}$, zircônia parcialmente estabilizada com Mg).

A resistência mecânica do SiC em altas temperaturas é maior do que em qualquer outro material [8], havendo uma ligeira tendência de aumento desta resistência com a elevação da temperatura, e o relaxamento das tensões na ponta da trinca é o possível mecanismo atuante. A figura 2 fornece uma comparação entre a

resistência à flexão em ensaio de três pontos para o SiC e o Si₃N₄, onde em temperaturas acima de 1470K pode-se notar a superioridade do SiC.

O módulo de elasticidade do SiC é alto e, como seus átomos constituintes são leves e de pequena diferença de peso atômico, as vibrações da rede cristalina se tornam facilmente harmônicas, conferindo-lhe alta condutividade térmica para um cerâmico.

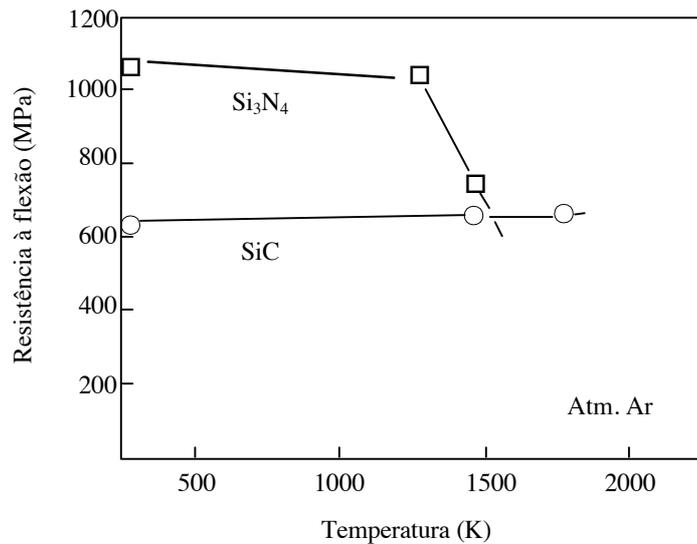


Figura 2: Resistência a alta temperatura do SiC e do Si₃N₄ [8].

O SiC tem alta estabilidade térmica [8] de tal forma que, ao ar a temperatura de dissociação é de aproximadamente 2400K, e, em atmosfera de nitrogênio a reação SiC + N₂ inicia-se a 1700K, resultando na transformação para Si₃N₄.

A estabilidade química do SiC é bastante grande [8], não exibindo corrosão quando em solução concentrada de soda cáustica e nem mesmo quando submetido à ebulição em HCl, H₂SO₄, HF ou HF + HNO₃. É corroído, no entanto, por Na₂O ou por Na₂CO₃ + KNO₃ fundidos, e reage com cloro em temperaturas acima de 1170K e com vapor de enxofre a 1270K ou mais. Ao ar, a oxidação se inicia a aproximadamente 1120K, resultando na formação de um filme de sílica (SiO₂), que por ser mais denso no SiC, comparando-se com o Si₃N₄, lhe confere maior resistência à oxidação.

2.1.1- Efeitos dos Aditivos de Sinterização do SiC

O SiC é fundamentalmente um material não sinterizável devido à ligação covalente dos seus átomos, o que leva a um baixíssimo coeficiente de auto-difusão, razão pela qual os aditivos de sinterização são indispensáveis para esta prática. Aditivos do sistema B-C e Al-B-C são indicados [9] para sinterização no estado sólido em temperaturas superiores a 2270K, o que não atende aos objetivos deste trabalho. Preferencialmente serão aqui discutidos os aditivos formadores de fase líquida dos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 e $\text{AlN} +$ óxidos de terras raras, que possibilitam sinterizações em temperaturas mais baixas, na faixa de 2120 a 2320K.

2.1.1.1- Alumina e Ítria

A utilização de Al_2O_3 e de Y_2O_3 como aditivos formadores de fase líquida durante a sinterização tem demonstrado ser eficaz e, sabendo-se que algum SiO_2 está inevitavelmente presente como fina camada superficial nos pós de SiC, é presumível que este teor seja suficiente para reduzir notavelmente a temperatura de formação da fase líquida.

O diagrama $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [10], figura 3, mostra que uma pequena quantidade de SiO_2 leva a formação de fase líquida, juntamente com o Al_2O_3 e o Y_2O_3 , em temperaturas compreendidas entre 1973 e 2073K.

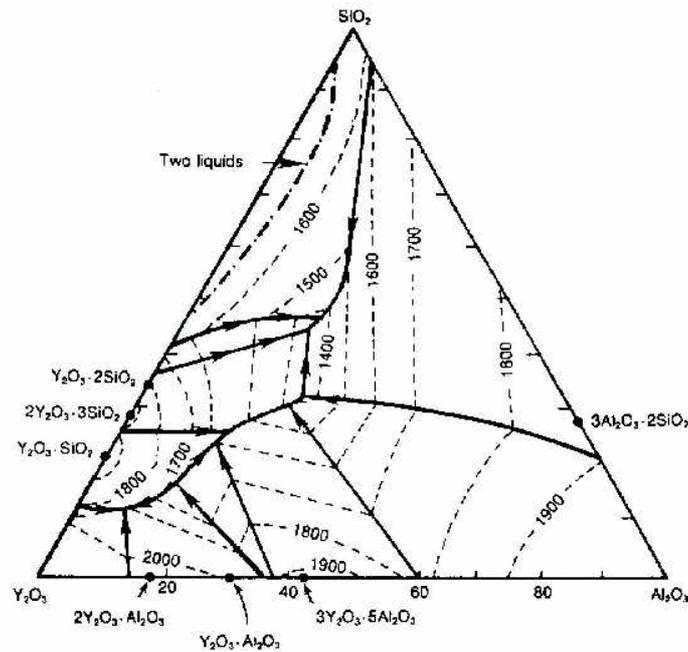
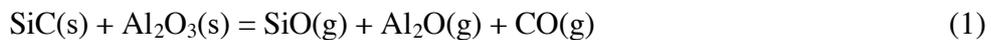


Figura 3: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al_2O_3 , Y_2O_3 e SiO_2 (percentuais em peso e isotermas em $^\circ\text{C}$) [10].

O maior problema associado à densificação do SiC na presença de aditivos óxidos é a reação entre eles que resulta na formação de compostos voláteis e substancial perda de peso. Algumas destas possíveis reações são:



Kim e Kim [11] realizaram a sinterização do SiC com prensagem a quente, em atmosfera de argônio, utilizando uma mistura de Al_2O_3 e Y_2O_3 , na proporção 6:4, variando de 5 a 20% em peso da mistura ternária $\text{SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$, na temperatura de 2073K e pressão de 35MPa durante 30min, resultando em um sinterizado com 96 a 99% da densidade teórica. Neste processamento, os óxidos (Al_2O_3 e Y_2O_3) foram ajustados para formarem uma composição eutética à temperatura de sinterização, condições em que a densificação seria favorecida através de um mecanismo de sinterização via fase líquida, fase esta que tende a se localizar nos contornos de grãos e pontos triplos e, no resfriamento, se recristaliza em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (granada de ítrio e alumínio – YAG).

Omori e Takei [12] realizaram a sinterização normal do SiC com 4,3% em peso de Al_2O_3 e 8,1% de Y_2O_3 a 2423K, produzindo um sinterizado totalmente denso e, apesar da elevada temperatura, também se observou boa densificação (98% da densidade teórica) a 2273K com 2,2% em peso de Al_2O_3 e 2,7% de Y_2O_3 , demonstrando que se pode obter bons resultados com menores temperatura e quantidade de aditivos.

De outra forma, Lidén et al. [13], utilizaram uma mistura com adições de 2% em peso de Al_2O_3 e 1% em peso de Y_2O_3 ao SiC, o que possibilitou obter de 99,1 a 99,7% da densidade teórica, através da sinterização normal a 2153K durante 4h em atmosfera de argônio. Os compactos foram encerrados em um cadinho de grafite com uma camada protetora composta de SiC e Al_2O_3 e as microestruturas exibiram a formação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) e filmes intergranulares extremamente finos de natureza vítrea.

Visando obter materiais com alta tenacidade à fratura, Padture [14] submeteu α e/ou β -SiC (80% em volume) à sinterização normal na temperatura de 2173K, durante 30min em argônio passante, com $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ formando 20% em volume de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ sendo posteriormente, tratados termicamente a 2273K durante 2, 3 e 4h. Estas amostras foram envolvidas com pó de Al_2O_3 e colocadas em um cadinho com tampa rosqueável, visando minimizar as perdas por volatilização. A sobrepressão das espécies gasosas de óxido de alumínio (AlO e Al_2O) em torno do compacto, geradas pela utilização de Al_2O_3 como camada protetora, evitou perdas de peso nas amostras.

É prática usual a utilização de α -SiC como pó de partida, porque é a forma mais estável do SiC e, geralmente, resulta em uma microestrutura de pequenos grãos equiaxiais. O uso de β -SiC como pó de partida também promove este tipo de microestrutura, desde que a temperatura de sinterização não seja muito elevada, entre 2123 a 2173K, como na sinterização via fase líquida. Tratamentos térmicos a temperaturas mais elevadas resultam na transformação de $\beta \rightarrow \alpha$, que são acompanhadas de crescimento exagerado de grãos alongados de α -SiC. Presume-se que isto seja devido ao crescimento a partir de traços de α -SiC pré-existentes no pó de β -SiC, que é responsável pelo aumento da tenacidade à fratura, tornando o caminho de propagação de trincas mais sinuoso.

Mulla e Krstic [10] conseguiram sinterizar o SiC aditivando-o com Al_2O_3 e Y_2O_3 entre 2123 e 2223K durante 5min em atmosfera de argônio passante, utilizando β -SiC de alta pureza com granulometria média de $0,5\mu\text{m}$, Al_2O_3 com granulometria média inferior a $1\mu\text{m}$ e Y_2O_3 de alta pureza. Os compactos foram sinterizados em um cadinho de grafite com tampa rosqueável e selado com uma folha fina do mesmo material, e a taxa de aquecimento foi de 35K/min até 1273K e de 10K/min até as temperaturas de sinterização testadas (2073, 2123, 2173, 2223 e 2273K), sendo o resfriamento em forno.

As amostras com 10% em volume de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ exibiram rápida densificação entre 2123 e 2173K e, apesar disso, com 6% em volume destes óxidos atingiram aproximadamente 97% da densidade teórica em temperaturas próximas de 2123K. As maiores densidades foram conseguidas com 25 a 40% em peso de Y_2O_3 em relação ao total de aditivos ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$), conforme exibido na figura 4, indicando que o processo de densificação provavelmente ocorreu como resultado da presença de fase líquida nesta faixa de composição. Pouca densificação ocorreu abaixo de 20% em peso de Y_2O_3 .

Apesar das perdas de peso oscilarem de 1 a 5%, dependendo da quantidade de Y_2O_3 (entre 25 a 40% em peso do total de aditivos), atingiu-se a densidade máxima a 2123K, porém, quando o mesmo experimento foi executado sem encapsulamento (cadinho não selado), as densidades foram consideravelmente menores (< 80% da densidade teórica) e as perdas de peso significativamente mais elevadas (até 20%).

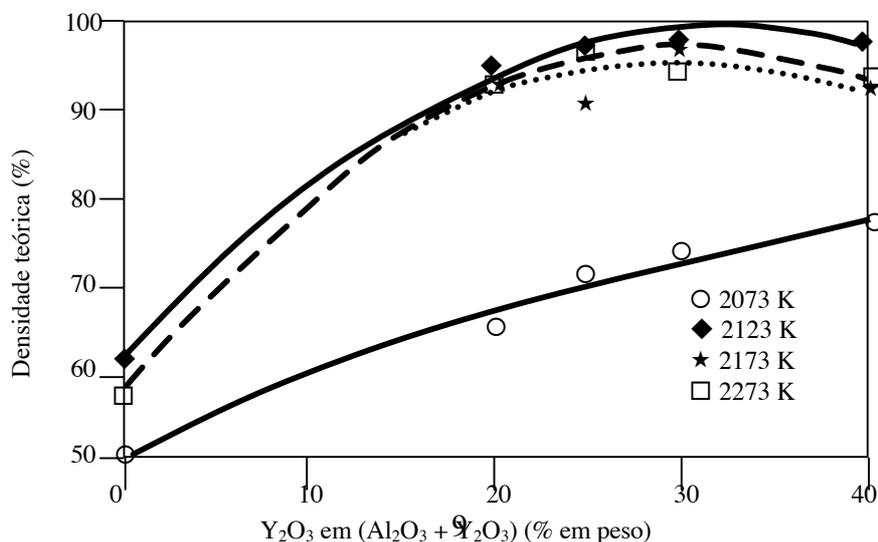


Figura 4: Densidades do SiC em função da percentagem de Y_2O_3 para amostras contendo 10% em volume de $Al_2O_3 + Y_2O_3$ [10].

Sinterizações com baixas temperaturas e tempos reduzidos permitiram a obtenção de grãos de tamanho submicrométrico, possibilitando, ainda, a retenção de β -SiC e a eliminação de grãos de α -SiC de elevada granulometria. Embora a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ não possa ser impedida acima de 2123K, foi, no entanto, fortemente contida. A presença de $5Al_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$ pôde ser notada na microestrutura, que é um indício de formação do eutético $Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2$.

She e Ueno [15] investigaram a sinterização do SiC a diferentes temperaturas (2123, 2173, 2223 e 2273K) utilizando diferentes quantidades de aditivos $Al_2O_3 + Y_2O_3$ (5, 10, 15 e 25% em peso) e observaram as variações de retração linear, densidade relativa, perda de peso, dureza, resistência mecânica e tenacidade à fratura. As matérias-primas utilizadas foram α -SiC e Al_2O_3 de alta pureza com tamanho médio de partícula de 0,6 μ m e 0,5 μ m, respectivamente, e Y_2O_3 com 99,95% de pureza. A razão em peso de Al_2O_3 para Y_2O_3 foi 62,5/37,5, que está próxima do eutético de mais baixo ponto de fusão entre estes óxidos (ver figura 3).

Os pós compactados uniaxial e isostaticamente (200MPa) foram colocados em um cadinho com tampa rosqueável e envolvidos com camada protetora de SiC + $Al_2O_3 + Y_2O_3$ para reduzir a evaporação dos aditivos durante a sinterização, que foi realizada em forno com resistência de grafite, em atmosfera de argônio, durante 1h nas temperaturas supracitadas.

O mecanismo de densificação é geralmente atribuído à presença de fase líquida oriunda do pseudo-binário $Al_2O_3 - Y_2O_3$, que fomenta o processo de dissolução e reprecipitação [16], recaindo no sistema ternário $Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2$ quando da dissolução do SiO_2 presente na superfície dos grãos de SiC. A composição dos aditivos de sinterização foi selecionada para formação de um líquido eutético entre Al_2O_3 e $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$, cujo ponto de fusão é cerca de 2030K (ver figura 3).

A figura 5 mostra o efeito da quantidade de aditivos e da temperatura na retração linear. Quando a quantidade de aditivos é aumentada, maior fração de líquido

é formada na temperatura de sinterização, desta forma, os grãos de SiC podem ser completamente molhados facilitando o processo de dissolução e reprecipitação e, conseqüentemente, aumentando a retração linear. Por outro lado, o aumento na temperatura de sinterização pode levar ao decréscimo da viscosidade do líquido, que estimula o transporte de SiC (dissolvido ou não) e, em conseqüência, aumenta a retração da peça.

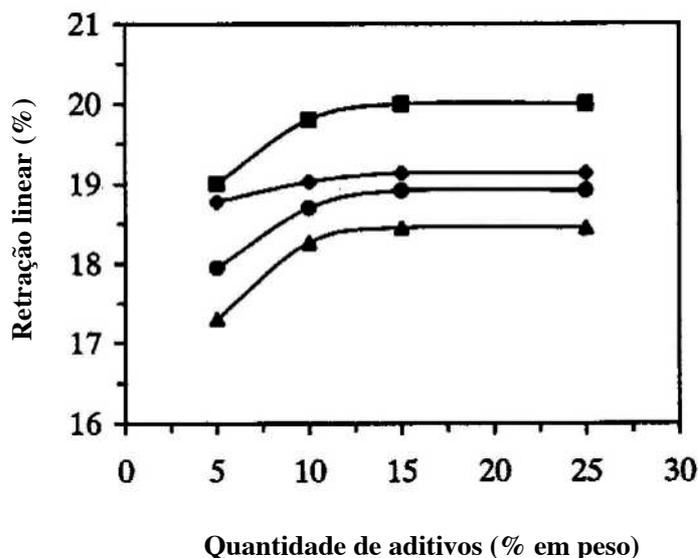


Figura 5: Retração linear do SiC em função da quantidade de $Al_2O_3 + Y_2O_3$ para sinterizações a: 2123K (▲), 2173K (●), 2223K (◆) e 2273K (■) [15].

A figura 6 mostra a influência da temperatura de sinterização e da quantidade de aditivos sobre a densificação. Pode-se observar que elevadas densidades relativas, até 98%, foram obtidas a 2223K com 5% em peso de $Al_2O_3 + Y_2O_3$, mas, para 2123K, foi atingido o valor de 97% da densidade teórica quando da adição de 10% em peso de $Al_2O_3 + Y_2O_3$. É interessante notar que, como em outros casos, a dependência da densidade com a quantidade de aditivos não se correlaciona perfeitamente com a respectiva retração. As maiores densidades foram obtidas com aproximadamente 10% em peso de $Al_2O_3 + Y_2O_3$, enquanto que as maiores retrações foram observadas com 15 a 25%. Esta discrepância está possivelmente associada às reações entre SiC e os seus aditivos, gerando fases gasosas, como relatado anteriormente (reação 1). Há, também, a possibilidade da reação:

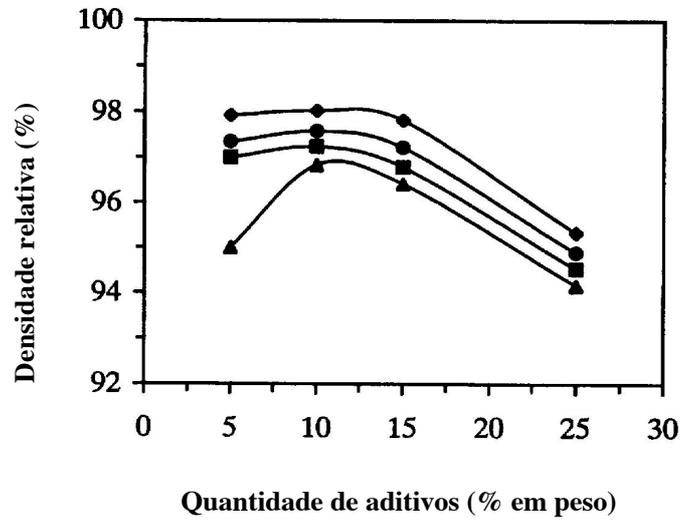
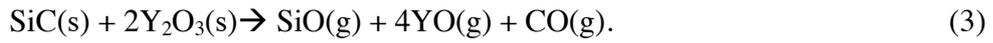


Figura 6: Densidade relativa do SiC em função da quantidade de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ para sinterizações a: 2123K (▲), 2173K (●), 2223K (◆) e 2273K (■) [15].

A evolução das espécies gasosas (SiO , Al_2O , YO e CO) durante a sinterização pode resultar na formação de novos poros e acarretar diminuição da densidade, o que também pode ocorrer através da volatilização de fases líquidas. Uma crescente quantidade de aditivos pode favorecer a evaporação de fases líquidas e as reações entre SiC e os aditivos, levando a uma densificação incompleta, por isto, a máxima densidade não foi atingida com 25% de aditivos, ao passo que, a retração encontrou o seu valor máximo.

A perda de peso também é consequência da volatilização de fases líquidas e das reações entre SiC e os aditivos, pois há aumento desta grandeza com o aumento da quantidade de aditivos e da temperatura de sinterização, como pode ser visto na figura 7.

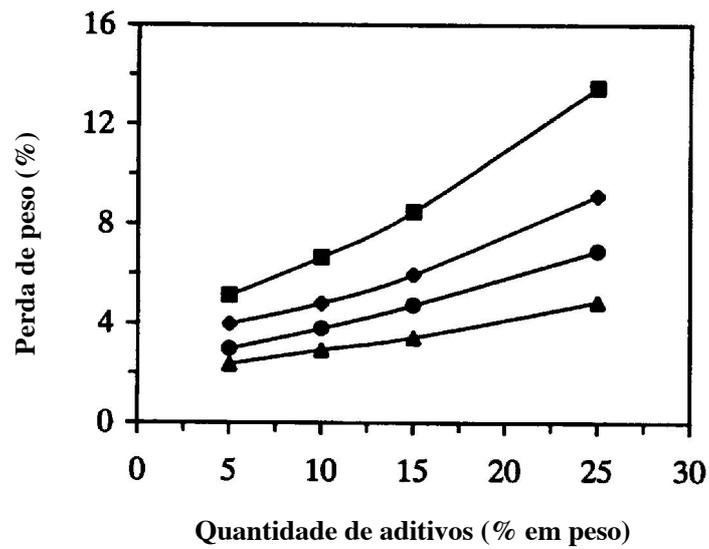


Figura 7: Perda de peso do SiC em função da quantidade de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ para sinterizações a: 2123K (▲), 2173K (●), 2223K(◆) e 2273K (■) [15].

Microestruturas onde prevalecem grãos pequenos de SiC podem apresentar elevada dureza, o que pode ser inferido pelo aumento desta com o decréscimo da temperatura, ou seja, decréscimo do tamanho de grão; por outro lado, a dureza diminuiu com o aumento da quantidade de aditivos, pois que isto aumenta a fração de fases vítreas nos contornos de grão que possuem menor dureza do que os grãos de SiC [15], conforme pode ser observado na figura 8.

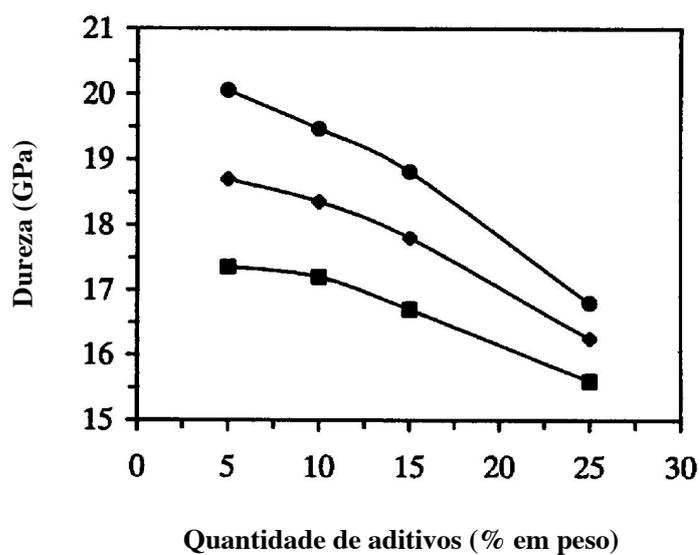


Figura 8: Dureza Vickers do SiC em função da quantidade de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ para sinterizações a: 2173K (●), 2223K (◆) e 2273K (■) [15].

A figura 9 ilustra a influência da quantidade de aditivos sobre a resistência à flexão na sinterização do SiC a diferentes temperaturas (2173, 2223 e 2273K). A resistência mecânica à temperatura ambiente excedeu 450MPa para qualquer quantidade de aditivos. À temperatura de 2223K, na qual houve melhor densificação (figura 6), foi possível obter 650MPa quando da utilização de 5% em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$, resultado que pode ser atribuído a uma microestrutura de grãos finos, equiaxiais e uniformemente distribuídos, onde a fase intergranular é a granada de ítrio e alumínio, cujo coeficiente de expansão térmica é $8,0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, portanto, maior do que a do SiC ($4,5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$). Isto acarreta, no resfriamento, em uma tração residual entre o SiC e a granada que enfraquece os contornos dos grãos, favorecendo a fratura intergranular.

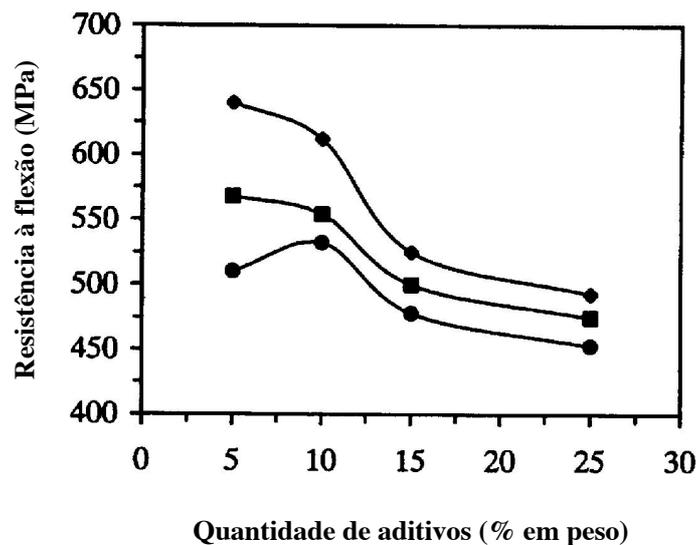


Figura 9: Resistência à flexão do SiC em função da quantidade de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ para sinterizações a: 2173K (●), 2223K (◆) e 2273K (■) [15].

Na figura 10 se observa a tenacidade à fratura em função da quantidade de aditivos e da temperatura de sinterização. Quando 5 a 15% em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ foram adicionados, a tenacidade à fratura foi superior a $6,0\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e, um valor especialmente alto, acima de $7,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, foi conseguido na sinterização a 2273K

com 10% em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$. O aumento da tenacidade está associado à trajetória não linear percorrida pela ponta da trinca, caminhando pelos contornos de grãos, pois que a interface SiC-granada está enfraquecida, mecanismo este que contribui com 20 a 30% do aumento da tenacidade à fratura. Outros mecanismos, contudo, podem ser responsáveis pela melhoria desta propriedade nas cerâmicas de SiC com $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$, onde, como descrito anteriormente, a diferença dos coeficientes de expansão térmica entre os grãos de SiC e a fase granada pode induzir tensão trativa entre eles após o resfriamento, resultando em microtrincas na interface SiC/granada à frente da trinca que se propaga, que dissipam a energia de deformação causando aumento da tenacidade à fratura [15].

Além disso, pode ser visto na figura 10 que a tenacidade à fratura aumentou com a elevação da temperatura de sinterização e o consequente crescimento dos grãos de SiC, que obrigam a trinca a seguir um percurso muito irregular e ramificado, levando a um aumento da tenacidade à fratura.

A quantidade de Y_2O_3 no total de aditivos (10% em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$) foi também investigada por She e Ueno [17], que verificaram a influência desta variável na densidade relativa, na retração linear, na perda de peso e na resistência à flexão, obtendo melhores densidades com 25 a 50% em peso de Y_2O_3 . Mulla e Krstic [10], como já mencionado, recomendaram 25 a 40%.

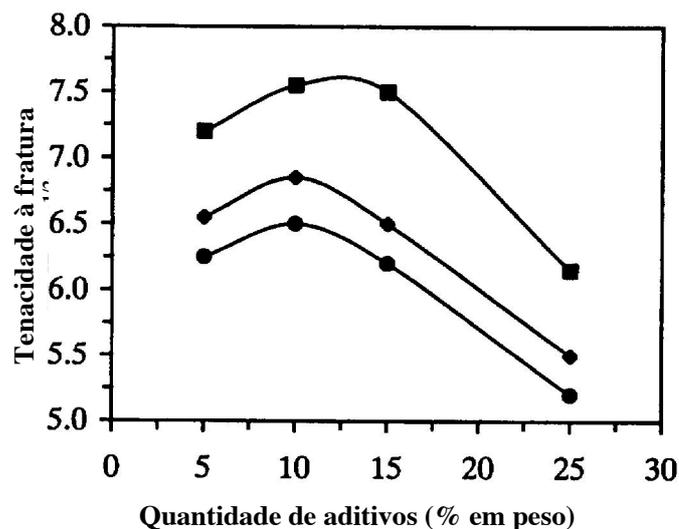


Figura 10: Tenacidade à fratura do SiC em função da quantidade de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ para sinterizações a: 2173K (●), 2223K (◆) e 2273K (■) [15].

2.1.1.2- Alumina

Mulla e Krstic [18] realizaram a sinterização normal do SiC com Al_2O_3 a 2323K durante 30min, submetendo os compactos a três diferentes condições: (a) em cadinho aberto sob 0,105MPa de CO, (b) em atmosfera renovável de argônio e (c) em cadinho de grafite selado, obtendo melhores resultados na primeira condição (a).

Na figura 11 nota-se a variação da densidade e da perda de peso com o conteúdo de Al_2O_3 para amostras de SiC sinterizadas sob 0,105MPa de CO e em argônio renovável. O decréscimo da densidade com o aumento do conteúdo de Al_2O_3 para ambas as atmosferas, principalmente a de argônio, é justificado pelas reações entre o SiC e o Al_2O_3 , devido à maior afinidade do carbono pelo oxigênio do que pelo silício em temperaturas elevadas, conforme:



A perda de peso ocorre pela volatilização de SiO, Al_2O , CO e possivelmente Al e Si, dos quais se esperam altas pressões de vapor acima de 2123K.

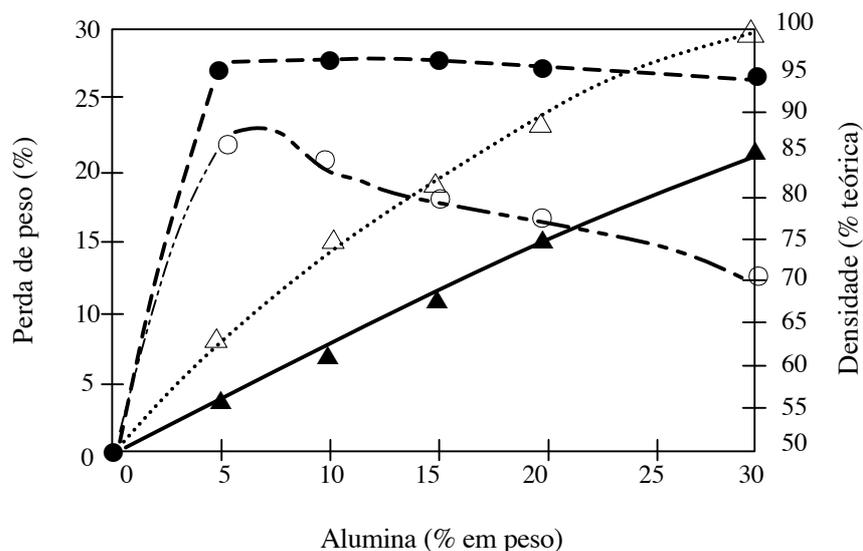


Figura 11: Variação da perda de peso (\triangle , \blacktriangle) e da densidade (\bullet , \circ) com o conteúdo de Al_2O_3 nas amostras de SiC sinterizadas a 2273K por 30min em argônio (\triangle , \circ) e CO (\blacktriangle , \bullet) [18].

A razão para maiores densificações em atmosfera de CO do que em atmosfera de Ar, é explicada pela inibição das reações (1), (4) e (5) citadas, o que causa perda de peso consideravelmente menor nas amostras. A inspeção da figura 11 sugere que o volume de material perdido da amostra por unidade de tempo em argônio renovável excede a taxa de densificação em todas as adições de Al_2O_3 acima de 5 a 10%. Densidades semelhantes foram obtidas para amostras sinterizadas em cadinho fechado.

A figura 12 mostra a variação da densidade com a adição de Al_2O_3 em cinco diferentes temperatura, onde os maiores valores de densidade foram obtidos para amostras sinterizadas a 2323K durante 30min, registrando-se também, o decréscimo da densidade acima desta temperatura devido ao aumento da perda de peso pela reação entre o SiC e o Al_2O_3 . Por outro lado, a má sinterização das amostras com Al_2O_3 abaixo de 5% em peso é consequência da quantidade exígua de fase líquida, já que, neste sistema, a quantidade apropriada parece estar entre 5 a 10% em peso.

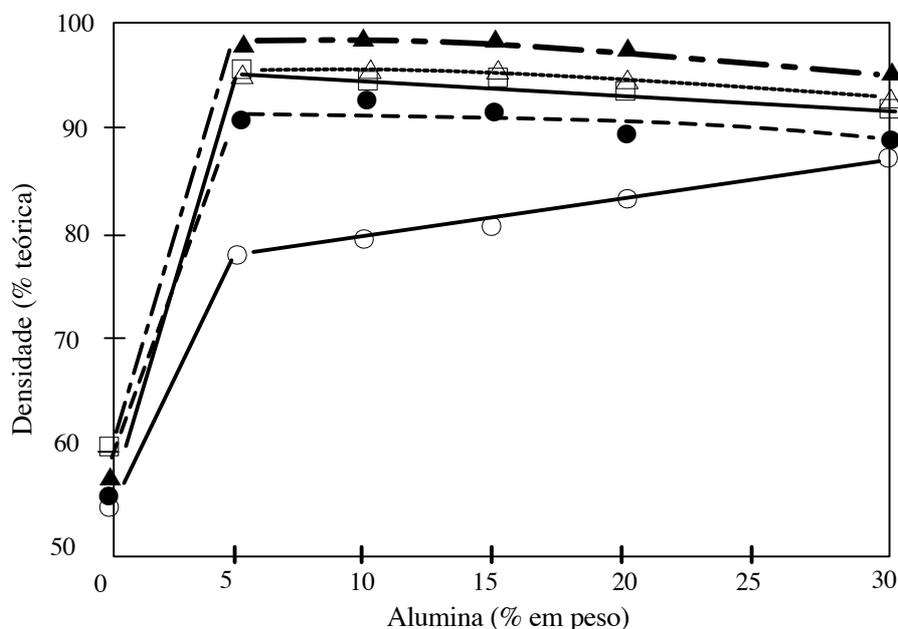


Figura 12: Variação da densidade em função da quantidade de Al_2O_3 adicionada às amostras de SiC sinterizadas em atmosfera de CO a 0,105MPa por 30min a (○) 2173K, (●) 2223K, (△) 2273K, (▲) 2323K e (□) 2373K [18].

Embora a sinterização via fase líquida possa não ser o único processo de transferência de massa, claramente é o mecanismo dominante, ponto de vista que é suportado pelo fato de altas densidades serem encontradas rapidamente (30min), somente em temperaturas de sinterização próximas do ponto de fusão do Al_2O_3 puro (2310K). Assim que a fase líquida é formada, a taxa de retração excede a taxa de reação entre SiC e Al_2O_3 e a densificação predomina. Uma vez que a densificação máxima é atingida, a permanência na temperatura de sinterização resulta na criação de porosidade, que se inicia na superfície das amostras e avança para o interior. Embora possa haver contínua retração do sinterizado com o aumento do teor de Al_2O_3 , não há aumento significativo da densidade para adições de Al_2O_3 superiores a 12-15% em peso, sugerindo que a redução nas dimensões da amostra é inteiramente devida à perda de componentes voláteis. Evidentemente, o controle cuidadoso da temperatura de sinterização, tempo e níveis de adições são essenciais para obtenção de alta densidade.

2.1.1.3- Alumina e Carbono

A sinterização do SiC com Al_2O_3 e carbono foi realizada por Sakai e Aikawa [19] utilizando prensagem a quente a temperatura de 2323K durante 30min, onde para 3% em peso de Al_2O_3 , houve densificação próxima ao valor teórico para qualquer teor de carbono entre 0 e 5%, e para 2% de Al_2O_3 , pelo menos 2% de C foram necessários para atingir uma densidade próxima da teórica.

Neste sistema, como no citado anteriormente (ítem 2.1.1.2), a sinterização se realiza em elevada temperatura (2323K), comparada a do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ (ítem 2.1.1.1), o que não o torna tão atraente tendo em vista os objetivos deste estudo.

2.1.1.4- Nitreto de Alumínio e Terras Raras

Carvalho et al. [20] optaram pela utilização do nitreto de alumínio (AlN) e de um concentrado de terras raras (com 75,8% em peso de Y_2O_3) como aditivos formadores de fase líquida na realização da sinterização normal do SiC em forno com resistência de grafite, adotando dois patamares de 30min, a 1973K e a 2273K, numa atmosfera de argônio ou nitrogênio (0,1MPa) e usando uma camada protetora com 50% SiC e 50% BN (nitreto de boro). A composição de 80% de SiC, 10% AlN e 10% em peso do concentrado de terras raras resultou em 96% da densidade teórica em atmosfera de argônio e 92% em atmosfera de N_2 .

A sinterização do SiC com aditivos do sistema AlN + Y_2O_3 , AlN + Yb_2O_3 e AlN + La_2O_3 foi investigada por Izhevskiy et al. [21] em atmosferas de nitrogênio e argônio, sob pressão de 1,5MPa, obtendo de 75 a 97% da densidade teórica. Os mesmos autores, em outro artigo [22], utilizaram o AlN + Y_2O_3 como aditivo para a sinterização do SiC em atmosferas de argônio e nitrogênio, o que possibilitou a obtenção de densidades relativas entre 86 e 97%, sendo que as maiores densidades (97% do valor teórico) ocorreram com o uso de Ar.

Strecker et al. [23] compararam três combinações de aditivos de sinterização do SiC, AlN + Y_2O_3 , Al_2O_3 + Y_2O_3 e SiO_2 + Y_2O_3 , onde o teor de aditivos foi fixado em 20% do volume total da mistura e o conteúdo de Y_2O_3 foi mantido em 35% do volume total de aditivos. Os compactos foram prensados uniaxialmente a 20MPa e isostaticamente a 300MPa e sinterizados em forno com resistência de grafite, sob atmosfera de Ar, usando cadinho de grafite e SiC como camada protetora. A taxa de aquecimento foi de 10K/min até as três temperaturas testadas (2173, 2273 e 2373K) e em todos os casos, o tempo de sinterização adotado foi de 30min, obtendo-se melhores resultados na associação AlN + Y_2O_3 .

As amostras com adições de Al_2O_3 + Y_2O_3 e de SiO_2 + Y_2O_3 sofreram grande perda de peso durante a sinterização, pois a interação do SiC com os aditivos resultou em espécies gasosas como relatadas anteriormente. Por outro lado, as amostras com adições de AlN + Y_2O_3 exibiram perda de peso sensivelmente menor, mantendo, desta forma, maior conteúdo de fase líquida durante a sinterização.

As maiores densificações foram encontradas nas amostras com AlN + Y_2O_3 sinterizadas a 2273 e 2373K, e para as amostras sinterizadas a 2173K a maior densidade foi com os aditivos Al_2O_3 + Y_2O_3 . Este comportamento é explicado pela

maior refratariedade do AlN em relação ao Al₂O₃, o que exige maior temperatura de sinterização para completa densificação.

As amostras aditivadas com AlN + Y₂O₃ e sinterizadas a 2273K apresentaram a maior resistência a flexão, cerca de 430MPa, e as que foram sinterizadas a 2373K e aditivadas com AlN + Y₂O₃ ou Al₂O₃ + Y₂O₃ apresentaram traços de Y₃Al₅O₁₂.

Não foi observada a transformação de β-SiC para α-SiC, mesmo nas amostras sinterizadas a 2373K, pois o pó de β-SiC provavelmente tinha teor de α-SiC muito baixo, não havendo condições para a nucleação da fase α-SiC; além do mais, o curto tempo de sinterização (30min) também contribuiu para este fato.

Provavelmente estes resultados poderiam ter sido melhorados com a utilização de uma camada protetora mais adequada e com o uso de um cadinho fechado e selado, o que evitaria perda de peso e, portanto, contribuiria para a densificação.

2.2- SIALON

Investigando a reação entre o Si₃N₄ e os óxidos usados como aditivos de sinterização, observou-se que o Al₂O₃ se dissolvia no Si₃N₄ [24], pois os átomos de Al e O eram introduzidos na estrutura do nitreto de silício formando uma solução sólida, onde o Al substitui parte do Si e o O parte do N.

Sabe-se [25] que o sialon existe em duas fases cristalinas: α e β, ambos com estrutura hexagonal, tendo α-sialon a mesma estrutura do α-Si₃N₄, incluindo um elemento M (como Li, Mg, Ca ou Y) em sítios intersticiais e podendo ser descrito como M_X(Si,Al)₁₂(O,N)₁₆, onde X ≤ 2. Por outro lado, β-sialon tem a mesma estrutura do β-Si₃N₄ e uma composição dada por (Si,Al)₆(O,N)₈ ou Si_{6-Z}Al_ZO_ZN_{8-Z}, onde 0 ≤ Z ≤ 4,2 (Z = 0 significa Si₃N₄ puro).

Na formação do β-sialon, o O²⁻ é acomodado na posição do N³⁻ da rede cristalina original do β-Si₃N₄, resultando em um desequilíbrio de cargas elétricas que é compensado pela substituição de átomos de Si⁴⁺ por Al³⁺, que possuem raios atômicos semelhantes.

A sinterização do sialon é acompanhada por formação de fase líquida e o material apresenta alta resistência mecânica, à fluência, à oxidação e à corrosão, como resultado da menor presença de fases vítreas intergranulares [26]. Devido à formação de solução sólida, os óxidos que seriam usados apenas como aditivos de sinterização

no Si_3N_4 são consumidos no sialon, restando menor quantidade disponível para formação de fases vítreas nos contornos de grãos.

Misturas de pós de Si_3N_4 , SiO_2 e AlN ou Si_3N_4 , Al_2O_3 e AlN têm sido usadas para fabricar cerâmicas de β -sialon, cuja sinterização pode ser descrita como “sinterização via fase líquida transiente”. Quando estas misturas são aquecidas a altas temperaturas, um líquido se forma no ponto de contato das partículas ajudando a densificação; a cerca de 1920K a fase líquida é rica em oxigênio e reage, depois de algum tempo, com o Si_3N_4 e AlN para formar cristais de β -sialon. A sinterização e a formação do β -sialon ocorrem simultaneamente de 1870 a 2070K, de modo que o líquido é exaurido a medida que a reação progride, processo este lento devido à alta viscosidade da fase líquida [26].

A resistência à fluência e à oxidação do β -sialon é igual a do RBSN (Reaction Bonded Silicon Nitride) e maior do que a do HPSN (Hot Pressed Silicon Nitride), porém, menor do que a do SiC. O β -sialon sinterizado tem boa resistência à corrosão por metais alcalinos e ligas de ferro fundidas, características importantes para os refratários de alto-forno.

A compatibilidade com metais fundidos é surpreendentemente boa [27]. Alumínio e cobre, a 1473K, e ferro puro e ferro fundido, a 1873K, foram mantidos em cadinhos de sialon por 30min e observou-se que nem os metais nem os cadinhos exibiram sinais de ataque. Em outro teste, verificou-se que o sialon, o nitreto de silício obtido por nitreção direta (RBSN) e o obtido por prensagem a quente (HPSN) exibiram perdas de peso de 5, 100 e 84%, respectivamente, quando imersos em aço com baixo teor de carbono a temperatura de 1923K durante 25min.

O sialon tem a dureza e a resistência ao choque térmico do Si_3N_4 com a vantagem adicional da maior tenacidade, maior estabilidade química e melhor sinterabilidade, tornando-se apropriado para aplicações que requeiram alta resistência ao desgaste como insertos de ferramentas para corte de ferros-fundidos e superligas de níquel. Nas ferramentas preparadas com α e β -sialon, α sempre aparece como grãos equiaxiais enquanto os grãos de β são alongados com razão de aspecto de 4 a 7, observando-se que a dureza aumenta bastante com o aumento da fase α enquanto a tenacidade à fratura diminui, o que é atribuído, em parte, a mudança de grãos alongados para equiaxiais.

As propriedades características de α e β -sialon ligados por fases vítreas [7] são dadas na tabela 2. β -sialon é resistente, tenaz e retém boas propriedades mecânicas até 1620K, ao passo que, α -sialon tem ótima dureza, porém, a resistência mecânica, a tenacidade à fratura e a resistência à oxidação são ligeiramente inferiores.

As propriedades do cerâmico de β -sialon são uma função de sua composição e por esta razão, baixos valores de Z fornecem propriedades mecânicas similares à do β -Si₃N₄, entretanto, a dureza, o módulo de elasticidade e a tenacidade à fratura se deterioram com o aumento deste valor, o que se explica pela diminuição da resistência da ligação covalente em torno dos átomos de soluto em estruturas cristalinas com alto Z.

Tabela 2: Propriedades típicas de α (60% α -sialon) e β -sialon ligados por fases vítreas [7].

Propriedade	α	β
Densidade (g/cm ³)	3,22	3,25
Dureza (GPa)	19-24	15-16
Tenacidade à fratura K _{Ic} (MPam ^{1/2})	5,8	4,0-8,0
Módulo de ruptura à flexão (MPa)	833	945
Resistência à tração (MPa)	-	450
Resistência à compressão (MPa)	-	3500
Coef. Expansão térmica de 273 a 1573K (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	3,2	3,04
Condutividade térmica a 298K (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	10,9	22

Utilizando a microscopia eletrônica de transmissão, ficou demonstrado [28] que o aumento de Z favorece o aumento do tamanho de grão do β -sialon após a sinterização e, em consequência, diminui a sua dureza.

Outro dado relevante é que a adição de apenas 1% em peso de Y₂O₃ às matérias-primas precursoras do β -sialon, teve efeito positivo sobre a tenacidade à fratura, pois o líquido formado na temperatura de sinterização promoveu o alongamento dos cristais de β -sialon diminuindo a fragilidade do cerâmico.

Devido aos seus arranjos atômicos similares, o β -sialon [7] tem as propriedades mecânicas e físicas semelhantes às do β -Si₃N₄, como alta resistência mecânica e baixo coeficiente de expansão térmica (β -sialon com Z = 3, $\alpha = 2,7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, e β -Si₃N₄, $\alpha =$

$3,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Quimicamente, contudo, o β -sialon tem algumas características da alumina; para altos valores de Z, acredita-se que a resistência à oxidação se aproxime a deste óxido, provavelmente porque uma camada protetora de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) se forma na superfície. Como em todas as soluções, a pressão de vapor do β -sialon é menor do que a do solvente puro ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) e, por isso, menor a volatilização e a decomposição a altas temperaturas, de forma que é termodinamicamente mais estável.

2.2.1- Obtenção do Sialon

O desafio de se produzir sialon torna-se mais fácil a partir de recomendações da literatura, onde as matérias-primas necessárias variam de acordo com os autores, podendo-se citar:

- Si_3N_4 e AlN , ambos com oxigênio residual [29]
- Si e AlN , em atmosfera de N_2 com ppm's de oxigênio [30]
- Si_3N_4 , AlN e Y_2O_3 [25,31]
- Si_3N_4 , Al_2O_3 e AlN [32]
- Si_3N_4 e Al_2O_3 [33]
- Si e Al_2O_3 em atmosfera de N_2 [4].

Estas diferentes associações de matérias-primas são quase sempre justificadas pelo mesmo fundamento teórico e, de maneira simples, pode-se dizer que ao Si_3N_4 juntam-se óxidos ou nitretos que forneçam além de oxigênio, também, alumínio.

Buscando fundamentos mais sólidos para justificar matérias-primas compatíveis com o que se deseja obter e observando o diagrama de fases a 2070K [24] da figura 13, verifica-se uma estreita faixa onde se percebe a presença de β -sialon. É interessante observar que são quatro as matérias-primas envolvidas neste diagrama, a saber: Si_3N_4 , SiO_2 , Al_2O_3 e AlN , que convenientemente combinadas permitem a obtenção do β -sialon.

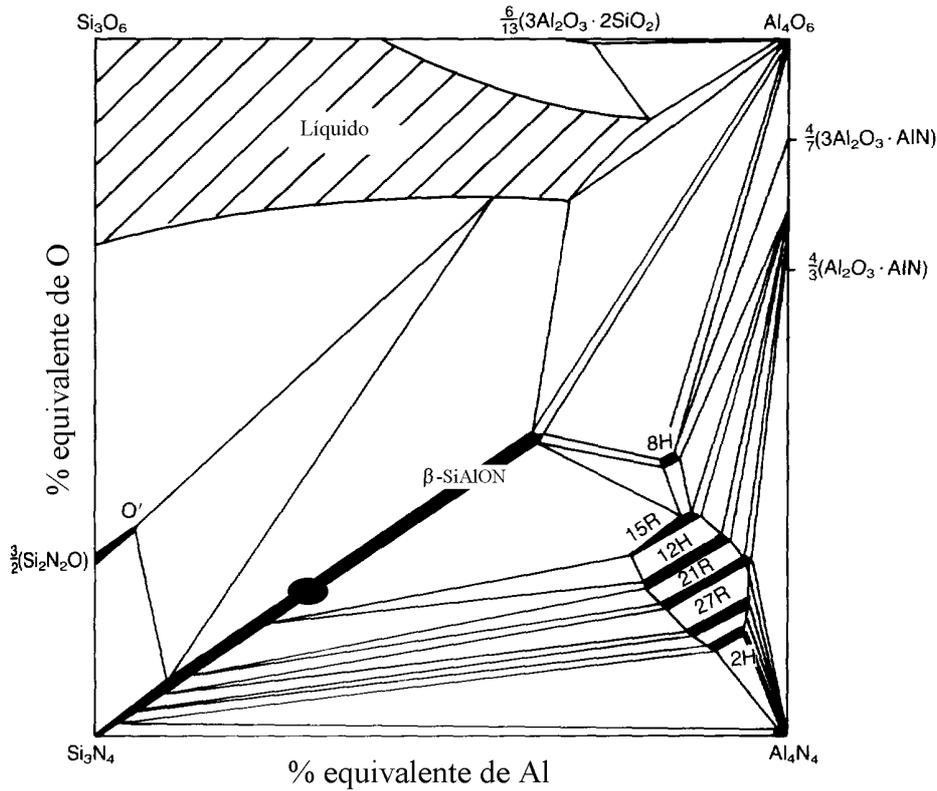


Figura 13: Diagrama de fases do sialon a 2070K [24]. A região assinalada sobre a faixa de β -sialon corresponde a composição de $Z = 2$ (β - $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$).

Isto posto, nota-se que nas associações citadas, a ítria (Y_2O_3) e o Si não são matéria-primas compatíveis com este diagrama. Portanto, vale esclarecer que o uso de Y_2O_3 como matéria-prima, como pode ser observado na associação Si_3N_4 , AlN e Y_2O_3 , está relacionado, principalmente, à formação de α -sialon. Quanto ao Si, em atmosfera de N_2 , reage formando Si_3N_4 , portanto, atendendo ao diagrama da figura 13.

A combinação de apenas três dos constituintes do diagrama: Si_3N_4 , SiO_2 e AlN ou Si_3N_4 , Al_2O_3 e AlN, já seria suficiente para viabilizar a obtenção de β -sialon [34].

O diagrama da figura 13 corresponde a um plano do sistema quaternário Si-Al-O-N [24,34], conforme se nota na figura 14, levando-se em conta o fato da reação



ser reversível e que os números de oxidação destes elementos não variam (Si^{4+} , Al^{3+} , O^{2-} , e N^{3-}). Quando o sistema Si-Al-O-N é plotado em percentagem atômica, o diagrama Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 -AlN é um trapézóide (um quadrilátero no qual dois lados

quaisquer não são paralelos), como mostrado na figura 14a. No entanto, quando o mesmo sistema é plotado em percentagem equivalente, o diagrama obtido é um quadrado, conforme ilustrado na figura 14b, e o total de cargas em cada vértice é igual. É por esta razão, e em respeito à reação 6, que nos vértices do diagrama da figura 13 aparecem Si_3N_4 , Si_3O_6 , Al_4O_6 e Al_4N_4 .

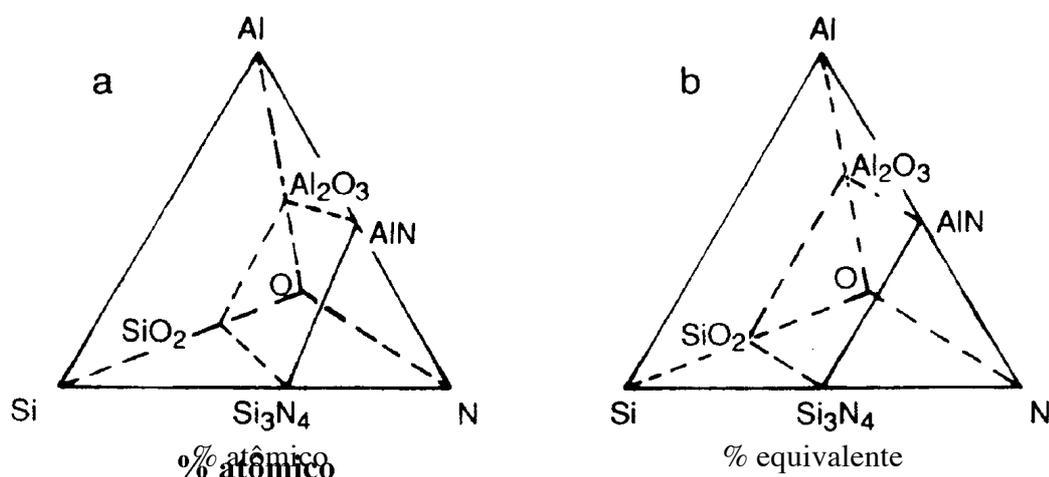


Figura 14: Sistema quaternário Si-Al-O-N. (a) O sistema Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN é plotado em percentagem atômica, o diagrama de fase é um trapezóide. (b) O sistema Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN é plotado em percentagem equivalente, o diagrama de fase obtido é um quadrado.

Qualquer ponto da figura 13 é uma combinação de valências 12^+ e 12^- . É conveniente considerar os compostos em termos iônicos, embora a interação atômica possa ser, como no caso do Si_3N_4 e AlN , predominantemente covalente. Indo da esquerda para a direita do diagrama, 3Si^{4+} é gradualmente substituído por 4Al^{3+} e, da base para a parte superior, 4N^{3-} é substituído por 6O^{2-} .

Uma mistura de $4\text{AlN} + 3\text{SiO}_2$ resulta no mesmo produto do que $\text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$, contudo, as taxas de reação variam com as diferentes misturas, devido aos diferentes tamanhos de partícula e graus de dispersão de uma fase em outra. A variação de energia livre da reação também muda com diferentes materiais de partida. A este respeito, aliás, pode-se dizer que a figura 13 seria mais um diagrama idealizado, que descreve um comportamento, do que um diagrama de equilíbrio termodinâmico.

A reação do Si_3N_4 com o Al_2O_3 normalmente acarreta na formação de β -sialon e um pouco da fase X, que se encontra na região de líquido da figura 13, e caso fosse visível, seria observada em uma curta e estreita faixa na região central superior do diagrama. A quantidade desta fase decresce à medida que a temperatura de sinterização supera 2070K.

Cada fase se estende ao longo de uma direção de razão metal/não metal (M/X) constante, enquanto que a sua faixa de homogeneidade em outras direções é pequena. A similaridade no comprimento das ligações Si-N (1,75Å) e Al-O (1,75Å) e a diferença entre Al-N (1,87Å) e Si-O (1,62Å) fornecem alguma explicação para isso [27]. O β -sialon se estende essencialmente ao longo da linha 3M/4X, ao passo que, O-sialon (oxi-nitreto de silício – $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) ao longo da linha 2M/3X.

Os politipos do AlN, que podem ser vistos próximos ao vértice Al_4N_4 da figura 13 são: 8H, 15R, 12H, 21R, 27R e 2H, e correspondem às seguintes razões M/X: 4/5, 5/6, 6/7, 7/8, 9/10 e 1/1, respectivamente. Suas composições são aproximadamente [35]:

15R - $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$

12H - $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$

21R - $\text{SiAl}_6\text{O}_2\text{N}_6$

27R - $\text{SiAl}_8\text{O}_2\text{N}_8$.

No sentido mais restrito, politipos são estruturas em camadas que, dentro de limites muito estreitos, preservam uma composição química constante e diferem apenas na seqüência de empilhamento, porém, nos politipos do sialon, a composição e a dimensão da célula unitária mostram sistemática variação com o tipo de estrutura, razão pela qual o nome ‘politipóide’ é recomendado [36].

A composição recomendada para a fase X é $\text{Si}_{10}\text{Al}_{15}\text{O}_{32}\text{N}_7$ e para a fase O-sialon é $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$, sendo $0 \leq x \leq 0,3$ [35], portanto, para $x = 0$ temos $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, que é a forma mais usual, podendo esta dissolver Al_2O_3 e gerar outras estequiometrias.

O ponto de fusão da fase X é 2000K [36], razão pela qual esta não pode ser vista no diagrama da figura 13.

Composições usando misturas de Si_3N_4 , SiO_2 e AlN apresentam maior perda de peso e só podem ser sinterizadas a altas temperaturas, onde grande quantidade de líquido se forma, selando poros abertos no início do processo de sinterização. Isto

pode ser explicado com o auxílio da figura 13, imaginando-se o triângulo formado pelos vértices Si_3N_4 , SiO_2 e AlN , onde inicialmente, o AlN reage com o SiO_2 para formar um líquido de composição próxima ao vértice de SiO_2 do diagrama, que se decompõe facilmente e evapora, resultando em alta perda de peso e baixa densidade. Para composições usando Si_3N_4 , Al_2O_3 e AlN como materiais de partida (um pouco de SiO_2 está presente na superfície das partículas do Si_3N_4), o Si_3N_4 e o Al_2O_3 reagem para formar um líquido de baixo teor de SiO_2 , que por ser mais estável, evita evaporação, produzindo menor perda de peso e resultando em um material mais denso a temperatura mais baixa [34].

Uma importante característica do diagrama da figura 13 é o líquido enriquecido de SiO_2 , estável a 2070K, que em contato com o β -sialon fornece um aditivo de sinterização gerado “in-situ”. Não há formação deste líquido nos sistemas envolvendo só Si_3N_4 , de modo que os aditivos formadores de fase líquida são necessários para ajudar a densificação.

Na obtenção do β -sialon, Wills et al. [32] registraram a importância do tempo de moagem, afirmando ser a granulometria o fator mais importante no processo de densificação, pois a moagem diminui o tamanho inicial das partículas beneficiando a densificação. No caso reportado, uma mistura 50% Si_3N_4 , 25% Al_2O_3 e 25% AlN (em moles), submetida a 72h de moagem, conduziu a um sinterizado de elevada densidade.

Segundo Mitomo et al. [37], a faixa de estabilidade para β -sialon puro em termos da pressão parcial de SiO foi estimada entre $4,0 \times 10^{-2} < P_{\text{SiO}} < 6,0 \times 10^{-2} \text{MPa}$ a 2070K, assumindo $P_{\text{N}_2} + P_{\text{SiO}} = 0,1 \text{MPa}$ (1atm), condições que tendem a evitar a decomposição do compacto constituído pela mistura dos pós de Si_3N_4 , Al_2O_3 e AlN durante o aquecimento, melhorando a densificação. Em paralelo, é recomendado a utilização de um excesso de 2% em peso de Al_2O_3 , devido a falta de sinterabilidade da mistura balanceada para $Z = 2$. A manutenção da atmosfera de SiO pode ser conseguida cobrindo-se o compacto com uma mistura de pós soltos constituída de 70% em peso de Si_3N_4 e 30% de SiO_2 , que reage formando $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ segundo a reação



A atmosfera de SiO, cuja pressão de vapor foi calculada ser de $4,8 \times 10^{-2}$ MPa a 2070K, assumindo $P_{N_2} + P_{SiO} = 0,1$ MPa, é factível através da reação



mantendo, portanto, a P_{SiO} na região de estabilidade da fase β -sialon.

A temperatura de sinterização recomendada é de 2070 ± 30 K durante 90min e a evolução da reação em função desta temperatura, acompanhada por difração de raios-X, é mostrada na figura 15, observando-se entre 2070 e 2120K a presença de cerca de 90% (em peso) de β -sialon e 10% de β -Si₃N₄ + fase X. A quantidade desta fase diminui ligeiramente a partir de 1970K e, como não é visível no diagrama da figura 13 é, portanto, metaestável a 2070K ou mais

Ekstrom et al. [38] produziram compósitos de α e β -sialon utilizando Si₃N₄, Al₂O₃, AlN e Y₂O₃, onde a ítria foi usada como aditivo de sinterização e para formação da fase α -sialon e também o nitreto de silício com alto teor da fase α , por ser considerado promotor de boa densificação das cerâmicas de β -sialon. Os melhores resultados (menor variação de peso e maior densidade) foram obtidos sinterizando-se a 2023K por 2h em atmosfera de N₂, mas, como na sinterização normal geralmente há perda de peso por decomposição, a utilização de camada protetora se fez necessária.

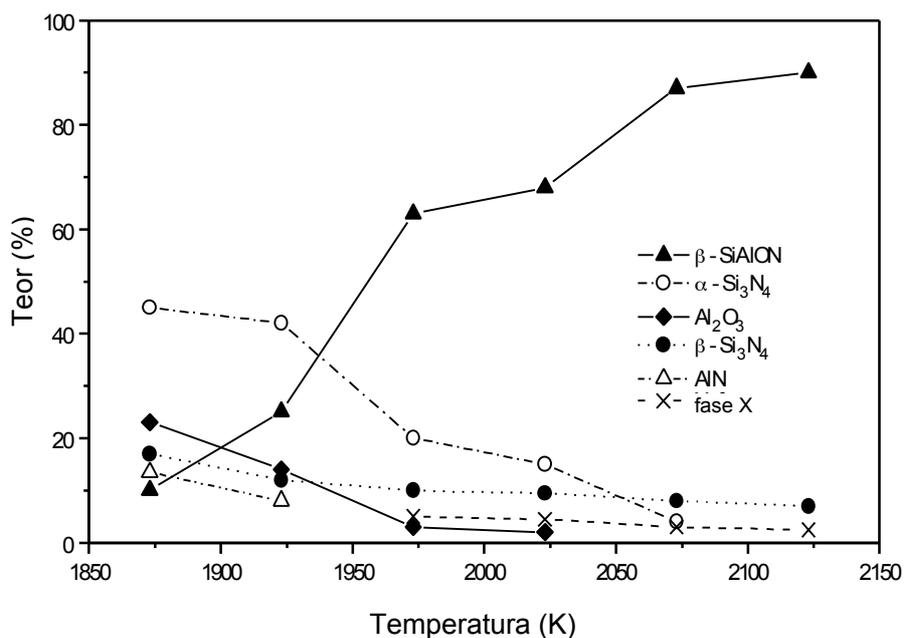


Figura 15: Alterações na composição do compacto durante a formação do β -sialon em função da temperatura de sinterização [37].

Considerando-se que os dois tipos de camadas protetoras testadas diferem entre si em composição e objetivo, sabe-se que a camada passiva consiste de um material inerte, como nitreto de boro, que impede a decomposição nas vizinhanças do compacto, permitindo que este crie a sua própria atmosfera de sinterização, havendo perda de peso da ordem de 1%; e na camada ativa, cuja composição não foi revelada, o objetivo é que ela se decomponha a uma temperatura menor que a do material do compacto. Sendo o SiO a espécie dominante dos produtos de decomposição, uma alta pressão parcial deste impedirá a decomposição do compacto, constatando-se ganho de peso variável de 1 a 3%.

Os aditivos de sinterização Y_2O_3 e o Al_2O_3 reagem com os óxidos superficiais do Si_3N_4 e formam inicialmente um líquido no qual o AlN e o Si_3N_4 lentamente se dissolvem, havendo a formação da fase α -sialon e observando-se, com relação a fase β -sialon, que a elevação da temperatura de sinterização aumenta a quantidade desta fase e diminui a de α - Si_3N_4 . Esta última fase é ainda encontrada nas amostras após 2h de sinterização em temperaturas abaixo de 1970K, o que é uma evidência de que a reação não atingiu o equilíbrio, notando-se para 1973K, que a quantidade é praticamente zero, enquanto a de β -sialon é de 60%, atingindo 70% a 2073K. A microestrutura dos materiais revelou a presença de grãos alongados de β -sialon para sinterizações a partir de 1973K.

O aumento de peso da amostra é devido ao transporte de material para o interior do compacto, pois o SiO é capaz de entrar nos poros abertos e se condensar, presumidamente, como nitreto de silício, levando a um aumento na temperatura por ser uma reação exotérmica.

Akimune e Hirosaki [39] partiram de uma mistura de α -sialon e α - Si_3N_4 e observaram que à temperatura de 1970K durante 3h, sob sinterização normal em 0,1MPa de N_2 , obtém-se um compósito de α e β -sialon. Neste caso, o pó de α -sialon se transforma em grãos de α -sialon após sinterização, enquanto que parte do pó de α - Si_3N_4 se transforma em β - Si_3N_4 e depois em grãos de β -sialon e o restante é transformado em grãos de α -sialon. A adição de 10% em volume de SiC, sob as

mesmas condições, inviabilizou a sinterização, entretanto, sinterizando sob pressão os resultados foram significativamente melhores.

Com base no diagrama da figura 13 é possível produzir β -sialon ou um compósito (β +15R)-sialon isento de fases vítreas, cuja presença e, mais particularmente, quantidade, estão fundamentalmente relacionadas com a fluência nos cerâmicos a base de nitrogênio, esperando-se que este material se apresente altamente resistente no que diz respeito a esta propriedade. No compósito (β +15R)-sialon, a tenacidade à fratura é possivelmente maior do que no β -sialon puro [27], o que mostra que o controle microestrutural é um dos requisitos mais importantes no desenvolvimento dos sialon's.

2.3- REFRAATÓRIOS DE CARBETO DE SILÍCIO COM SIALON

O baixo coeficiente de expansão térmica e a alta condutividade térmica conferem ao SiC uma excelente resistência ao choque térmico e o faz apropriado para diversas aplicações como refratário, particularmente aquelas onde um sistema de resfriamento externo é utilizado. Possui, ainda, alta temperatura de decomposição, grande inércia química e baixa molhabilidade por metais fundidos e escórias. Sua alta dureza e refratariedade o habilita como material abrasivo e como revestimento.

Em relação ao refratário de SiC com Si_3N_4 , o refratário SiC com sialon possui maior resistência mecânica e maior resistência à corrosão alcalina [40]. É importante assinalar que, pelas vantagens do β -sialon sobre o β - Si_3N_4 anteriormente mencionadas, e considerando-se a sua maior resistência ao ataque por sais alcalinos fundidos, espera-se melhores resultados da associação SiC-sialon do que da SiC- Si_3N_4 .

A tabela 3 [1], ilustra uma comparação entre estes refratários, onde se observa que o refratário SiC-sialon (α -SiC ligado com β -sialon) apresentou menor variação de peso nos testes com álcalis fundidos, com a vantagem de não ter sofrido apreciável degradação na resistência mecânica após ataque, mantendo a resistência de 48MPa, ou seja, na faixa de resistência da amostra original. A resposta ao ataque combinado (alcalino com oxidação) foi também melhor no refratário SiC-sialon. A resistência à oxidação por vapor d'água foi mantida nos mesmos níveis do refratário SiC- Si_3N_4 . A resistência mecânica (módulo de ruptura à flexão – MOR) dos dois sistemas a várias

temperaturas, antes e após o ataque alcalino, foram comparadas, resultando nas curvas das figuras 16 e 17, respectivamente. A resistência mecânica do refratário SiC-Si₃N₄ atacado diminui gradualmente a partir de 670K, até a perda máxima em torno de 1270K e, em comparação, o refratário de SiC-sialon manteve sua resistência até 1470K, que é aproximadamente a temperatura máxima esperada na face quente da região do alto-forno onde é utilizado.

Tabela 3: Comparação entre refratários de SiC-Si₃N₄ e SiC-sialon [1].

Propriedade	SiC- Si ₃ N ₄	SiC-sialon
Densidade (g/cm ³)	2,65	2,70
Porosidade (%)	16	14
MOR a frio (MPa)	38	47
a 1620K (MPa)	42	48
Coefficiente de expansão térmica de 293 a 1673K (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	4,7	5,1
Resistência ao álcalis fundido		
Varição de peso (%)	-4	-0,7
Varição de MOR (%)	-20	0
Resistência à oxidação em vapor d'água (500h)		
Expansão volumétrica (%)	2,5	2,5
Resistência ao álcalis e à oxidação combinados		
Varição de peso (%)	-25	-4
Resistência ao ataque por CO (100h)	não afetado	não afetado

A obtenção do refratário de SiC-sialon foi conseguida por Campos-Loriz et al. [41], utilizando o processo de moldagem em barbotina de uma mistura de pós de SiC, Si e Al₂O₃, na qual a quantidade de SiO₂ superficial no SiC e no Si, foi considerada como fornecedor de oxigênio. A atmosfera de N₂ foi usada para nitretação do Si em uma faixa de temperatura de 1693 a 1723K, durante cerca de 12h, o suficiente para completa nitretação e formação da fase β-sialon.

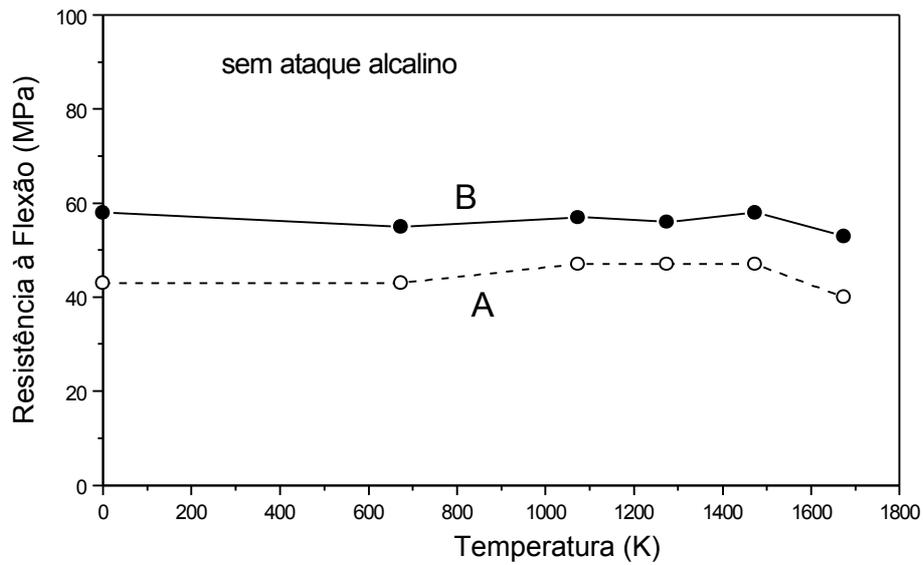


Figura 16: Módulo de ruptura à flexão de amostras dos refratários SiC-Si₃N₄ (curva A) e SiC-sialon (curva B) [1].

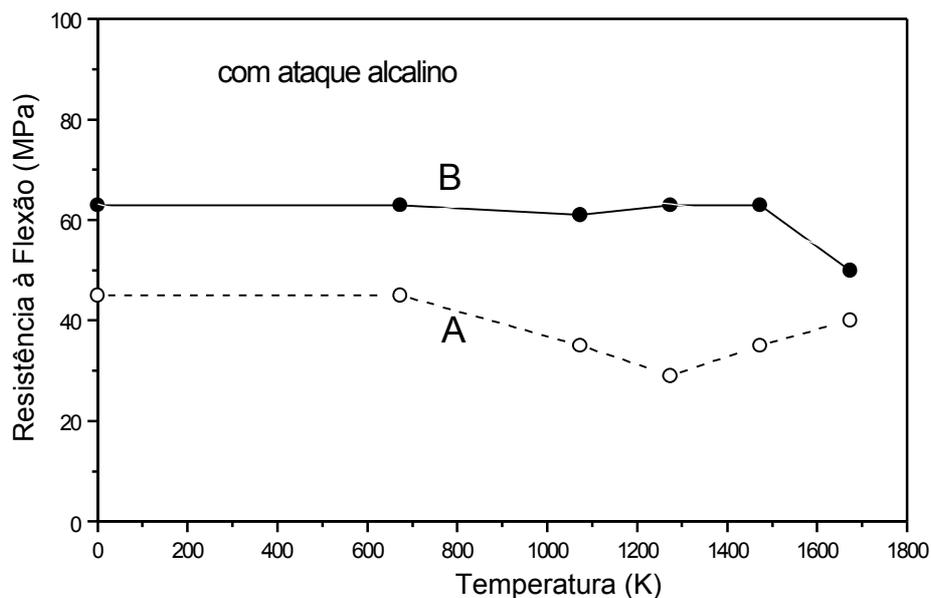


Figura 17: Módulo de ruptura à flexão de amostras dos refratários SiC-Si₃N₄ (curva A) e SiC-sialon (curva B) submetidas à corrosão alcalina [1].

Zhiping et al. [4] desenvolveram e testaram refratários de SiC (α -SiC, mais de 70% em peso) com sialon (β -sialon, mais de 20% em peso) e demonstraram que a resistência à oxidação, à corrosão alcalina (com oxidação prévia, inclusive) e ao ataque por escórias de alto-forno é maior do que em refratários de SiC com Si₃N₄, no entanto, a resistência ao choque térmico foi um pouco menor.

Com relação ao índice Z para a estequiometria do sialon ($\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_Z\text{O}_Z\text{N}_{8-Z}$), Sakaguchi et al. [33] particularmente indicaram o valor $Z = 2$, como sendo o que melhor se ajusta à altos-fornos, garantindo melhor desempenho em resistência mecânica, ao choque térmico e ao ataque por escórias e álcalis.

Um aspecto de grande relevância no uso de refratários em altos-fornos está associado ao sistema de refrigeração empregado, daí a importância da alta condutividade térmica dos refratários de carbetos de silício. A Tabela 4 mostra que para diferentes tipos de refratários há uma temperatura na qual um tipo de reação destrutiva tende a ocorrer [1,2]. No caso do ataque alcalino comum aos refratários de SiC, a isoterma de 1144K, que se formará ao longo de todo o revestimento refratário, desperta particular interesse pois todo material que estiver a uma temperatura mais elevada sofrerá ataque por penetração de vapor de álcalis (através dos poros) e se desgastará. Ocorre, porém, que nesta isoterma também haverá ataque devido à condensação de sais alcalinos, no entanto, isto forma uma barreira para as reações destrutivas impedindo seu avanço em direção às regiões mais frias, estabelecendo-se, assim, uma espessura de equilíbrio térmico em toda a extensão do revestimento refratário.

Tabela 4: Reações químicas destrutivas em um alto-forno para diferentes tipos de refratários [1, 2].

Tipo de Refratário	Reação Destrutiva	Temperatura(K)
Aluminoso e Sílico-aluminoso	solução em escória	1455
Aluminoso e Sílico-aluminoso	desintegração por álcalis	866
Carbono ou Carbetos de silício	solução em metal fundido	1422
Carbetos de Silício	solução em sais de álcalis fundidos	1144
Carbono	desintegração por álcalis	1073
Todos os tipos	desintegração por CO	755

Apesar da boa condutividade térmica do SiC, mesmo nos mais modernos e eficientes sistemas de refrigeração, que desejam manter a face quente do refratário livre das reações destrutivas, é praticamente impossível resfriar o SiC com espessuras

superiores a 370mm para evitar a isoterma de condensação de álcalis [2]. Camadas espessas de refratário seriam rapidamente consumidas.

A presença de gases oxidantes como CO, CO₂, SiO e H₂O no interior do alto-forno provoca oxidação do refratário a partir da face quente. As substâncias alcalinas, que circulam entre a rampa e a metade da cuba, incluem preferencialmente vapor de potássio (K), vapor de óxido de potássio (K₂O) e carbonato de potássio líquido (K₂CO₃).

O processamento necessário à obtenção dos refratários de SiC-sialon é beneficiado pela presença natural de sílica superficial nos pós das matérias-primas, ao passo que isto seria um problema no caso do SiC-Si₃N₄.

2.3.1- Processamento dos Refratários de Carbetto de Silício com Sialon

Embora o processamento através de moldagem em gesso (colagem de barbotina), seguida de nitretação do Si em presença de SiC e de Al₂O₃, seja usado para obtenção do SiC ligado com sialon [41], será aqui explorado o processamento adotado em grande parte das cerâmicas estruturais, ou seja, a prensagem uniaxial (ou isostática) seguida de sinterização.

A nitretação do Si tem a vantagem de permitir a obtenção do refratário em temperaturas relativamente baixas, em torno de 1700K, contudo, tempos demasiadamente longos, em torno de 12h, são exigidos para esta forma de processamento. Na maioria dos casos, a temperatura de sinterização é mais elevada, da ordem de 2070 a 2170K, com a conseqüente diminuição do tempo para cerca de 2 a 3h e a formação de β-sialon se dará a partir da reação entre o Si₃N₄ e os fornecedores de alumínio e oxigênio.

Objetivando o processamento do refratário SiC-sialon, é importante observar a presença das matérias-primas formadoras do sialon em contato com o SiC, garantindo que este não venha a sofrer nenhuma interação antes ou durante a formação do sialon.

Um exemplo pode ser citado, baseado em Changming et al. [42], em que houve a formação de sialon em meio a partículas de SiC, sob atmosfera de N₂, no qual mudanças muito pouco significativas foram observadas entre a formação de sialon na presença e na ausência de SiC, entretanto, o objetivo era a formação de uma matriz de

sialon (O-sialon e fase X), correspondendo a 40% em peso, que ligasse eficientemente as partículas de SiC (60% em peso), o que foi efetivamente conseguido.

Considerando-se as matérias-primas que geram o β -sialon, a saber Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 e SiO_2 , pode-se dizer que a presença delas em contato com o SiC provavelmente não acarreta reações que comprometam o objetivo último, que é a formação do conjugado SiC-sialon. A seguir, se fará uma abordagem sobre o comportamento do SiC em presença de cada uma das matérias-primas citadas.

A estabilidade do sistema Al_2O_3 -SiC [43] nos mostra que não há reação entre estes materiais a altas temperaturas podendo, apenas, haver fusão da alumina a aproximadamente 2300K. Contudo, a presença de SiO_2 e C livre altera este equilíbrio podendo haver reação com o Al_2O_3 e formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e Al_4C_3 , respectivamente.

Reações entre o SiC e o Al_2O_3 [44] com formação de fase líquida, ocorrem na faixa de 2223 a 2423K. Para SiC com C livre, as reações ocorrem em temperaturas da ordem de 2223 a 2273K, através de eutéticos Al_2O_3 - Al_4C_3 ou SiC- Al_4C_3 , já para SiC sem C livre, as reações ocorrem em temperaturas da ordem de 2373 a 2423K, com formação de Al líquido. Em qualquer destes casos, a formação de líquido viabiliza uma sinterização, se for este o objetivo.

Em presença de uma pequena quantidade de C livre, a mulita saturada de Al_2O_3 se funde a cerca de 2100K, neste caso, a interface SiC-mulita fundida é estável até 2140K, temperatura a partir da qual ocorrerá decomposição em Si líquido e Al_2O_3 , revelando ser a mulita é um líquido apenas transiente.

Com a formação de sialon a 2070K, portanto, abaixo de 2140K, é improvável a existência de mulita disponível para esta reação, por ela se localizar no diagrama da figura 13 e, portanto, ser compatível com a reação de formação do β -sialon. Quanto à formação de Al_4C_3 , isto só ocorreria com o Al_2O_3 disponível após a formação de β -sialon, em temperaturas superiores a 2220K.

A ressalva que se pode registrar é com relação às impurezas, que podem modificar a interface SiC- Al_2O_3 abaixo de 2100K.

Avaliando-se o sistema Si_3N_4 -SiC [43,45] deve-se adotar os cuidados necessários para a manutenção da estabilidade de ambas as fases, sendo que para

0,1MPa de N_2 e 2070K esta possibilidade se confirma, como pode ser visto na figura 18. O que se deseja é que as reações



não caminhem para a direita, o que significaria conversão do carbeto em nitreto de silício (região de $Si_3N_4 + C$ da figura 18) e decomposição do nitreto de silício (região de $SiC + Si$ da figura 18).

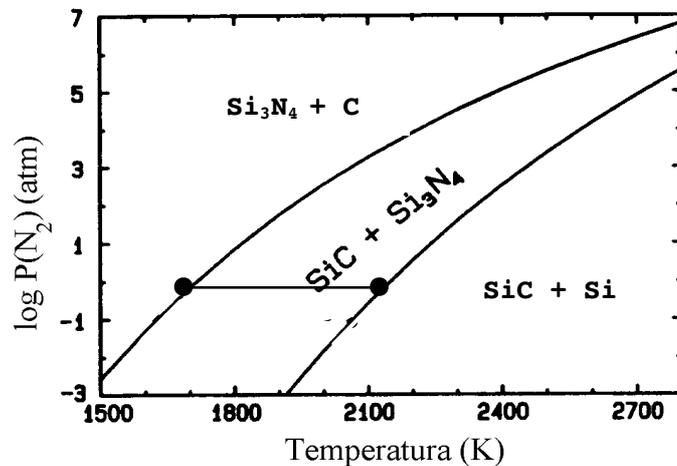
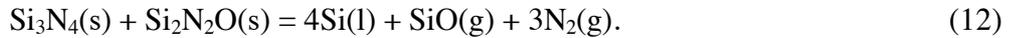


Figura 18: Diagrama de estabilidade do SiC-Si₃N₄ para atividade unitária de todas as espécies [45]. Está assinalada a faixa de temperatura correspondente a estabilidade do SiC + Si₃N₄ para uma pressão de N₂ igual a 0,1MPa (1atm).

A formação de β -sialon, como fica claro, não é comprometida uma vez que o Si₃N₄ se mantém estável de 1725 a 2150K em 0,1MPa (1atm) de N₂, entretanto, se for necessário elevar a temperatura pode gerar decomposição do Si₃N₄, o que só seria impedido por acréscimo da pressão de N₂. Porém, se o Si₃N₄ for consumido na formação de β -sialon, muito pouco restará para ser decomposto, o que não se aplica à mistura de pós soltos que deve ser usada para recobrimento dos compactos durante a sinterização.

Quando SiC contendo SiO₂ superficial é sinterizado com Si₃N₄, a sílica se converte em Si₂N₂O, que a 0,1MPa de N₂, mantém o Si₃N₄ e o SiC estáveis até 2110K. Acima desta temperatura ocorre decomposição conforme as reações



A formação de sialon consome SiO₂ mas, ainda que a fase Si₂N₂O se forme em paralelo em algum momento, ela poderá ser decomposta a 2070K, segundo a reação 8, antes de vir a interagir segundo as reações 11 e 12. Nada impede, no entanto, que em uma elevação de temperatura a reação 11 ocorra, caso haja algum Si₂N₂O gerado a partir dos pós soltos do recobrimento dos compactos. Deve-se notar, entretanto, que a formação do composto Si₂N₂O não prejudica a formação do β-sialon, pois que se encontra presente no diagrama da figura 13.

Analisando o diagrama de fases do sistema AlN-SiC [43] nota-se a possibilidade de formação de solução sólida, conforme visto na figura 19. Abaixo de 2170K, observa-se um intervalo de imiscibilidade no estado sólido onde as soluções sólidas são metaestáveis, tendendo a se separar em fases ricas em SiC (δ₁) e ricas em AlN (δ₂). Isto posto, espera-se que a fase enriquecida de AlN esteja disponível para formar o β-sialon e que a enriquecida de SiC se mantenha tal qual o SiC puro, livre de quaisquer interações.

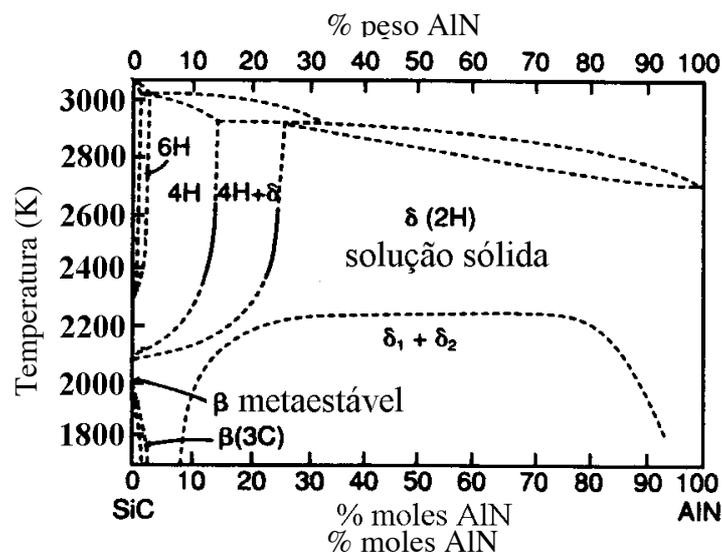


Figura 19: Diagrama de fase do sistema SiC-AlN [43].

Esta análise encontra fortes subsídios para sua total validação, pelo fato de se ter conseguido um compósito de α -SiC + β -sialon, sem aditivos de sinterização, utilizando-se prensagem isostática a 2123K e 200MPa em atmosfera de argônio. Dong et al. [46] fizeram um cuidadoso balanço da composição dos pós (SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ e AlN) para obtenção de 20 a 30% em volume de β -sialon com Z = 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0.

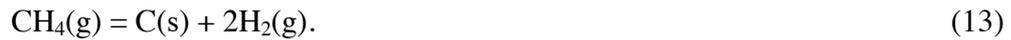
Como o β -sialon se forma via fase líquida transiente, esta viabilizou a densificação dos compactos, favorecida pelo processo de compactação isostática. Para Z = 1,5 e 2,0, praticamente se atingiu a densidade teórica (aproximadamente 3,2g/cm³) e a estrutura densa associada a pouca quantidade de fases amorfas nos contornos de grãos produziu um material de alta dureza.

Um tratamento posterior sob pressão isostática em atmosfera de N₂ possibilitou o aumento da resistência à flexão (de 550 para 950MPa para Z = 1,0), podendo o mecanismo de reforço deste tratamento ser atribuído a três fatores: (1) uma densa microestrutura com grãos em forma de bastão melhorou a resistência à fratura na superfície, (2) reações químicas eliminaram defeitos e poros abertos e (3) a transformação de SiC para Si₃N₄ resultou em expansão de volume, deixando a superfície sob compressão no resfriamento.

2.4- IMPREGNAÇÃO COM CARBONO

Uma interessante opção [47] para aumentar a vida útil do refratário é a impregnação dos seus poros, através dos quais há penetração do ataque corrosivo, com carbono, após a etapa de sinterização. Este tratamento tenderia fechar os poros abertos e, em consequência, aumentaria a sua resistência à corrosão.

O preenchimento dos poros externos do coque e do carvão vegetal com carbono foi o método usado para evitar que altas taxas de oxidação fossem observadas nestes materiais quando colocados em alto-forno [48]. Através do craqueamento de metano (CH₄) foi possível infiltrar carbono nos poros externos destes materiais, uma vez que ocorre decomposição térmica segundo a reação:



Desta forma, o carbono pode ser depositado nos poros fazendo-se um controle apropriado. Para infiltração no coque, é particularmente recomendada a temperatura de 1273K e uma mistura de metano e argônio com vazão de 0,3 a 0,5l/min.

Utilizando-se esta técnica, pode-se diminuir a molhabilidade da superfície do refratário de SiC-sialon por ferro-gusa e escória e aumentar ligeiramente a pressão dentro dos poros, devido à oxidação do carbono durante a utilização do refratário e, desta forma, minimizar a penetração dos agentes corrosivos.

2.5- CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os refratários de SiC ligado com sialon possuem melhores propriedades para a utilização em altos-fornos do que os de SiC ligado com Si_3N_4 , destacando-se, principalmente, a resistência a corrosão alcalina, que o torna particularmente indicado para a região inferior da cuba, o ventre e a rampa, prometendo campanhas mais longas.

A partir dos dados obtidos neste levantamento, ficou claro que a distribuição granulométrica dos diferentes constituintes e o processo de sinterização (com ou sem pressão), influenciam marcadamente a formação “in-situ” de sialon e a ligação deste com as partículas de carvão de silício.

O que se pretende com este trabalho é, partindo-se das técnicas aplicadas às cerâmicas estruturais, desenvolver um refratário de SiC-sialon com valores de porosidade que podem ser menores do que os encontrados comercialmente, e com melhores características de um modo geral, uma vez que o processamento se dará a partir da misturas de pós, prensagem, sinterização e impregnação com carbono. A utilização de Si_3N_4 como matéria-prima, evitando-se a etapa de nitretação do silício comum ao refratários comerciais, bem como a prensagem, preferencialmente uniaxial, e a sinterização normal são pontos importantes aqui adotados.

Testes de corrosão, concluindo os experimentos, permitirão estabelecer uma comparação entre os refratários desenvolvidos neste trabalho e os comerciais.

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas utilizadas foram os pós de: SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, AlN e Y₂O₃. Em princípio, a utilização do Y₂O₃ não foi cogitada, porém, com o avanço dos experimentos, este material teve de ser incluído para promover adequada densificação das amostras na sinterização, o que será justificado posteriormente.

Os SiC's usados foram produzidos pela Alcoa, com especificação P800 e P1000, e Casil, com especificação 1200, cujas características estão relacionadas na tabela 5.

Tabela 5: Características dos pós de SiC (dados dos fabricantes).

SiC	Composição (%)					Distribuição Granulométrica (µm)	
	SiC	Si + SiO ₂	C livre	Fe	Al	50%	90%
Alcoa P800	98,7	0,60	0,20	0,18	0,15	12,5	20,0
Alcoa P1000	98,8	0,68	0,01	0,18	0,12	7,5	17,5
Casil 1200	SiC	C livre	Si livre	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	99,8%
	91,9	1,31	2,56	3,35	0,59	0,32	38

O Si₃N₄ usado foi produzido pela H. C. Starck, com especificações T1 e M11, cujas características estão relacionadas na tabela 6.

Tabela 6: Características dos pós de Si₃N₄ (dados do fabricante).

Si ₃ N ₄	Composição (%)								
	Si	N	C	O	Fe	Al	Ca	α-Si ₃ N ₄	Si livre
T1	59,0	37,8	0,44	1,71	0,31	0,12	0,05	86,0	0,6
M11	59,7	39,0	0,17	1,14	0,001	0,04	0,004	92,7	-

Si ₃ N ₄	Superfície Específica (m ² /g)	Distribuição Granulométrica (µm)		
		10%	50%	90%
T1	4,2	0,38	1,71	4,05
M11	14,0	0,28	0,66	1,25

O Al₂O₃ usado foi produzido pela Alcoa com especificação A-16 SG, cujas características estão relacionadas na tabela 7.

Tabela 7: Características do pó de Al₂O₃ (dados do fabricante).

Composição (%)							Diâmetro Médio (µm)	Superfície Específica (m ² /g)
Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	B ₂ O ₃		
99,8	0,07	0,03	0,03	0,02	0,01	0,0001	0,26	8,57

O AlN usado foi produzido pela H. C. Starck com especificação Grau B, cujas características estão relacionadas na tabela 8.

Tabela 8: Características do pó de AlN (dados do fabricante).

Composição (%)					Distribuição Granulométrica	Diâmetro Médio (µm)	Superfície Específica (m ² /g)
Al	N	O	C	Fe			
66,5	31,8	1,55	0,1	0,002	99% < 10µm	1,6	2,1

O Y₂O₃ usado foi produzido pela H. C. Starck com especificação Grau C, cujas características estão relacionadas na tabela 9.

Tabela 9: Características do pó de Y₂O₃ (dados do fabricante).

Distribuição Granulométrica	Diâmetro Médio (µm)	Superfície Específica (m ² /g)
90% < 2,5µm	0,90	10 - 16

Foram ainda usados como matérias-primas: o Polietilenoglicol 400, como ligante dos pós na compactação uniaxial; o nitrogênio produzido pela AGA com especificação Puro e o argônio produzido pela Air Products, nas atmosferas de sinterização; o Aerosil 200 produzido pela Degussa AG, além do Si₃N₄, na camada

protetora, e o metano (CH₄) produzido pela AGA, para a impregnação das amostras com carbono, realizada a partir de sua decomposição térmica.

3.2- PREPARAÇÃO DAS MISTURAS

Para a formação do β-sialon adotou-se pós de Si₃N₄, Al₂O₃ e AlN na proporção (em moles) 50%, 25% e 25%, respectivamente, permitindo a reação



onde Z = 2. A presença de SiO₂ no Si₃N₄ foi compensada pela adição de quantidade correspondente de AlN, além disto, um excesso de 2% em peso de Al₂O₃ foi usado e é recomendado [37].

A partir destas considerações, foram utilizados os seguintes percentuais (em peso) de cada pó nas misturas:

Si₃N₄ (M11) - 64,8%
 Al₂O₃ - 24,3%
 AlN - 10,9%.

Como o objetivo é formar o conjugado SiC-sialon, baseado em proporções já adotadas para refratários [3, 4, 41], partiu-se, como premissa básica, da composição 75% SiC e 25% sialon, obtendo-se os seguintes percentuais (em peso) de cada pó nas misturas:

SiC (Alcoa P800)	- 74,1%		SiC (Alcoa P800)	- 74,3%
Si ₃ N ₄ (T1)	- 16,4%		Si ₃ N ₄ (M11)	- 16,4%
Al ₂ O ₃	- 6,1%	e	Al ₂ O ₃	- 6,1%
AlN	- 3,4%		AlN	- 3,2%.

A diferença na quantidade de SiO₂ superficial entre os pós de Si₃N₄ (T1 e M11) é a justificativa para as duas misturas anteriormente propostas, que acrescidas de 6, 7, 9 e 15% em peso de Al₂O₃ + Y₂O₃ beneficiaram a densificação nas sinterizações. Com o mesmo propósito, uma mistura recebeu 15% em peso de AlN + Y₂O₃.

Os pós de SiC Alcoa P1000 e Casil 1200 foram obtidos muito tempo depois do início dos experimentos, razão pela qual poucas misturas foram com eles preparadas. O pó SiC Alcoa P1000 tem basicamente a mesma composição do pó Alcoa P800, sendo a

diferença entre eles o menor tamanho de partícula, o que significa maior quantidade de SiO₂ superficial. Apesar disso, foi usada a mesma composição de pós que a indicada para a mistura com o pó P800 e Si₃N₄ T1 (anteriormente citada), adicionado-se 7% em peso de Al₂O₃ + Y₂O₃. Para o pó Casil 1200, cuja composição é diferente, foram adotados os seguintes percentuais (em peso) de cada pó nas misturas:

SiC - 73,0%
 Si₃N₄ (M11) - 16,1%
 Al₂O₃ - 5,8%
 AlN - 5,1%

mais adição de 7% em peso de Al₂O₃ + Y₂O₃.

Considerando-se o total de aditivos do sistema Al₂O₃ + Y₂O₃, a quantidade de Y₂O₃ variou entre 30, 35, 38 e 40% em peso e, para o sistema AlN + Y₂O₃, a quantidade de Y₂O₃ foi de 45%.

As misturas foram processadas em moinho atritor Szegvari Type 1HD durante 2, 3, 6 e 10h a uma rotação de 400 a 450rpm, sendo a moagem de 2h executada com bolas de Al₂O₃ de 4mm de diâmetro e as dos demais tempos com bolas de Si₃N₄ de 1,5mm de diâmetro, portanto, de uma forma mais eficiente. As bolas foram pesadas antes e após cada moagem, levando-se em conta a quantidade de material transferido à mistura original.

Parte das misturas foram preparadas sem moagem, através de misturador túrbula Glen Mills Type T2C durante 1 a 2h, com bolas de Al₂O₃ de 4mm de diâmetro para facilitar a homogeneização dos pós.

A partir das 5 misturas básicas (MB), já apresentadas e destacadas a seguir para melhor entendimento, 32 outras foram preparadas. A primeira (MB1) visa a formação de sialon:

Si ₃ N ₄ (M11)	64,8%	} Designada por MB1
Al ₂ O ₃	24,3%	
AlN	10,9%	

e as quatro seguintes (MB2 a MB5), visam a formação de SiC com sialon:

SiC (Alcoa P800)	74,1%	}	Designada por MB2
Si ₃ N ₄ (T1)	16,4%		
Al ₂ O ₃	6,1%		
AlN	3,4%		
SiC (Alcoa P800)	74,3%	}	Designada por MB3
Si ₃ N ₄ (M11)	16,4%		
Al ₂ O ₃	6,1%		
AlN	3,2%		
SiC (Alcoa P1000)	74,1%	}	Designada por MB4
Si ₃ N ₄ (T1)	16,4%		
Al ₂ O ₃	6,1%		
AlN	3,4		
SiC (Casil 1200)	73,0%	}	Designada por MB5.
Si ₃ N ₄ (M11)	16,1%		
Al ₂ O ₃	5,8%		
AlN	5,1%		

Para facilitar a exposição das informações, utilizar-se-á as seguintes siglas:

M - mistura

MA - moinho atritor

MT - misturador túrbula.

A seqüência de informações para a caracterização das condições de preparo das misturas pode ser vista na tabela 10 e será:

1. Percentagem das misturas básicas utilizadas (%) - MB1, MB2, MB3, MB4 ou MB5
2. Equipamento de moagem ou mistura - MA ou MT
3. Tempo de moagem ou mistura (h)
4. Rotação do equipamento de moagem (rpm)
5. Diâmetro das bolas usadas para moagem (mm) - 4mm para Al₂O₃
1,5mm para Si₃N₄
6. Percentagem em peso de aditivos Y₂O₃ + Al₂O₃ ou Y₂O₃ + AlN (%)
7. Percentagem em peso de Y₂O₃ no total de aditivos (%).

Tabela 10: Dados para a caracterização das condições de preparo das misturas M1 a M16, segundo a sequência acima citada.

	Misturas (%)	Equipamento	Tempo (h)	Rotação (rpm)	Diâmetro (mm)
M1	100% MB2	MA	2	500	4
M2	100% MB2	MT	2		
M3	100% MB2	MA	2	400	4
M4	100% MB2	MA	2	400	4
M5	50% MB2 + 50% MB3	MA	2	400	4
M6	100% MB3	MA	2	400	4
M7	100% MB3	MT	2		
M8	50% MB2 + 50% MB3	MT	2		
M9	100% MB3	MA	2	400	4
M10	50% MB2 + 50% MB3	MA	2	400	4
M11	100% MB1	MA	2	400	4
M12	100% MB1	MT	2		
M13	50% MB2 + 50% MB3	MA	10	450	1,5
M14	100% MB2	MA	3	450	1,5
M15	100% MB2	MA	6	450	1,5
M16	100% MB2	MA	10	450	1,5

As misturas que constam na tabela 11 possuem adição de $Y_2O_3 + Al_2O_3$, sendo que apenas à M28 foi adicionado $Y_2O_3 + AlN$. Como elas foram obtidas a partir das 16 misturas anteriores, ou seja, não mais das 5 misturas básicas (MB1 a MB5), a primeira informação passará a ser a percentagem de mistura utilizada (M1 a M16).

As misturas da tabela 12 foram obtidas a partir das misturas básicas que tiveram os pós Alcoa P1000 (MB4) e Casil 1200 (MB5) em sua composição.

As misturas da tabela 13 foram obtidas a partir de M26 a M30, que constam da tabela 11, associando misturas com alto teor de aditivos (15% em M31) e com pós de SiC não moídos (Alcoa P1000 e Casil 1200 em M32).

As moagens e misturas foram realizadas em meio líquido, usando-se álcool etílico ou álcool isopropílico P. A., adicionando 2% do seu peso total de polietilenoglicol 400, sempre 0,5h antes do término da mistura ou moagem, como ligante para facilitar a posterior compactação. Para evaporação do álcool, as misturas foram colocadas em estufa e em seguida desaglomeradas em peneira Tyler 65 (ABNT 70) que tem abertura de 0,210mm.

Tabela 11: Dados para a caracterização das condições de preparo das misturas M17 a M28, obtidas a partir das 16 misturas anteriores (M1 a M16). O segundo lote das misturas M23, M24 e M25 foi produzido com 38% em peso de Y_2O_3 do total de aditivos.

	Misturas (%)	Equipamento	Tempo (h)	Aditivos (%)	Y_2O_3 (%)
M17	100% M13	MT	1	6	35
M18	100% M3	MT	1	6	35
M19	100% M13	MT	1	9	30
M20	100% M3	MT	1	9	30
M21	100% M16	MT	1	9	30
M22	100% M15	MT	1	9	30
M23	100% M16	MT	1	7	30 (38%)
M24	100% M15	MT	1	7	30 (38%)
M25	100% M14	MT	1	7	30 (38%)
M26	100% M13	MT	1	15	30
M27	100% M16	MT	1	15	40
M28	100% M16	MT	1	15 ($Y_2O_3 + AlN$)	45

Tabela 12: Dados para a caracterização das condições de preparo das misturas M29 e M30, obtidas a partir das misturas básicas MB4 (Alcoa P1000) e MB5 (Casil 1200).

	Misturas (%)	Equipamento	Tempo (h)	Aditivos (%)	Y_2O_3 (%)
M29	100% MB4	MT	2	7	40
M30	100% MB5	MT	2	7	40

Tabela 13: Dados para a caracterização das condições de preparo das misturas M31 e M32, obtidas a partir de M26 a M30.

	Misturas (%)	Equipamento	Tempo (h)
M31	12% M26 + 48% M27 + 40% M28	MT	1
M32	50% M29 + 50% M30	MT	1

3.3- COMPACTAÇÃO DAS MISTURAS

Após o peneiramento, as misturas foram compactadas em matriz metálica uniaxialmente em duplo puncionamento. As dimensões da matriz foram tais que os compactos verdes tinham 60mm de comprimento, 6mm de largura e a altura variável, de acordo com a quantidade de mistura prensada. Buscou-se uma altura de 5,0 a 6,5mm, de tal forma que a seção transversal do compacto verde fosse aproximadamente quadrada.

As pressões de compactação utilizadas foram 50, 56 e 69MPa, sendo as menores usadas nas misturas com menor tamanho de partícula, evitando-se, assim, defeitos de prensagem como a delaminação.

Algumas amostras foram prensadas uniaxialmente e isostaticamente a 200MPa, para se verificar o efeito desta técnica na densificação. Este teste foi feito com as amostras das misturas M13, M14, M15 e M16.

3.4- ELIMINAÇÃO DE ORGÂNICOS

Com a finalidade de volatilizar o ligante (polietilenoglicol 400) e algum resíduo de teflon que possa ter sido incorporado ao pó das misturas na moagem, os compactos verdes foram aquecidos a uma taxa de 6K/min até 870K, mantidas neste patamar durante 2,5h e resfriadas a uma taxa de 6K/min até a temperatura ambiente.

3.5- SINTERIZAÇÃO

Após a identificação dos compactos verdes, estes estavam prontos para as sinterizações, que foram realizadas em forno para prensagem quente Thermal Technology, que possui resistência e revestimento de grafite. Apesar deste equipamento permitir prensagem a quente, todas as sinterizações foram normais, isto é, foram executadas sem prensagem, simplificando o processamento.

As 8 primeiras sinterizações foram realizadas a 2070K (exceto uma a 2020K) durante 90 a 180min, baseadas na possibilidade de densificação exclusivamente pela formação de β -sialon. As 27 sinterizações posteriores, excetuando-se apenas duas, foram executadas com dois patamares, sendo o primeiro de 2020 a 2070K e o segundo de 2120 a 2270K e os tempos de permanência no primeiro patamar variaram de 30 a 90min e no segundo de 10 a 30min. Uma vez constatada a necessidade da adição de

formadores de fase líquida às misturas, o primeiro patamar foi mantido para a formação de β -sialon e o segundo para a densificação das amostras.

Inicialmente, as amostras foram colocadas em cacinho de grafite aberto, com revestimento de BN e envolvidas por camada protetora composta de 68% em peso de Si_3N_4 e 32% de Aerosil 200, depois, com a evolução dos experimentos, optou-se pelo cacinho tampado e não revestido, mantendo-se a mesma camada protetora.

Algumas sinterizações foram executadas testando-se uma camada protetora dupla, combinando-se a camada citada com outra composta de 28% em peso de SiC e 72% em peso de Al_2O_3 , separadas entre si por uma camada de SiC puro, o que coincidiu com a utilização da atmosfera de argônio [10].

As taxas de aquecimento variaram em média de 20 a 30K/min até 1520K, de 5 a 9K/min até 1850K e de 2 a 6K/min até 2070K, variações justificadas pelo fato do forno ter sido controlado manualmente. O resfriamento ocorreu em forno até a temperatura ambiente, contudo, em algumas sinterizações, após o último patamar o forno foi mantido ligado com alguma potência de 8 a 15min para redução da taxa de resfriamento até 1870K, temperatura abaixo da qual não há formação apreciável de β -sialon e, a seguir, foi desligado.

As atmosferas de sinterização foram nitrogênio e argônio, sendo na sua grande maioria de N_2 renovável, com vazão de 0,14 a 0,29l/min acima de 1670K. As últimas sinterizações foram feitas com vazão nula nos dois patamares, havendo aumento da pressão na câmara do forno até cerca de 0,2MPa (absoluto), incluindo-se as 3 realizadas em atmosfera de argônio.

Para auxiliar a exposição dos dados referentes às sinterizações, estas serão designadas pelo número de ordem de execução precedido de S.

Os dados sobre as sinterizações seguirão a seguinte sequência e estão colocados na tabela 14:

1. Vazão de N_2 (ou Ar, quando explicitado) acima de 1670K (l/min)
2. Taxas de aquecimento até 1520K/ de 1520 a 1850K/ de 1850K até o 1º patamar (K/min)
3. Temperatura (K)/ tempo (min)/ pressão absoluta (MPa)/ vazão (l/min) do 1º patamar
4. Taxa de aquecimento do 1º patamar para o 2º patamar (K/min)
5. Temperatura (K)/ tempo (min)/ pressão absoluta (MPa)/ vazão (l/min) do 2º patamar.

Tabela 14: Dados relativos às sinterizações de acordo com a sequência acima citada. De S1 a S8, o cadinho foi usado na condição revestido e aberto, de S9 a S23, na condição revestido e tampado, e, de S24 a S35, na condição não revestido e tampado.

Sinteri-zação	Vazão (l/min)	Taxas (K/min)	1.º Patamar (K)/(min)/(MPa)/(l/min)	Taxa (K/min)	2.º Patamar (K)/(min)/(MPa)/(l/min)
S1	20	31/6/6	2070/90/0,1/20		
S2	20	40/9/9	2070/120/0,1/20		
S3	0,02	20/4/4	2070/180/0,1/0,02		
S4	0,12	27/4/6	2070/120/0,1/0,12		
S5	0,41	27/6/6	2070/120/0,1/0,41		
S6	0,70	30/6/6	2070/120/0,1/0,70		
S7	0,14	27/4/4	2020/120/0,1/0,14		
S8	0,16	27/4/3	2070/90/0,1/0,16		
S9	0,29	27/6/3	2070/90/0,1/0,29	10	2170/30/0,15/0
S10	0,29	27/7/4	2070/90/0,1/0,29	20	2270/30/0,15/0
S11	0,29	27/7/4	2070/90/0,1/0,29	6	2120/10/0,1/0,29
S12	0,23	27/7/4	2070/90/0,1/0,23		
S13	0,23	30/8/4	2070/90/0,1/0,23	6	2120/10/0,1/0,23
S14	0,29	27/7/4	2070/90/0,1/0,29	6	2150/10/0,1/0,29
S15	0,29	27/7/4	2020/90/0,1/0,29	18	2150/10/0,1/0,29
S16	0,29	27/7/6	2070/90/0,1/0,29	14	2170/20/0,1/0,29
S17	0,29	27/7/4	2020/70/0,1/0,29	11	2120/10/0,1/0,29
S18	0,21	27/7/5	2070/90/0,1/0,21	13	2150/10/0,2/0
S19	0,23	27/7/4	2070/65/0,1/0,23	7	2150/10/0,2/0
S20	0,23	27/7/5	2070/90/0,1/0,23	6	2120/10/0,2/0
S21	0 (Ar)	35/10/10	2020/64/0,15/0	20	2120/15/0,2/0
S22	0 (Ar)	35/10/10	2070/30/0,2/0	5	2170/8/0,2/0
S23	0 (Ar)	35/10/10	2070/30/0,2/0	7	2200/30/0,2/0
S24	0,17	21/7/3	2070/60/0,15/0,17	8	2170/16/0,2/0
S25	0,15	28/7/3	2070/60/0,15/0,15	9	2170/15/0,2/0
S26	0,29	21/7/3	2070/60/0,2/0	7	2170/20/0,2/0
S27	0,29	20/7/3	2070/60/0,15/0	10	2170/25/0,2/0
S28	0,29	22/7/3	2070/60/0,2/0	10	2170/25/0,2/0
S29	0,29	27/6/3	2070/60/0,2/0	6	2170/23/0,2/0
S30	0,29	27/6/3	2070/60/0,2/0	10	2170/20/0,2/0
S31	0,29	21/6/3	2070/60/0,2/0	11	2170/25/0,2/0
S32	Atingiu-se 1970 K, mas a sinterização não foi concluída.				
S33	0,29	20/6/2	2070/60/0,2/0	11	2170/22/0,2/0
S34	0,29	19/6/2	2070/65/0,2/0	11	2170/25/0,2/0
S35	0,29	20/7/2	2070/64/0,2/0	17	2170/20/0,2/0

3.6- MEDIÇÃO DA RETRAÇÃO LINEAR E DA VARIAÇÃO DE PESO

Os corpos de prova utilizados foram medidos e pesados antes e após cada sinterização, de forma a se registrar os percentuais de retração linear e de variação de peso sofridos.

3.7- MEDIÇÃO DA POROSIDADE

Após cada sinterização, a porosidade das amostras foi calculada através do método de Archimedes, utilizando-se a equação:

$$P(\%) = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100$$

Onde:

P - porosidade aparente (%)

M_u - massa úmida

M_s - massa seca

M_i - massa imersa.

As pesagens foram feitas utilizando-se uma balança de precisão e apropriada.

3.8- IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS FASES

Após a medição da porosidade, as amostras foram submetidas à difração de raios-X para identificação das fases presentes e, é claro, verificação da formação da fase β-sialon. O equipamento usado foi um Difratorômetro Philips Type PW 1130/60, com tubo de cobre (radiação Kα).

A morfologia e distribuição das fases foi estudada através da microscopia ótica e eletrônica de varredura, sendo que esta última, através da espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDX), permitiu a detecção dos elementos constituintes das fases, facilitando assim, a confirmação da reação de formação da fase β-sialon. A varredura dos elementos Si, Al, N, O e C, contribuiu para o mapeamento das fases SiC e β-sialon, que são as principais. O equipamento usado foi um microscópio eletrônico de varredura ZEISS modelo DSM 940A.

A quantificação das fases e verificação da estequiometria (Z) da fase β -sialon foi possível através do método de Rietveld, moendo-se algumas amostras sinterizadas e fazendo-se uma lenta difração de raios-X (15h) para melhor identificação das fases presentes.

3.9- IMPREGNAÇÃO COM CARBONO

Algumas amostras com porosidade na faixa de 1 a 20% foram expostas a uma atmosfera rica em carbono, proveniente do craqueamento de metano, objetivando preencher os seus poros abertos com carbono, aumentando sua resistência à corrosão.

A técnica consistiu em submeter uma mistura de CH_4 + Ar a uma temperatura na faixa de 1270 a 1570K durante 1,0 a 1,5h. As amostras foram colocadas dentro de um forno em uma câmara de grafite, onde entrava a mistura de gases em uma extremidade e saía, em outra, o metano que não sofreu decomposição térmica, o argônio e o carbono sólido não depositado. A vazão de CH_4 variou de 0,10 a 0,28l/min e a de Ar de 0,20 a 0,50l/min. A figura 20 mostra uma foto do aparato montado, onde se vê ao fundo o forno e, em primeiro plano, o cilindro de CH_4 , o rotâmetro para controle da vazão deste gás (sobre a primeira banquetta) e a conexão em T (sobre a segunda banquetta). Nesta conexão, os gases Ar e CH_4 são misturados e levados para a câmara dentro do forno. O forno já dispunha de entrada de Ar, tendo esta sido apenas direcionada para a conexão em T.

3.10- TESTE DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Com a finalidade de testar e comparar a resistência à corrosão das amostras, elas foram submetidas a um teste, “Finger Test”, que consiste em colocar as amostras em contato com ferro gusa e escória de alto forno, girando-as lentamente neste banho. Um forno de indução foi usado para aquecimento e fusão do metal e escória.

Foram realizadas 7 baterias de testes, em cada qual 3 amostras eram testadas, uma sinterizada, uma sinterizada e impregnada com C e outra comercialmente disponível (Sialfrax HDAR da Carborundum). As amostras de cada bateria tinham valores de porosidade com pequenas diferenças, exceto a comercial, cujo valor é de aproximadamente 16%, segundo os dados do fabricante expostos na tabela 15. Das amostras selecionadas para o teste, cujas porosidades variaram de 1 a 20%, em cada

bateria, as que foram sinterizadas tinham valores de porosidade ligeiramente menores do que as sinterizadas e escolhidas para impregnação.

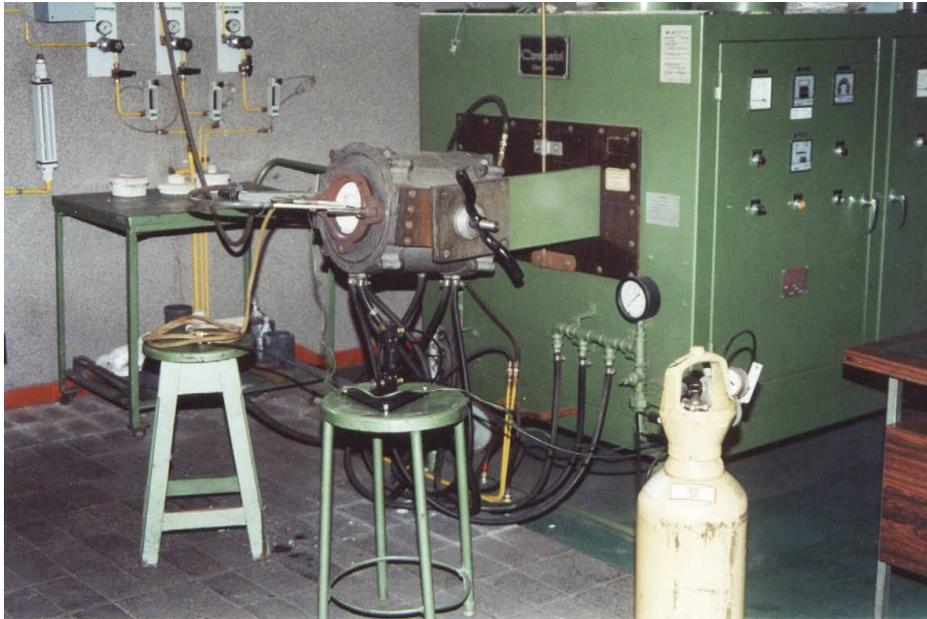


Figura 20: Aparato para impregnação dos poros abertos das amostras com carbono. À frente se vê o cilindro de CH₄, o rotâmetro e a conexão em T e, ao fundo, o forno.

Tabela 15: Características do refratário Sialfrax HDAR da Carborundum/Saint-Gobain, cujas amostras foram comparadas com as amostras produzidas neste trabalho no teste de corrosão (Finger Test).

DESCRICHÃO: Refratários de Carbetto de Silício ligado a Sialon			
ANÁLISE QUÍMICA TÍPICA (%):			
SiC	77,0		
Sialon + S ₃ N ₄	17,0		
Outros	3,0		
PROPRIEDADES FÍSICAS:			
Densidade aparente	2,63	g.cm ⁻³	NBR 6220
Resistência à compressão a temp. amb.	156,0	MPa	NBR 6224
Módulo de ruptura à flexão a temp. amb.	47,0	MPa	NBR 6113
Coef. de dilatação térmica (média 20-1400°C)	4,7 x 10 ⁻⁶	°C ⁻¹	-
Porosidade aparente	16,0	%	NBR 6220
Condutividade térmica (média 20-1200°C)	18,3	W/mK	ASTM C-201-68
Máxima temperatura de uso	1700	°C	-

Como as amostras deste teste normalmente necessitam ter dimensões de 30 x 30 x 230mm e as amostras sinterizadas tinham uma dimensão de aproximadamente 5,5 x 5,5 x 55mm, foram moldados prolongadores de concreto refratário nos quais uma das extremidades de cada amostra foi engastada (aproximadamente 7mm adentro), com o intuito de se obter o comprimento final (230mm), mantendo a área de seção transversal necessária para a fixação no equipamento (30 x 30mm). Evidentemente que a quantidade de escória sobre o ferro gusa foi adequada ao tamanho das amostras, evitando-se atingir o prolongador. As amostras foram testadas a 1750K durante 30min a 13rpm. A tabela 16 mostra dados como a porosidade, a mistura e a sinterização da qual as amostras foram obtidas.

Tabela 16: Dados das amostras submetidas ao teste de corrosão (Finger Test), sendo P - porosidade, M - mistura e S - sinterização.

Bateria	Amostras						
	Sinterizada			Sinterizada e impregnada			Comercial (Sialfrax HDAR)
	P (%)	M	S	P (%)	M	S	P (%)
1	3,7	23	33	5,2	24	33	16
2	12,8	25	33	13,1	23	33	16
3	14,9	23	34	16,3	23	34	16
4	17,7	24	33	18,3	24	34	16
5	19,8	25	33	20,5	30	33	16
6	1,2	11	35	1,3	11	35	16
7	2,3	12	35	2,8	12	35	16

O Finger Test é um teste de simulação amplamente utilizado e que pode reproduzir as condições de um alto-forno, aciaria ou outras, desde que se exponha o material testado às condições típicas de cada ambiente. O teste realizado neste trabalho foi baseado na norma PR-120195 da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), intitulado Teste Comparativo de Resistência à Escorificação para Materiais Refratários no Forno de Indução, e consiste na determinação do desgaste apresentado pela amostra medindo-se a área de seção transversal antes e depois do teste. Principalmente a região da amostra exposta à interface metal-escória apresenta maior desgaste, demonstrando um afinamento localizado, cuja área é medida e comparada com a original.

A figura 21 mostra uma vista do equipamento de teste, na qual se vê embaixo o forno de indução e acima, suspenso por uma ponte rolante, a estrutura onde se fixam as amostras e que possui um motor que propicia rotação destas.



Figura 21: Equipamento usado no teste de corrosão (Finger Test) onde o material testado é posto em contato com ferro gusa e escória de alto-forno. Embaixo pode ser visto o forno de indução e em cima a estrutura de fixação das amostras que giram dentro do banho.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Sendo a granulometria dos pós das matérias-primas um dos parâmetros mais importantes da sinterização, determinou-se a distribuição granulométrica das mesmas, a despeito das informações fornecidas pelos fabricantes.

A distribuição granulométrica dos pós foi determinada utilizando-se um analisador de partículas a laser CILAS 1064, de onde os valores dos tamanhos médio e máximo das partículas foram extraídos, como visto na tabela 17, e na qual foram também incluídos os valores fornecidos pelos fabricantes, disponíveis nas tabelas 5 a 8 do capítulo Materiais e Métodos.

Tabela 17: Tamanhos médio e máximo de partícula dos pós usados, segundo medição feita em analisador de partículas a laser, e valores fornecidos pelos fabricantes.

Pó	Tamanho de Partícula (μm)				
	Fabricante	Medido		Fornecido	
		Médio (50%)	Máximo (100%)	Médio (50%)	90%
SiC	Alcoa P800	17,0	46,0	12,5	20,0
	Alcoa P1000	6,1	23,0	7,5	17,5
	Casil 1200	2,2	15,0	-	38,0*
Si ₃ N ₄	H.C. Starck T1	1,1	5,0	1,71	4,05
	H.C. Starck M11	0,6	6,0	0,66	1,25
Al ₂ O ₃	Alcoa A-16 SG	0,3	4,0	0,26	-
AlN	H.C. Starck grau B	1,8	12,0	1,6	-

* 99,8% < 38,0 μm

Considerando-se a sinterabilidade do SiC, observa-se que o tamanho medido das partículas do pó Alcoa P800 e P1000 são relativamente grandes em relação ao pó Casil 1200.

O tamanho medido das partículas dos demais pós é adequado segundo Mitomo [37], particularmente, para o Si₃N₄ M11, o Al₂O₃ e o AlN. Examinando-se os valores medidos do Si₃N₄, T1 possui maior tamanho médio de partícula do que o M11, mas aparenta ter uma curva de distribuição de partículas ligeiramente mais estreita.

Comparando-se os valores medidos com os fornecidos da tabela 17, observa-se boa concordância para os pós de AlN e Al₂O₃ e discrepâncias para os pós de Si₃N₄ e SiC, principalmente para o pó Casil 1200, que apresentou uma granulometria máxima bem menor do que a informada pelo fabricante.

4.2- SINTERIZAÇÃO

Para melhor compreensão das análises que se seguem, faz-se necessário recorrer às tabelas 10 a 14, apresentadas no capítulo Materiais e Métodos, onde estão relacionados os dados referentes às misturas (tabelas 10 a 13) e às sinterizações (tabela 14). Como as sinterizações serão divididas e discutidas em quatro grupos, a tabela 14 será fracionada e exibida de acordo com o grupo em evidência, facilitando, desta forma, o exame dos parâmetros de cada sinterização. O objetivo destas análises está fortemente centrado na porosidade apresentada pelas amostras após as sinterizações, visto tratar-se de um parâmetro básico e fundamental, embora não seja o único aspecto avaliado.

4.2.1- Sinterizações Preliminares

As primeiras sinterizações foram realizadas pretendendo-se obter SiC ligado com sialon sem quaisquer aditivos que propiciassem a formação de fase líquida, procedimento adotado acreditando-se que a fase líquida transiente responsável pela formação de β-sialon pudesse ser utilizada para a densificação do SiC. Levando-se em conta que a composição foi ajustada para formar teoricamente 25% de β-sialon, espera-se que a fase líquida que antecede a formação dos cristais desta fase possa contribuir para a densificação de todo o material, unindo as partículas de SiC. As misturas M1 a M16 (tabela 10) são o reflexo desta linha de raciocínio, uma vez que não possuem aditivos de sinterização.

As misturas M1 a M10 foram preparadas com a finalidade de se conhecer a influência do desgaste das bolas de alumina nas suas composições e verificou-se que este apresentou uma variação decrescente, estabilizando-se nas últimas moagens, cujas composições puderam ser ajustadas. Nas misturas M9 e M10 obteve-se a composição adequada. Como as misturas M2, M7 e M8 não foram cominuídas, somente misturadas, suas composições praticamente não se alteraram quanto ao desgaste das bolas, permitindo também avaliar a diferença entre os pós Si₃N₄ T1 (presente na mistura

básica MB2, que compõe M2) e Si_3N_4 M11 (presente em MB3, que compõe M7 e M8) no processo de sinterização.

A moagem durante 2h com bolas de Al_2O_3 , diminuiu muito pouco a granulometria das misturas, pois o SiC, que representa 75% delas, é o material mais duro, portanto, pouca diferença houve entre as misturas M9 e M10 (moídas) e M2, M7 e M8 (misturadas) sob este ponto de vista.

Com base na fase líquida transiente formadora do β -sialon, as primeiras sinterizações, relacionadas na tabela 18 e expostas em gráfico na figura 22, visaram avaliar se haveria ou não alguma densificação, mesmo considerando-se a elevada granulometria do pó de SiC.

A primeira sinterização (S1), resultou em alta porosidade e praticamente não se observou a presença de β -sialon, sugerindo que não houve participação deste na densificação.

Na segunda sinterização (S2), M7 (misturada) e M9 (moída) foram preparadas com MB3, que possui o Si_3N_4 M11, que é mais reativo (menor tamanho médio de partícula) do que o Si_3N_4 T1. As misturas M11 e M12 foram utilizadas para se verificar a formação de β -sialon sem a presença de SiC e, preventivamente, a difração de raios-X da mistura M11 foi executada antes da sinterização, confirmando a presença dos formadores desta fase, ou seja, α - Si_3N_4 , Al_2O_3 e AlN. Realizada a sinterização, os resultados obtidos não foram satisfatórios, apresentando porosidades elevadas, entretanto, principalmente nas amostras de M11 e M12, a presença de β -sialon foi observada.

A sinterização S3, resultou em porosidades ainda mais altas. A vazão de N_2 foi reduzida, segundo a recomendação de Wills et al. [32], que produziram β -sialon, mas a bomba de vácuo não funcionou bem, deixando a câmara do forno com atmosfera enriquecida de O_2 .

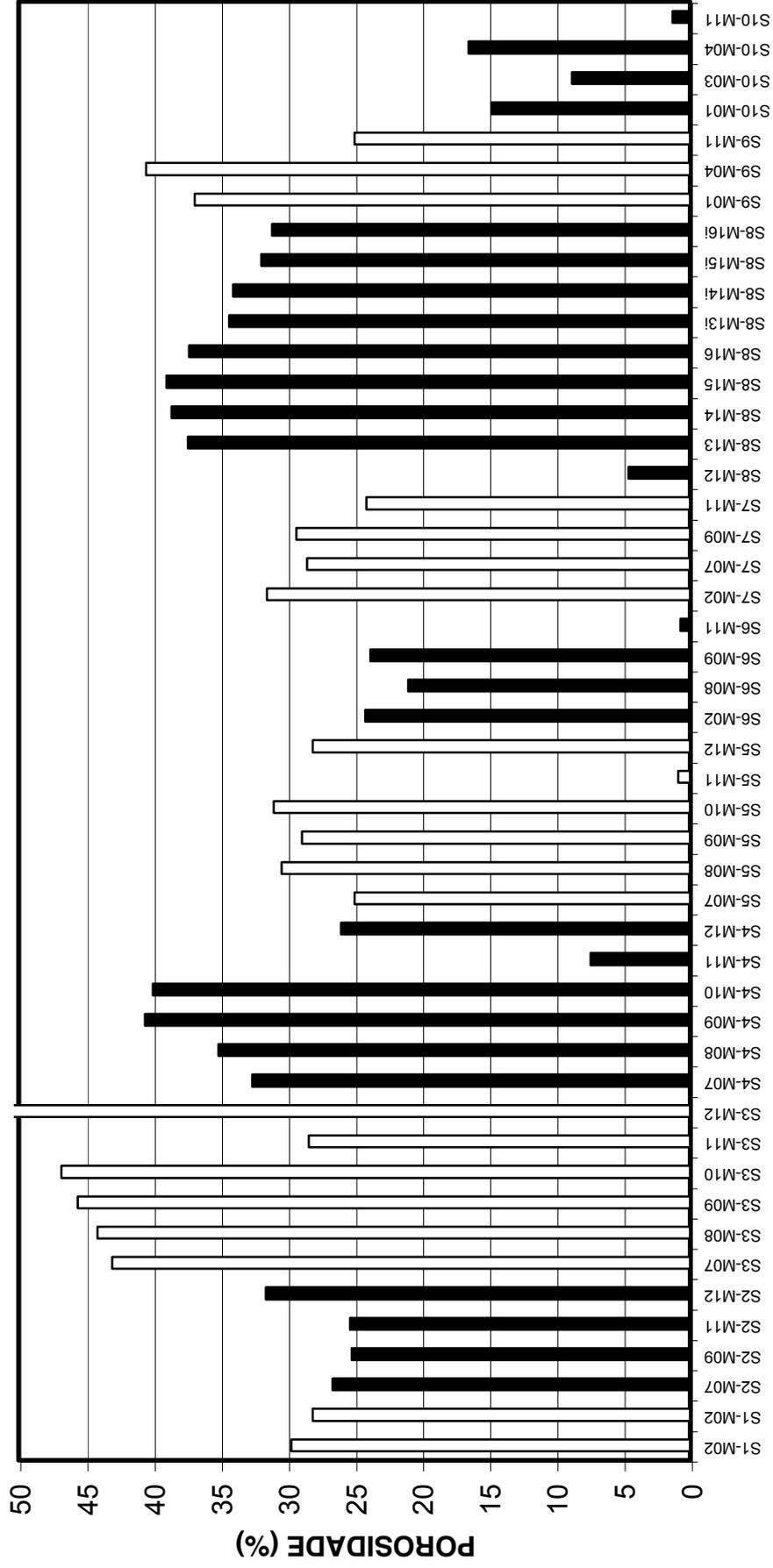
A sinterização S4, realizada com as mesmas amostras de S3, mas, com uma vazão um pouco maior, teve por objetivo refazer a anterior. As amostras de M7 a M10 apresentaram altas porosidades, as amostras de M11 e M12, no entanto, exibiram menores valores de porosidade. A difração de raios-X acusou a presença de β -sialon em todas as amostras, principalmente nas de M11 e M12.

Tabela 18: Sinterizações de S1 a S10, evidenciando as misturas das quais as amostras foram obtidas e suas respectivas porosidades. Em anexo, parte da tabela 14 com os dados relativos a estas sinterizações.

Sinterização	Mistura	Porosidade (%)	Sinterização	Mistura	Porosidade (%)
S1	M2	29,7	S6	M2	24,2
	M2	28,1		M8	21,0
S2	M7	26,6	S7	M9	23,8
	M9	25,2		M11	0,7
	M11	25,3		M2	31,5
S3	M12	31,6	S8	M7	28,5
	M7	43,0		M9	29,3
	M8	44,1		M11	24,1
	M9	45,6		M12	4,6
	M10	46,8		M13	37,4
S4	M11	28,4	S9	M14	38,6
	M12	52,5		M15	39,0
	M7	32,6		M16	37,3
	M8	35,1		M13i	34,3
	M9	40,6		M14i	34,0
	M10	40,0		M15i	31,9
S5	M11	7,4	S10	M16i	31,1
	M12	26,0		M1	36,9
	M7	25,0		M4	40,5
	M8	30,4		M11	25,0
	M9	28,9		M1	14,8
S6	M10	31,0	S11	M3	8,8
	M11	0,9		M4	16,5
	M12	28,1		M11	1,3

Sinteri-zação	Vazão (l/min)	Taxas (K/min)	1.º Patamar (K)/(min)/(MPa)/(l/min)	Taxa (K/min)	2.º Patamar (K)/(min)/(MPa)/(l/min)
S1	20	31/6/6	2070/90/0,1/20		
S2	20	40/9/9	2070/120/0,1/20		
S3	0,02	20/4/4	2070/180/0,1/0,02		
S4	0,12	27/4/6	2070/120/0,1/0,12		
S5	0,41	27/6/6	2070/120/0,1/0,41		
S6	0,70	30/6/6	2070/120/0,1/0,70		
S7	0,14	27/4/4	2020/120/0,1/0,14		
S8	0,16	27/4/3	2070/90/0,1/0,16		
S9	0,29	27/6/3	2070/90/0,1/0,29	10	2170/30/0,15/0
S10	0,29	27/7/4	2070/90/0,1/0,29	20	2270/30/0,15/0

Figura 22: Gráfico das sinterizações S1 a S10, evidenciando as misturas das quais as amostras foram obtidas e suas respectivas porosidades. As barras pretas e brancas estão dispostas alternadamente, separando cada sinterização.



A sinterização S5, realizada também com as mesmas amostras de S3 e com a vazão de N₂ ainda mais elevada, não solucionou o problema das altas porosidades (> 25%) nas amostras de M7 até M10, contudo, confirmou a tendência de melhor densificação nas amostras de M11 e M12 e a formação de β-sialon em todas elas. A porosidade aparente da amostra de M12 pode ser considerada menor que o valor da tabela 18, uma vez que ela apresentou uma trinca grosseira após a sinterização.

A sinterização S6, realizada com uma vazão em torno de 0,7l/min, elevou ligeiramente a densidade das amostras, porém, não se observou β-sialon nas amostras de M8 e M9, através da difração de raios-X. Por outro lado, a amostra de M11 foi densificada (porosidade < 1%), constatando-se a presença de β-sialon.

Até aqui, pode-se afirmar que a mistura M11 é mais reativa do que a M12, já que foi moída e não misturada, o que favoreceu a formação de β-sialon e, conseqüentemente, a densificação. Portanto, é possível também afirmar que a formação de β-sialon ocorre nas condições experimentais utilizadas, contudo, a densificação das amostras das misturas com SiC parece ainda distante.

A vazão ideal de N₂ parece estar compreendida entre 0,1 (S4) e 0,4l/min (S5), pois propiciou a formação de β-sialon em todas as amostras, ao mesmo tempo que promoveu a formação de sinterizados com baixas porosidades nas amostras de M11. Nas amostras de M12 houve tendência de diminuição deste valor, levando-se em conta a existência de uma trinca na amostra da sinterização S5. Em presença de SiC, contudo, a redução na porosidade foi pouco significativa. A vazão de 0,7l/min em S6, parece ter prejudicado a formação de β-sialon nas amostras, da mesma forma que a vazão de 20l/min nas sinterizações S1 e S2.

Na sinterização S7, testou-se a temperatura de 2020K, ao invés de 2070K, mas os resultados foram ruins, pois a amostra de M11, que anteriormente apresentou baixa porosidade, exibiu cerca de 24%, evidenciando a formação da fase X, que tende a desaparecer acima de 2070K [27].

Na sinterização S8, foram testadas as amostras das misturas de maior tempo de moagem (M13 a M16) que, por serem mais reativas, foram submetidas a menor tempo de patamar (90min), parcialmente compensado por um ligeiro decréscimo nas taxas de aquecimento. As amostras de M13 a M16 foram prensadas em duas condições: uniaxial e uniaxial seguida de isostática (identificadas com a letra “i” na tabela 18). A amostra de M12 apresentou baixa porosidade, porém, as demais variaram de 31 a 34%, para as

prensadas uniaxial e isostaticamente, e de 37 a 39%, para as prensadas só uniaxialmente, sugerindo que a diminuição do tempo de patamar parece ter prejudicado a densificação. As amostras exibiram a formação de β -sialon, sendo que a de M12 apresentou a fase X.

Na sinterização S9, iniciaram-se os testes com dois patamares. Como na S8 a porosidade aumentou mas houve formação de β -sialon, pensou-se que um segundo patamar a 2170K poderia beneficiar a densificação, entretanto, novamente as porosidades ficaram altas.

Na sinterização S10, o 2º patamar atingiu 2270K e a camada protetora (Si_3N_4 + Aerosil) foi severamente decomposta, entretanto, manteve-se praticamente as mesmas condições e amostras de S9. As porosidades decresceram acentuadamente, como pode ser visto na tabela 18 e figura 22. Nesta sinterização não se pode atribuir a densificação apenas à formação de β -sialon, pois a elevação da temperatura no 2º patamar até em torno de 2270K, ativa a formação de fase líquida devido à fusão do Al_2O_3 [18,19]. As amostras de M1 e M3, por exemplo, tinham excesso de alumina devido ao desgaste não compensado das bolas durante a moagem, por isso, suas porosidades foram de 9 e 15%, respectivamente, a despeito do grande tamanho das partículas do SiC.

A possibilidade de se conseguir uma razoável densificação após a sinterização normal, como conseguido na sinterização S10, trouxe uma inesperada solução para o problema das altas porosidades e, ao mesmo tempo, gerou um questionamento sobre a necessidade de utilização dos aditivos de sinterização. Além disso, embora a prensagem dupla (uniaxial seguida de isostática) traga vantagens à densificação, ela foi deliberadamente descartada, evitando-se, desta forma, um processamento mais complexo.

4.2.2 - Sinterizações com Misturas Aditivadas

Para justificar a utilização dos aditivos formadores de fase líquida, além das experiências anteriores, recorreu-se a um trabalho recente [46], onde se obteve um compósito de α -SiC + β -sialon, sem aditivos de sinterização, porém, sinterizando-se sob prensagem isostática a quente a 2123K e 200MPa.

Considerando-se a utilização de aditivos formadores de fase líquida na sinterização normal, preferiu-se optar pelo sistema Al_2O_3 + Y_2O_3 que possibilita o uso

de temperaturas de sinterização mais baixas [10, 15], embora um teste tenha sido feito com o sistema AlN + Y₂O₃, de maior refratariedade. A utilização de Al₂O₃ puro (ou com C) exige temperaturas superiores a 2270K [18, 19].

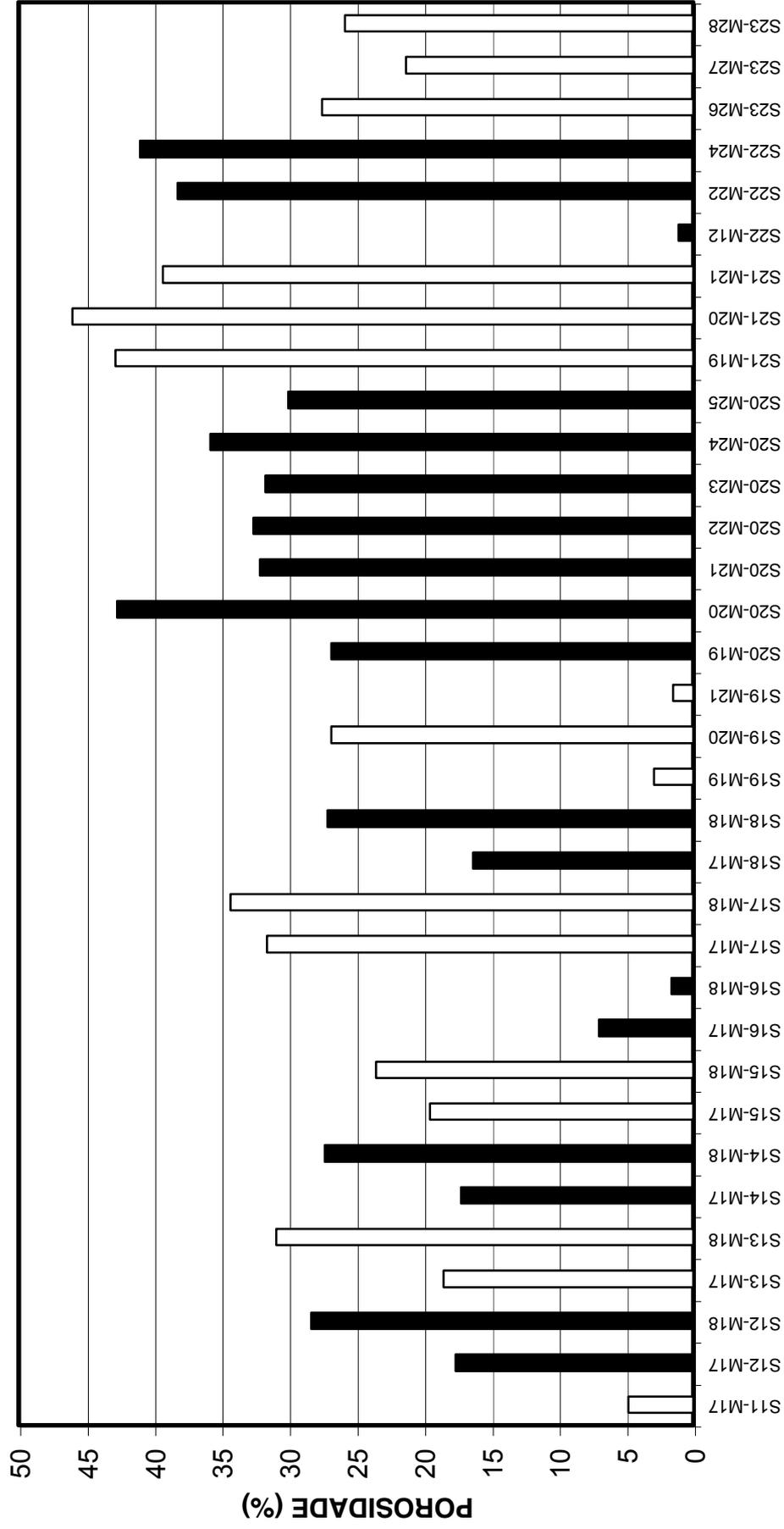
Na tabela 19 podem ser vistas as sinterizações S11 a S20, executadas com as amostras das misturas aditivadas M17 a M25 (tabela 11), e na figura 23 um gráfico exibe suas porosidades nestas sinterizações. As 3 últimas sinterizações também incluídas neste gráfico, S21, S22 e S23, referem-se ao item 4.2.3, a seguir comentado.

Tabela 19: Sinterizações de S11 a S20, evidenciando as misturas das quais as amostras foram obtidas e suas respectivas porosidades. Em anexo, parte da tabela 14 com os dados relativos a estas sinterizações.

Sinterização	Mistura	Porosidade (%)	Sinterização	Mistura	Porosidade (%)
S11	M17	4,8	S18	M17	16,3
S12	M17	17,6		M18	27,1
	M18	28,3	S19	M19	2,9
S13	M17	18,5		M20	26,8
	M18	30,9		M21	1,5
S14	M17	17,2	S20	M19	26,8
	M18	27,3		M20	42,7
S15	M17	19,5		M21	32,1
	M18	23,5		M22	32,6
S16	M17	7,0		M23	31,7
	M18	1,6		M24	35,8
S17	M17	31,6		M25	30,0
	M18	34,3			

Sinteri-zação	Vazão (l/min)	Taxas (K/min)	1.º Patamar (K)/(min)/(MPa)/(l/min)	Taxa (K/min)	2.º Patamar (K)/(min)/(MPa)/(l/min)
S11	0,29	27/7/4	2070/90/0,1/0,29	6	2120/10/0,1/0,29
S12	0,23	27/7/4	2070/90/0,1/0,23		
S13	0,23	30/8/4	2070/90/0,1/0,23	6	2120/10/0,1/0,23
S14	0,29	27/7/4	2070/90/0,1/0,29	6	2150/10/0,1/0,29
S15	0,29	27/7/4	2020/90/0,1/0,29	18	2150/10/0,1/0,29
S16	0,29	27/7/6	2070/90/0,1/0,29	14	2170/20/0,1/0,29
S17	0,29	27/7/4	2020/70/0,1/0,29	11	2120/10/0,1/0,29
S18	0,21	27/7/5	2070/90/0,1/0,21	13	2150/10/0,2/0
S19	0,23	27/7/4	2070/65/0,1/0,23	7	2150/10/0,2/0
S20	0,23	27/7/5	2070/90/0,1/0,23	6	2120/10/0,2/0

Figura 23: Gráfico das sinterizações S11 a S23, evidenciando as misturas das quais as amostras foram obtidas e suas respectivas porosidades. As barras pretas e brancas estão dispostas alternadamente, separando cada sinterização.



A sinterização S11, feita com a primeira mistura aditivada (M17, com 6% de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$), gerou uma amostra com pequena porosidade.

A sinterização S12 foi realizada sem o 2º patamar para se verificar se a presença de aditivos poderia densificar as amostras em um único patamar. As altas porosidades obtidas negaram esta possibilidade.

As sinterizações S13 a S18 foram tentativas de se conseguir repetir os bons resultados da S11 e, em todas elas, só as amostras de M17 e M18 foram testadas. Os melhores resultados (porosidades < 7%) ocorreram na S16, onde o 2º patamar foi realizado a 2170K durante 20min, portanto, com os maiores valores de temperatura e tempo. As porosidades mais elevadas ocorreram na S17, onde os dois patamares foram os de menores valores de temperatura e tempo (2020K/70min, no 1º patamar e 2120K/10min, no 2º patamar).

Na sinterização S19, as amostras de M19, M20 e M21 tinham 9% de aditivos. O valor de porosidade observado na amostra de M20 (27%, conforme tabela 19) se explica pelo fato dela ter sido obtida de M3, que foi moída apenas durante 2h em bolas de Al_2O_3 .

Na sinterização S20, todos os resultados de densificação foram ruins (porosidades > 27%). Comparando-se esta sinterização com a anterior, houve aumento do tempo no 1º patamar e diminuição da temperatura no 2º patamar, sendo esta última, aparentemente, a responsável pela densificação incompleta.

Analisando as sinterizações executadas com misturas aditivadas (S11 a S20), observa-se que embora a sinterização S11 tenha apresentado baixas porosidades, estes valores não foram reproduzíveis, exceto na S16, onde o 2º patamar foi a 2170K. A sinterização S19 também apresentou baixos valores de porosidade, contudo, a reprodutibilidade não foi testada. Neste caso, entretanto, a quantidade de aditivos nas misturas foi um pouco maior (9%).

Na sinterização S20, após os bons resultados da S19, tentou-se observar a influência dos diferentes teores de aditivos nas misturas: 7% (M23 a M25) e 9% (M19 a M22). Com o decréscimo de temperatura em relação a S19 tentou-se observar o efeito da quantidade de aditivos na densificação, mas, surpreendentemente, isto não foi possível, porque as porosidades ficaram muito altas, deixando a impressão de que variações de temperatura entre 20 ou 30K podem favorecer ou comprometer a sinterização.

Finalizando, a temperatura de 2170K no 2º patamar, parece apontar para a solução do problema da densificação.

4.2.3- Sinterizações em Atmosfera de Argônio

Três sinterizações foram realizadas testando-se a atmosfera de argônio, a saber, S21, S22 e S23, porém, praticamente todos os resultados de porosidade obtidos se apresentaram elevados, como pode ser notado na tabela 20 e na figura 23 (3 últimas sinterizações).

Tabela 20: Sinterizações de S21 a S23, suas misturas e respectivas porosidades. Em anexo, parte da tabela 14 com os dados relativos a estas sinterizações.

Sinterização	Mistura	Porosidade (%)
S21	M19	42,8
	M20	46,0
	M21	39,3
S22	M12	1,1
	M22	38,2
	M24	41,0
	M26	27,5
	M27	21,3
	M28	25,8

Sinteri-zação	Vazão (l/min)	Taxas (K/min)	1.º Patamar (K)/(min)/(MPa)/(l/min)	Taxa (K/min)	2.º Patamar (K)/(min)/(MPa)/(l/min)
S21	0 (Ar)	35/10/10	2020/64/0,15/0	20	2120/15/0,2/0
S22	0 (Ar)	35/10/10	2070/30/0,2/0	5	2170/8/0,2/0
S23	0 (Ar)	35/10/10	2070/30/0,2/0	7	2200/30/0,2/0

Na sinterização S21 as temperaturas foram baixas nos 2 patamares e na S22 o reduzido tempo nos dois patamares só propiciou a densificação na amostra de M12 (1% de porosidade); os demais valores de porosidade obtidos nestas sinterizações excederam 38%. Na S23, mesmo sinterizando-se misturas com 15% de aditivos e com o 2º patamar a 2200K, ou seja, sob condições muito favoráveis, as porosidades superaram 21%.

O tempo mais curto no 1º patamar destas sinterizações foi intencional, o que pode ter prejudicado a formação de β -sialon, mas, agilizou os testes com o Ar

permitindo obter-se mais rapidamente a informação sobre a possibilidade ou não de densificação.

As taxas de aquecimento foram as mesmas indicadas para a sinterização do SiC em presença de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ sob atmosfera de Ar [10, 18]. Em um destes casos a sinterização ocorreu a 2123K [10], tal qual no 2º patamar de S21.

A camada protetora, para prevenir a reação entre o SiC e o Al_2O_3 das amostras, foi também composta destes pós, para permitir enriquecimento da atmosfera com as espécies gasosas resultantes da reação entre eles.

4.2.4- Sinterizações Finais

Como as sinterizações em atmosfera de argônio não deram bons resultados retornou-se à de nitrogênio e, a temperatura de 2170K no 2º patamar, tal qual na sinterização S16, serviu de base para as sinterizações seguintes.

Como pode ser observado na tabela 14, desde a sinterização S18 foi adotado o procedimento de pressurizar a câmara do forno até 0,2MPa (absoluto) para minorar a decomposição do Si_3N_4 da camada protetora e das amostras, principalmente no 2º patamar. Esta é a pressão máxima admissível na câmara do equipamento.

Estas sinterizações foram executadas com o 1º patamar a 2070K durante 60min. Como o β -sialon começa a se formar a partir de 1870K, as taxas entre 1850K e este patamar foram ligeiramente reduzidas, compensando, assim, o menor tempo de patamar (60min).

A tabela 21 e a figura 24 apresentam as misturas e as porosidades das amostras das últimas sinterizações executadas, cujos resultados foram considerados bons ou satisfatórios.

A sinterização S24 iniciou a série de sinterizações com cadinho não revestido de nitreto de boro, mudança que não prejudicou os resultados. As porosidades obtidas foram baixas, variando de acordo com as diferentes misturas, porém, as amostras de M18 e M20, preparadas a partir da mistura M3, que foi moída durante apenas 2h com bolas de Al_2O_3 , resultaram em porosidades elevadas.

Na sinterização S25, as porosidades aumentaram, exceto em uma das amostras, para as mesmas misturas usadas na sinterização anterior, indicando que o tempo de 15min no 2º patamar talvez seja uma condição limite, abaixo da qual as porosidades tendem a aumentar.

Tabela 21: Sinterizações de S24 a S35, suas misturas e respectivas porosidades. Estas foram consideradas as melhores condições de sinterização. Em anexo, parte da tabela 14 com os dados relativos a estas sinterizações.

Sinterização	Mistura	Porosidade (%)	Sinterização	Mistura	Porosidade (%)
S24	M17	13,2	S30	M12	2,3
	M18	25,7		M23	2,9
	M19	5,1		M24	1,0
	M20	32,3		M25	10,6
	M21	0,7		M29	19,9
	M23	4,2		M30	14,4
	M27	0,6	S31	M11	1,3
	M28	0,6		M23	0,5
S25	M19	14,8		M24	10,8
	M21	12,1		M25	8,7
	M22	13,7		M29	22,2
	M23	14,7		M30	20,6
	M28	0,3	S33(32)	M23	3,7
S26	M19	0,9		M24	5,2
	M21	0,5		M25	12,8
	M22	1,7		M29	27,4
	M23	1,3		M30	20,5
	M27	0,2	S33	M23	13,1
	M28	1,4		M24	17,7
S27	M17	23,6		M25	19,8
	M20	39,4		M29	32,6
	M22	16,0		M30	24,3
	M24	24,8	S34	M23	14,9
	M25	28,5		M24	18,3
S28	M17	1,4		M25	21,3
	M20	26,7		M29	31,6
	M22	1,5		M30	27,3
	M24	2,3		M23	16,3
	M25	11,2		M24	22,7
S29	M11	0,8		M25	23,2
	M12	0,4		M29	34,2
	M23	13,0		M30	27,3
	M24	17,3	S35	M11	1,3
	M25	25,2		M11	1,2
	M29	27,3		M12	2,8
	M30	26,4		M12	2,3
				M31	2,1
				M32	19,6

Sinteri-zação	Vazão (l/min)	Taxas (K/min)	1.º Patamar (K)/(min)/(MPa)/(l/min)	Taxa (K/min)	2.º Patamar (K)/(min)/(MPa)/(l/min)
S24	0,17	21/7/3	2070/60/0,15/0,17	8	2170/16/0,2/0
S25	0,15	28/7/3	2070/60/0,15/0,15	9	2170/15/0,2/0
S26	0,29	21/7/3	2070/60/0,2/0	7	2170/20/0,2/0
S27	0,29	20/7/3	2070/60/0,15/0	10	2170/25/0,2/0
S28	0,29	22/7/3	2070/60/0,2/0	10	2170/25/0,2/0
S29	0,29	27/6/3	2070/60/0,2/0	6	2170/23/0,2/0
S30	0,29	27/6/3	2070/60/0,2/0	10	2170/20/0,2/0
S31	0,29	21/6/3	2070/60/0,2/0	11	2170/25/0,2/0
S32	Atingiu-se 1970 K, mas a sinterização não foi concluída.				
S33	0,29	20/6/2	2070/60/0,2/0	11	2170/22/0,2/0
S34	0,29	19/6/2	2070/65/0,2/0	11	2170/25/0,2/0
S35	0,29	20/7/2	2070/64/0,2/0	17	2170/20/0,2/0

Na sinterização S26, com 20min no 2º patamar, as porosidades diminuíram acentuadamente, com valores inferiores àqueles obtidos na S24.

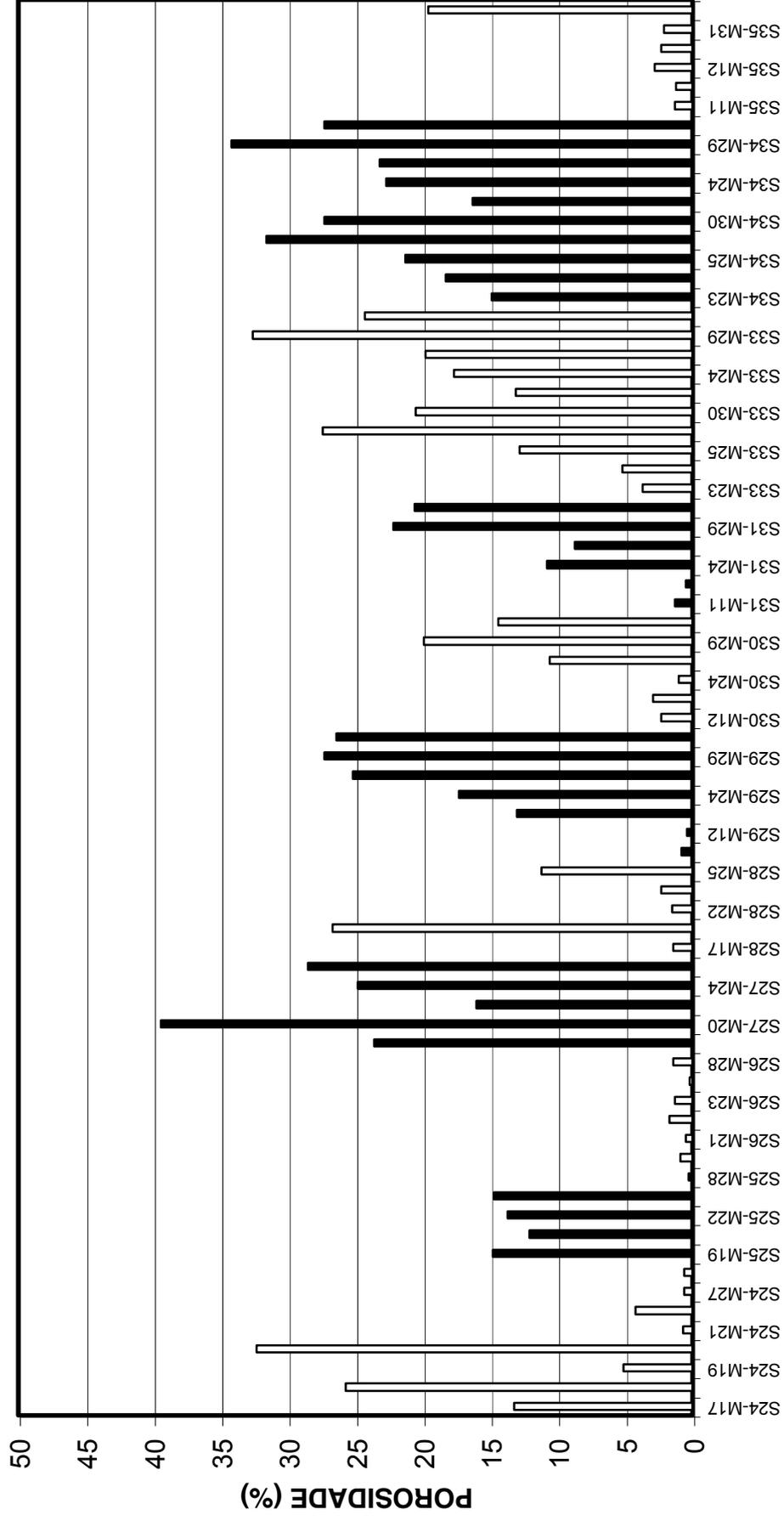
Na sinterização S27, as porosidades aumentaram muito devido à uma deficiência na bomba de vácuo, o que provavelmente gerou uma atmosfera imprópria para a sinterização, rica em oxigênio.

A sinterização S28, foi executada tentando-se refazer a anterior, o que de fato ocorreu, ou seja, as porosidades demonstraram valores coerentes com as respectivas misturas. As amostras de M25 e de M24, ambas com 7% de aditivos, tiveram tempos de moagem distintos, 3 e 6h, respectivamente, o que explica o fato da amostra de M25 apresentar maior porosidade.

Na sinterização S29, primeira realizada após 2 meses de manutenção no forno (prensa quente), as porosidades se apresentaram médias e altas, exceto para as amostras de M11 e M12. A pressão na câmara teve de ser aliviada 2 vezes para não exceder 0,2MPa, indicando que houve maior geração de gases do que nas sinterizações anteriores. Como o revestimento, a resistência e outras partes do forno foram trocadas, podem, de alguma forma, ter sido responsáveis por este fenômeno, pois com a elevação da temperatura pode ter havido volatilização de compostos não conhecidos.

Nas sinterizações S30 e S31 as porosidades diminuíram, contudo, a pressão novamente foi aliviada 3 e 4 vezes, respectivamente. A correlação entre a possível geração de gases e a densificação torna-se uma questão de difícil avaliação, não prevista em nenhum momento face ao desconhecimento da natureza destes gases.

Figura 24: Gráfico das sinterizações S24 a S35, suas misturas e respectivas porosidades. As barras pretas e brancas estão dispostas alternadamente, separando cada sinterização. Apenas metade das barras (misturas) puderam ser identificadas face ao espaço.



Nas três sinterizações anteriores (S29 a S31), as amostras testadas foram todas praticamente oriundas das mesmas misturas e, exceto as de M11 e M12, todas tinham 7% de aditivos. Como a porosidade de um refratário de SiC-sialon tem um valor médio de 15% [1], pode-se observar que, apesar das variações apresentadas para cada mistura nas diferentes sinterizações, já é possível a obtenção de sinterizados de SiC-sialon com valores de porosidade compreendidos entre 1 a 20% para se avaliar o efeito deste parâmetro nos testes de corrosão. Excluindo-se a sinterização S29, na qual os valores foram mais altos, as porosidades variaram para uma mesma mistura, como ocorrido com M25 cujo valor variou entre 8,7 e 10,6% e M24, que variou muito, entre 1,0 e 10,8%. É possível dizer, no entanto, que com 7% de aditivos obtém-se porosidades menores do que as de um refratário de SiC-sialon comercial.

As misturas M14, M15 e M16 (tabela 10), com tempos de moagem 3, 6 e 10h, são a base das misturas M25, M24 e M23 (tabela 11), respectivamente, e possuem uma granulometria com valores que podem ser vistos na tabela 22. Observando-se a mistura M14, base da M25, a granulometria se apresenta pouco refinada, o que não impediu uma boa densificação (cerca de 10% de porosidade nas sinterizações S30 e S31), e as maiores partículas são provavelmente de SiC, segundo os dados registrados na tabela 17. Com a mistura M16, mais refinada e base da M23, 0,5% de porosidade foi conseguido em S31.

Tabela 22: Tamanhos médio e máximo de partículas das misturas M14 a M16, que são a base das misturas M23 a M25 (7% de aditivos), obtidas no analisador de partículas a laser.

Mistura	Tamanho de Partícula (μm)	
	Médio (50%)	Máximo (100%)
M14	2,8	15,0
M15	1,4	10,0
M16	1,2	4,0

Para as misturas M29 e M30 (tabela 12), que não foram moídas e têm também 7% de aditivos, as porosidades foram mais altas, principalmente para a M29, obtida da mistura básica MB4, onde a granulometria do SiC é maior (Alcoa P1000). Para M30, baseada em MB5, obteve-se 14% de porosidade na sinterização S30, apesar da grande

quantidade de impurezas do SiC Casil 1200 (tabela 5), dando a impressão de que estas não causaram dificuldades à densificação. Uma amostra desta mistura foi testada quanto à resistência à corrosão.

As sinterizações S33, S34 e S35 foram realizadas com as amostras das misturas M11, M12 e com as que possuem 7% de aditivos, nas dimensões 60 x 6 x 6mm (tamanho após prensagem), visando os testes de corrosão. As misturas M31 e M32 (tabela 13), últimas preparadas, foram também sinterizadas.

Nestas sinterizações as porosidades não se mantiveram nos níveis esperados, ou seja, próximos dos valores obtidos nos testes anteriores, entretanto, isto já era previsível pelo fato de que o cadinho usado, o único que permitia a colocação das amostras com o tamanho desejado, ter se apresentado com rachaduras laterais, o que de certa forma pôde ser comparado a um cadinho aberto e, portanto, não permitiu uma atmosfera local idêntica à dos testes realizados anteriormente. Apesar disto, uma variedade de valores de porosidade dentro do esperado (1 a 20%) foram conseguidos.

4.3- VARIAÇÃO DE PESO E RETRAÇÃO LINEAR

A variação de peso (VP) e a retração linear (RL) para as amostras sinterizadas de S24 até S34 estão registradas na tabela 23 e são mostradas nos gráficos das figuras 25 e 26, podendo-se observar amostras com elevado ganho de peso (até 21%).

De uma maneira geral, os maiores valores de porosidade estão associados a perda de peso (ou pouco ganho) das amostras, ao passo que, os menores estão associados a ganho, em alguns casos, elevados. Às menores porosidades estão associadas as maiores retrações lineares, embora não se possa afirmar o contrário, isto é, que altas retrações impliquem diretamente em boa densificação, pois existe a possibilidade de volatilização [15], como provavelmente é o caso da amostra da mistura M20 em S28.

Comparando-se as sinterizações S25 e S27, nota-se que as amostras de ambas apresentam valores de retração linear na mesma faixa, mas, como há perda de peso nas amostras de S27 e ganho nas de S25, as porosidades são maiores em S27.

Na sinterização S29, particularmente nas amostras de M29 e M30, ocorreu um fato atípico em relação às sinterizações anteriores, que foi a constatação de alta porosidade com alta retração e ganho de peso, simultaneamente. Esta sinterização, como já explicado, foi a primeira após a manutenção da prensa a quente.

Tabela 23: Sinterizações S24 a S34, com as misturas (M) das quais as amostras foram obtidas e suas respectivas porosidades (P), retrações lineares (RL) e variações de peso (VP).

S	M	P(%)	RL(%)	VP(%)	S	M	P(%)	RL(%)	VP(%)
S24	M17	13,2	7,6	15,4	S30	M12	2,3	11,0	1,6
	M18	25,7	5,1	-1,0		M23	2,9	10,5	14,6
	M19	5,1	8,9	8,8		M24	1,0	8,6	12,2
	M20	32,3	6,0	-8,7		M25	10,6	7,5	11,1
	M21	0,7	8,8	15,8		M29	19,9	7,5	5,5
	M23	4,2	9,0	15,9		M30	14,4	8,9	7,5
	M27	0,6	12,9	12,9	S31	M11	1,3	13,5	3,5
	M28	0,6	10,3	19,6		M23	0,5	11,1	10,6
S25	M19	14,8	7,4	7,0		M24	10,8	10,5	7,1
	M21	12,1	9,2	12,4		M25	8,7	8,2	14,0
	M22	13,7	7,9	6,2		M29	22,2	7,0	3,2
	M23	14,7	8,7	9,9		M30	20,6	8,7	1,6
	M28	0,3	10,8	15,7	S33	M23	3,7	5,5	-3,6
S26	M19	0,9	9,9	8,4		M24	5,2	5,3	-3,9
	M21	0,5	12,5	9,6		M25	12,8	4,7	-7,5
	M22	1,7	9,9	9,6		M29	27,4	3,0	-9,2
	M23	1,3	11,1	10,4		M30	20,5	5,4	-12,4
	M27	0,2	12,9	12,9		M23	13,1	13,8	-0,9
	M28	1,4	10,3	20,8		M24	17,7	10,4	1,3
S27	M17	23,6	8,1	-0,3		M25	19,8	8,1	2,4
	M20	39,4	5,3	-17,0		M29	32,6	6,1	-3,3
	M22	16,0	9,7	0,9		M30	24,3	8,9	0,1
	M24	24,8	9,0	-2,7	S34	M23	14,9	7,4	
	M25	28,5	7,3	-6,5		M24	18,3	6,0	
S28	M17	1,4	7,2	14,6		M25	21,3	3,9	
	M20	26,7	12,1	-4,7		M29	31,6	2,2	
	M22	1,5	8,7	15,6		M30	27,3	4,3	
	M24	2,3	7,0	15,4		M23	16,3	13,2	
	M25	11,2	6,1	11,9		M24	22,7	10,1	
S29	M11	0,8	12,0	5,3		M25	23,2	7,4	
	M12	0,4	9,5	3,9		M29	34,2	3,3	
	M23	13,0	7,2	-2,4		M30	27,3	7,8	
	M24	17,3	6,2	1,1					
	M25	25,2	7,9	-1,0					
	M29	27,3	16,0	3,2					
	M30	26,4	12,6	2,6					

Figura 25: Sinterizações S24 a S29, com as misturas (M) das quais as amostras foram obtidas e suas respectivas porosidades (P), retrações lineares (RL) e variações de peso (VP).

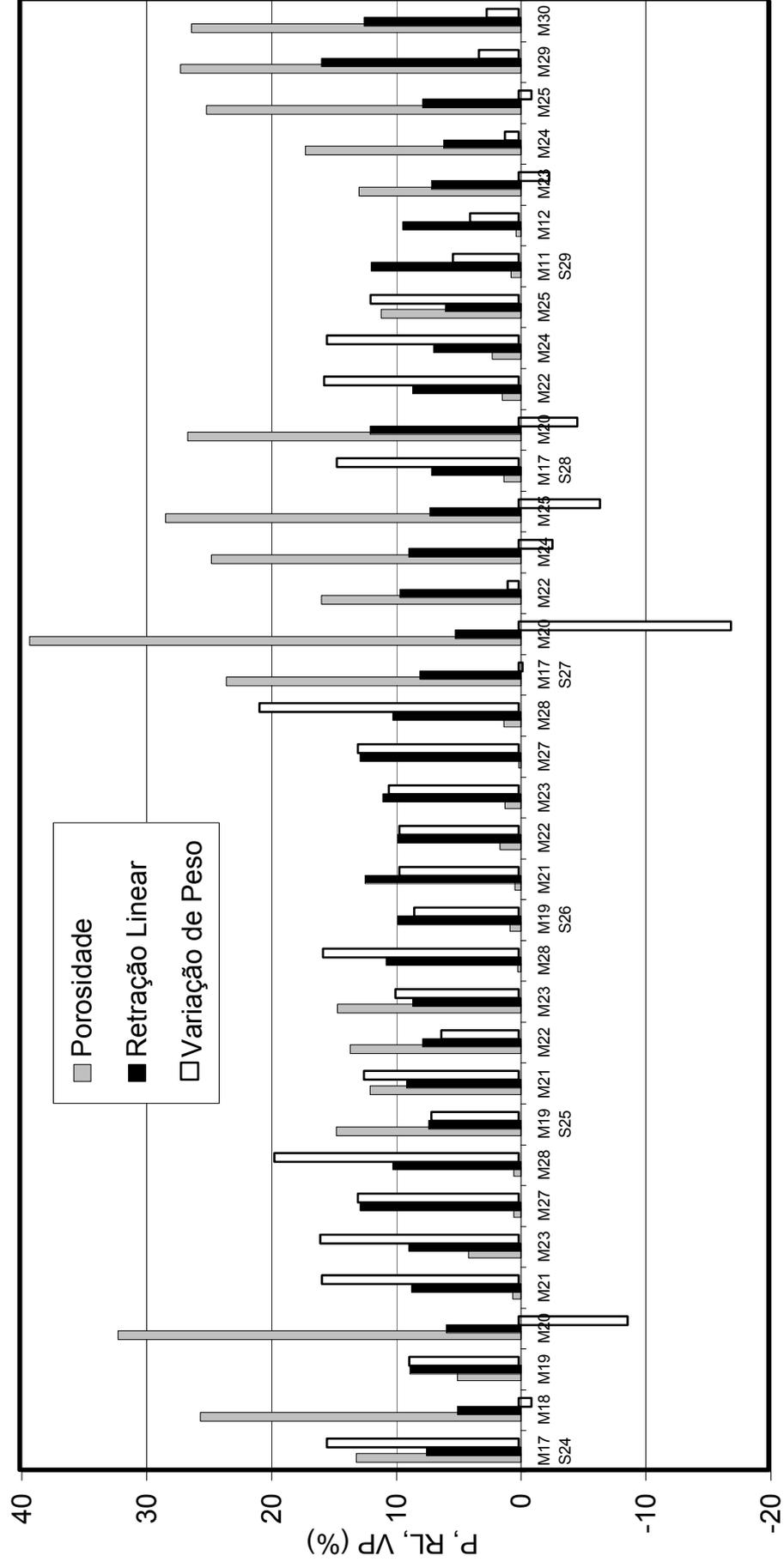
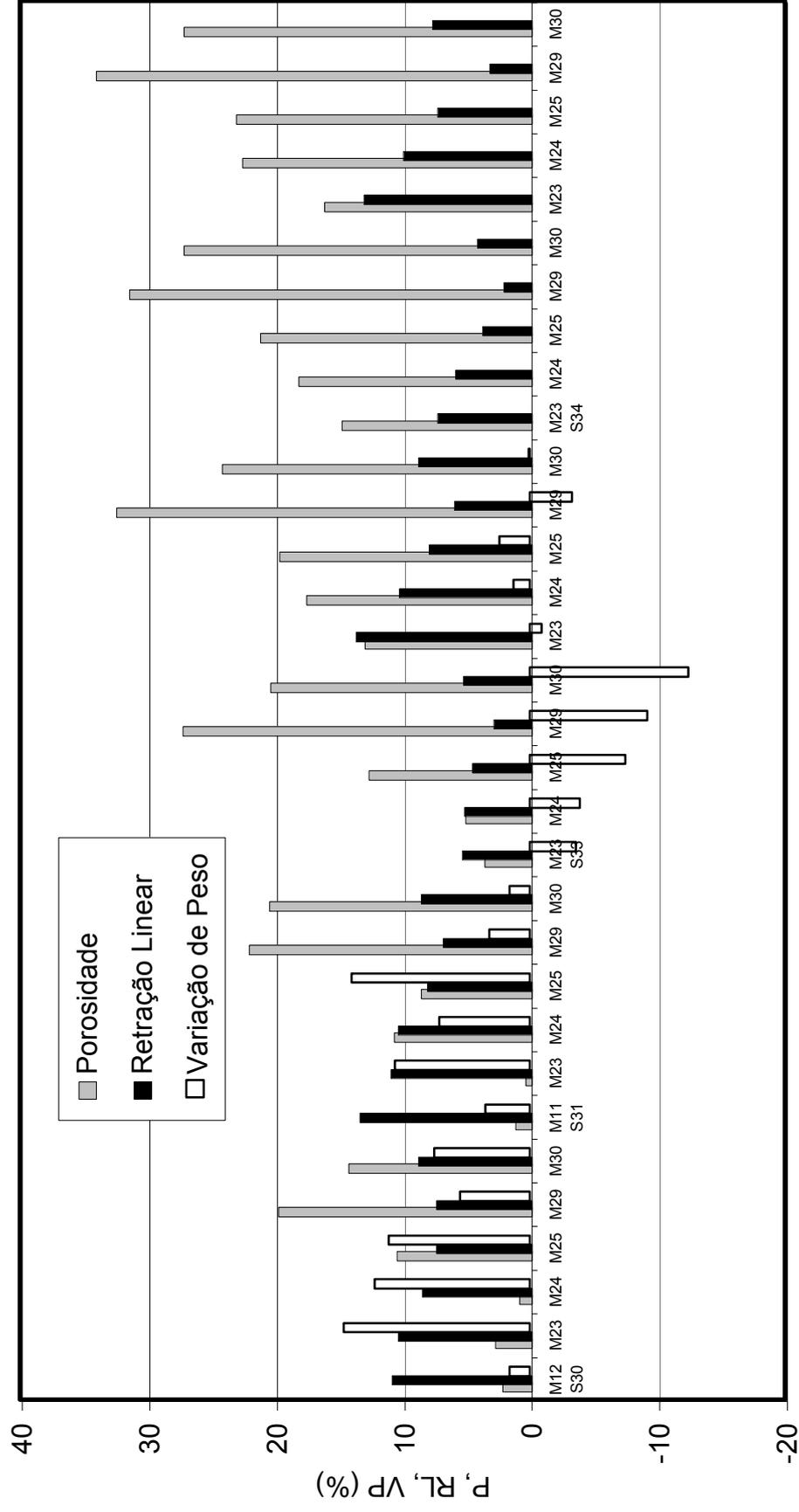


Figura 26: Sinterizações S30 a S34, com as misturas (M) das quais as amostras foram obtidas e suas respectivas porosidades (P), retrações lineares (RL) e variações de peso (VP).



Nas amostras de M11 e M12, foi constatado, em qualquer sinterização, alta densificação, alta retração e relativamente pouco ganho de peso. Comparando-se com a literatura [37], a retração linear foi um pouco menor e o ganho de peso aqui observado não foi nela citado.

Em S33, pelo fato do cadinho se apresentar com rachaduras laterais, houve maior perda de peso (ou menor ganho) do que nas outras sinterizações. Nesta e na sinterização S34, as cinco primeiras amostras (M23 a M30) são as que foram submetidas à temperatura de 1970K na tentativa de se realizar a S32 (tabela 14), demonstrando menor retração e menores valores de porosidade, o que é um indício de alguma densificação nos dois ciclos de aquecimento a 1970K.

O que se pode constatar prontamente na tabela 23, é que as amostras tenderam a apresentar ganho de peso. Segundo Ekström et al. [38], o SiO é capaz de permear as amostras por seus poros e se condensar como Si₃N₄, causando aumento de peso, como pode aqui também ter ocorrido.

4.4- MICROSCOPIA

A microscopia eletrônica de varredura da amostra da mistura M12, constituída somente de formadores da fase β-sialon, pode ser vista na figura 27 e revela, após sinterização, a microestrutura com bastões alongados e de seção transversal hexagonal típica das fases β-sialon e β-Si₃N₄, conforme detalha a figura 27A. Na figura 27B, onde os bastões são menores e existe área de superfície polida, a difração de raios-X acusou a presença majoritária de β-sialon, embora β-Si₃N₄ também tenha sido detectado, o que evidencia a reação entre as matérias-primas Si₃N₄, Al₂O₃ e AlN (reação 14, capítulo Materiais e Métodos).

Pela mesma técnica, a microestrutura obtida da amostra da mistura M25, com SiC e formadores da fase β-sialon, é mostrada na figura 28 e se diferencia das anteriores pois os bastões não são facilmente notados, os poros são visíveis e a morfologia das fases é um tanto indefinida. Nela também se observam regiões de superfície polida, que dão uma noção do aspecto (superficial) das fases.

O ataque químico para visualização da microestrutura foi feito com reagente de Murakami, fervendo-se as amostras durante 20 minutos.

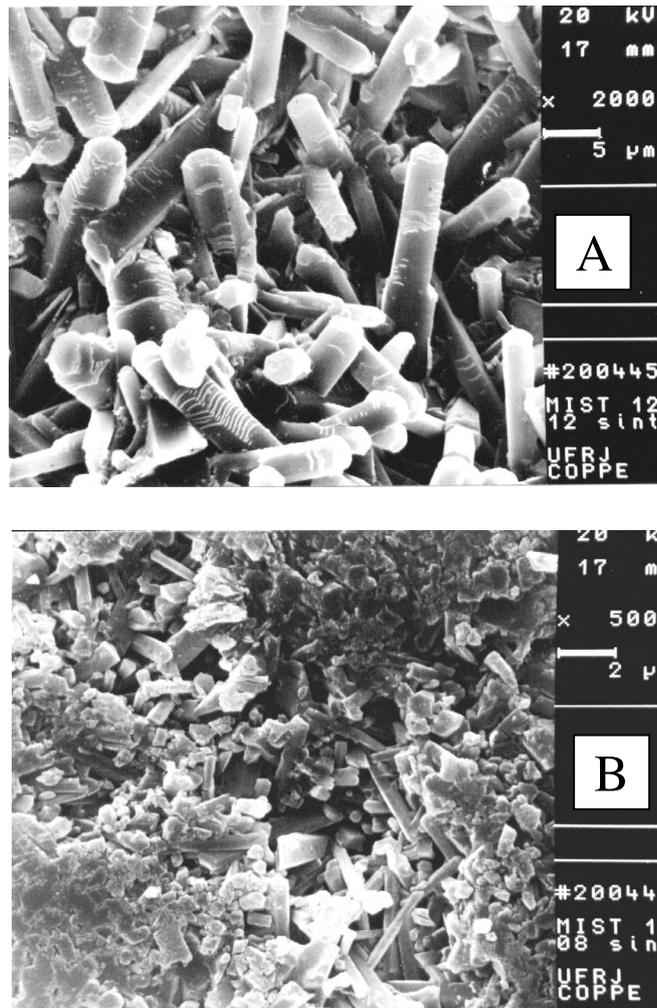


Figura 27: Microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando o aspecto típico dos bastões das fases β -sialon e β - Si_3N_4 . Foto da amostra da mistura M12 da sinterização S22 (A) e da sinterização S8 (B).

Na Figura 29, pode ser observada a superfície polida (figura 29A) e o espectro de EDX (figura 29B) da amostra da mistura M11 (somente de formadores da fase β -sialon) da sinterização S31, designada por M1131. A uniformidade observada na figura 29A evidencia uma porosidade em torno de 1%, onde apenas um pequeno poro é observado na parte superior direita. Pode-se inferir deste valor, que a reação entre as matérias-primas formadoras da fase β -sialon ocorreu, densificando a amostra a 2070 e 2170K, embora não se possa afirmar que todo o Si_3N_4 tenha sido consumido, podendo haver algum β - Si_3N_4 residual ou depositado durante a sinterização, assim como, Al_2O_3 e AlN não reagidos.

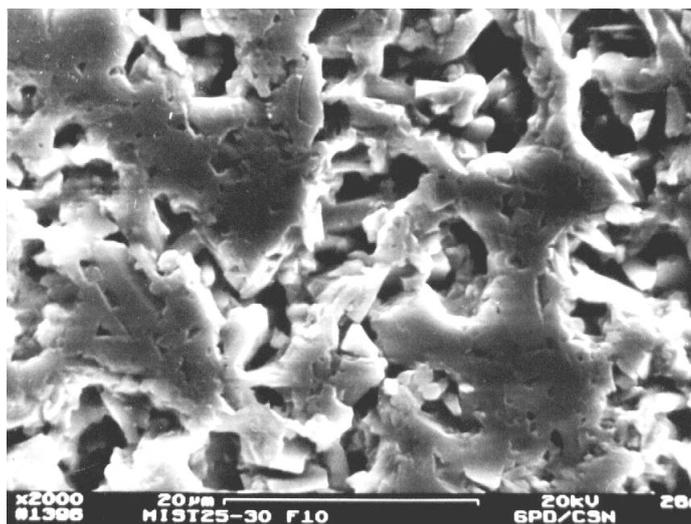


Figura 28: Microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando o aspecto típico das amostras com SiC e formadores da fase β -sialon. Foto da amostra da mistura M25 da sinterização S30.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV), através da espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDX), forneceu o espectro da figura 29B para a amostra M1131, onde foram detectados os elementos Si, Al, O e N, constituintes da fase β -sialon, embora deva ser levado em conta que estes mesmos elementos possam ser detectados nos formadores desta fase que não reagiram na sinterização. Isto quer dizer que a presença de β -sialon é muito provável e deve ser a fase predominante, mas pode não ser a única.

4.4.1- Identificação das Fases

Reunindo-se as microscopias ótica e eletrônica, foi mais fácil a identificação das fases SiC e sialon. A figura 30 expõe as microestruturas e os espectros de EDX da amostra da mistura M25 da sinterização S30, designada por M2530, em cuja microscopia ótica as diferentes fases apresentam-se em tons de cinza (figura 30B). Na microestrutura do MEV o aspecto é diferente, parecendo indicar menor quantidade de poros e com manchas de cor branca (figura 30A), que não aparecem na microscopia ótica. A partícula mais clara no centro da figura 30B apresenta-se cinza na figura 30A e as marcas (+) no centro destas figuras, em regiões cinza claro e escuro da microscopia

ótica, são dois pontos equivalentes analisados, um sobre a partícula e outro próximo a ela, que correspondem aos espectros das figuras 30C e 30D, respectivamente. A presença de um único pico de Si na figura 30C indica que a partícula (região cinza claro) é provavelmente de SiC, pois o pico correspondente ao C não aparece, dada a dificuldade de detecção deste elemento. Os picos de Si, Al, O e N do espectro da figura 30D, que são da fase cinza escuro (região próxima à partícula) da figura 30B, indicam a provável presença de β -sialon.

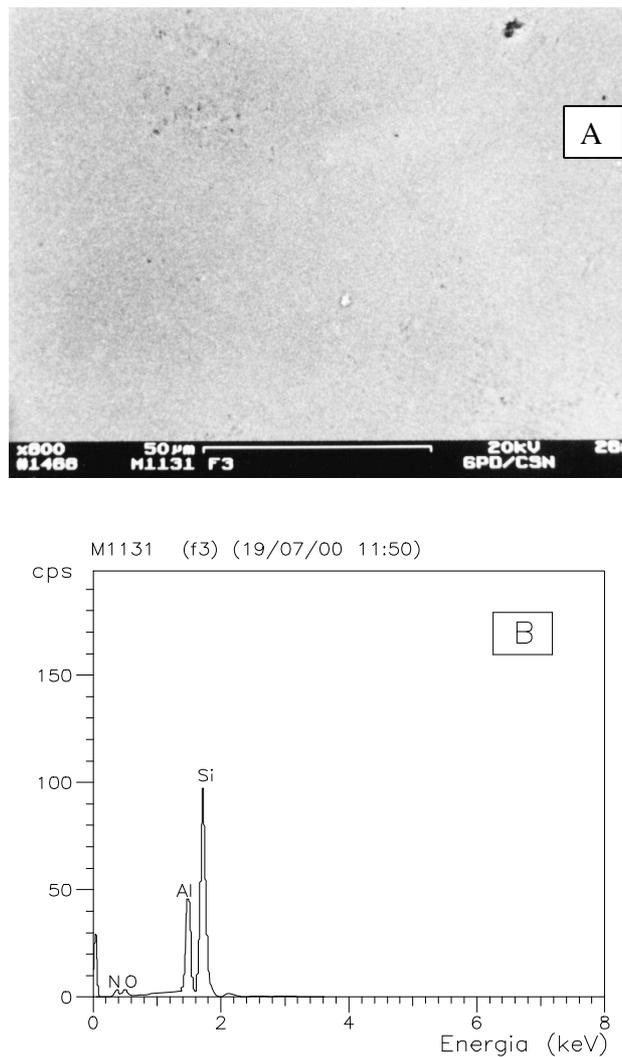


Figura 29: Superfície polida (A) e espectro de EDX (B) da amostra M1131, comprovando a presença dos elementos Si, Al, O e N, formadores da fase β -sialon, provável fase predominante.

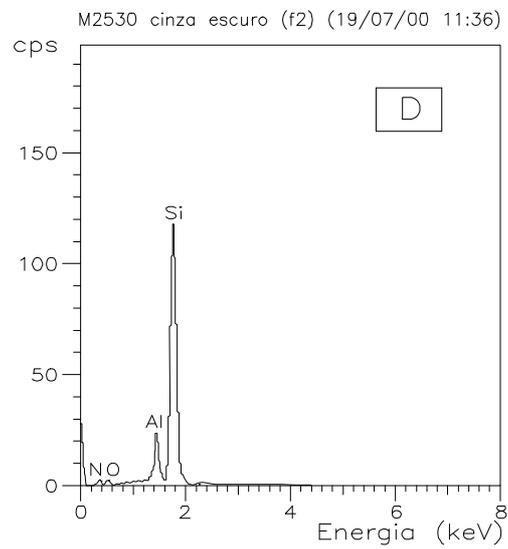
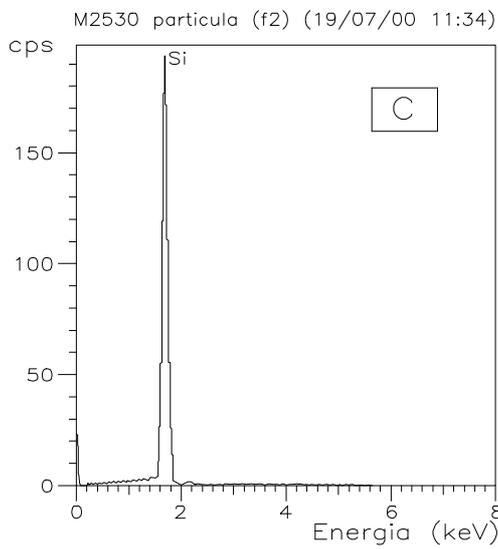
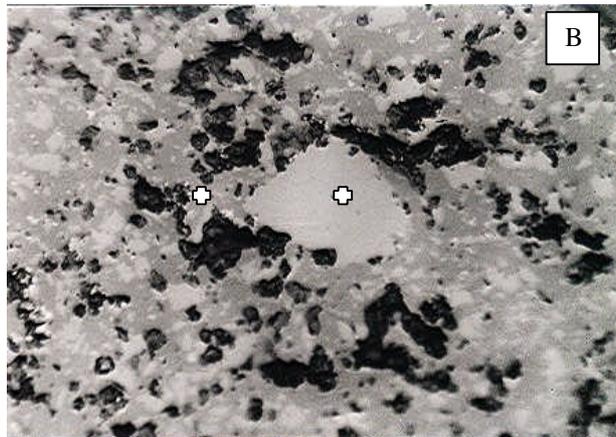
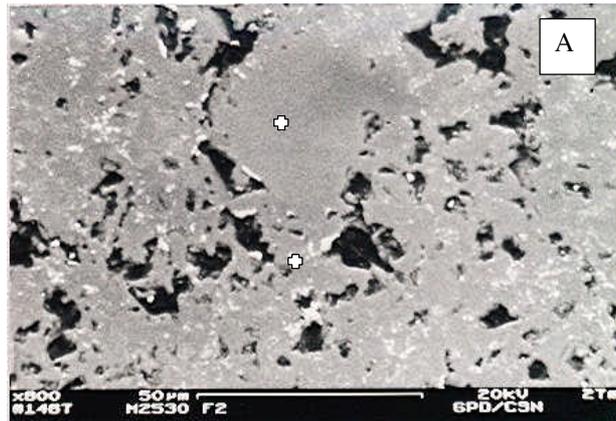
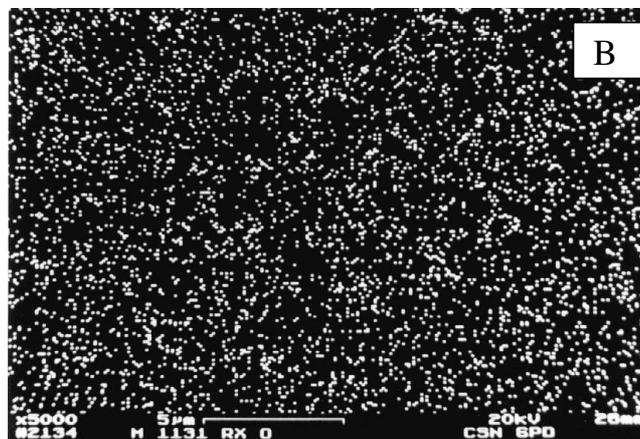
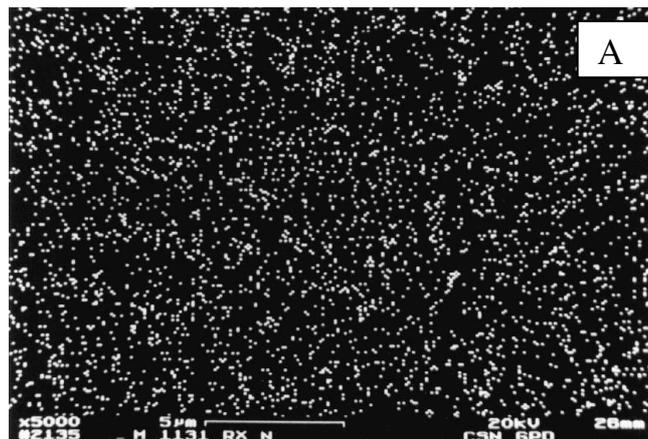


Figura 30: Microestruturas da amostra M2530 (mistura M25 da sinterização S30) obtidas por microscopias eletrônica (A) e ótica (B) e espectros de EDX (C e D) relativos aos pontos equivalentes assinalados (+) nas fotos.

Para confirmar os resultados acima, as amostras da mistura M11 da sinterização S31 (M1131), sinterizada para obtenção de β -sialon, e de M25 da S30 (M2530), sinterizada para obtenção de SiC ligado com β -sialon, foram analisadas por EDX e mapeadas para os elementos Si, Al, O e N.

A figura 31 mostra as fotos do mapeamento (figuras 31A até 31D) e o espectro de EDX (figura 31E) da amostra M1131. O espectro não é pontual (ou de uma certa região), isto é, foi obtido para toda área da foto, e pode-se notar que os elementos estão bem distribuídos em seus respectivos mapeamentos: Si, Al, O e N para as figuras 31D, C, B e A, respectivamente. Isto pode ser interpretado como uma amostra de boa homogeneidade microestrutural, com provavelmente uma fase predominante constituída destes elementos após a sinterização, a fase β -sialon. As fotos dos mapeamentos, intencionalmente obtidos com a mesma tensão (20kV), mostram quantidades dos elementos que confirmam as intensidades dos picos do espectro, ou seja, há detecção decrescente de Si, Al, O e N.



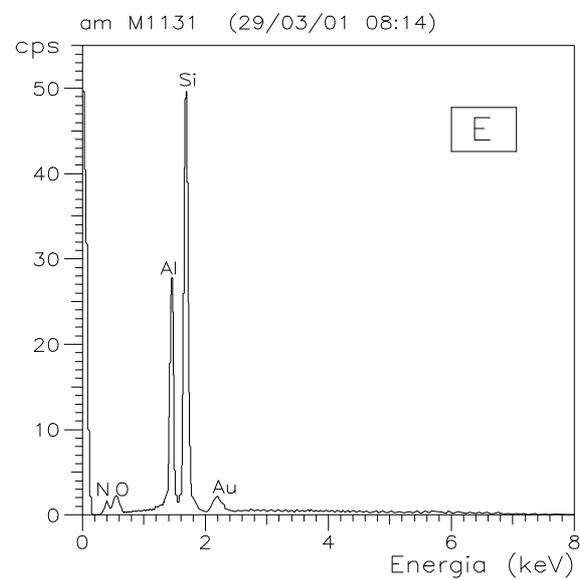
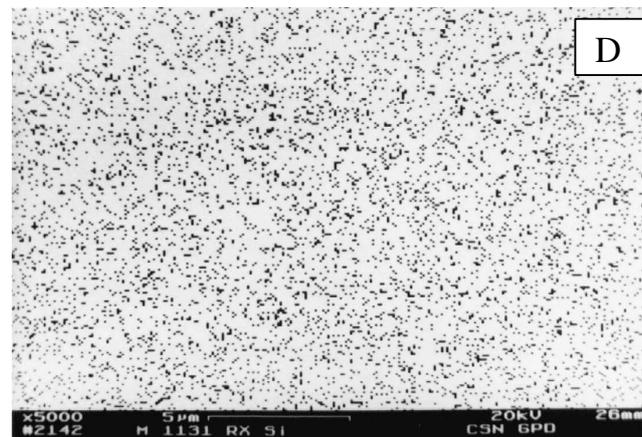
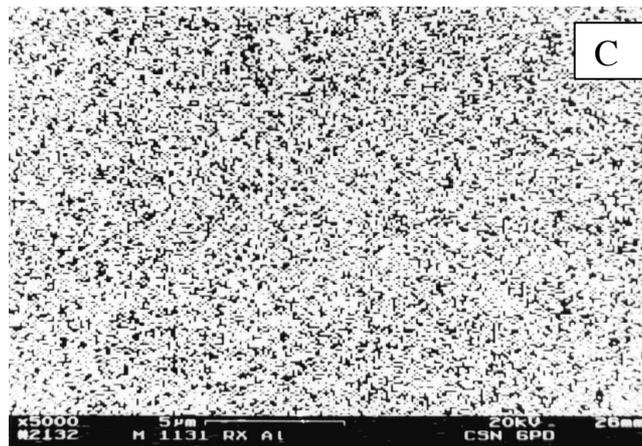
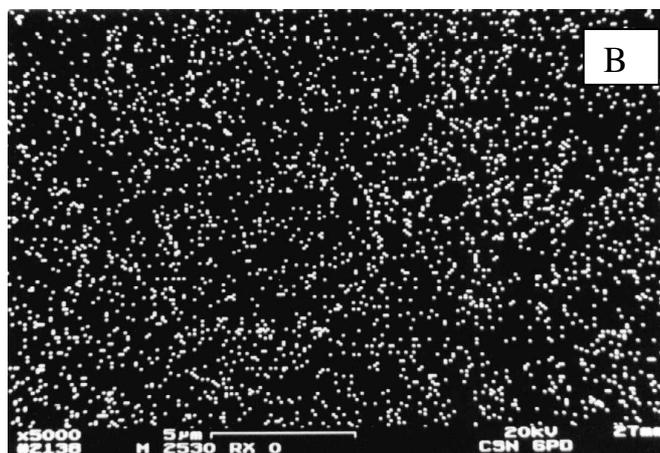
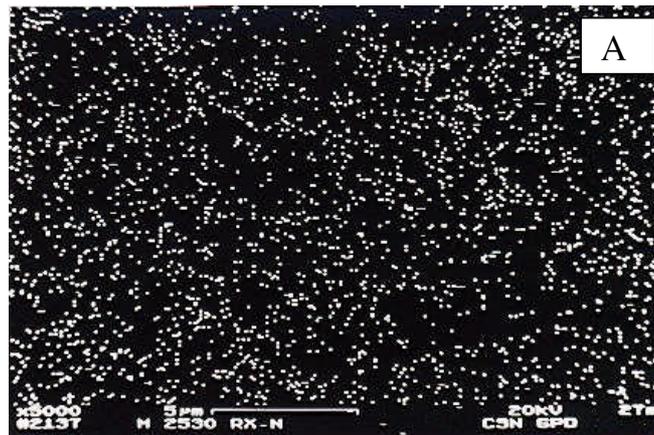


Figura 31: Fotos dos mapeamentos de N (A), O (B), Al (C) e Si (D) e espectro de EDX (E) para a amostra M1131 (mistura M11 da sinterização S31). A presença do pico de Au é devido ao recobrimento exigido pela técnica.

A figura 32 mostra as fotos do mapeamento (figuras 32A até 32D) e o espectro de EDX (figura 32E) da amostra da mistura M25 da sinterização S30, M2530, que abrangem toda a área da foto. Pode-se notar que os elementos Al e Si não estão uniformemente distribuídos em seus respectivos mapeamentos (figuras 32 C e D). Uma análise cuidadosa revela que nas áreas onde há maior concentração de Si há menor concentração de Al, o que provavelmente corresponde à fase SiC, por outro lado, onde há menor concentração de Si há maior concentração de Al, o que provavelmente corresponde à fase β -sialon.

Comparando-se os espectros das figuras 31E e 32E, observa-se que as intensidades relativas dos picos de Si e Al variam. A razão entre as intensidades dos picos de Si e Al é maior na amostra M2530 do que na M1131, porque na primeira amostra há relativamente mais Si (predominância de SiC e sialon) do que na segunda (predominância de sialon).



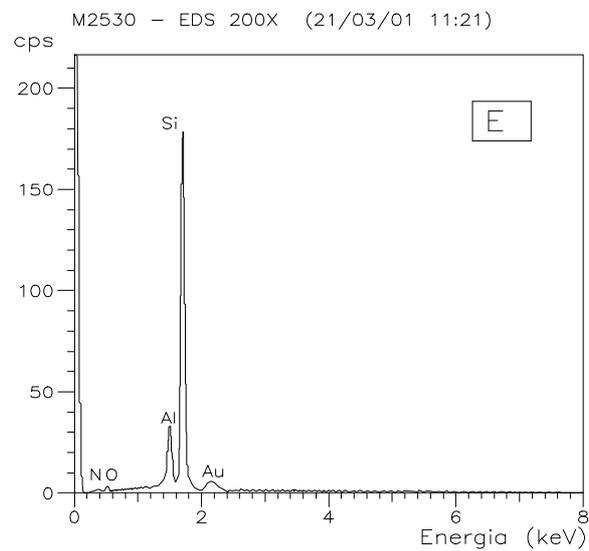
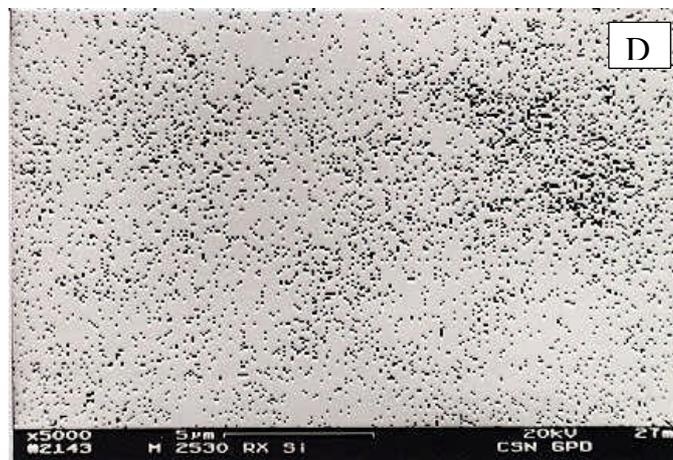
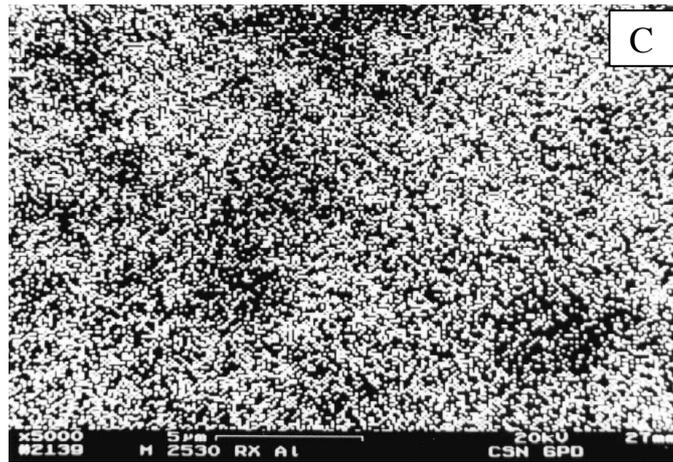


Figura 32: Fotos dos mapeamentos de N (A), O (B), Al (C) e Si (D) e espectro de EDX (E) para a amostra M2530 (mistura M25 da sinterização S30).

4.5- DIFRATOMETRIA

As amostras foram amplamente analisadas por difração de raios-X. Tomando-se como referência uma amostra sinterizada com o intuito de se obter sialon e outra para obtenção do conjugado SiC-sialon, pode-se observar os difratogramas típicos. A figura 33 mostra o difratograma de M1129 (mistura M11 da sinterização S29), onde se observam as fases β -sialon e β -Si₃N₄, cujos picos são praticamente coincidentes. A figura 34 mostra o difratograma de M2329 (mistura M23 da sinterização S29), onde predominam as fases α -SiC e β -sialon, mas também se nota a presença da fase β -Si₃N₄. É interessante observar que a presença desta fase não é acompanhada de Al₂O₃ e AlN, o que sugere que estas matérias-primas foram consumidas na formação de β -sialon, juntamente com o Si₃N₄, deixando uma dúvida sobre a origem deste β -Si₃N₄.

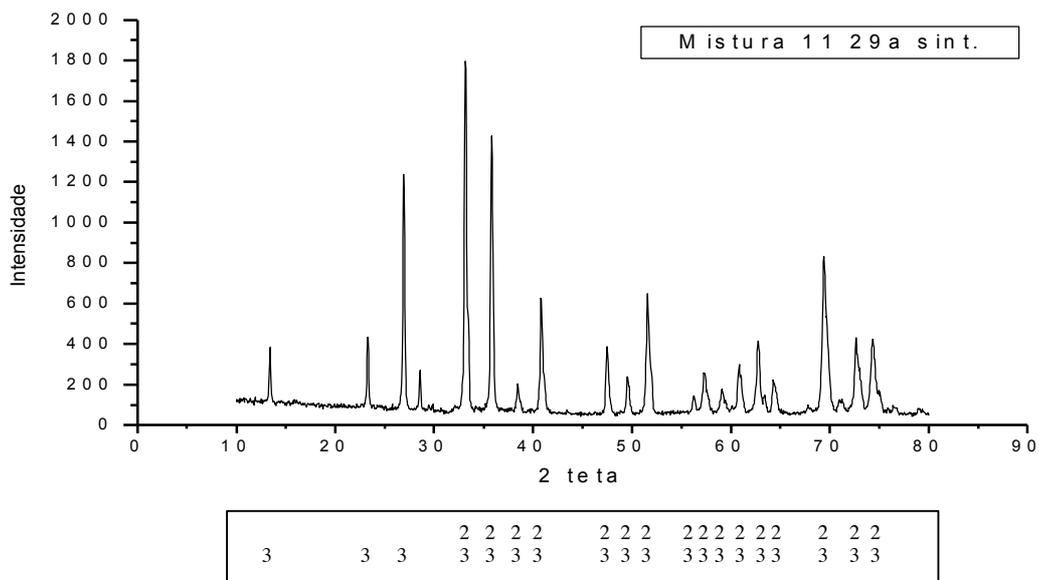


Figura 33: Difratograma da amostra M1129, exibindo os picos das fases β -sialon (2) e β -Si₃N₄ (3).

4.5.1- Método de Rietveld

Este método computacional (programa DBWS-9807a) [49] permitiu a determinação da quantidade de cada fase presente nas amostras do material refratário (conjugado SiC-sialon).

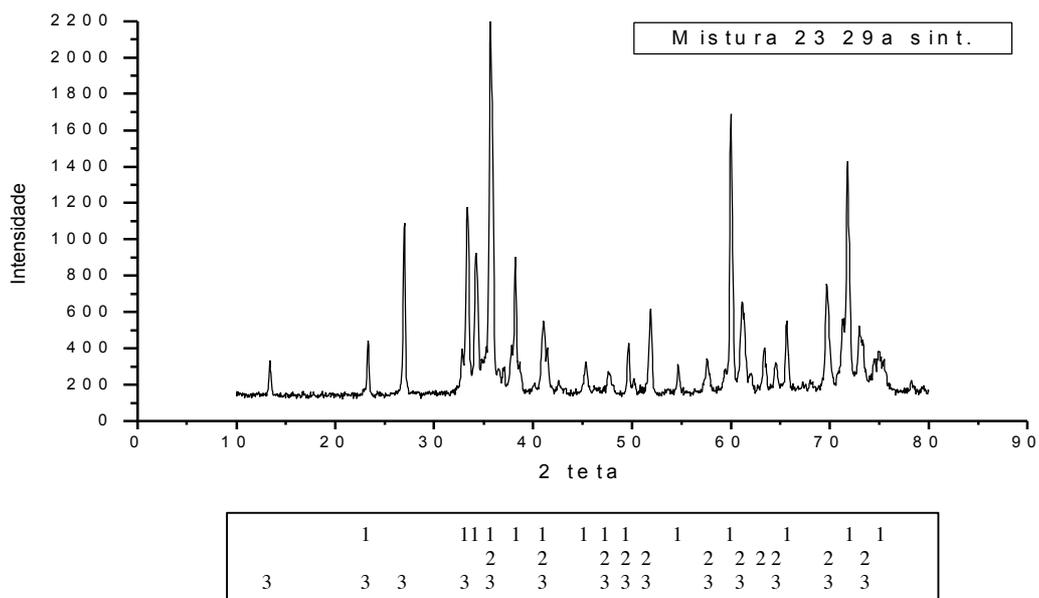


Figura 34: Difratoograma da amostra M2329, exibindo os picos das fases α -SiC (1), β -sialon (2) e β -Si₃N₄ (3).

A figura 35 mostra o espectro obtido durante 15h de análise por difração de raios-X das amostras da mistura M29 da sinterização S30 (M2930) e da mistura M24 da sinterização S31 (M2431), que foram pulverizadas juntas. O espectro abaixo do difratograma é a diferença entre o espectro real (obtido pela análise) e o espectro que o método cria e tenta ajustar ao real, levando em conta os dados das fases identificadas; portanto, quanto mais linear este espectro melhor é o ajuste e, por isto, mais correta a identificação das fases presentes no espectro real.

O ajuste obtido pelo método na figura 35 é considerado bom e as fases identificadas, em ordem decrescente de intensidade, são mostradas na tabela 24, onde também são fornecidos os números de identificação nos sistemas ICSD (Inorganic Crystal Structure Data Base) e PDF (Powder Diffraction Data File).

A presença da fase WC é explicada pelo fato de ter havido pulverização das amostras analisadas em equipamento revestido deste material. Como as amostras obtidas neste trabalho têm boa dureza, houve desgaste do revestimento do equipamento e, portanto, contaminação dos pós das amostras, o que ocorreu apenas por ocasião desta análise.

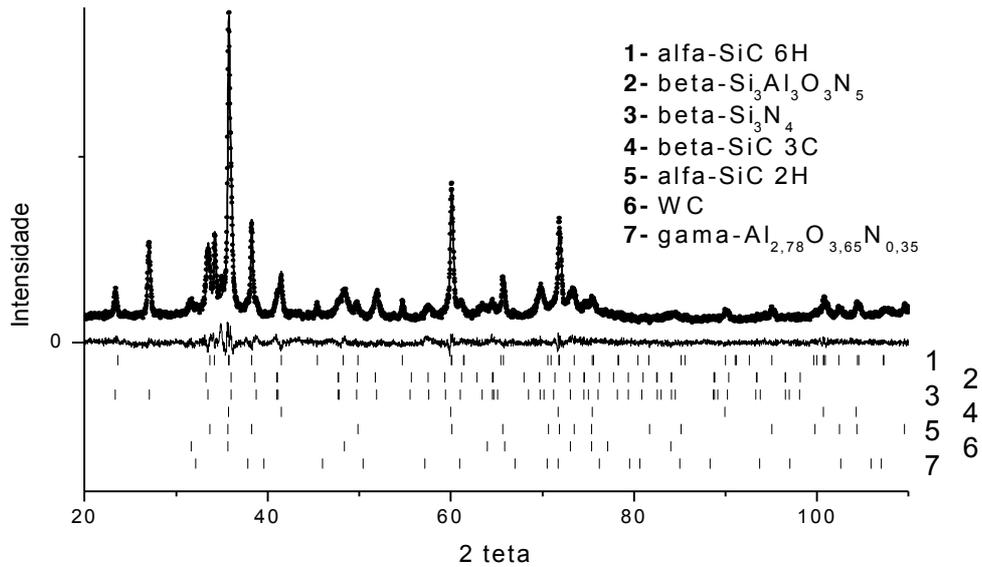


Figura 35: Espectro de difração de raios-X das amostras M2930 e M2431, pulverizadas juntas. O pequeno espectro que se vê abaixo deste é um indicador do ajuste entre os espectros real (obtido pela análise) e o criado pelo Método de Rietveld.

Tabela 24: Fases presentes no difratograma das amostras M2930 e M2431, pulverizadas juntas, e seus respectivos números de identificação nos sistemas ICSD e PDF.

Fase	ICSD	PDF
α -SiC 6H	24169	29-1131
β -Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅	65411	36-1333
β -Si ₃ N ₄	79798	33-1160
β -SiC 3C	28389	29-1129
α -SiC 2H	24261	29-1130
WC	43380	25-1047
γ -Al _{2,78} O _{3,65} N _{0,35}	70034	36-0050

Com base no relatório emitido pelo Método de Rietveld, alguns dados são apresentados na tabela 25, como a densidade calculada, a análise quantitativa de cada fase e seus desvios padrões e índice de qualidade do refinamento (S).

Observa-se na tabela 25, que as densidades calculadas pelo método estão muito próximas dos valores reais (densidades teóricas), com diferenças em torno de 1%; quanto aos desvios padrões, os maiores valores se referem as fases minoritárias. O índice de qualidade do refinamento deve ser igual a 1 para um perfeito refinamento, isto

é, um perfeito ajuste entre o espectro real e o criado pelo método. O valor $S = 1,37$ pode ser considerado bom.

Tabela 25: Dados extraídos do relatório emitido pelo Método de Rietveld.

Fase	Densidade	Quantidade	Desvios Padrões
α -SiC 6H	3,215	37,44	1,10
β -Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅	3,151	29,62	4,46
β -Si ₃ N ₄	3,138	26,39	1,69
β -SiC 3C	3,207	1,87	11,53
α -SiC 2H	3,216	2,14	8,73
WC	15,615	1,75	1,87
γ -Al _{2,78} O _{3,65} N _{0,35}	3,728	0,78	14,94
Índice de Qualidade do Refinamento: $S = 1,37$			

Este índice poderia ser melhorado, porque entre os ângulos $2\theta = 30^\circ$ e 40° da figura 35, há uma região com alguns picos no espectro de ajuste, o que significa um ajuste deficiente nesta região. De fato, a fase Si₃N₄ (PDF 40-1129) foi identificada através de alguns picos do difratograma nesta região e teria minorado este problema, porém, os dados cristalográficos indispensáveis ao método não estavam disponíveis no sistema ICSD versão 2000, inviabilizando esta melhoria.

A estequiometria da fase β -sialon pode ser calculada com base nos parâmetros de rede fornecidos pelo Método de Rietveld ($a = 0,7633446\text{nm}$ e $c = 0,2959057\text{nm}$) e pelas equações [28]:

$$a = 0,7603 + X \cdot 0,005934 \quad (\text{nm})$$

$$c = 0,2907 + X \cdot 0,005108 \quad (\text{nm})$$

onde “a” e “c” são os parâmetros de rede da estrutura hexagonal do β -sialon e $X = Z/2$. Efetuando-se os cálculos obtém-se o valor $Z = 1,03$ pela primeira equação e $Z = 2,03$ pela segunda. Sem dúvidas, não se previu que diferentes valores fossem encontrados, porém, pelo menos um deles está muito próximo do valor esperado ($Z = 2$).

Segundo alguns diagramas [7, 30, 50] que correlacionam Z com os parâmetros de rede “a” e “c” e, considerando-se os dados fornecidos pelo método, obtemos os seguintes valores aproximados:

$$Z = 1,0 \text{ e } Z = 2,1 \quad [7]$$

$$Z = 1,7 \text{ e } Z = 2,4 \quad [30]$$

$Z = 1,05$ e $Z = 2,05$ [50].

Tomando-se como referência a média geral ($Z = 1,67$), observa-se que este valor é um pouco menor que o valor esperado para a estequiometria da fase β -sialon ($Z = 2$).

Estudos [50] realizados sobre a sinterização do β -sialon em presença de fase líquida, com aditivos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$, demonstram que a diminuição do valor de Z obtido em relação ao valor previamente estabelecido pela composição química se explica pelo fato da substituição do Si^{4+} e do N^{3-} pelo Al^{3+} e O^{2-} não ter sido total, restando uma pequena quantidade destes elementos que, provavelmente, permaneceu na fase amorfa dos contornos de grão.

A grande surpresa que a análise pelo Método de Rietveld trouxe, foi a inesperada quantidade de β - Si_3N_4 , em torno de 26%, nas amostras analisadas após a sinterização. A quantidade de β -sialon, em torno de 30%, superou a expectativa, que era de no máximo 25%. O desvio padrão para esta fase, em torno de 4,5%, possibilita alguma proximidade com este valor, contudo, o excesso de Al_2O_3 recomendado [37] para a sinterização deste material associado à grande quantidade de β - Si_3N_4 , pode responder por este resultado final.

Observando a presença de Si_3N_4 nas quantidades indicadas por este método, torna-se prudente admitir que a presença dos elementos Si, Al, O e N nos espectros de EDX, além de sialon, pode também incluir esta fase.

A grande quantidade de Si_3N_4 parece evidenciar que houve conversão de SiC em Si_3N_4 , levando-se em conta que de 75% em peso de SiC inicialmente usado restaram apenas 41,5%. Segundo Johnson e Nagelberg [45], à temperatura de 2070K e pressão de 0,1MPa de N_2 , a fase SiC se torna instável, favorecendo a presença de Si_3N_4 , desde que se tenha baixas atividades do C, como mostra a figura 36, o que não é levado em conta no diagrama da figura 18, do capítulo Revisão da Literatura, no qual se baseou o estabelecimento das condições de sinterização. Como a sinterização ocorreu em presença de algum carbono proveniente dos pós das matérias-primas, é provável que esta condição tenha sido satisfeita no 1º patamar. Nas últimas sinterizações, além disso, a pressão de N_2 foi um pouco superior a 0,1MPa (1atm), o que favorece um pouco mais a estabilidade da fase Si_3N_4 . À 2170K, como no 2º patamar, mantida a tendência indicada no diagrama da figura 36, não parece haver favorecimento da estabilidade da fase SiC, sinalizando uma condição limite entre as duas fases.

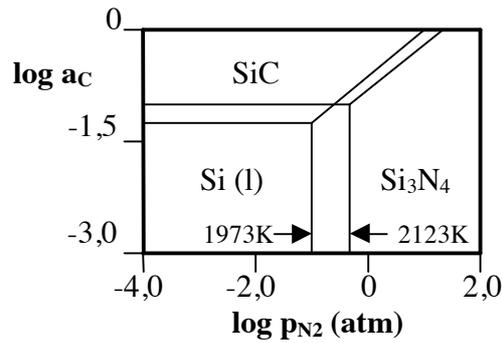


Figura 36: Diagrama de estabilidade Si-SiC-Si₃N₄ para as temperaturas de 1973 e 2123K, em função da pressão de N₂ e da atividade do C.

4.6- TESTE DE CORROSÃO

O teste de corrosão realizado (Finger Test) mostrou que os materiais sinterizados neste trabalho apresentaram bons resultados.

A figura 37 mostra o aspecto das amostras presas ao prolongador necessário à perfeita adaptação ao equipamento de teste, onde o tamanho, de acordo com o teste original, deveria ser o do prolongador mais a amostra, com a mesma seção transversal deste. Um cuidado foi tomado para que estas tocassem no ferro gusa e na escória de alto-forno ao mesmo tempo, por isto, a quantidade de escória foi controlada. As amostras testadas tinham áreas de seção transversal aproximadamente iguais.

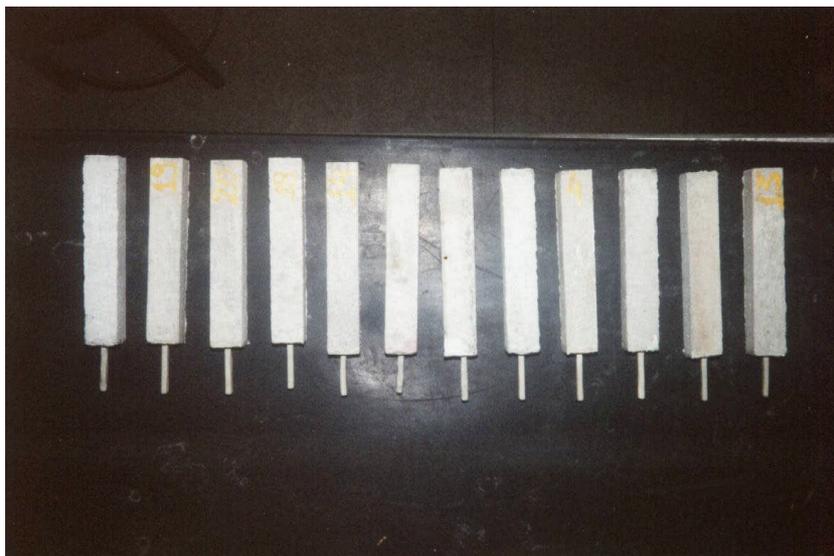


Figura 37: Aspecto das amostras, presas ao prolongador, antes do teste de corrosão.

Após o teste, os prolongadores e as amostras ficaram impregnados de escória fundida e, na tentativa de limpá-los, algumas amostras se partiram, conforme pode ser visto na figura 38, justamente por estarem muito corroídas. É importante assinalar que nenhuma se desprende do prolongador durante o ensaio, portanto, não ficando imersa mais tempo que o estabelecido, o que poderia mascarar os resultados, e que a ruptura só ocorreu no refratário comercial.



Figura 38: Aspecto das amostras após o teste de corrosão. Algumas amostras se partiram pelo fato de terem sido fortemente desgastadas.

A tabela 26 mostra o percentual de desgaste após os testes. Nas amostras testadas, como já tem sido adotado, os dois primeiros números dizem respeito à mistura e os dois últimos à sinterização, assim, a amostra M1235, quer dizer obtida de M12 submetida à S35. Os dados em **negrito** dizem respeito às amostras impregnadas com carbono e o desgaste foi calculado levando-se em conta a redução da área de seção transversal, antes e após o teste. Na antepenúltima coluna pode ser visto o percentual de desgaste e na última a confirmação do menor desgaste das amostras produzidas neste trabalho, através da média, apesar do desvio-padrão desta grandeza indicar maior dispersão para as amostras comerciais entre os 3 grupos (sinterizada, sinterizada e impregnada e comercial). As amostras sinterizadas para obtenção de β -sialon exibiram ótima resistência ao desgaste, provavelmente em consequência de sua ótima

densificação, no entanto, a condutividade térmica deste material é menor do que a do SiC, o que pode comprometer a sua aplicação como refratário de alto-forno.

Tabela 26: Área de seção transversal, antes e após o teste de corrosão (Finger Test) a 1750K durante 30min a 13rpm, percentual de desgaste, porosidade (antes do teste) e média (m) e desvio-padrão (dp) dos desgastes para cada grupo de amostras.

Amostra	Bateria	Área antes (mm ²)	Área após (mm ²)	Desgaste (%)	Porosidade (%)	Média e Desvio
M2333(32)	1	29,6	20,3	31,4	3,7	m=28,4 dp=15,4
M2533(32)	2	28,3	20,5	27,5	12,8	
M2334	3	28,7	17,3	39,7	14,9	
M2433	4	28,4	12,8	55,0	17,7	
M2533	5	28,2	23,6	16,2	19,8	
M1135*	6	28,1	25,3	10,3	1,2	
M1235*	7	28,0	22,8	18,7	2,3	
M2433(32)	1	31,9	21,4	32,9	5,2	m=32,2 dp=19,0
M2333	2	29,3	20,8	29,1	13,1	
M2434	3	27,1	14,1	48,1	16,3	
M2434	4	29,9	10,2	65,9	18,3	
M3033(32)	5	31,8	26,5	16,8	20,5	
M1135*	6	27,1	23,5	13,4	1,3	
M1235*	7	29,4	23,8	18,9	2,8	
Comercial	1	31,9	9,9	69,0	16	m=51,4 dp=25,7
Comercial	2	31,1	14,4	53,6	16	
Comercial	3	30,3	3,3	89,3	16	
Comercial	4	33,6	15,1	55,2	16	
Comercial	5	31,5	22,6	28,1	16	
Comercial	6	31,8	28,4	10,7	16	
Comercial	7	31,3	14,5	53,8	16	

* Amostras sinterizadas para obtenção de β -sialon

Em cada bateria três amostras foram submetidas ao teste, duas com valores de porosidade próximos e uma comercial, sendo que as impregnadas com carbono tinham valores de porosidade ligeiramente maiores entre as duas sinterizadas. Os resultados mostram que a impregnação de carbono não acrescentou nenhuma vantagem em relação ao material normal, tendo estas amostras apresentado um desgaste ligeiramente maior,

talvez em consequência do maior valor de porosidade. Possivelmente a impregnação não demonstrou ser eficaz devido à intensa agressividade dos testes realizados, porém, é conveniente considerar que em amostras pouco porosas, como as de sialon, o efeito desta técnica é menos perceptível.

A figura 39 exibe os valores de desgaste e de porosidade da tabela 26 em um gráfico, no qual cada ponto representa uma amostra e cada três amostras com o mesmo número indicam a mesma bateria de teste. As amostras comerciais se encontram em uma reta vertical, pois os valores de porosidade não variam, as de sialon em duas reta inclinadas e próximas da origem (menores porosidades e desgastes) e as amostras de SiC-sialon formam duas curvas sinuosas.

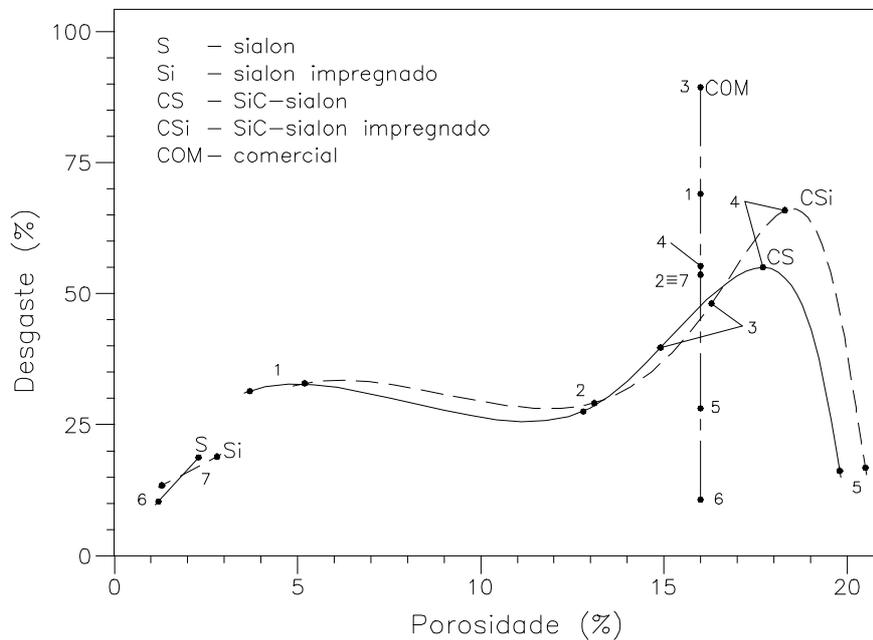


Figura 39: Desgaste apresentado em função da porosidade obtida após a sinterização para as amostras submetidas ao teste de corrosão. Os números indicam as baterias de teste realizadas.

Nas amostras de sialon o aumento da porosidade acarretou aumento do desgaste e nas de SiC-sialon esta mesma tendência só se verificou nas baterias de teste de números 2 a 4 e, contrariando as expectativas, não se manteve entre 1 e 2 nem entre 4 e 5. Nas amostras comerciais houve muita dispersão nos valores dos desgastes apresentados, apesar de terem sido retiradas do mesmo tijolo refratário, motivo pelo qual não se espera variações muito grandes de porosidade ou de condições

microestruturais que justifiquem este fato. O comportamento destas amostras e das de SiC-sialon são prováveis indicadores de variações nas condições de teste, que podem ter origem na necessidade de reposição de escória com o decorrer dos testes, uma vez que esta se solidificava nas laterais do forno de indução (e nos prolongadores) e eram periodicamente removidas, fazendo que fosse necessário recolocar um certa quantidade de escória em intervalos quase regulares de tempo. Isto possivelmente acarretou variações no processo corrosivo, alterando e alternando a reatividade ao longo do tempo e, conseqüentemente, implicou em variações na taxa de desgaste entre as diferentes baterias. Além disso, flutuações de temperatura e mudanças na posição das amostras, em relação ao círculo idealmente formado pelo movimento de rotação destas, podem também ter causado estas variações. A estes fatos pode-se somar a pequena área de seção transversal das amostras, que certamente as deixam mais sensíveis à quaisquer mudanças nos parâmetros dos testes. Por tudo isso, é que se recomenda a comparação entre as amostras da mesma bateria no Finger Test e, por outro lado, se explica a grande dispersão nos resultados dos desgastes apresentados entre as baterias dos 3 grupos.

Nas baterias 3, 4 e 5, vistas separadamente na tabela 27, as porosidades das amostras produzidas (SiC-sialon) são, de um modo geral, maiores do que as das comerciais e, com exceção de um resultado (M2434 da bateria 4), os desgastes apresentados foram menores em cada bateria.

Tabela 27: Desgastes, sua média (m) e seu desvio-padrão (dp) para as baterias de teste 3, 4 e 5, nas quais as porosidades são aproximadamente iguais ou maiores do que nas amostras comerciais.

Bateria	Desgaste (%)	Porosidade (%)	Média e Desvio
3	39,7	14,9	m=37,0 dp=19,5
4	55,0	17,7	
5	16,2	19,8	
3	48,1	16,3	m=43,6 dp=24,9
4	65,9	18,3	
5	16,8	20,5	
3	89,3	16	m=57,5 dp=30,7
4	55,2	16	
5	28,1	16	

Pelos desgastes observados em cada amostra destas baterias de teste e a média e o desvio-padrão para cada grupo, novamente se pode observar, como na tabela 26, que o desgaste é maior para as amostras comerciais, embora o desvio-padrão evidencie maior dispersão. Por isso, pode-se afirmar que os resultados do teste de corrosão confirmam a superioridade do refratário aqui produzido.

5- CONCLUSÕES

Os primeiros testes realizados mostraram que a sinterização normal do compósito α -SiC- β -sialon, sem aditivos de sinterização, não foi possível, apesar da fase líquida (transiente) gerada pela reação entre as matérias-primas Si_3N_4 , Al_2O_3 e AlN , que precede a formação de β -sialon, e que poderia contribuir com a densificação do compacto.

Por outro lado, a sinterização normal do compósito α -SiC- β -sialon, com 7% de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ como aditivos formadores de fase líquida, foi conseguida em atmosfera de nitrogênio, com dois patamares, um a 2070K durante 60min, para formação de β -sialon, e outro a 2170K durante 20min, para densificação final do compacto. De forma não prevista, um percentual de cerca de 26% de β - Si_3N_4 foi observado nas amostras, muito provavelmente pela conversão de SiC em Si_3N_4 durante a sinterização. Misturas cominuídas durante 3h em moinho atritor, com uma granulometria pouco refinada (2,8 μm de tamanho médio e 15,0 μm de tamanho máximo) puderam ser densificadas, apresentando em torno de 9% de porosidade. De outra forma, pós de SiC de baixa pureza (92%) e com uma granulometria também pouco refinada (2,2 μm de tamanho médio e 15,0 μm de tamanho máximo) foram misturados com os formadores de β -sialon, produzindo compósitos com aproximadamente 14% de porosidade.

A obtenção de β -sialon, através da reação entre as matérias-primas Si_3N_4 , Al_2O_3 e AlN , foi prontamente conseguida, sem quaisquer aditivos, sinterizando-se a 2070K durante 90 a 120min, em atmosfera de nitrogênio, obtendo-se porosidades de até 0,7%. Com 2 patamares foi também possível densificar, obtendo-se até 0,4% de porosidade, em atmosfera de nitrogênio, a 2070K durante 60min e a 2170K durante 20min, e em argônio, a 2070K durante 30min e a 2170K durante 8min, com 1,1% de porosidade.

Os testes de corrosão revelaram que o refratário de α -SiC- β -sialon obtido neste trabalho, com uma porosidade na faixa de 1 a 20%, possui boa resistência ao ataque combinado de ferro gusa e escória de alto-forno. Seu rendimento, na média, foi superior ao do material comercial Sialfrax HDAR produzido pela Carborundum/Saint-Gobain, com 16% de porosidade, mesmo para valores superiores a este. A grande dispersão nos valores dos desgastes pode ser atribuída às variações nas condições de teste entre as diversas baterias, que geraram diferentes taxas de desgaste nas amostras testadas.

Os mesmos testes revelaram que o β -sialon possui bom desempenho em ataques corrosivos típicos do alto-forno, seu rendimento (na média) também superou o do material comercialmente disponível. Neste caso, no entanto, as porosidades comparadas são bastante distintas, da mesma forma que os materiais diferem entre si, pois um possui a fase SiC e o outro não. Além disso, o β -sialon não possui a boa condutividade do SiC, o que não o torna um substituto do refratário SiC-sialon nos altos-fornos, mantida a mesma forma de utilização associada ao resfriamento externo.

Os testes de corrosão revelaram ainda que a impregnação de carbono realizada nas amostras, com a intenção de aumentar a resistência à corrosão, não resultou em um benefício mensurável, pois a violência do ataque corrosivo possivelmente inviabilizou estabelecer comparações entre as amostras sinterizadas e as sinterizadas e impregnadas.

6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Otimizar o processamento aqui adotado, visando minimizar a quantidade de aditivos formadores de fase líquida na sinterização e, ao mesmo tempo, obtendo um refratário de SiC-sialon de baixa porosidade.

Determinar a resistência à flexão, dureza e tenacidade à fratura dos sinterizados obtidos neste trabalho, tanto os de SiC-sialon quanto os de sialon.

Determinar as propriedades mecânicas e de fluência destes materiais em temperaturas em torno de 1750K.

Estabelecer as condições experimentais que minimizem a quantidade de β -Si₃N₄ observada após as sinterizações, utilizando o Método de Rietveld para quantificar as fases. Estender este procedimento às amostras sinterizadas com o propósito de se obter β -sialon, caso estas também exibam uma quantidade mensurável desta fase.

7- BIBLIOGRAFIA

- [1] KERAN, C. L., History, Development, Usage and Evolution of Silicon Carbide Refractories in Modern Blast Furnaces. Carborundum Company Technical Report, 1993.
- [2] COLOMBRINI, R., RISCHI, N. “Refratários de Carbetto de Silício para Revestimento de Altos-Fornos no Brasil”, Metalurgia-ABM, v. 44, n. 367, pp. 582-588, 1988.
- [3] KAERLE, M. C., GEHIN, C. “Les Critères dex Choix des Réfractaires de Haut Fourneau”, L’Industrie Céramique, n. 848, pp. 274-280, 4/1990.
- [4] ZHIPING, Z., HUIHUANG, H., ZHAOHUI, H. “Sialon-Bonded SiC Refractories for Blast Furnaces”, Interceram, v. 42, n. 5, pp. 292-297, 1993.
- [5] INOMATA, Y. “Crystal Chemistry of Silicon Carbide”. Silicon Carbide Ceramics 1 – Fundamental and Solid Reaction, ed. Shigeyuki Somiya and Yoshizo Inomata, Elsevier Applied Science, pp. 1-11, 1991.
- [6] AULT, N. N., CROWE, J. T. “Silicon Carbide”, Ceram. Bull., v. 71, n. 5, pp. 814-824, 1992.
- [7] LEE, W. E., RAINFORTH, W. M. “Synthetic Structural Non-Oxides”. Ceramic Microstructures – Property Control by Processing, Chapman & Hall, pp. 388-451, 1994.
- [8] YAMADA, K., MOHRI, M. “Properties and Applications of Silicon Carbide Ceramics”. Silicon Carbide Ceramics 1 – Fundamental and Solid Reaction, ed. Shigeyuki Somiya and Yoshizo Inomata, Elsevier Applied Science, pp. 13-44, 1991.

- [9] TANAKA, H. "Sintering of Silicon Carbide". Silicon Carbide Ceramics 1 – Fundamental and Solid Reaction, ed. Shigeyuki Somiya and Yoshizo Inomata, Elsevier Applied Science, pp. 213- 238, 1991.
- [10] MULLA, M. A., KRSTIC, V. D. "Low-Temperature Pressureless Sintering of β -Silicon Carbide with Aluminum Oxide and Yttrium Oxide Additions", Ceram. Bull., v. 70, n. 3, pp. 439-43, 1991.
- [11] KIM, D. H., KIM, C. H. "Toughening Behavior of Silicon Carbide with Additions of Yttria and Alumina", J. Am. Ceram. Soc., v. 73, n. 5, pp. 1431-34, 1990.
- [12] OMORI, M., TAKEI, H. "Preparation of Pressureless-Sintered SiC-Y₂O₃-Al₂O₃", J. Mat. Sci., v. 23, pp. 3744-3749, 1988.
- [13] LIDÉN, E., CARLSTRÖM, E., EKLUND, L., et al., "Homogeneous Distribution of Sintering Additives in Liquid-Phase Sintered Silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc., v. 78, n. 7, pp. 1761-68, 1995.
- [14] PADTURE, N. P. "In Situ-Toughened Silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc., v. 77, n. 2, pp. 519-23, 1994.
- [15] SHE, J. H., UENO, K. "Effect of Additive Content on Liquid-Phase Sintering on Silicon Carbide Ceramics", Materials Research Bulletin, v. 34, n. 10/11, pp. 1629-1636, 1999.
- [16] LEE, W. E., RAINFORTH, W. M. "Ceramic Processing". Ceramic Microstructures – Property Control by Processing, Chapman & Hall, pp. 452-508, 1994.
- [17] SHE, J. H., UENO, K. "Densification behavior and mechanical properties of pressureless-sintered silicon carbide ceramics with alumina and yttria additions". Materials Chemistry and Physics, v. 59, pp. 139-142, 1999.

- [18] MULLA, M. A., KRSTIC, V. D. “Pressureless Sintering of β -SiC with Al_2O_3 Additions”, J. Mat. Sci., v. 29, pp. 934-938, 1994.
- [19] SAKAI, T., AIKAWA, T. “Phase Transformation and Thermal Conductivity of Hot-Pressed Silicon Carbide Containing Alumina and Carbon”, J. Am. Ceram. Soc., v. 71, n. 1, pp. C-7 - C-9, 1988.
- [20] CARVALHO, M. T., SILVA, O. M. M., STRECKER, K., et al., “The Influence of Nitrogen and Argon Atmosphere on the Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide”, Key Engineering Materials, v. 189-191, pp. 126-131, 2001.
- [21] IZHEVSKYI, V. A., GENOVA, L. A., BRESSIANI, A. H. A., et al., “Liquid Phase Sintered SiC. Processing and Transformation Controlled Microstructure Tailoring”, Materials Research, v. 3, n. 4, pp. 131-138, 2000.
- [22] IZHEVSKYI, V. A., GENOVA, L. A., BRESSIANI, J. C., et al., “Liquid-Phase Sintering of SiC-Based Ceramics”, Key Engineering Materials, v. 189-191, pp. 173-180, 2001.
- [23] STRECKER, K., RIBEIRO, S., CAMARGO, D., et al., “Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide with $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ Additions”, Materials Research, v. 2, n. 4, pp. 249-254, 1999.
- [24] GAUCKLER, L. J., LUKAS, H. L., PETZOW, G. “Contribution to the Phase Diagram Si_3N_4 - AlN - Al_2O_3 - SiO_2 ”, J. Am. Ceram. Soc., v. 58, n. 7-8, pp. 346-347, 1975.
- [25] SUIYAMA, N., UKYO, Y., WADA, S. “Phase Relations between α' - and β' -Sialons in Si_3N_4 (- SiO_2)- AlN - Y_2O_3 System”, J. Ceram. Soc. Jpn., v. 101, n. 7, pp. 729-732, 1993.
- [26] MITOMO, M. “Fabrication and Properties of Sialon Ceramics”, Fine Ceramics, ed. Shinroku Saito, Elsevier, pp. 197-205, 1985.

- [27] JACK, K. H. "Review – Sialons and Related Nitrogen Ceramics", J. Mat. Sci., v. 11, pp. 1135-1158, 1976.
- [28] EKSTRÖM, T., OLSSON, P. O. "β-Sialon Ceramics Prepared at 1700°C by Hot Isostatic Pressing", J. Am. Ceram. Soc., v. 72, n. 9, pp. 1722-1724, 1989.
- [29] HWANG, C. J., DIEZHANDINO, S. "Effects of Different Raw Si₃N₄ Powders on Microstructures and Properties of a High-Temperature Sialon Ceramic", Ceram. Eng. Sci. Proc., v. 16, n. 5, pp. 1127-1134, 1995.
- [30] RAMESH, P. D., RAO, K. J. "Preparation and Characterization of Single-Phase β-sialon", J. Am. Ceram. Soc., v. 78, n. 2, pp. 395-400, 1995.
- [31] CAO, G. Z., METSELAAR, R., ZIEGLER, G. "Effects of the Characteristics of Silicon Nitride Powders on the Preparation of α'-sialon Ceramics", J. Mat. Sci. Let., v. 11, pp. 1685-1686, 1992.
- [32] WILLS, R. R., STEWART, R. W., WIMMER, J. M. "Fabrication of Reaction-Sintered Sialon", J. Am. Ceram. Soc., v. 60, n. 1-2, pp. 64-67, 1977.
- [33] SAKAGUCHI, M., ARATANI, K., KAWAKAMI, T. "Sialon-bonded Silicon Carbide Refractories for Blast Furnace", Taikabutsu Overseas, v. 11, n. 4, pp. 37-40.
- [34] TIEN, T. Y. "Use of Phase Diagrams in the Study of Silicon Nitride Ceramics". Phase Diagrams in Advanced Ceramics, ed. Allen M. Alper, Academic Press, pp. 127-156, 1995.
- [35] METSELAAR, R., YAN, D. S. "Terminology for Compounds in the Si-Al-O-N System", Pure Appl. Chem., v. 71, n. 9, pp. 1765-1769, 1999.
- [36] DUMITRESCU, L., SUNDMAN, B. "A Thermodynamic Reassessment of the Si-Al-O-N System", J. Eur. Ceram. Soc., v. 15, pp. 239-247, 1995.

- [37] MITOMO, M., KURAMOTO, N., INOMATA, Y. "Fabrication of High Strength β -Sialon by Reaction Sintering", J. Mat. Sci., v. 14, pp. 2309-2316, 1979.
- [38] EKSTRÖM T., INGELSTRÖM, N., BRAGE, R., et al., " α - β Sialon Ceramics Made from Different Silicon Nitride Powders", J. Am. Ceram. Soc., v. 71, n. 12, pp. 1164-70, 1988.
- [39] AKIMUNE, Y., HIROSAKI, N. "Sintered Silicon Carbide and Sialon Composite", U. S. Patent 5,198,165, Mar. 30, 1993.
- [40] LEE, W. E., RAINFORTH, W. M. "Refractories". Ceramic Microstructures – Property Control by Processing, Chapman & Hall, pp. 452-508, 1994.
- [41] CAMPOS-LORIZ, D., DIERKES, M., et al., "Sialon-Bonded Silicon Carbide Refractory", U. S. Patent 5,521,129, May 28, 1996.
- [42] CHANGMING, K., EDREES, J. J., HENDRY, A. "Fabrication and Microstructure of Sialon-Bonded Silicon Carbide", J. Eur. Ceram. Soc., v. 19, pp. 2165-2172, 1999.
- [43] PYZIK, A. J., HART, A. M. "The Use of Phase Studies in the Development of Whiskers and Whisker-Reinforced Ceramics". Phase Diagrams in Advanced Ceramics, ed. Allen M. Alper, Academic Press, pp. 157-226, 1995.
- [44] MISRA, A. K. "Thermochemical Analysis of the Silicon Carbide-Alumina Reaction with Reference to Liquid-Phase Sintering of Silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc., v. 74, n. 2, pp. 345-51, 1991.
- [45] JOHNSON, W. B., NAGELBERG, A. S. "Application of Phase Diagrams to the Production of Advanced Composites". Phase Diagrams in Advanced Ceramics, ed. Allen M. Alper, Academic Press, pp. 85-125, 1995.

- [46] DONG, S., JIANG, D., TAN, S., et al., “Hot Isostatic Pressing and Post-Hot Isostatic Pressing of SiC- β -sialon Composites”, Materials Letters, v. 29, pp. 259-263, 1996.
- [47] McCAULEY, R. A. “Methods to Minimize Corrosion”, Corrosion of Ceramics, Marcel Dekker Inc., chapter 8, 1995.
- [48] SHIGENO, Y., EVANS, J. W. “Infiltration of Carbon in Pores within Coke and Charcoal by Metane Cracking”, Metallurgical Transactions B, v. 23B, pp. 429-35, 1992.
- [49] PAIVA-SANTOS, C. O., Aplicações do Método de Rietveld. In: LabCACC Publicação #2, UNESP, Araraquara, SP, 2000.
- [50] RUIZ, I. R., Obtenção e Caracterização de β -sialon Utilizando Concentrado de Terras Raras como Aditivo de Sinterização. Tese D.Sc., IPEN/USP, São Paulo, SP, Brasil, 2000.